

Estudio Dinámico de Pequeños Agregados Metálicos.

María J. López, Julius Jellinek[†]

Departamento de Física Teórica, Universidad de Valladolid, E-47011 Valladolid, Spain.

[†] *Chemistry Division, Argonne National Laboratory, Argonne, IL 60439.*

Presentamos una breve introducción de las técnicas de simulación por ordenador (en particular de la Dinámica Molecular clásica) y de su aplicación al estudio de las propiedades termodinámicas de un sistema material. Los conceptos básicos se ilustran en el estudio de las propiedades estructurales y energéticas, así como de la transición de fase sólido-líquido y de las fragmentaciones de pequeños agregados de níquel.

RECEIVED

JAN 24 1995

I. INTRODUCCION.

OSTI

Las simulaciones por ordenador [1] se han convertido en nuestros días en una herramienta fundamental para el estudio y comprensión de las propiedades de sistemas que van desde átomos y moléculas hasta materiales extendidos (bien en fase sólida o líquida) pasando por nanoestructuras y pequeños agregados atómicos o moleculares. Evidentemente las simulaciones por ordenador no sustituyen a los experimentos "de verdad", pero representan el puente de unión entre los modelos teóricos de sistemas de muchos cuerpos y los experimentos.

Entre las técnicas de simulación por ordenador podemos destacar el método de Monte Carlo, en el que las propiedades termodinámicas de un sistema se calculan como promedios sobre conjuntos estadísticos, y la Dinámica Molecular, donde a partir de la evolución temporal del sistema, se obtienen sus propiedades macroscópicas. Estas técnicas han sido aplicadas en numerosos estudios relacionados con la ciencia de materiales [1].

Nuestro interés se centra en el estudio de pequeños agregados (clusters) metálicos [2]. Una de las características más importantes de estos sistemas es que sus propiedades cambian abruptamente con el tamaño y presentan comportamientos (estructuras, fases, transiciones de fase) que no están presentes en los sólidos extensos de los mismos materiales.

En esta comunicación aplicaremos la técnica de simulación de Dinámica Molecular clásica a energía constante al estudio de las propiedades estructurales, energéticas y termodinámicas de pequeños agregados de níquel.

II. SIMULACIONES DINAMICAS.

Empezaremos haciendo una breve descripción de las técnicas de Dinámica Molecular y de su conexión con la Mecánica Estadística y la Termodinámica.

Para estudiar el comportamiento de un sistema de partículas (bien sea un gas, un líquido, un sólido cristalino, una nanoestructura o un agregado atómico) una posibilidad consiste en hacer una descripción microscópica detallada del mismo, en la que se especifican las

MASTER

posiciones y momentos de cada uno de los átomos que componen el sistema. El estado del sistema en cada instante de tiempo se representa, por tanto, mediante un punto en el espacio de las fases $\Gamma \{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}$, donde \vec{r}_i y \vec{p}_i son las posiciones y velocidades, respectivamente, de cada una de las partículas que componen el sistema.

La termodinámica nos proporciona una descripción alternativa en base a un pequeño número de parámetros como son la presión P , el volumen V , la energía E , el número de partículas N y la temperatura T .

Estas dos descripciones de un sistema físico, representan dos puntos de vista que, sin embargo, no son mutuamente excluyentes. La Mecánica Estadística relaciona las propiedades termodinámicas (de equilibrio) de un sistema físico con una descripción microscópica detallada de sus partículas constituyentes (átomos o moléculas). La conexión entre ambas descripciones del sistema (termodinámica y microscópica) se realiza mediante los conjuntos estadísticos o colectividades de Gibbs: a cada estado termodinámico del sistema, se le asocia una colección de microestados compatibles con el macroestado considerado, donde cada microestado corresponde a un punto en el espacio de las fases Γ . Entre los conjuntos estadísticos podemos destacar el conjunto microcanónico que corresponde a un estado termodinámico de energía E , volumen V y número de partículas N fijados y el conjunto canónico, en el que la condición de energía constante se reemplaza por la de temperatura T constante.

