

**CÁLCULO DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y DINÁMICAS
DE METALES LÍQUIDOS POR MEDIO DE SIMULACIÓN
COMPUTACIONAL**

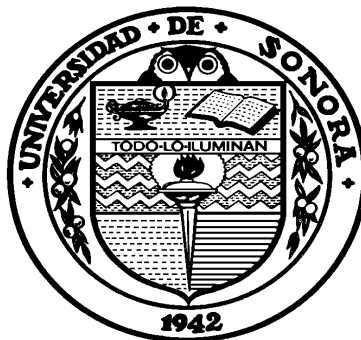
TESIS
que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el
grado de

DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)
presenta

EFRAÍN URRUTIA BAÑUELOS

UNIVERSIDAD DE SONORA
Departamento de Investigación en Física

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES



27 de Junio de 2003

Índice

I. INTRODUCCIÓN.....	3
II. METODOLOGÍA.....	10
III. RESULTADOS ESTRUCTURALES Y DINÁMICOS...23	
III.1. FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE PAR, $g(r)$	23
III.2. FUNCIÓN DE AUTOCORRELACIÓN DE VELOCIDADES.....	26
III.3. DESPLAZAMIENTO CUADRÁTICO MEDIO.....	28
III.4. COEFICIENTE DE DIFUSIÓN.....	30
IV. MICROESTRUCTURA Y ESTRUCTURAS INHERENTES.....	37
V. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	42
APÉNDICE A.....	47
BIBLIOGRAFÍA.....	49

I. INTRODUCCIÓN

En años recientes se han hecho estudios extensivos de una gran variedad de líquidos iónicos, covalentes y metálicos [1-9] para entender el comportamiento estructural y dinámico desde un punto de vista microscópico. Uno de los pioneros en investigar la estructura de los metales líquidos fue Frank [10], hace más de 50 años, quien propuso que los líquidos con interacciones centro-simétricas podrían estar contruidos de unidades con simetría tetraedra. Por otra parte, el movimiento atómico en los líquidos puede separarse en uno vibracional, alrededor de puntos fijos, debido a efectos térmicos (comportamiento de sólido) y en otro difusivo donde intervienen interacciones sucesivas entre ellos (comportamiento de gas). Esta separación se puede hacer debido a la diferencia de los regímenes del tiempo de ambos movimientos durante el cambio constante de las configuraciones atómicas. La agregación y disociación atómica son, por tanto, características en la dinámica del líquido.

Los avances tecnológicos en la construcción de computadoras más rápidas y capaces ha propiciado que la simulación por computadora de sistemas físicos consolide el doble papel que juega en la investigación científica, es decir, si no se tienen resultados experimentales del sistema bajo estudio, la simulación jugaría el papel del experimento y al comparar estos resultados con aquellos obtenidos por teorías aproximadas, validarían o no validarían las aproximaciones de estas teorías. Por otro lado, si tenemos resultados experimentales con los cuales comparar los resultados de la simulación, se utilizarían para validar el modelo empleado para representar la interacción entre los elementos del sistema y a su vez nos permitiría comprender el comportamiento del sistema bajo estudio.

Los métodos de simulación computacional más exactos con los que se cuenta hoy en día son los métodos *ab initio*. Estos métodos se basan en las leyes de la mecánica cuántica, por eso se les llama también de primeros principios, y sus cálculos están dirigidos a resolver la ecuación de Schrödinger usando una serie de aproximaciones matemáticas [11-13]. Por ejemplo, en el método *ab initio* de Car-Parrinello se construye un lagrangiano mixto clásico-cuántico para los electrones y núcleos, donde los electrones se describen mediante funciones de onda y los núcleos son representados por un conjunto de coordenadas [14]. Este método permite hacer simulación con dinámica molecular debido a que las fuerzas que se ejercen sobre los átomos se derivan del estado base electrónico dentro del esquema de la Teoría de Funcional de la Densidad. Este método se ha utilizado para calcular propiedades dinámicas, estructurales y electrónicas de cúmulos, líquidos y amorfos con gran éxito. Pasquarello, *et al.*, hicieron una extensión del método para estudiar las propiedades estructurales y dinámicas en cobre líquido [12]. El inconveniente de los métodos de primeros principios son la gran cantidad de recursos de cómputo que se necesita para hacer los cálculos [11-13].

Por otro lado, las simulaciones con potenciales semi-empíricos son técnicas bien establecidas para entender teóricamente los bloques que constituyen a los líquidos y explicar, en principio, sus propiedades físicas [8,9,15,16]. En particular el método del átomo incrustado o embebido (EAM), propuesto inicialmente por Daw y Baskes en 1984 (referencias citadas en la Ref. 16), es uno de los más aceptados para estudiar las propiedades físicas en metales líquidos. Este potencial semi-empírico de n -cuerpos se basa en la Teoría de Funcional de la Densidad. En esta teoría la energía de un sistema de átomos, para un arreglo dado de ellos, se puede expresar como una funcional de la densidad electrónica total. En este esquema la mayor contribución a la energía del sistema es la

energía que se requiere para insertar un átomo en la densidad electrónica de sus vecinos. De esta manera, la energía total del sistema se calcula sumando las contribuciones de las energías para incrustar a cada uno de los átomos del sistema en la vecindad de los restantes, las cuales se representan por la función de inserción F_i del átomo i , la cual depende de la densidad electrónica del átomo i incrustado debido a las densidades electrónicas de los restantes. Además se adiciona un conjunto de funciones ϕ_{ij} que representan un potencial par repulsivo átomo-átomo de corto alcance. Este es un potencial semi-empírico porque tanto la forma funcional de las F_i como las densidades electrónicas son ajustadas a propiedades del sólido como la constante de red, la energía de cohesión, etc. [15, 16].

Las diferencias entre los métodos *ab initio* y semi-empíricos son la exactitud y el costo de cómputo. Los semi-empíricos son menos precisos que los *ab initio*, pero el costo de computo es muy pequeño comparado con los de primeros principios [11].

Es así que, la auto-difusión en metales nobles y de transición líquidos fue estudiada por Mei y Davenport usando el modelo de Johnson del EAM (en el cual solo considera interacciones de primeros vecinos) en una simulación con MD obtuvieron importantes resultados para metales nobles y de transición líquidos [7]. La versión de Voter-Chen del EAM (se propone al potencial repulsivo de Morse y una expresión para calcular la densidad electrónica que depende de la distancia y de un parámetro ajustable, además de proponer una forma particular de escoger los parámetros de estas expresiones) fue utilizada por Alemany *et al.* [8], para estudiar las propiedades dinámicas colectivas y de una partícula en Ni líquido. En su estudio, el resultado para la viscosidad de corte es muy similar a los valores experimentales disponibles, lo cual da soporte a sus resultados del coeficiente de auto-difusión.

Posada-Amarillas y Garzón [9] simularon Ni líquido y amorfo por dinámica molecular (MD), usando el Potencial semi-empírico de Gupta basado en un Hamiltoniano de amarre fuerte en la aproximación de los segundos momentos de la densidad de estados (TB-SMA). Este potencial resulta apropiado para MD por la forma del potencial, ya que solo depende de la distancia de separación entre átomos, lo que permite obtener de una manera directa las fuerzas que se utilizan en MD para calcular propiedades estructurales y dinámicas. En particular, reportaron que, la simulación de Ni líquido reproduce aproximadamente la forma del comportamiento de la función de distribución radial, $g(r)$, a 2000 K. La técnica de las estructuras inherentes (IS) se usó para estudiar la topografía de la superficie de la energía potencial, encontrando indicaciones de simetrías icosaedrales e icosaedrales distorsionados para esta temperatura.

Gómez *et al.* [17], usaron la propuesta de Ducastelle del potencial TB-SMA para simular con el método de Monte Carlo la transición de fusión de Pb, investigando la causa del rompimiento del orden cristalino. Alrededor de la temperatura de fusión encontraron una cantidad importante de átomos con números de coordinación más pequeños que los del sólido perfecto, asociando este resultado al crecimiento de los defectos. También obtuvieron una buena aproximación al comparar el punto de fusión experimental de 601 K con 625 K reportados por ellos, con un error aproximado del 4%. El método de Monte Carlo depende fuertemente de generadores de números aleatorios y a diferencia del de MD, no se pueden calcular de una manera directa las propiedades dinámicas, debido a que no se tienen las velocidades ni trayectorias de las partículas del sistema.

En otra investigación, Alemany *et al.*, hicieron simulación con MD de metales líquidos de transición y nobles [18] en el punto de fusión (T_m) usando el potencial TB-SMA. Ellos reportan que encontraron una razonablemente buena descripción de las

propiedades dinámicas para algunos metales FCC. En algunos de estos estudios con simulación se ha predicho la existencia de unidades estructurales, al tomar las configuraciones atómicas para una temperatura y tiempo dado. De esta forma, estudios con simulación computacional han revelado la existencia de unidades micro-estructurales con simetría pentagonal [9,19-21], y más aún, que el orden a corto alcance está gobernado por una competencia entre simetrías pentagonales y cristalinas [9] en sistemas desordenados.

Recientemente se han desarrollado técnicas experimentales de levitación [22,23] junto con dispersión de rayos X ó de neutrones, para estudiar la estructura atómica en metales a temperaturas superiores a los 2000 K; con estas técnicas se trata de evitar la reactividad entre la muestra estudiada y las paredes de los contenedores. La función de distribución radial $g(r)$ experimental en líquidos ha sido generada con la transformada de Fourier del factor de estructura estático $S(k)$ obtenida a través de experimentos de difracción [24,25]. Pero esta función no nos permite, por sí sola, determinar la existencia de los bloques que forman a los líquidos, como en el caso de los sólidos.

Después de la propuesta de Frank en los 50's, se han propuesto arreglos experimentales de mayor complejidad para aclarar si existen o no los bloques que forman a los líquidos, y en tal caso, su tamaño y forma particular. Precisamente, en diciembre del 2000 se encontró evidencia experimental, en plomo líquido alrededor de la temperatura de fusión, que muestra la existencia de unidades con simetría pentagonal en la estructura del Pb líquido [26]. Sin embargo este arreglo experimental todavía no es suficiente para dar información del comportamiento de la micro estructura en temperaturas por arriba del punto de fusión [27], con lo cual se podría obtener evidencia experimental de la evolución de estas micro-estructuras con la temperatura.

En este trabajo aplicamos dinámica molecular en el ensemble micro-canónico, como una primera aproximación dada la sencillez de su manejo comparado con otros como el isobárico, etc., usando el potencial TB-SMA [28,29], el cual incluye efectos de n -cuerpos para simular el comportamiento de líquidos metálicos de Ni, Ag y Pb en rangos de temperatura de 1700-2200 K, 1200-1900 K y 600-1100 K, respectivamente. La distribución de átomos dentro de la celda de simulación y su movilidad son calculados para cada ejecución del programa una vez que se ha alcanzado el equilibrio. Las coordenadas y velocidades son utilizadas para calcular y estudiar los cambios en las propiedades dinámicas de una partícula y de la estructura estática inducidos por la temperatura. Además, la técnica de análisis de vecinos comunes (CNA) fue aplicada para cuantificar los cambios micro-estructurales locales con la temperatura de las estructuras inherentes (IS) [19,30] y observar su evolución, en esta técnica se asignan tres número a las diferentes microestructuras y los criterios para asignarlos se explican en el siguiente capítulo. Los pozos de la hiper-superficie del potencial son explorados enfriando una serie de configuraciones recolectadas durante la corrida de la simulación para disminuir en lo más posible los efectos de la agitación térmica y así obtener las IS [30]. De esta manera obtenemos información acerca de los cambios del orden local con la temperatura desde un punto de vista microscópico de tres metales líquidos típicos. Se encontró alrededor del 65% de abundancia relativa del orden icosaedral, representado por los pares ligados 555, 544 y 433, mientras que los pares ligados que representan el orden cristalino tiene una abundancia importante de alrededor del 25% comparados con el 10% asociado a pares 333, 322, 321, etc., menos estructurados. Esto significa que en los líquidos estudiados aquí, en el paisaje de la energía potencial, ha disminuido el orden cristalino de los pozos del potencial,

sin embargo las simetrías cristalinas de los mínimos del potencial mantienen una abundancia considerable.