La hipótesis fundamental de la Mecánica Estadística es la hipótesis de "Igualdad de Probabilidades a priori" que establece que la probabilidad de encontrar al sistema en cada uno de los microestados correspondientes a un estado termodinámico dado, es la misma. El valor de una magnitud macroscópica \mathcal{F} se calcula, entonces, como el promedio (sobre el conjunto estadístico) de la correspondiente magnitud microscópica F

$$\mathcal{F} = \langle F(\vec{r}_i, \vec{p}_i) \rangle_{\text{cjt.o.est.}} = \frac{\int_{\Gamma} \rho(\vec{r}_i, \vec{p}_i) F(\vec{r}_i, \vec{p}_i) d\Gamma}{\int_{\Gamma} \rho(\vec{r}_i, \vec{p}_i) d\Gamma}, \quad (1)$$

donde $\rho(\vec{r}_i, \vec{p}_i)$ es la densidad de probabilidad de encontrar al sistema en el microestado $\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}$.

Todavía falta, sin embargo, establecer una relación entre la mecánica estadística y las leyes de la mecánica, o dicho de otra manera relacionar la evolución temporal del sistema con su comportamiento termodinámico.

La evolución temporal de un sistema se obtiene (a partir de unas determinadas condiciones iniciales) resolviendo las ecuaciones dinámicas, que en el caso clásico son:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = -\frac{\partial V}{\partial \vec{r}_i}, \quad (2)$$

donde m_i es la masa de cada una de las partículas ($i=1-N$) y V es el potencial de interacción entre los átomos del sistema. La solución de las ecuaciones del movimiento (2) se representa

en el espacio de las fases mediante una trayectoria $\{\vec{r}_i(t), \vec{p}_i(t)\}$. Una magnitud macroscópica \mathcal{F} se evalúa como el promedio temporal de la correspondiente magnitud microscópica F , a lo largo de una trayectoria

$$\mathcal{F} = \langle F(t) \rangle_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T F(t) dt. \quad (3)$$

La conexión deseada Mecánica/Dinámica - Mecánica Estadística se establece mediante la hipótesis ergódica que consiste en igualar los promedios sobre conjuntos estadísticos con los promedios temporales sobre trayectorias

$$\mathcal{F} = \langle F(\vec{r}_i, \vec{p}_i) \rangle_{\text{cjo. est.}} = \langle F(t) \rangle_t. \quad (4)$$

Para sistemas aislados, las leyes de evolución de la Mecánica Clásica (ecuación (2)) garantizan la conservación de la energía total del sistema. En este caso las propiedades macroscópicas que se obtienen a partir de la Dinámica Molecular corresponden al conjunto microcanónico de la Mecánica Estadística.

También se pueden realizar simulaciones dinámicas que representen un sistema en equilibrio termodinámico con un baño térmico a una temperatura fijada (esto es, simulaciones a temperatura constante correspondientes al conjunto canónico de la Mecánica Estadística). En la literatura se han desarrollado varios procedimientos para estudiar la evolución dinámica de un sistema a temperatura constante. Mencionaremos aquí solo uno de ellos: el método del sistema extendido. En este método se consideran además de los grados de libertad del sistema real objeto de estudio, un grado de libertad adicional que representa el baño térmico. Las ecuaciones del movimiento, en forma canónica, acoplan los grados de libertad del sistema real con el baño térmico a través de

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{p_i}{m_i} \quad (5)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial V}{\partial q_i} - \xi p_i, \quad (6)$$

donde (q_i, p_i) son los grados de libertad (coordenadas y momentos generalizados) del sistema real y ξ es el grado de libertad asociado al baño térmico. La evolución de ξ viene dada por

$$\frac{Q}{2} \frac{d\xi}{dt} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} - \frac{3N}{2} kT, \quad (7)$$

donde Q es un parámetro que actúa como la "masa" del baño térmico. El término $-\xi p_i$ en la ecuación (6) actúa como una fuerza de fricción, que puede ceder o tomar energía del sistema real. Como consecuencia de esta fuerza de fricción el promedio de energía cinética del sistema real coincide con el valor dado por el principio de equipartición de la energía para un sistema con temperatura T : $\frac{3N}{2} kT$. Esta aproximación es conocida como "termostato de Nosé-Hoover".

Un ingrediente fundamental para la realización de simulaciones dinámicas es el conocimiento del potencial de interacción de los átomos constituyentes del sistema (ver

ec.(2)). Los métodos *ab initio* (de primeros principios) tales como Hartree-Fock o el formalismo del Funcional de la Densidad [3] proporcionan la descripción más exacta de estos potenciales de interacción. Sin embargo, la complejidad de estos métodos, así como el esfuerzo computacional que requieren, limitan en la práctica su uso en simulaciones dinámicas a sistemas con pocos átomos y a unas pocas trayectorias cortas.