La organización de esta tesis es como sigue: en el capítulo II se presenta la metodología y el potencial, así como los parámetros empleados en el potencial y las cantidades utilizadas en la simulación que caracterizan a cada metal; se presenta la ecuación utilizada para los cálculos de la propiedad estructural $g(r)$, la cual se puede comparar con resultados experimentales; se explica la técnica del análisis de vecinos comunes que se utiliza para cuantificar a la micro-estructura de las IS; se indica la manera en que se calculan las propiedades dinámicas tales como la función de autocorrelación de velocidades $C(t)$ y el desplazamiento cuadrático medio que se utilizó para calcular el coeficiente de difusión. En el capítulo III se presentan resultados de propiedades dinámicas y estructurales los cuales son comparados con resultados experimentales disponibles para validar, dentro de las diferencias entre los experimentos y la simulación, los resultados del siguiente capítulo. En el capítulo IV se presenta los resultados del estudio con la temperatura del orden local de las estructuras inherentes [21], que responden a la pregunta que dio origen a esta investigación ¿Como se comporta la micro-estructura de las IS de los metales líquidos al variar la temperatura? En el capítulo V se presentan las conclusiones y perspectivas del trabajo.

II. METODOLOGÍA

En este capítulo se describe la metodología seguida en el presente trabajo para efectuar la simulación computacional de los sistemas, así como el potencial que modela las interacciones atómicas y los valores de los parámetros utilizados para los cálculos de las propiedades estructurales y dinámicas de los metales. Además, se presenta la técnica utilizada para el análisis micro-estructural basada en el análisis de vecinos comunes (CNA).

Estudiamos el comportamiento de tres metales que pertenecen a tres distintos grupos en la tabla periódica como son: Ni (grupo VIIA), Ag (grupo IB) y Pb (grupo IVB), en la fase líquida caracterizada por diferentes temperaturas. Este estudio se hizo utilizando simulación computacional con MD para sistemas de 500 átomos dentro de una caja cúbica con condiciones periódicas a la frontera [31,32] para simular el bulto (Fig.1). La longitud

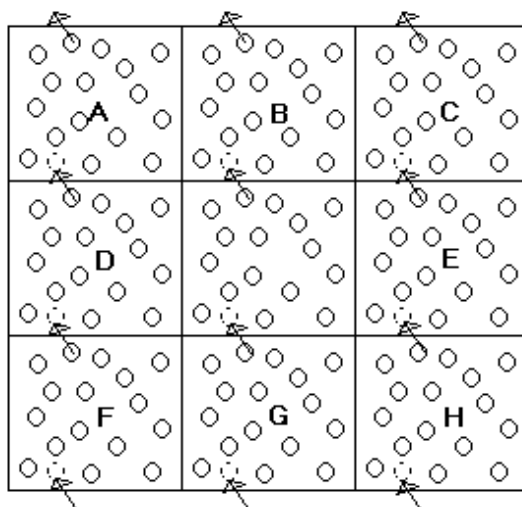


FIGURA 1.- Representación de las condiciones periódicas en dos dimensiones. La celda de simulación se repite a su alrededor con átomos imagen que se mueven igual que en la celda de simulación, cuando una sale de la celda su imagen entra para mantener la densidad constante en la celda central de simulación [31,32].

de ésta se calculó con la densidad en número, n^b , del metal, que se mantiene constante para todas las temperatura, y el número de átomos, N (Ec. 1)

$$L = \left[\frac{N}{n^b} \right]^{1/3} \quad (1).$$

En la TABLA I se presentan los parámetros que caracterizan a cada metal en la simulación.

TABLA I. Parámetros característicos de los metales que se utilizaron en la simulación: m_a es la masa por átomo [25], U_c energía de cohesión en el bulto [28], Δt_0 la unidad de tiempo para adimensionar el paso de integración temporal Δt utilizado en la simulación, L es la longitud en unidades absolutas de la celda de simulación y n^b es la densidad de número en bulto del metal utilizada en la simulación.

METAL	$m_a(x10^{-26} \text{ Kg})$	$U_c(eV)$	$\Delta t_0 (\text{ps})$	$\Delta t(\text{ps})$	$L(\text{Å})$	$n^b(\text{Å}^{-3})$
Ni	9.78977	4.435	0.09333	0.00075	18.062	0.085
Ag	17.91466	2.960	0.1776	0.00142	20.603	0.057
Pb	34.40161	2.043	0.35891	0.00460	21.595	0.033

El enlace metálico fue modelado a través de un potencial de n -cuerpos basado en la aproximación de los segundos momentos de la densidad de estados electrónicos de un sistema modelado mediante un hamiltoniano de amarre fuerte (TB-SMA) [28,29]. En particular, el segundo momento de la densidad de estados electrónicos de la capa d , puede escribirse como la suma de los cuadrados de las integrales de salto, que describen a los elementos de la matriz hamiltoniana con trayectorias electrónicas que empiezan en un sitio, saltan a otro y regresan al lugar de origen. Entonces como la energía de la capa es proporcional a raíz cuadrada de segundo momento y las integrales de salto son funciones únicamente de la distancia radial entre los átomos i y j , la parte atractiva tiene una forma relativamente sencilla para derivar las fuerzas utilizadas en la simulación con MD, dependiendo de la distancia de separación entre los átomos y de dos parámetros (Ec. 4). En seguida para asegurar la estabilidad del sistema, un potencial par repulsivo átomo-átomo tipo Born-Mayer es considerado (Ec. 3) [28,29]. Su expresión se escribe

$$V = \sum_i^N (V_{rep}^i + V_{atra}^i) \quad (2)$$

en donde la parte repulsiva es

$$V_{rep}^i = \sum_{j \neq i}^N A \exp \left[-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] \quad (3)$$

y la parte atractiva es dada por

$$V_{atra}^i = \left[\sum_{j \neq i}^N \xi^2 \exp \left[-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] \right]^{1/2} \quad (4).$$

Los parámetros A , ξ , p , q son ajustados a los valores experimentales de la energía de cohesión, distancia a primeros vecinos y las constantes elásticas, parámetros característicos del material cuyos valores se escogen de cantidades medidas en el bulto metálico [28]. Los valores de los parámetros utilizados en esta simulación se muestran en la TABLA II. Este potencial semi-empírico fue anteriormente utilizado para estudiar cúmulos [33], líquidos y amorfos [9,13] de metales nobles y de transición. En este trabajo se extiende el rango de aplicación a metales líquidos con temperaturas muy superiores al punto de fusión.

TABLA II. Parámetros utilizados en potencial de interacción tomados de la Ref. 28.

METAL	$A(eV)$	$\xi(eV)$	p	q	$r_0(\text{Å})$
Ni	0.0376	1.070	16.999	1.189	2.490
Ag	0.1028	1.178	10.928	3.139	2.890
Pb	0.0980	0.914	9.576	3.648	3.501

En el programa de simulación los parámetros y las cantidades utilizadas son adimensionadas según la Ref. 31. Los parámetros con dimensiones son característicos de

cada metal, como la m_a , U_c y r_0 (TABLAS I y II), son utilizados para adimensionar las cantidades utilizadas en la simulación y dimensionar a los resultados obtenidos. Así por ejemplo la longitud adimensional de la arista de la celda de simulación se calcula como

$$L^* = \left[\frac{N}{\rho^*} \right]^{1/3} \quad (5)$$

donde el asterisco significa que L^* es una cantidad adimensional, N es el número de átomos y ρ^* es la densidad en número adimensional del sistema, calculada por

$$\rho^* = n^b \times r_0^3 = \frac{N}{V} \times r_0^3 \quad (6)$$

donde r_0 es el parámetro de red del metal y n^b la densidad en número del metal. Otra cantidad importante en la simulación es el paso temporal o Δt^* adimensional, el cual esta relacionado con el intervalo de tiempo real Δt por:

$$\Delta t^* = \frac{\Delta t}{\Delta t_0} \quad (7)$$

en donde Δt_0 se calcula como el tiempo que tarda en desplazarse una distancia r_0 y se calcula

$$\Delta t_0 = r_0 \sqrt{\frac{m_a}{U_c}} \quad (8)$$

donde m_a es la masa atómica del metal y U_c es la energía de cohesión del metal.

Las posiciones y las distancias se adimensionan con el parámetro de red característico del metal r_0

$$\mathbf{r}^*_i = \frac{\mathbf{r}_i}{r_0} \quad \text{y} \quad \Delta \mathbf{r}^*_{ij} = \frac{\Delta \mathbf{r}_{ij}}{r_0} \quad (9)$$

Utilizando las ecuaciones (7) y (9) obtenemos la expresión para la velocidad adimensional

v_i^* asociada al i -ésimo átomo del sistema

$$v_i^* = v_i \sqrt{\frac{m_a}{U_c}} \quad (10)$$

donde v_i es la velocidad dimensional asociada al átomo. Las velocidades adimensionales iniciales son asignadas utilizando un generador de números aleatorios con distribución uniforme entre $[-1,1]$ y son ajustadas a la condición física donde el sistema se encuentra en equilibrio mecánico y por lo tanto el momento lineal total \mathbf{P} del sistema es cero. Para una componente hacemos

$$v_{ixa}^*(t_0) = v_{ix}^*(t_0) - \frac{1}{N} \sum_j^N v_{jx}^*(t_0) \quad (11)$$

donde v_{ixa}^* es la nueva velocidad y lo mismo para las otras dos componentes.

Dado que nuestro objetivo es mantener al sistema a una temperatura T_D dada, escalamos a las velocidades con la raíz cuadrada del cociente entre la temperatura adimensional deseada T_D^* y la temperatura adimensional del sistema T_A^* [31], esto es

$$v_{ixae}^* = v_{ixa}^* \sqrt{\frac{T_D^*}{T_A^*}} \quad (12)$$

en donde v_{ixae}^* es la nueva velocidad escalada y la temperatura T_D se expresa en $^{\circ}K$, temperatura a la que se quiere mantener al sistema y se relaciona con T_D^* por

$$T_D^* = T_D \times \frac{k_B}{U_c} \quad (13)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y T_A^* está relacionada con la energía cinética adimensional del sistema a través del teorema de equipartición de la energía con la siguiente expresión [31,32]

$$T^*_A = \frac{1}{3N} \left\langle \sum_i^N v_i^* \bullet v_i^* \right\rangle \quad (14).$$

Este procedimiento nos permite alcanzar la temperatura deseada en poco pasos temporales y al mismo tiempo mantener fluctuando su energía alrededor del valor correspondiente a la temperatura deseada (Fig. 2).

Una vez definidos estos parámetros y cantidades adimensionales utilizadas en el programa de la simulación, los átomos son colocados inicialmente en una red cristalina perfecta FCC y a partir de este se inicia la dinámica de los átomos con la técnica de MD que consiste en resolver numéricamente las ecuaciones de movimiento de Newton para cada átomo. Para este trabajo utilizamos el algoritmo predictor-corrector de cuarto orden propuesto por Gear [31.32] el cual se presenta en el apéndice A . Después de un período de tiempo suficientemente grande para asegurar que el sistema está en el equilibrio, 20000 pasos temporales para una temperatura dada (Fig. 2), las propiedades estructurales y dinámicas son calculadas a partir de las configuraciones generadas durante las corridas del programa, de alrededor de 10^5 pasos temporales o 100 *ps* en promedio.