La alternativa, por tanto, consiste en utilizar potenciales semiempíricos, con parámetros ajustados a propiedades experimentales del material objeto de estudio. Estos potenciales, aunque menos precisos, son mucho más sencillos de calcular que los potenciales de primeros principios, por lo que con ellos se puede abordar el estudio de sistemas más grandes así como aumentar considerablemente los tiempos de simulación.

En el estudio de los agregados de níquel que presentamos a continuación, utilizaremos un potencial tipo Gupta [4] (basado en la aproximación de segundos momentos al método de enlaces fuertes)

$$V = \frac{U}{2} \sum_i \left[\sum_{j(j \neq i)} A e^{-p(\frac{r_{ij}}{r_0}-1)} - \left(\sum_{j(j \neq i)} e^{-2q(\frac{r_{ij}}{r_0}-1)} \right)^{\frac{1}{2}} \right]; \quad (8)$$

donde U , A , p , q y r_0 son los parámetros del potencial. La parte atractiva del potencial incorpora de manera efectiva efectos de muchos cuerpos (que son esenciales para la descripción del enlace metálico) y la parte repulsiva se escribe como un potencial de pares de tipo Born-Mayer.

III. AGREGADOS DE NIQUEL.

a. Geometrías de equilibrio e isómeros.

Las propiedades estructurales y dinámicas de los agregados metálicos vienen determinadas por la topología de la superficie de energía potencial. Caracterizar completamente estas superficies resulta bastante complicado, debido a su alta dimensionalidad ($3N - 6$, donde N es el número de átomos en el agregado). Por tanto nos restringiremos al estudio de las geometrías y energías de los isómeros (mínimos locales de la superficie de energía potencial) de más baja energía, lo cual nos proporciona una información muy interesante, aunque limitada, sobre las superficies de energía potencial.

En la figura 1 presentamos las geometrías del estado fundamental (mínimo absoluto de la superficie de energía potencial) de clusters de níquel entre 2 y 14 átomos. El crecimiento de los agregados (a partir de 7 átomos) se realiza siguiendo un modelo de empaquetamiento icosaédrico (con la única excepción de Ni_8 que tiene simetría D_{2d}). La determinación experimental de las geometrías de pequeños agregados metálicos es en general difícil. Sin embargo se puede obtener información indirecta sobre las geometrías de los agregados a partir de estudios de su reactividad con moléculas (tales como N_2 , NH_3 , CO).