Para cada metal fundimos una estructura FCC perfecta calentando el sistema desde su configuración inicial a temperatura cero, sin efectos térmicos, escalando las velocidades con el valor de la temperatura deseada, la energía promedio por partícula se calculó para construir la curva calórica (Fig.3). De esta forma se puede comparar (TABLA III), con el punto de fusión estimado en la gráfica, que tan cerca estamos de los puntos de fusión experimentales con los parámetros del potencial y los utilizados en nuestra simulación. Se debe hacer notar que los valores exactos, del punto de fusión, no son obtenidos porque el intervalo de la temperatura utilizado en la simulación no lo permite, además en la

simulación el proceso de calentar al metal pasando por el punto de fusión se hizo a densidad constante, la cual no es la densidad

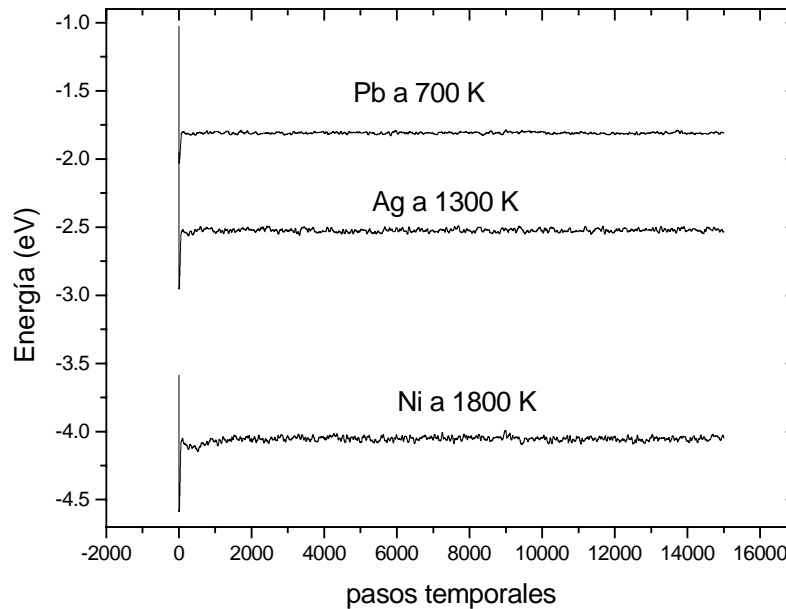


Figura 2. Se muestra el comportamiento de la energía promedio por átomo como función del tiempo para Ni, Ag y Pb líquidos, las fluctuaciones iniciales se deben a que se parte de una red cristalina perfecta, estructura correspondiente a 0 K.

de sólido ni de líquido y su valor se ajustó (TABLA III) para que al utilizar los parámetros del potencial nos aproximáramos lo mejor posible al punto de fusión experimental.

Por otro lado, el hecho de calentar al metal sin permitirle dilatarse propicia que la presión aumente y no le permitamos un comportamiento a presión constante, como sería el caso en un experimento, lo cual es una de las causas de las diferencias al comparar nuestros resultados con los experimentales. Por ejemplo la gráfica de la curva calórica del Pb (Fig. 3) muestra un cambio entre las pendientes de la fase sólida y líquida, lo que indica un cambio en la capacidad calorífica a volumen constante, este comportamiento se puede deber, entre otras cosas, a que el Pb es el metal de menor U_c (TABLA I) y por lo mismo el

más inestable, además de ser el metal que se simuló con una densidad más cercana a la del sólido (TABLA III), Por lo que sería de interés calcular la presión del fluido en estas condiciones en trabajos posteriores. Sin embargo la técnica nos proporciona un buen criterio cuantitativo para estimar la temperatura de fusión de la simulación.

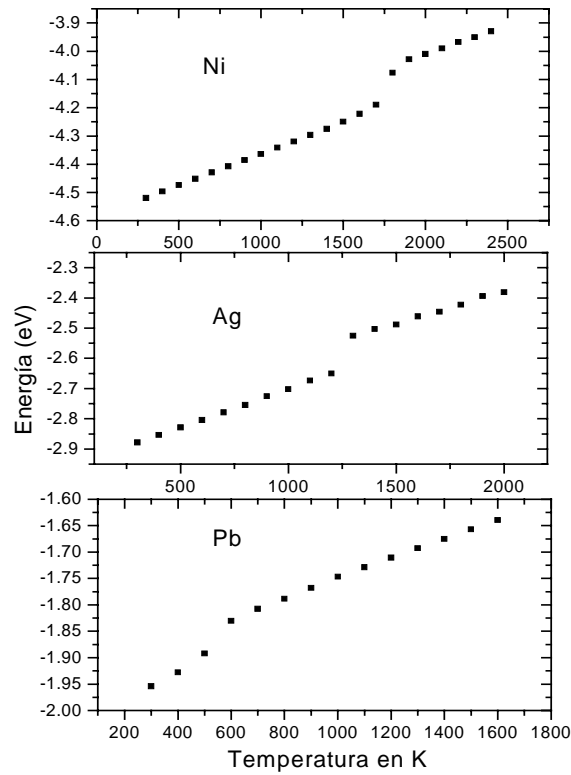


Figura 3. Curvas calóricas de los tres metales, muestra la variación de la energía potencial promedio por átomo con la temperatura y la discontinuidad el punto de fusión aproximado.

TABLA III. Se presentan los puntos de fusión experimental $T_m(\text{exp})$ [25] y los estimados de la Fig. 2. También se dan las densidades adimensionales ρ_s^* de sólido y las de líquido ρ_l^* [25] experimentales y las utilizadas en la simulación ρ_{sim}^* .

Metal	$T_m(\text{exp})$ K	$T_m(\text{sim})$ K	ρ_s^*	ρ_l^*	ρ_{sim}^*
Ni	1728	1750	1.410	1.230	1.310
Ag	1234	1250	1.415	1.260	1.376
Pb	601	550	1.414	1.33	1.410

Los cálculos de la estructura en la fase líquida se hicieron seleccionando 1000 configuraciones cada 50 pasos temporales durante la corrida de simulación para así obtener valores estadísticos confiables y eficientes de la función de distribución radial $g(r)$. Esto se pudo afirmar al comparar los resultados con la toma de cada 100 y 25 configuraciones las cuales difirieron, con la de 50, en alrededor de un 5% y un 0.01% respectivamente. La $g(r)$ se generó de acuerdo a las Ref. 24 y 25 con la siguiente expresión

$$g(r^*) = \frac{n_{hist}(r^*)}{\rho^* \times V_c \times N \times N_c} \quad (15)$$

en donde $n_{hist}(r)$ es el número de átomos contenidos en el volumen del cascarón V_c centrado en r (Fig. 4). Cómo hacemos este conteo para cada partícula, dividimos entre N el número total de átomos para tomar el promedio de las $g(r)$ generadas en una configuración y finalmente se divide entre el número de configuraciones, N_c , utilizadas para tomar el promedio en el período de equilibrio, normalizado con la densidad de número del bulto ρ^* .

Durante la simulación se seleccionaron configuraciones cada 10000 pasos temporales para aplicar el procedimiento del paso descendente [30], con esta técnica se

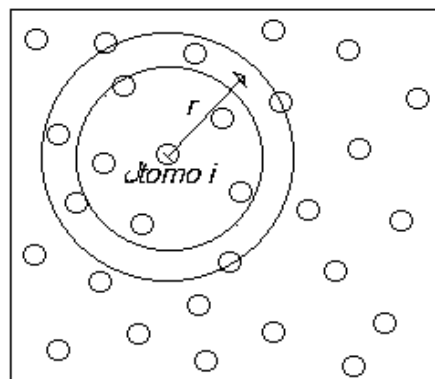


Figura 4. Representación en dos dimensiones del cálculo de la $g(r)$ centrada en el átomo i -ésimo a una distancia r , la región entre los círculos es el cascarón en el que se cuentan los átomos que se almacenan en el histograma $n_{hist}(r)$.

busca eliminar los efectos térmicos sobre los átomos para poder localizar los mínimos del potencial alrededor de los cuales oscilan cada uno debido a los efectos de la temperatura, con este fin se frena a los átomos poco a poco haciendo cero las velocidades cada cierto intervalo de tiempo muy corto, alrededor de 20 pasos temporales, y se calcula su energía cinética hasta observar que su valor es menor que un factor de 10^{-9} . Cuando se alcanza esta valor se considera que los átomos están muy próximos a sus mínimos de energía. Para visualizar mejor el resultado de este proceso, en la Fig. 5 se presenta la técnica aplicada a átomos de plata en fase sólida a 800 K. En la Fig. 5(a) se observa el efecto de temperatura

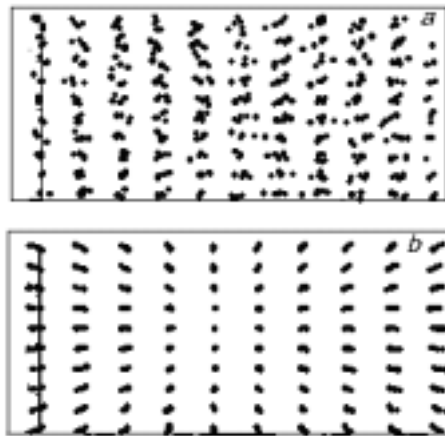


Figura 5. En (a) se representa la configuración de átomos de plata a 800 K (sólida), en (b) se representa la configuración atómica de los mínimos de la energía o IS de (a). sobre la estructura cristalina de los átomos, los cuales se encuentran fuera de los planos de la red cristalina. En la Fig. 5(b) se observa la estructura atómica de los mínimos de la energía (IS) al aplicar la técnica del paso descendente a la configuración (a).

En este trabajo se aplica esta técnica a configuraciones atómicas de metales líquidos a distintas temperaturas para observar el efecto de la temperatura sobre la micro-estructura de las IS. Con el fin de poder cuantificar las abundancias relativas de las distintas micro-estructuras se aplicó la técnica de CNA [19,34]. En la técnica del CNA empleada aquí, se asignaron tres números a cada IS con el siguiente procedimiento. Primeramente se

selecciona un par de átomos que son primeros vecinos, esto es que se encuentren separados por la distancia de primeros vecinos. La distancia de primeros vecinos se toma como distancias menores que la posición del primer mínimo de la $g(r)$. Después se cuenta el número de átomos que se encuentran a distancia de primeros vecinos al par seleccionado o de referencia, esto es que son primeros vecinos comunes al par, este número es el primer número asignado a la micro-estructura. El segundo número corresponde a la cantidad de vecinos comunes, al par de referencia, que son primeros vecinos entre ellos y el tercer número corresponde a la cadena más larga que enlace a vecinos comunes (Fig. 6). Así,

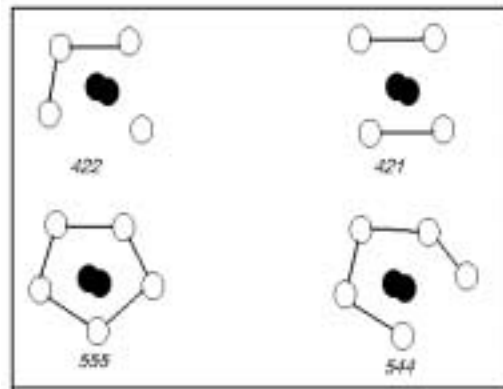


Figura 6. Estructuras con sus índices, los círculos llenos son el par de átomos de referencia, los círculos vacíos son los vecinos comunes al par y las líneas que los unen significa que son primeros vecinos entre ellos.

diferentes tipos de pares están asociados con distintos tipos de orden local y nos permite distinguir entre simetrías regulares e irregulares. De esta manera el orden icosaedral regular esta caracterizado por las estructuras 555 (tiene 5 átomos que son primeros vecinos comunes al par de referencia además los 5 son primeros vecinos entre ellos y la cadena mas larga de primeros vecinos une a los 5), las icosaedrales distorsionadas por las 544 y 433, mientras que los pares 421 caracterizan a las FCC y los 422 y 421, en iguales proporciones, a las HCP. Las BCC están representadas por las 444 y 666 [35].

La dinámica de una partícula fue estudiada por medio de la función de auto-correlación de velocidades normalizada $C^*(t)$ y el desplazamiento cuadrático medio (MSD*). La función $C^*(t)$ se calculó con la siguiente expresión [31,32]:

$$C^*(t) = \frac{\langle \mathbf{v}^*(t+t_0) \bullet \mathbf{v}^*(t_0) \rangle}{\langle \mathbf{v}^{*2}(t_0) \rangle} \quad (16)$$

donde los paréntesis angulares denotan que se ha promediado sobre los 1000 orígenes de referencia que se tomaron y sobre el número de átomos de la celda de simulación. Esta cantidad nos indica la correlación entre la dirección inicial del movimiento, a t_0 , con las direcciones del movimiento a tiempos posteriores al interaccionar los átomos con sus vecinos, tiene una parte que decae suavemente, cuantificando el grado de dependencia en el movimiento de las partículas con su historia previa. Para tiempos cortos se tiene una fuerte correlación en los movimientos de los átomos, mientras que, para tiempos largos están completamente decorrelacionados por lo cual podemos hablar un tiempo de relajación entre estos regímenes temporales del movimiento [36]. El MSD* se calculó a partir de:

$$\langle \mathbf{r}^{*2}(t) \rangle = \langle |\mathbf{r}^*(t+t_0) - \mathbf{r}^*(t_0)|^2 \rangle \quad (17)$$

para cada metal líquido en el rango de temperaturas alrededor y por encima del punto de fusión. El MSD* se utilizó para calcular el coeficiente de auto-difusión a tiempos largos, D^* , de acuerdo a la relación de Einstein [2,7-9]

$$D^* = \frac{1}{6} \times \frac{\Delta \langle \mathbf{r}^{*2}(t) \rangle}{\Delta t^*} \quad (18)$$

el coeficiente de auto-difusión también se puede calcular integrando en el tiempo la función de auto-correlación de velocidades lo cual implicaría una subrutina más en los cálculos por

lo cual es más sencillo hacerlo con la Ec. 18. Sin embargo, sería interesante en trabajos posteriores poder hacer una comparación entre estos cálculos.

En ambos casos, $C^*(t)$ y MSD^* , t_0 es el tiempo que se toma como origen de referencia, el cual cambia para hacer nuevos cálculos de la función e incorporarlos a los valores estadísticos para aumentar así la cantidad de datos y obtener mejores valores estadísticos. Los resultados de estos cálculos se presentan en el siguiente capítulo.

III. RESULTADOS ESTRUCTURALES Y DINÁMICOS

En este capítulo se presentan los resultados de la simulación de la $g(r)$ y se comparan con los datos experimentales disponibles, así como el comportamiento de la $g(r)$ de los tres metales para algunas temperaturas por encima del punto de fusión. También se muestran los resultados obtenidos de la simulación de la función de auto-correlación de velocidades, del desplazamiento cuadrático medio para diferentes temperaturas. El coeficiente de auto-difusión D es calculado (Ec. 18) y graficado con el inverso de la temperatura ($1/T$) y se compara también con resultados experimentales disponibles [20,21].

III.1. Función de distribución par, $g(r)$.

Los resultados de la $g(r)$ se obtuvieron con 1000 configuraciones en equilibrio y se calculó una $g(r)$ centrada en cada una de las 500 partículas, por lo que tenemos resultados estadísticos confiables, como se puede observar en el comportamiento suave al graficar los resultados (Fig. 7 y 8).

En la Fig. 7 se puede observar cómo la simulación reproduce la forma de la $g(r)$ característica de un líquido, con una región donde la probabilidad de encontrar partículas alrededor de la de referencia es cero, además el primer máximo está localizado aproximadamente a la distancia de primeros vecinos r_o . Para distancias grandes vemos cómo también se reproduce el comportamiento asintótico el cual tiende a 1.

La comparación con los resultados experimentales es bastante aceptable en la forma general y predicción de la localización de los máximos y mínimos salvo en el níquel (el corrimiento en el primer máximo muestra una diferencia del 5%), esto puede deberse a

varios factores, como el de la densidad. Debido a que nosotros trabajamos con densidades fijas para todas las temperaturas, el metal líquido conforme aumenta su temperatura aumenta su presión, por lo que en la simulación tenemos un líquido más presionado que el del experimento. Por lo que sería importante en trabajos posteriores, hacer la simulación en un ensamble más apropiado si se quiere reproducir el experimento como por ejemplo el isobárico. Por otro lado las diferencias en las alturas observadas en Pb y Ni (en nuestro caso de 16% y 14% respectivamente) han sido también obtenidas por otros autores, los cuales han empleado tanto EAM [7], cálculos *ab initio* [12], así como el potencial TB-SMA [18]. Alemany *et al.* comentan que esta diferencia podría ser atribuida a un error sistemático en el análisis de las medidas tomadas con dispersión de rayos-X. Sin embargo creemos que está más asociado, en nuestro caso, a las densidades utilizadas en la simulación.

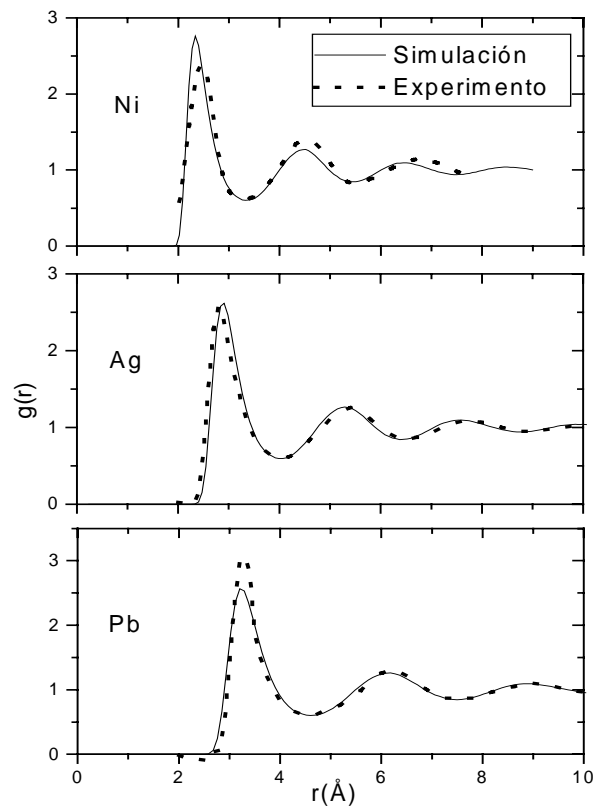


Figura 7. En esta gráfica se presenta la comparación de resultados experimentales [24] y calculados por simulación para la $g(r)$ de Ni, Ag y Pb a 2020, 1273 y 613 K respectivamente.

Incluso en el caso del Pb pudiera ser un problema en el control de la temperatura, sin embargo las concordancias son bastante satisfactorias, considerando las diferencias entre los experimentos y la simulación, para asegurar que nuestro potencial reproduce razonablemente los experimentos con los parámetros del potencial y los utilizados en la simulación, los cuales corresponden a valores en la fase sólida de los metales.

A continuación se muestran (Fig. 8) los resultados de la $g(r)$ para tres temperaturas en los tres metales estudiados con simulación y una obtenida por experimento a una temperatura aproximada. Esta propiedad es la base para la obtención de la micro-estructura

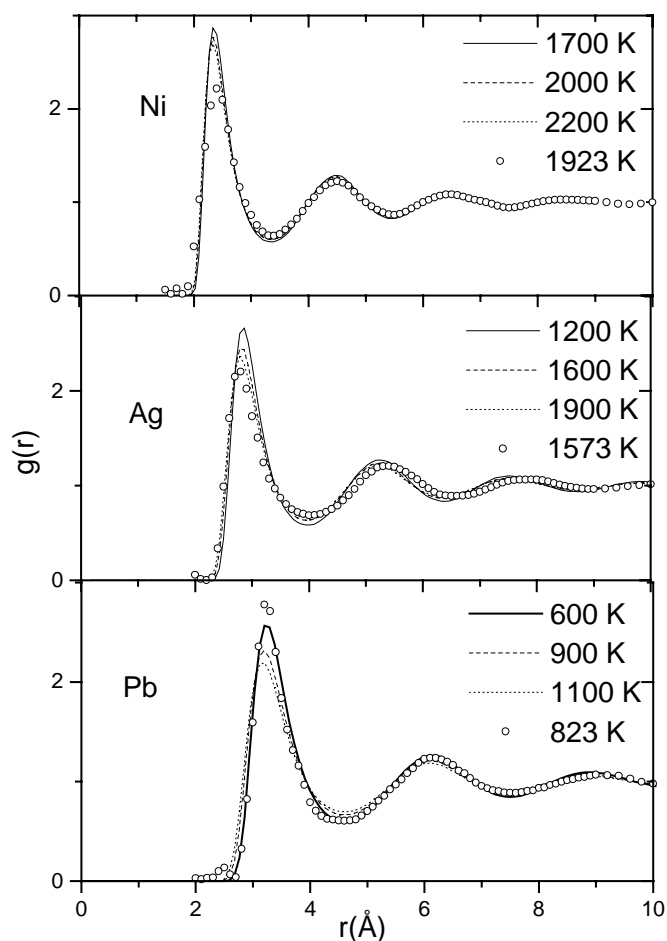


Figura 8. Se observa el comportamiento de la función de distribución de radial para diferentes temperaturas para Ni, Ag y Pb, los resultados de la simulación se representan líneas y los experimentos con puntos .

y las estructuras inherentes (IS) del líquido por medio del análisis de vecinos comunes (CNA) [19,24] que se presentarán en el siguiente capítulo.

En la Fig. 8 se puede observar que la simulación proporciona el comportamiento característico de la $g(r)$ de los líquidos reportado experimentalmente [24,25]. Cuando aumenta la temperatura, disminuye la región donde la probabilidad de encontrar un partícula alrededor de otra es cero, esto debido a la agitación térmica de los átomos, los cuales tienden a ocupar un mayor espacio acercándose más a sus vecinos. Otro comportamiento característico es la disminución de la altura del primer máximo así como su ensanchamiento. Por otro lado, los mínimos tienden a subir y para grandes separaciones su valor tiende a la unidad donde la interacción queda sin correlación. También se puede observar cómo en general las diferencias con el experimento se siguen manteniendo.

Una cantidad importante que caracteriza a la estructura de líquidos metálicos es el cociente entre la localización del segundo máximo y el primero r_2/r_1 [24]. En nuestro caso estas razones, promediadas para las temperaturas, son 1.90 (Ni), 1.89 (Ag) y 1.91 (Pb), valores característicos de líquidos metálicos, presentando un error de alrededor del 4% con respecto de los valores experimentales reportados de 1.86 para Ni y 1.92 para Ag y Pb [25].

III.2. FUNCIÓN DE AUTO-COORELACIÓN DE VELOCIDADES

En esta sección se presenta una cantidad que está relacionada con la movilidad que tiene los átomos y las interacciones con sus vecinos, la función de auto-correlación de velocidades normalizada $C^*(t)$ (Ec. 16). Como se puede observar en la Fig. 9, la función $C^*(t)$ de los metales líquidos tienen el comportamiento típico de los líquidos densos [8,36,37]. Para períodos de tiempo del orden de 0.2 ps para Ni, 0.25 ps para Ag y de 1.2 ps para Pb,

la función es negativa y después tiende al valor de cero, en un metal más rápido que en otro. Los tiempos para los cuales la función toma valores negativos, ocurre cuando el átomo metálico se encuentra dentro de una caja formada por sus vecinos, con los cuales choca obligándolo a cambiar la dirección de su movimiento en ángulos mayores que 90 grados por lo que el producto de las velocidades (Ec. 16) a distintos tiempos es negativo, pero

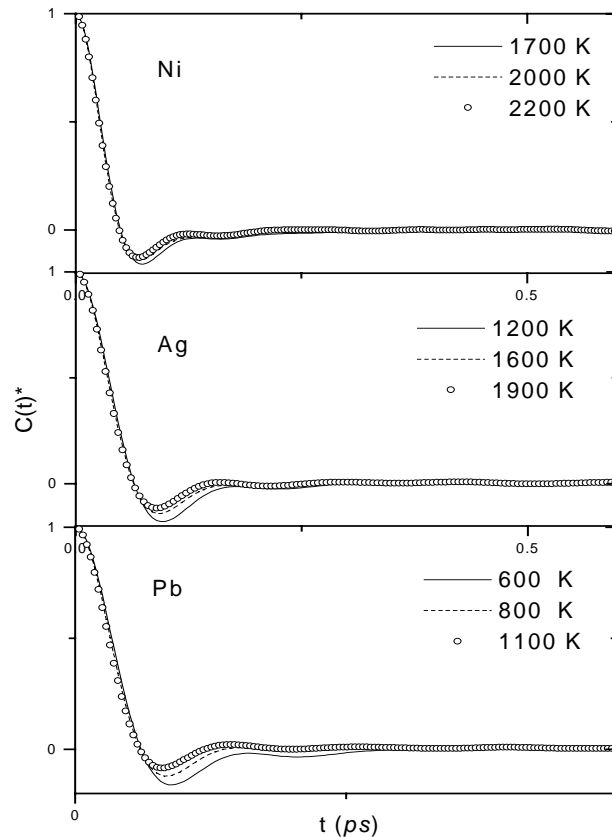


Figura 9.- Funciones de auto-correlación de velocidades normalizadas a distintas temperaturas de Ni, Ag y Pb.

después de un tiempo logra salir de la caja y las velocidades ya no están correlacionadas y pierde la memoria de su dirección inicial.