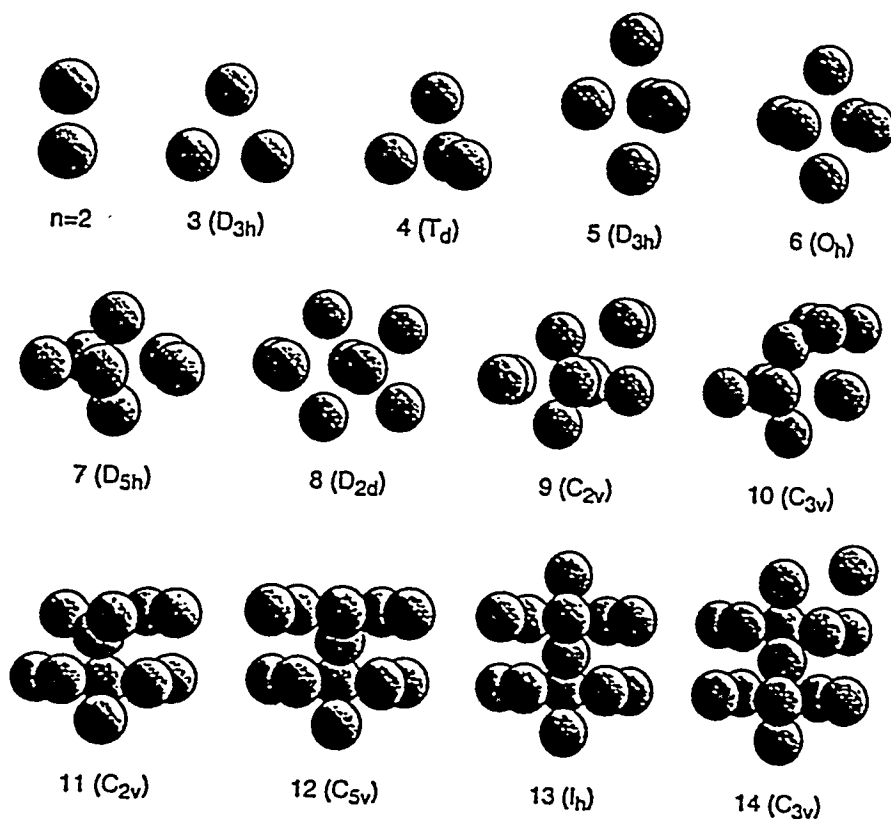


Fig.(1): Geometrías del estado fundamental de clusters de Ni_n ($n=2-14$). Entre paréntesis se indican las simetrías de cada una de las geometrías presentadas.

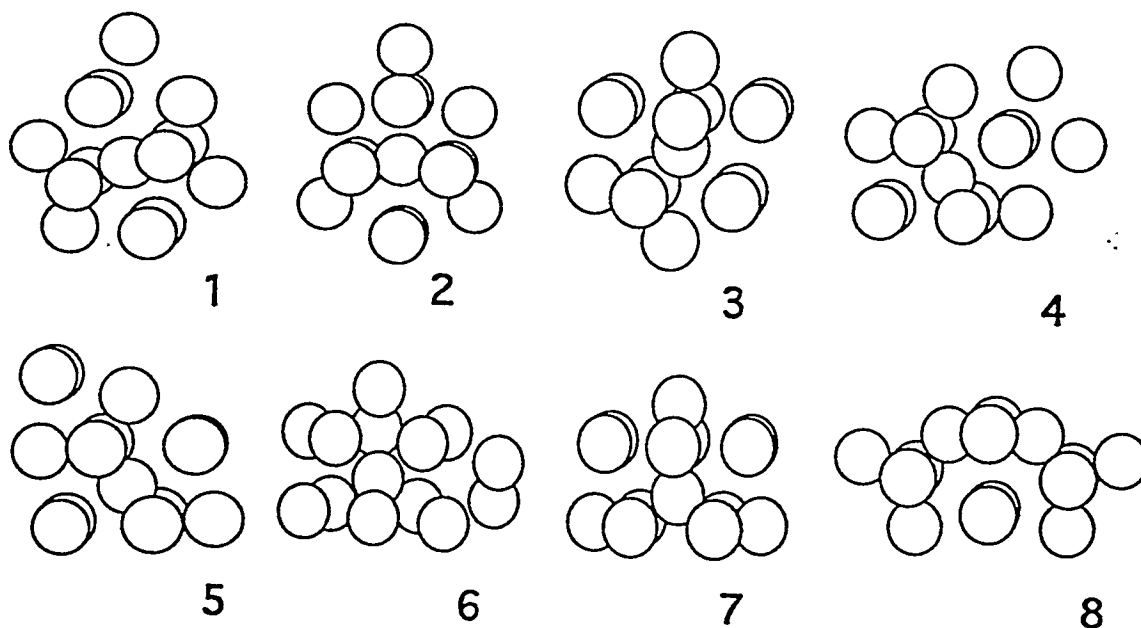


Fig.(2): Geometrías de los isómeros de más baja energía de Ni_{14} . Los isómeros están ordenados por orden creciente de energías. Las energías respecto al estado fundamental (isómero 1) son: 2) 0.10eV, 3) 0.12eV, 4) 0.71eV, 5) 0.71eV, 6) 0.72eV, 7) 0.79eV, 8) 1.11eV.

Así, por ejemplo, estudios realizados sobre reactividad de clusters de Ni con N_2 [5] indican que existe una tendencia al empaquetamiento icosaédrico, aunque en el rango de tamaños aquí estudiado éste se rompe para 8, 9 y 14 átomos. Las geometrías aquí obtenidas para los agregados de níquel están en buen acuerdo con los resultados de otros estudios teóricos que utilizan la teoría del medio efectivo o la teoría del átomo embebido para calcular las interacciones entre los átomos en el agregado.

Cuáles son las geometrías y energías de los isómeros es otra característica importante de las superficies de energía potencial. Como ejemplo, en la figura 2 presentamos los isómeros de más baja energía para Ni_{14} . Observamos que, siguiendo la tendencia del estado fundamental, los isómeros de más baja energía también prefieren empaquetamientos icosaédricos, aunque aparecen nuevas simetrías como es el caso de los isómeros 3 y 7.

b. Transición de fase sólido-líquido.