También se observa en la Fig. 9 que el comportamiento de la $C^*(t)$ con la temperatura es el esperado, ya que al aumentar la temperatura aumenta la movilidad atómica y la energía cinética de los átomos. La simulación muestra que el mínimo va

subiendo, haciéndose menos profundo y por lo mismo, el tiempo de relajación también disminuye debido al incremento de la temperatura perdiéndose la correlación más rápidamente al aumentar la temperatura, que es lo que ocurre para las temperaturas más altas en los tres metales. Al comparar el comportamiento del Ni, Ag y Pb se puede observar que el valor más negativo del Ni es el de -0.158 a los 0.07466 *ps*, para Ag es -0.1788 a los 0.1421 *ps* y para Pb es -0.1270 a los 0.3445 *ps*, para temperaturas alrededor de la temperatura de fusión; dado que los átomos de Pb son más pesados que los de Ag y Ni, necesitan un mayor tiempo de relajación para salir de la caja y perder la correlación en la dirección de sus movimientos.

III.3 DESPLAZAMIENTO CUADRÁTICO MEDIO

Esta cantidad esta asociada a la movilidad de un átomo en la fase líquida y se utilizará en la siguiente sección para calcular una cantidad que experimentalmente se puede medir, el coeficiente de auto-difusión.

De la Ec. 17 observamos que ésta cantidad correlaciona las posiciones a distinto tiempos de cada átomo en el líquido metálico, a través del cálculo del cuadrado de la distancia media recorrida de un tiempo a otro y como se puede observar en la Fig. 10, tiene en general un comportamiento lineal a tiempos largos. A mayor tiempo transcurrido tenemos una distancia cuadrática media mayor entre los puntos correlacionados, lo que nos indica la movilidad del sistema [36,37]. Es como medir las desviaciones de sus posiciones al transcurrir el tiempo, tomando una como origen a la vez.

Es de esperar que el MSD* este fuertemente ligado a la temperatura del sistema dado que su movilidad esta relacionada a sus velocidades, que a su vez están directamente

relacionadas a través del teorema de equipartición de la energía (Ec. 6). Al aumentar la

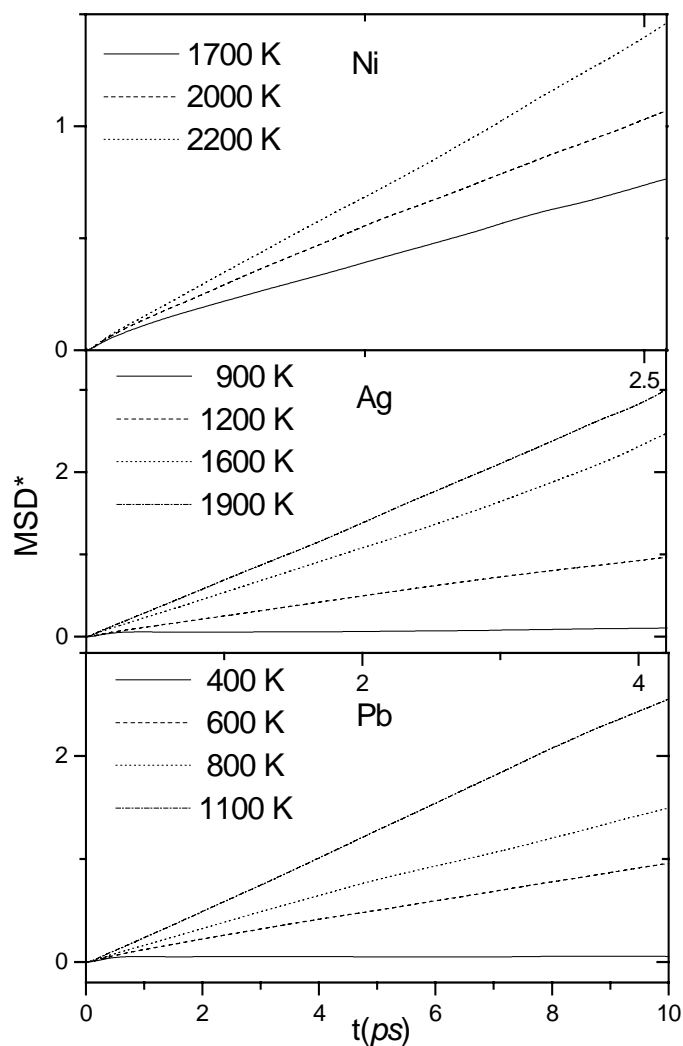


Figura 10. Desplazamiento cuadrático medio como función de la temperatura para Ni, Ag y Pb.

temperatura esperamos una mayor movilidad de los átomos pues aumentamos su energía cinética y en general la energía del sistema, lo cual concuerda con el comportamiento del MSD* observado en la Fig.10 [36,37].

En esta figura se observa cómo la pendiente del MSD* aumenta cuando aumentamos la temperatura del sistema; además se incluye el MSD* para Ag y Pb a

temperaturas abajo del punto de fusión (900 y 400 K respectivamente) y se puede observar que la movilidad es casi nula en el sistema para la fase sólida.

También se observa que las pendientes del MSD* de los metales cerca de los puntos de fusión son distintos para Ni, Ag y Pb. Una rápida inspección de las pendientes nos dice que el Pb tiene una menor pendiente, mientras que el menos pesado Ni tiene una mayor pendiente. En la siguiente sección se harán cálculos del coeficiente de auto-difusión utilizando el MSD* y se compararan con resultados experimentales disponibles.

III.4. COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

El coeficiente de auto-difusión D^* está asociado a MSD* mediante la relación de Einstein (Ec. 18) [37], y proporciona información de la movilidad de un átomo. Si bien es cierto que esta relación se planteó inicialmente para el caso de sistemas muy diluidos, una cantidad importante de trabajos [7-9,18] han utilizado esta relación y han obtenido resultados aproximados a los experimentos para líquidos metálicos, este acuerdo entre teoría y experimento está relacionado al hecho observado en la Fig. 10, al comportamiento lineal del MSD* con el tiempo lo cual sugiere directamente la utilización de la Ec. 18, como primera aproximación. ¿Qué tan buena es la aproximación? La comparación con resultados obtenidos mediante experimentación y/o calculados con teorías bien establecidas, nos puede dar una respuesta. Por otro lado, D puede calcularse integrando la función de auto-correlación de velocidades en el tiempo, pero esto no se hace en el presente trabajo. Sin embargo en trabajos posteriores sería interesante hacer una comparación entre estos cálculos, lo cual daría más validez a la simulación.

En la Tabla IV se presenta el comportamiento del coeficiente de auto-difusión, D , del Ni, Ag y Pb como función de la temperatura. Para los cálculos se utilizan los resultados de la simulación con MD del MSD*. Los resultados adimensionales de la simulación están relacionados mediante la siguiente expresión

$$D = C \times m^* \quad (19)$$

en donde m^* es la pendiente adimensional del DCM* y C es una constante que introduce los parámetros característicos de cada metal, r_0 y Δt_0 :

$$C = \frac{1}{6} \times \frac{r_0^2}{\Delta t_0} \quad (20).$$

Las pendientes adimensionales utilizadas del MSD* en el cálculo de D , se tomaron de la parte recta de la curva con una mejor correlación lineal y que también permitiera tener tiempos suficientemente largos, para esto se desecharon los 200 últimos datos debido a que presentaban mucha oscilación. Por la forma como se calculó el MSD* estos datos presentaban una estadística muy pobre, reflejándose en las oscilaciones que presentaban. La pendiente se calculó utilizando un ajuste de mínimos cuadrados, con el que cuenta el paquete de cómputo para graficar. En seguida se presentan las Tablas IV y V, comparándose en ésta última los resultados de la simulación con los experimentales y otros resultados teóricos disponibles.

Como se puede observar las comparaciones son aceptables al considerar las diferentes condiciones en las que se efectuaron los experimentos y la simulación, además de que las cantidades son del mismo orden de magnitud. Las diferencias se pueden deber a que el sistema esta presionado en la simulación con respecto a los experimentos a presión atmosférica. Por otro lado, medidas experimentales del coeficiente de auto-difusión de metales líquidos son difíciles de efectuar, por la alta sensibilidad a las perturbaciones

externas [38], situaciones no consideradas en la simulación. Diferencias significativas en las medidas experimentales de D , se deben a efectos inherentes del sistema estudiado como

Tabla IV. Coeficiente de difusión de la simulación de Ni, Ag y Pb para distintas temperaturas.

<i>Ni</i>			<i>Ag</i>			<i>Pb</i>		
Temp. (°K)	m^*	$D(\text{Å}^2/\text{ps})$	Temp. (°K)	m^*	$D(\text{Å}^2/\text{ps})$	Temp. (°K)	m^*	$D(\text{Å}^2/\text{ps})$
1700	0.025890	0.2867	1200	0.039530	0.3098	600	0.0329	0.1873
1726	0.030187	0.3342	1250	0.04217	0.3305	613	0.0410	0.2333
1800	0.038247	0.4235	1300	0.044037	0.3452	700	0.0582	0.3313
1900	0.043529	0.4820	1400	0.049636	0.3891	800	0.0517	0.2943
2000	0.036646	0.4057	1500	0.065906	0.5166	900	0.1239	0.7052
2100	0.043166	0.4779	1600	0.065376	0.5124	1000	0.0914	0.5202
2200	0.052389	0.5800	1700	0.078319	0.6142	1100	0.0931	0.5299
			1800	0.080357	0.6298			
			1900	0.083562	0.6550			

Tabla V. Comparación de los coeficientes de difusión de simulación (sim.) con algunos resultados teóricos (T) y experimentales (E) disponibles.

Metal	D de ref. ($\text{Å}^2/\text{ps}$)	D de sim. ($\text{Å}^2/\text{ps}$)	error	Ref.	Temp. Ref.(K)
Ni	0.385	0.3342	13%	7 (T)	1720
Ni	0.390	0.3342	14%	25 (T)	1728
Ag	0.302	0.3098	3%	7 (T)	1227
Ag	0.281	0.3305	18%	25 (E)	1273
Pb	0.250	0.2333	7%	24 (E)	613
Pb	0.219	0.2333	7%	25 (E)	613

son: la convección gravitacional o los efectos de la pared, lo cual afecta el comportamiento de la difusión cerca de las paredes del contenedor. Además, como puntualizó Yokoyama [39], no es particularmente práctico hacer una comparación detallada entre la auto-difusión

observada y predicha en esta etapa porque los errores experimentales en D son del orden del 10%.

A continuación presentamos los resultados de la TABLA IV en la Fig. 11, en la cual se han ajustado a una gráfica relativa a la Ley de Arrhenius con $D \propto 1/T$ [7,20].

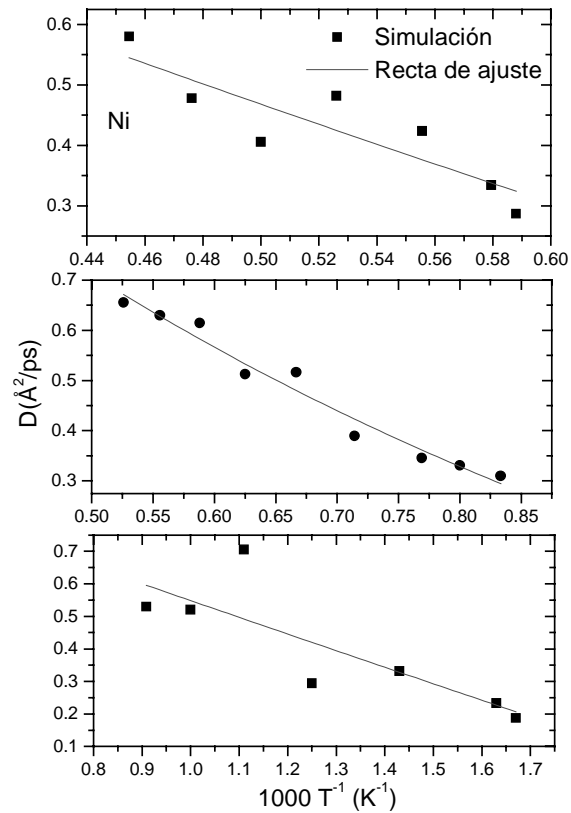


Figura 11. Se presenta la variación del coeficiente de auto-difusión con la temperatura para los Ni, Ag y Pb.