A continuación pasamos a estudiar el comportamiento térmico de agregados de níquel con 12, 13 y 14 átomos. Para realizar este estudio se considera el estado de mínima energía de los agregados (las geometrías correspondientes son las que se dan en la Fig.1) y se aumenta su energía de forma gradual. Para cada energía fijada, se resuelven numéricamente las ecuaciones clásicas del movimiento (ec.(2)) a lo largo de $1ns$. La temperatura del cluster viene dada por

$$kT = \frac{2}{3N-6} \langle E_c \rangle_t, \quad (9)$$

donde $\langle E_c \rangle_t$ es el promedio temporal de la energía cinética del cluster a lo largo de toda la trayectoria.

Cuando la energía del cluster es pequeña, los átomos del agregado oscilan en torno a sus posiciones de equilibrio. Se dice que el agregado tiene un comportamiento tipo sólido. A medida que la temperatura del cluster aumenta, éste puede ir explorando una zona más amplia del espacio de fases y adoptar configuraciones correspondientes a distintos isómeros. Cuando la energía es suficientemente elevada, los átomos realizan movimientos no correlacionados, de tipo difusivo, por todo el cluster. En este momento diremos que el agregado se comporta como un líquido.

La transición de fase sólido-líquido se puede analizar en términos de la fluctuación cuadrática media relativa en la longitud de enlace

$$\delta = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i>j} \frac{(\langle r_{ij}^2 \rangle_t - \langle r_{ij} \rangle_t^2)^{\frac{1}{2}}}{\langle r_{ij} \rangle_t}, \quad (10)$$

donde r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j (ver figura 3). Esta magnitud (como función bien de la energía o de la temperatura del cluster) experimenta un aumento abrupto cuando tiene lugar la transición de fase.

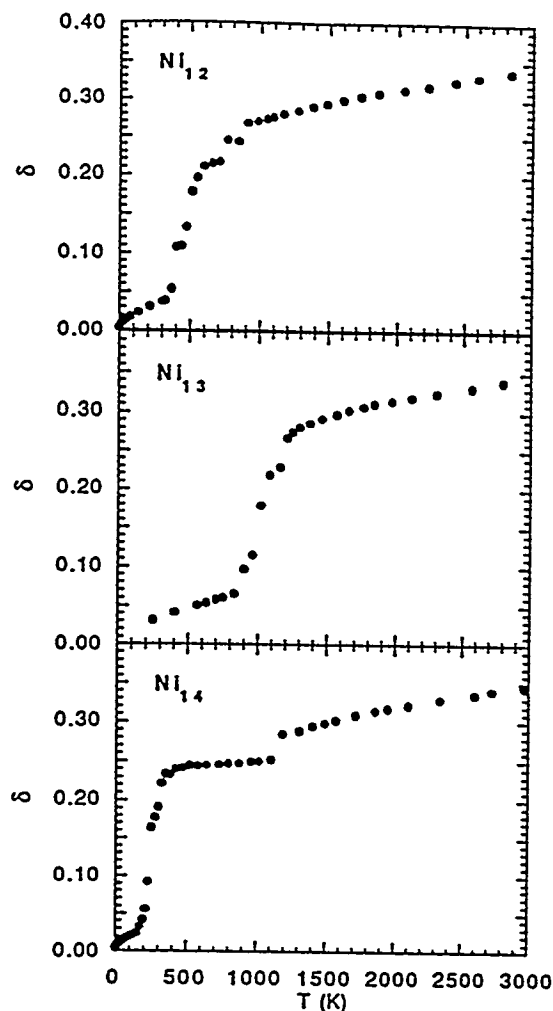


Fig.(3): Fluctuación cuadrática media relativa en la longitud de enlace, como función de la temperatura del agregado, para agregados de Ni_n ($n=12-14$).

En primer lugar queremos resaltar que la transición de fase sólido-líquido en pequeños agregados metálicos (en sistemas finitos en general [6]), no tiene lugar a una temperatura determinada (como ocurre en los sólidos macroscópicos) sino que se produce en un rango finito de temperaturas. Podemos identificar la temperatura de fusión con la temperatura correspondiente a la mitad de la transición en δ (aproximadamente $\delta = 0.18$). Se observa una reducción en la temperatura de fusión de los clusters con respecto a la temperatura de fusión del correspondiente sólido cristalino. Esta reducción ha sido observada experimentalmente en nanoestructuras de algunos metales de transición o metales nobles. La reducción en la temperatura de fusión de los clusters depende no solo del tamaño del cluster si no también del material considerado [7]. En el caso de Ni_{13} esta reducción es del 41% con respecto al cristal de níquel.