En la Fig. 11 se observa los comportamientos de los coeficientes de auto-difusión de los tres metales con el inverso de la temperatura, los cuales son similares, pues se observa que todas tienen un crecimiento con el aumento de la temperatura, a pesar de que hay regiones en las cuales la movilidad decae en lugar de subir cuando la temperatura aumenta, algo que no es de esperar si se considera que el aumento de la temperatura implica un

aumento de la energía cinética del sistema. La más apreciable es la del Pb entre los 800 y 1000 K.

Este comportamiento puede ser debido, en primera instancia, a que los metales están presionados, como se observa en TABLA III la densidad del Pb es la densidad más cercanas a la del sólido y su energía de cohesión es menor, por lo que tiene menor estabilidad estructural. Estos dos factores son posiblemente los responsables de dicho comportamiento. Otro aspecto que hay que considerar son los cambios en los detalles de la estructura, los cuales afectan a las propiedades dinámicas como lo reportó Cherne y Baskes [16] en sus conclusiones. Ellos calcularon el factor de estructura $S(k)$ de Ni con MD para distintas versiones de EAM y encontraron pequeñas diferencias en sus resultados, también calcularon el coeficiente de auto-difusión y la viscosidad. Las diferencias entre los cálculos de las propiedades dinámicas, con diferentes versiones de EAM utilizadas, son asociadas a las diferencias obtenidas en los factores de estructura estático.

Por otro lado se puede observar en las TABLA V que el coeficiente de difusión del Ni alrededor del punto de fusión, él menos pesado, tiene un valor mayor en comparación con el de Ag y Pb alrededor de T_m , lo cual indica un mayor movilidad asociada también a la mayor temperatura del punto de fusión.

Para observar mejor el efecto de la temperatura en la difusión, los datos fueron ajustados a una recta (Fig. 11), observándose que la recta con mayor elevación corresponde al Ni (con una pendiente de alrededor de -1.8) en comparación con las Ag y Pb, por otro lado, la recta con menor elevación corresponde al Pb, (con pendiente de alrededor de -0.5), que es el átomo más pesado. Entonces podemos observar el efecto de la masa sobre el coeficiente de difusión. Para cambios iguales en la temperatura en los tres metales líquidos

tenemos cambios diferentes en la movilidad, mayores cambios en la movilidad corresponden a menores masas atómicas.

Si se comparan estos resultados con los reportados en la Ref. 20 se encontrarán marcadas diferencias. En dicho trabajo el Ni tiene una pendiente más inclinada que la Ag mientras que en este trabajo encontramos un resultado opuesto. Las diferencias de estos resultados se deben a otras dos diferencias en la metodología:

1).- La expresión del potencial utilizado, como un primer ejercicio, en el artículo se ha utilizado para cúmulos y también para el bulto de líquido y amorfos metálicos en trabajos anteriores [9,17,33,41], mientras que en este trabajo de tesis utilizamos el propuesto por Cleri y Rosato (Ecs. 2-4) [28], debido a que aquí utilizamos los parámetros del potencial proporcionados por ellos para los tres metales.

2).- Los parámetros del potencial fueron distintos, se presentan la diferencia en la TABLA VI. Aquí se observa que la diferencia está en los parámetros del Ni, mientras que los de plata son los mismos. Ahora si compramos los coeficientes de difusión nos daremos cuenta que para Ag las diferencias son de alrededor del 4%, mientras que para el Ni es del 43% para 1200 y 1700 K respectivamente. Por lo cual podemos concluir que los responsables de esta diferencia son el conjunto de parámetros y en menor medida la

TABLA VI. Se presentan la diferencias entre los parámetros del potencial utilizados en este tesis (T) y los utilizados en la referencia 20 (A).

METAL	$A(eV)$	$\xi(eV)$	p	q	$r_0(\text{Å})$
Ni (T)	0.0376	1.070	16.999	1.189	2.490
Ag (T)	0.1028	1.178	10.928	3.139	2.890
Ni (A)	0.1848	1.92	9.00	3.00	3.490
Ag (A)	0.1028	1.178	10.928	3.139	2.890

expresión del potencial.

Estas diferencias son de esperarse por los trabajos hechos por Michaelian *et al* [41], quienes encontraron diferencias en las propiedades estructurales de cúmulos, que atribuyeron a los distintos valores que toman los parámetros A , p y q , debido a que estos parámetros modifican la superficie de la energía potencial. Mientras que Baskes [16] encontró que diferencias de un 2% en el factor de estructura estático $S(k)$ tenían consecuencias de un 10% en las propiedades dinámicas. En el siguiente capítulo observaremos el comportamiento de la microestructura.

IV. MICROESTRUCTURA Y ESTRUCTURAS INHERENTES

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del comportamiento del orden local de la micro-estructura de los metales líquidos estudiados en este trabajo. Para efectuar esta labor se tomaron cuatro configuraciones, durante la corrida en el equilibrio, con un intervalo de 10000 pasos temporales, a las cuales se les aplicó la técnica implementada por Stillinger y Weber [30] para eliminar las vibraciones térmicas y obtener las estructuras inherentes (IS). En este esquema se asigna a la configuración de átomos un mínimo local y se separa los efectos vibracionales del de empaquetamiento. De esta manera, la topografía de la función potencial es explorada y analizada con los cambios en la temperatura. La visualización de estas IS es realizada con el método de CNA, el cuál ya ha sido discutido por otros autores [9,14,19,30,35]. El método CNA nos proporciona una representación en 3D de las configuraciones atómicas alrededor del par atómico seleccionado. Se presenta en las siguientes figuras el promedio de la abundancia de los órdenes microestructurales para cada temperatura y metal.

Al hacer el análisis de la microestructura se observó que las estructuras pentagonales asociadas con el orden icosaedro, característicos de los sistemas desordenados [9,19,30,34], son las más abundantes y que además existe una fracción importante de orden cristalino (FCC, HCP y BCC). Las Figs. 12 y 13 presentan el comportamiento de estas estructuras.

En la Fig. 12 se presentan los resultados para las abundancias relativas de estructuras icosaedrales y cristalinas. Cada estructura cristalina tiene su juego de números asociados a cada par, por ejemplo las estructuras FCC tiene asociadas las estructuras 421,

las HCP tiene las 421 y 422 en igual proporción. A estas dos estructuras cristalinas también se les conoce como de empaquetamiento denso, en comparación con la BCC caracterizada por los 444 y los 666. En nuestro caso estamos considerando a los 665 y a los 666, como

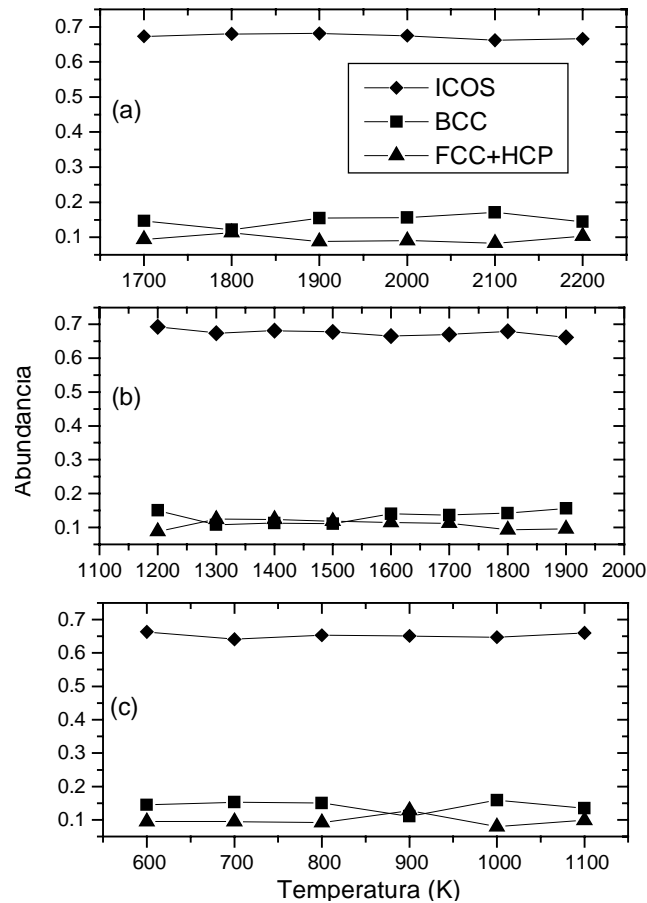


Figura 12. Se presenta el comportamiento de las estructuras cristalinas FCC, HCP y BCC, así como las icosaedrales al variar la temperatura de los tres metales Ni (a), Ag (b) y Pb (c).

BCC distorsionadas. Por otro lado, a los 555 se les asocia con estructuras icosaedrales regulares y a las 433 y 544 con icosaedros distorsionados [9,14,19,34,35]. En Fig. 12 se puede observar un comportamiento distinto entre el orden cristalino y el icosaedral. Para temperaturas superiores a 1800 K, el orden BCC aumenta lentamente cuando el empaquetamiento denso disminuye para Ni (Fig. 12(a)). En Ag y Pb los órdenes cristalinos

muestran valores aproximadamente constantes, pero, en 1500 y 900 K, respectivamente, el orden cristalino se invierte. Entre 1300-1500 K el empaquetamiento denso es superior al BCC para Ag líquida (Fig. 12(b)). Mientras que en Pb líquido (Fig. 12(c)) domina el orden

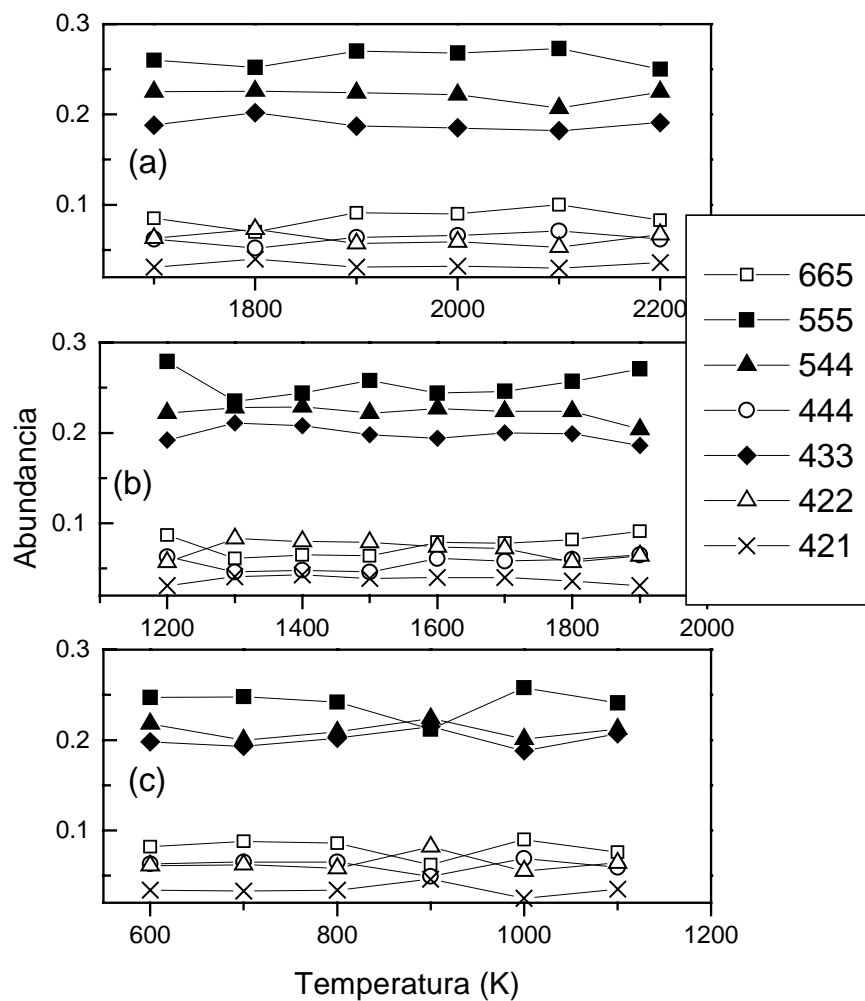


Figura 13. Se presenta el análisis micro-estructural como función de la temperatura de Ni, Ag y Pb, figuras (a), (b) y (c) respectivamente.