Comparando δ para Ni_{12} , Ni_{13} y Ni_{14} observamos que en el caso de los dos primeros agregados la transición de fase se produce en un único paso, mientras que para Ni_{14} aparecen dos saltos en la magnitud δ [8]. El primero de los saltos (de muy baja temperatura)

corresponde a una transición de fase previa a la fusión del cluster y se puede interpretar como una fusión local. Algunos átomos en el agregado experimentan movimientos de tipo difusivo mientras que el resto de los átomos se mantienen "expectantes" oscilando alrededor de sus posiciones de equilibrio. Esta transición, que no tiene análogo en sólidos extensos, se debe a la desestabilización (local) que sufre el cluster debido a que uno de sus átomos está situado sobre la superficie de una estructura muy estable (en este caso el icosaedro). Hay dos isómeros involucrados en esta transición de fase, uno de ellos es el estado fundamental y el otro es un icosaedro con un átomo sobre una de sus aristas (isómero 2 de la Fig.2). El segundo salto en la δ de Ni_{14} (el de más alta temperatura) corresponde a la fusión total del agregado, y se produce prácticamente a la misma temperatura que la fusión de Ni_{13} . Esto parece indicar que para fundir totalmente el cluster de 14 átomos hay que depositar en el cluster energía suficiente como para fundir la estructura icosaédrica subyacente.

c. Fragmentaciones.

Cuando la energía de los agregados es suficientemente elevada, éstos pueden fragmentarse, es decir romperse en pedazos más pequeños [9]. La reacción de fragmentación para agregados de níquel se expresa como



donde n es el tamaño del cluster que se fragmenta e i ($\leq n/2$) es el tamaño del fragmento más pequeño. Para cada tamaño n , i representa los distintos canales de fragmentación. Evidentemente la evaporación de átomos corresponde al canal de fragmentación $i = 1$.

El estudio experimental del proceso de fragmentación de pequeños agregados puede proporcionar información sobre la estabilidad relativa de los agregados atómicos de distintos tamaños, sus energías cohesivas y cómo la energía se localiza y se distribuye entre los distintos grados de libertad del agregado. Otro aspecto importante es el estudio de la distribución de probabilidad de los distintos canales de fragmentación. Experimentos de disociación de clusters de Ni_n^+ inducida por colisiones con átomos de Xenon [10] muestran que el canal preferido para la fragmentación de estos agregados es la evaporación de átomos. Este canal de fragmentación es el único que aparece abierto (con excepción de la presencia de unos pocos dímeros) a las energías a las que se realizaron los experimentos (esto es cerca del umbral de fragmentación).

Combinando los resultados de estos experimentos de fragmentación inducida por colisiones con los valores experimentales de los potenciales de ionización de agregados de níquel se pueden obtener las energías de evaporación de clusters de Ni_n neutros. La energía de evaporación viene dada por

$$E_{evap}(n) = E(n-1) + E(1) - E(n), \quad (12)$$

donde $E(n-1)$ y $E(n)$ son las energías de equilibrio de los agregados con $n-1$ y n átomos respectivamente y $E(1)$ es la energía del átomo de níquel. En la Fig.4 se presentan las

energías de evaporación experimentales y las energías obtenidas a partir de las simulaciones dinámicas. Se observa que el acuerdo de nuestros resultados teóricos con los resultados experimentales es bastante bueno para tamaños de agregados a partir de 5 átomos (nuestro modelo sobreestima ligeramente las energías de evaporación). Sin embargo para pequeños tamaños $n = 3, 4$, el modelo no reproduce la energía de evaporación experimental. En la figura 4 hemos introducido también el resultado de unos cálculos de primeros principios realizados por De Pisto y colaboradores [11]. Observamos que estos cálculos tampoco reproducen la energía de evaporación experimental para $n = 3, 4$ y que sin embargo están en buen acuerdo con nuestro modelo. Parece por tanto que sería necesario realizar tanto experimentos como cálculos más precisos para estos tamaños de agregados para poder tener una conclusión definitiva sobre sus energías de evaporación.