BCC sobre el orden de empaquetamiento denso entre 600-800 K y después de 900 K el orden BCC nuevamente vuelve a dominar.

En la figura 13 se presenta el comportamiento individual de las distintas unidades estructurales que constituyen al orden cristalino de empaquetamiento denso y los BCC así

como a los icosaedrales. En la Fig. 13(a), en Ni, se puede observar que las unidades icosaedrales simétricas son más abundantes que las distorsionadas. La abundancia de los pares con simetría 555 aumentan cuando los distorsionados (433 y 544) disminuyen. Este comportamiento produce que el valor de la abundancia del orden icosaedral permanezca aproximadamente constante. Por otro lado si consideramos a la fase cristalina como la suma de los BCC con los de empaquetamiento denso también se observa que esta suma en la abundancia del orden cristalino se mantiene constante.

En plata líquida (Fig. 13(b)), el orden icosaedral se comporta de forma similar al níquel, los 555 crecen cuando los 433 y 544 disminuyen, sin embargo los icosaedros regulares se mantiene dominantes en estos rangos de temperatura en ambos metales, pero el comportamiento del orden cristalino es diferente que en el níquel. Los pares 422 y 421 disminuyen suavemente cuando los 665 y 444 se mantiene constantes. Pero en 1600 K la abundancia de pares 665 y 444 aumenta abruptamente, indicando que un cambio de estructura ha ocurrido a esta temperatura de tal manera que, cuando el orden icosaedral se mantiene constante, el orden cristalino regresa del orden de empaquetamiento denso al BCC. En el caso de plomo líquido (Fig. 13(c)), la abundancia de pares 555 disminuye cuando los 433 y 544 aumentan, pero solo a 900 K porque tiende a regresar a su composición anterior. También el orden cristalino se ve afectado en esta temperatura, en la cual la abundancia de pares 422 y 421 aumenta cuando los 665 y 444 disminuyen. Este es un comportamiento más localizado porque después de esta temperaturas su estructura cristalina tiende a recuperar la estructura de temperaturas más bajas. Es interesante mencionar que Clark y Jonsson [35] encontraron que el orden BCC aumentaban con la fracción de empaquetamiento y que los pares 544 y 433 se mantienen aproximadamente constante para un sistema bi-componente Lennard-Jones. En nuestro estudio para metales

líquidos mono-atómicos solamente la Ag presenta el mismo comportamiento con la temperatura.

En esta figura se observó la competencia entre las estructuras por un lado las cristalinas de empaquetamiento denso y las BCC, de tal manera que se complementan para mantener estable el porcentaje de estructuras cristalinas. Cuando las abundancias de los 421 y 422 aumentan las 444 y 665 disminuyen. Algo similar sucede con los ICOS (433,544 y 555), unidades estructurales que involucran una mayor cantidad de átomos. Esto nos muestra transiciones de fases en las unidades microestructurales cristalinas, de las IS, para ciertas temperaturas. En el caso del Pb esta se observa muy localizada o inestable, en 900 K, mientras que para Ag y Ni se mantiene para cambios más grandes de energía, lo que puede estar asociado con la energía de cohesión del material.

A pesar de que en el cálculo de las IS, el orden dominante es icosaedro, el orden cristalino es relativamente alto en la topografía de la energía potencial. Los pozos del potencial con micro-estructura cristalina tienen una abundancia de aproximadamente un 25% en los tres casos. Además es importante señalar que la tendencia de las abundancias de los pares ligados cambia con la forma de analizar las configuraciones obtenidas durante la simulación. En nuestro estudio de las IS, la mayor abundancia relativa es para el orden icosaedro, de alrededor de un 65%, permaneciendo prácticamente constante con los cambios en la temperatura. Este comportamiento cambia si hacemos el análisis sin buscar los mínimos del potencial por medio del enfriamiento súbito a las configuraciones. En este caso, el método de CNA proporciona una descripción física de los cambios microestructurales durante el calentamiento, donde el formalismo de las IS proporciona información de la topografía de la función de energía potencial para cada temperatura.

Para Ni líquido se analizó la evolución local alrededor de los pares de átomos, en configuraciones atómicas sin enfriamiento súbito. La Fig. 14 muestra los resultados obtenidos usando el método del CNA, para el orden microestructural como función de la temperatura. En este caso se observa que las microestructuras más complejas o estructuradas tiende a desaparecer. Las Figs. 14(a) y 14(b) muestran que el orden icosaedral y cristalino disminuyen con la temperatura,

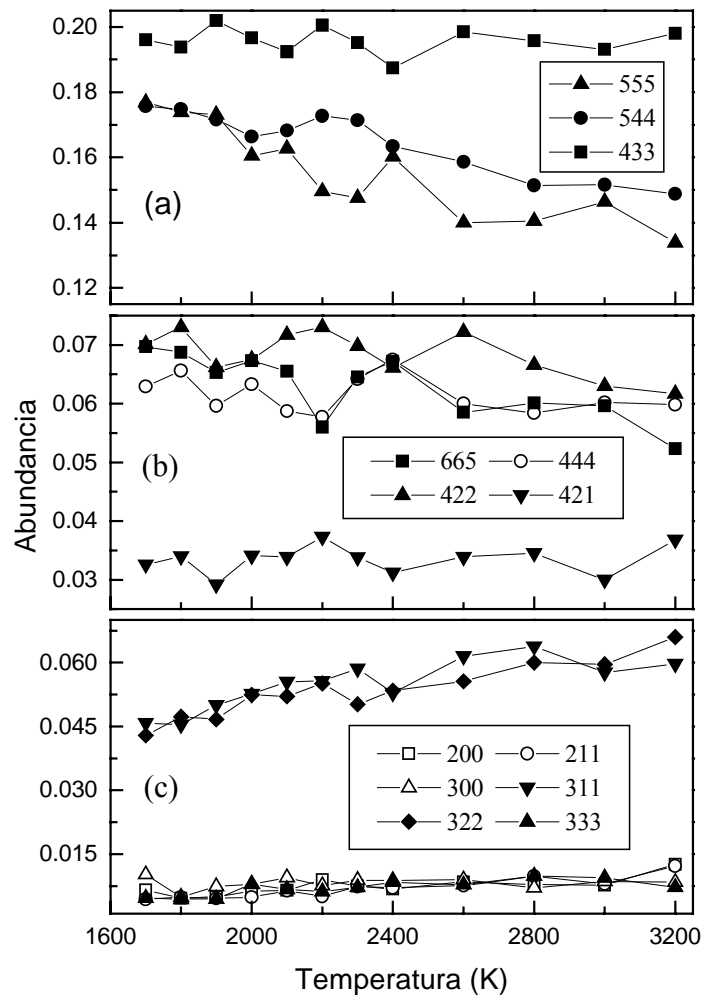


FIGURA 14. Comportamiento de la estructura atómica con la temperatura, sin quitar los efectos térmicos en los átomos de Ni.

mientras que en la Fig. 14(c) se observa un aumento en las abundancias de microestructuras asociadas con configuraciones menos ordenadas. Similares tendencias fueron reportadas por R. Liu *et al.* [40] en Al líquido usando el mismo tipo de análisis.

V. CONCLUSIONES

En este trabajo se hizo un estudio del comportamiento de propiedades estructurales y dinámicas como función de la temperatura en tres metales representativos de tres grupos de la tabla periódica Ni (metal de transición), Ag (metal noble) y Pb (metal simple) por medio de simulación computacional utilizando un potencial de interacción de n -cuerpos, semi-empírico basado en un Hamiltoniano de amarre fuerte en la aproximación de los segundos momento de la densidad de estados. Se ha extendido el intervalo de aplicación a temperaturas superiores al punto de fusión, lo cual nos permitió hacer un análisis de los cambios en la micro-estructura como función de la temperatura de los metales en la fase líquida. Este potencial mostró ser un buen candidato para modelar a los metales líquidos como se mostró en el capítulo III, en el que se compararon resultados de simulación con resultados experimentales y teóricos disponibles, mostrando una buena aproximación en la predicción cualitativa y cuantitativa de la función de distribución radial y los coeficientes de difusión. Las diferencias entre los experimentos y la simulación se deben a efectos físicos inherentes a la naturaleza de los fenómenos estudiados, que no están considerados en la simulación (efectos de convección, reactividad de la muestra con el contenedor) y las limitaciones que presenta el ensamble micro-canónico (densidad constante) para simular de una manera más precisa los procesos experimentales estudiados aquí, que son los cambios con la temperatura de las propiedades estructurales y dinámicas de tres metales líquidos. Además se compararon resultados de simulación utilizando la misma metodología pero con distinta expresión para el potencial, encontrando diferencias más grandes en el metal para el cual se utilizaron parámetros del potencial distintos, los cuales influyen en la estructura [41] y como consecuencia causan marcadas diferencias al comparar la difusión [16].

Por otro lado el análisis de vecinos comunes de las IS nos dice que una vez que se funde el metal y hay una redistribución de los mínimos de la energía en la micro-estructura, la abundancia de la fase icosaedral así como la cantidad de la fase cristalina quedan constantes, independientes de los cambios en la temperatura, aunque presentan ciertos cambios entre las estructuras cristalinas así como entre los icosaedros regulares e irregulares a ciertas temperaturas. Otro resultado de nuestra simulación es la alta abundancia de mínimos asociados con estructuras icosaedrales, caracterizadas por los pares 555, 544 y 433, además el orden cristalino tiene significativa abundancia. Esto significa que los ordenes icosaedral regular y distorsionado son predominantes en estado líquido para los metales modelados aquí con el potencial TB-SMA con más del 65% de abundancia relativa comparado con el 25%, aproximadamente, para la suma del orden cristalino.

Se observó que el níquel es un metal líquido más estable estructuralmente, en comparación con la Ag y el Pb, los cuales mostraron cambios muy marcados, a ciertas temperaturas, en sus microestructuras. Este distinto comportamiento podría estar asociado a los valores de los parámetros del potencial TB-SMA, en particular de los parámetros A , ρ y φ , los cuales modifican la superficie de energía potencial. Estudios más detallados en esta dirección han sido hechos para cúmulos metálicos por Michaelian *et al.* [41], en dichos estudios se atribuye la diferencia en las propiedades estructurales en los cúmulos atómicos, a los distintos valores que toman los parámetros del potencial.

El desarrollo de técnicas experimentales que permitan efectuar mediciones estructurales a altas temperaturas podrían validar a los resultados encontrados aquí, sobre los cambios estructurales en metales líquidos. Así mismo harían posible correlacionar a los cambios estructurales con los cambios de las propiedades dinámicas desde un punto de

vista computacional, los cuales pueden estar asociados al comportamiento de la auto-difusión. Como es el caso del Pb, el cual presenta cambios muy marcados en los comportamiento microestructurales y difusivos a una temperatura bien localizada 900 K.

Por otro lado si consideramos que el análisis de IS nos da una idea del paisaje de los mínimos de la energía, podemos decir que la mayor parte de la energía potencial del sistema, alrededor de un 90%, está en estructuras icosaedrales (con un 65%) y cristalinas (alrededor del 25%) y esta cantidad no depende de la temperatura [30] y a su vez tampoco hay intercambio entre la fase cristalina y la icosaedral. Sin embargo, sí se observa un intercambio entre las cristalinas de empaquetamiento denso y las BCC, así como entre los icosaedros simétricos y deformados para ciertas temperaturas.

Para finalizar, de los resultados y conclusiones de este trabajo podemos hacer una lista de perspectivas para dar continuidad a este trabajo como son:

1. Hacer una extensión de este trabajo para aleaciones de metales líquidos.
2. Hacer el cálculo de propiedades termodinámicas (capacidad calorífica, presión, entropía, etc.).
3. Hacer simulación de aleaciones amorfas para encontrar el comportamiento de la micro-estructura con diferentes concentraciones.
4. Trabajos recientes [42] de fluidos densos utilizan la entropía para calcular el coeficiente de difusión. Esto podría dar más claridad de la relación entre las estructuras y la difusión.
5. Es de interés poder conocer cuanto de lo observado en este trabajo sobre las micro-estructuras son resultado de mantener el volumen constante y en que medida afectó esto a nuestros resultados, para esto sería necesario hacer la simulación con otro tipos de ensembles (isobárico, micro-canónico, etc.).
6. Otro aspecto interesante sería poder cuantificar la movilidad y el tiempo que se mantienen las microestructuras, trabajos en esta dirección se han hecho en agua [43].

Apéndice A

En este apéndice se describe el método de diferencias finitas para resolver ecuaciones de segundo grado utilizando el algoritmo Predictor–Corrector de cuarto orden propuesto por Gear. Este algoritmo se utilizó en este trabajo de simulación computacional con dinámica molecular para resolver las ecuaciones de Newton.

Algoritmo Predictor-Corrector de Gear

La dinámica de los átomos se desarrolla resolviendo las ecuaciones de Newton para cada átomo, para hacer esto se utiliza el método de diferencias finitas conocido como Algoritmo Predictor-Corrector de cuarto orden propuesto por Gear [24,25].

Este método consiste en desarrollar en series de Taylor las posiciones, velocidades, aceleraciones y derivadas temporales de orden superior hasta la de quinto orden y evaluarlas en $t+\Delta t$ para predecir, en una primera aproximación, las posiciones, velocidades, aceleraciones, etc.

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_j(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_j(t) + \mathbf{r}_j^i(t)\Delta t + \mathbf{r}_j^{ii}(t)\frac{\Delta t^2}{2!} + \mathbf{r}_j^{iii}(t)\frac{\Delta t^3}{3!} + \mathbf{r}_j^{iv}(t)\frac{\Delta t^4}{4!} + \mathbf{r}_j^v(t)\frac{\Delta t^5}{5!} \\ \mathbf{r}_j^i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_j^i(t) + \mathbf{r}_j^{ii}(t)\Delta t + \mathbf{r}_j^{iii}(t)\frac{\Delta t^2}{2!} + \mathbf{r}_j^{iv}(t)\frac{\Delta t^3}{3!} + \mathbf{r}_j^v(t)\frac{\Delta t^4}{4!} \\ \mathbf{r}_j^{ii}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_j^{ii}(t) + \mathbf{r}_j^{iii}(t)\Delta t + \mathbf{r}_j^{iv}(t)\frac{\Delta t^2}{2!} + \mathbf{r}_j^v(t)\frac{\Delta t^3}{3!} \\ \mathbf{r}_j^{iii}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_j^{iii}(t) + \mathbf{r}_j^{iv}(t)\Delta t + \mathbf{r}_j^v(t)\frac{\Delta t^2}{2!} \\ \mathbf{r}_j^{iv}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_j^{iv}(t) + \mathbf{r}_j^v(t)\Delta t \\ \mathbf{r}_j^v(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_j^v(t) \end{aligned} \quad (1)$$

con estas posiciones predichas para cada átomo se evalúan las fuerzas y se calculan sus nuevas aceleraciones, ahora se toma la diferencia entre esta nueva aceleración y la predicha, Gear propuso una expresión para esta cantidad correctora para ecuaciones de segundo grado

$$\Delta \mathbf{r}_j^{ii}(t + \Delta t) = \left[\frac{\mathbf{r}_j^{ii}(t + \Delta t) - \mathbf{r}_{jp}^{ii}(t + \Delta t)}{2!} \right] \times \Delta t^2 \quad (2)$$

en donde la p corresponde a la predicha y con esta cantidad se corrigen las predichas con las siguientes expresiones propuestas por Gear [1,2]

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{jc}^{ii}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_{jp}^{ii}(t + \Delta t) + \alpha_0 \Delta \mathbf{r}_j^{ii}(t + \Delta t) \\ \mathbf{r}_{jc}^i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_{jp}^i(t + \Delta t) + \alpha_1 \Delta \mathbf{r}_j^{ii}(t + \Delta t) \\ \frac{\mathbf{r}_{jc}^{ii}(t + \Delta t)}{2!} &= \frac{\mathbf{r}_{jp}^{ii}(t + \Delta t)}{2!} + \alpha_2 \Delta \mathbf{r}_j^{ii}(t + \Delta t) \\ \frac{\mathbf{r}_{jc}^{iii}(t + \Delta t)}{3!} &= \frac{\mathbf{r}_{jp}^{iii}(t + \Delta t)}{3!} + \alpha_3 \Delta \mathbf{r}_j^{ii}(t + \Delta t) \\ \frac{\mathbf{r}_{jc}^{iv}(t + \Delta t)}{4!} &= \frac{\mathbf{r}_{jp}^{iv}(t + \Delta t)}{4!} + \alpha_4 \Delta \mathbf{r}_j^{ii}(t + \Delta t) \\ \frac{\mathbf{r}_{jc}^v(t + \Delta t)}{5!} &= \frac{\mathbf{r}_{jp}^v(t + \Delta t)}{5!} + \alpha_5 \Delta \mathbf{r}_j^{ii}(t + \Delta t) \end{aligned} \quad (3)$$

donde los subíndices c, p y j significan las posiciones y derivadas de orden superior corregidas y predichas para la partícula j -ésima. Los coeficientes α_i se ajustaron para que los resultados se aproximaran a las soluciones de ecuaciones que se pudieran resolver analíticamente. El error de truncamiento es del orden de $O(\Delta t^4)$ para este caso particular [24,25] y valores de las α_i 's son dados en la tabla I.

TABLA I. Coeficientes del algoritmo predictor-corrector de Gear para ecuaciones diferenciales de segundo orden para un desarrollo de cuarto orden.

α_0	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5
3/16	251/360	1	11/18	1/6	1/60

Bibliografía

- 1.- M. Foley, E. Smargiassi, and P. A. Madden, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 5231 (1994);
N. Takeuchi and I.L. Garzón, *Phys. Rev. B* **50**, 8342 (1994); G.A. De Wijs, G. Pastore,
A. Selloni, and W. van der Lugt, *J. Chem. Phys.* **103**, 5031 (1995).
- 2.- M. G. Alemany, J. Casas, C. Rey, L. E. González, and L. J. Gallego, *Phys Rev. E* **56**,
6818 (1997).
- 3.- A. Giró, J.M. González, J.A. Padró, and V. Torra, *J. Chem. Phys.* **73**, 2970 (1980); M.
Canales and J. A. Padró, *Phys. Rev. E* **60**, 551 (1999).
- 4.- M. San Miguel, J. Fernández Sanz, L. J. Alvarez, and J. A. Odriozola, *Phys. Rev. B* **58**,
2369 (1998).
- 5.- F. Zahid, G. M. Bhuiyan, S. Sultana, M. A. Khaleque, R. I. M. A. Rashid, and S. M. M.
Rahman, *Phys. Status Solidi B* **215**, 987 (1999).
- 6.- C. S. Liu, Z. G. Zhu, J. Xia, and D. Y. Sun, *Phys. Rev. B* **60**, 3194 (1999).
- 7.- J. Mei and J. W. Davenport, *Phys. Rev. B* **42**, 9682 (1990).
- 8.- M. M. G. Alemany, C. Rey, and L. J. Gallego, *Phys. Rev. B* **58**, 685 (1998).
- 9.- A. Posada-Amarillas and I. L. Garzón, *Phys. Rev. B* **53**, 8363 (1996).
- 10.-F.C. Frank, Proc. Royal Soc. London **215A**, 43 (1952).
- 11.- J.B. Foresman and A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*,
(Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA. USA, 1996).
- 12.- A. Pasquarello, K. Laasonen, R. Car, C. Lee, and D. Vanderbilt, *Phys.Rev. Lett.* **69**
(13), 1982 (1992).
- 13.- D.J. González, L.E. González, J.M. López, and M.J. Scott, *Phys. Rev. B* **65**, 184201
(2002); E. Smargiassi, *Phys. Rev. B* **65**, 012301 (2001).

- 14.- A. Posada-Amarillas, Tesis de Doctorado, CICESE, Ensenada, B. C., Mex. 1996.
- 15.- S.M. Foiles, *Phys. Rev. B* **32**, 3409 (1985).
- 16.- F.J. Cherne, M.I. Baskes, P.A. Deymier, *Phys. Rev. B* **65**, 24209 (2001).
- 17.- L. Gómez, A. Dobry, and H. T. Diep, *Phys. Rev. B* **55**, 6265(1997).
- 18.- M. M. G. Alemany, O. Diéguez, C. Rey, and L.J. Gallego, *Phys. Rev. B* **60**, 9208
- 19.- D. Faken and H. Jónsson, *Comput. Mater. Sci.* **2**, 279(1994).
- 20.- E. Urrutia-Bañuelos, A. Posada-Amarillas, *International Journal of Modern Physics B* **17**, No. 7, 1011 (2003).
- 21.- E. Urrutia-Bañuelos, A. Posada-Amarillas, I. L. Garzón, *Phys. Rev. B* **66**, 144205 (2002)
- 22.- S. Krishnan, S. Ansell, J. J. Felten, K. J. Volin, and D. L. Price, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 586(1998); S. Krishnan, S. Ansell, and D. L. Price, *J. Non-Cryst. Solids* **250-252**, 286(1999).
- 23.- C. Landron, L. Hennet, T. E. Jenkins, G. N. Greaves, J. P. Coutures, and A. K. Soper, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4839(2001).
- 24.- Yoshio Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials, Liquids and Amorphous Solids*, (McGraw-Hill Inc.U.S.A., 1980).
- 25.-Takamichi Iida y Roderick I.L. Guthrie, *The Physical Properties of Liquid Metals*, (Oxford University Press, Oxford, 1988).
- 26.- H. Reichert *et al.* , *Nature* **408**, (2000) 839.
- 27.- H. Reichert (comunicación personal)
- 28.- F. Cleri, and V. Rosato, *Phy. Rev. B*, Vol. **48**, 22 (1993-I).
- 29.- R. P. Gupta, *Phy. Rev. B*, Vol. **23**, 6265 (1981).

- 30.- F. H. Stillinger and T. A. Weber, *Phys. Rev. A* **25**, 978(1982); F. H. Stillinger and T. A. Weber, *Science* **225**, 983(1984); F. H. Stillinger, *Science* **267**, 1935(1995); S. Sastry, P. G. Debenedetti, and F. H. Stillinger, *Nature* **393**, 554(1998).
- 31.- J.M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation Elementary Methods* (John Wiley & Sons, Inc., N. Y. 1992).
- 32.- M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, (Oxford University Press, N.Y. 1992).
- 33.- A. Posada-Amarillas and I. L. Garzón, *Phys. Rev. B* **54**, 10362(1996).
- 34.- J. D. Honeycutt and H. C. Anderson, *J. Phys. Chem.* **91**, 4950 (1987).
- 35.- A. S. Clarke and H. Jónsson, *Phys. Rev. E* **47**, 3975(1993).
- 36.- J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, 2nd Edition (Academic Press, 1990).
- 37.- D.A. McQuarrie, *Statistical Mechanics* (Haper and Row, N.Y. 1975).
- 38.- J.-F. Wax, R. Albaki, and J.L. Bretonnet, *Phys. Rev. B* **65**, 014301 (2001).
- 39.- I. Yokoyama, *Physica B* **291**, 145(2000).
- 40.- R. Liu, J. Li, Z. Zho, K. Dong, P. Peng, Quan Xie, *Materials Science and Engineering B* **57**, 214 (1999)
- 41.- K. Michaelian, N. Rendon, I.L. Garzón, *Phys. Rev. B* **60**, 2000 (1999).
- 42.- J. L. Bretonnet, *J. Chem. Phys.* **117**, No. 20, 9370 (2002).
- 43.- N. Giovambattista, F. W. Starr, F. Sciortino, S. Buldyrev, H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **65**, 41502-1 (2002).