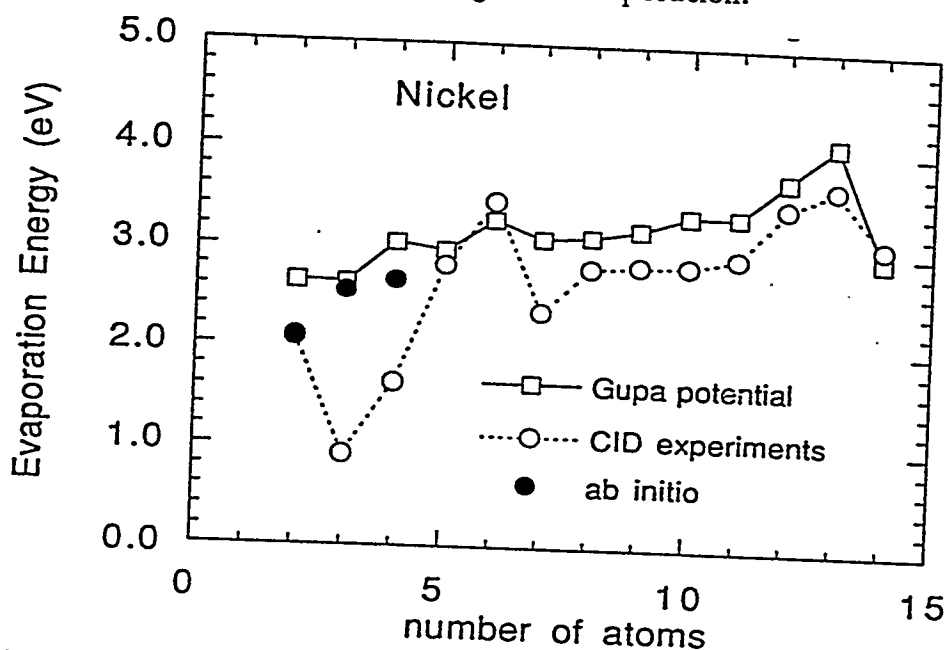


Fig.(4): Energía de Evaporación de clusters de Ni_n ($n=2-14$). Los círculos vacíos son los resultados experimentales de fragmentación inducida por colisiones de Armentrout y colaboradores [10], los cuadrados son los resultados de nuestro modelo y los círculos sólidos son los cálculos ab initio realizados por el grupo de DePisto [11].

Para estudiar la dinámica del proceso de fragmentación, analizaremos la evolución temporal de ciertas magnitudes características tales como:

- a) Distancia entre los centros de masas de los fragmentos.
- b) Promedios temporales cortos (sobre pequeños lapsos de tiempo) de la energía cinética de los agregados. Estos promedios se realizan sobre el tiempo correspondiente a unas pocas oscilaciones del cluster (típicamente 5×10^{-13} s. para clusters de níquel, lo que corresponde a unos 5 periodos de oscilación) con objeto de amortiguar las oscilaciones en la energía cinética debidas a los movimientos vibracionales de los átomos.
- c) Energía cinética del movimiento relativo de los fragmentos.
- d) Energía de interacción de los fragmentos

$$E_{int}(t) = V_n(t) - (V_i(t) + V_{n-i}(t)), \quad (13)$$

donde V_n , V_i y V_{n-i} son las energías potenciales instantáneas de los sistemas con n -, i -, y $n-i$ átomos respectivamente.

En las figuras 5, 6 y 7 presentamos la evolución temporal de las magnitudes características previamente mencionadas, para un cluster de Ni_{13} que se fragmenta evaporando un átomo. Antes de que el cluster se fragmente (esto es cuando todavía forma una única entidad cohesionada) la distancia entre los centros de masas de los futuros fragmentos (S) tiene oscilaciones (ver Fig.5). A partir de un determinado momento las oscilaciones cesan y S se convierte en una función monótona creciente del tiempo. El aumento monótono en S pone de manifiesto claramente que la fragmentación del agregado se ha producido.

Por otra parte, la evolución temporal de los promedios temporales cortos de la energía cinética presenta grandes oscilaciones (ver Fig.6). Sin embargo se pueden identificar claramente dos ramas distintas en esta gráfica. Las grandes oscilaciones se deben a que el cluster, a la temperatura considerada, se comporta como un líquido. Además, como la energía total del cluster se conserva, la disminución abrupta en la energía cinética del cluster refleja un rápido aumento en su energía potencial. Este aumento en la energía potencial del cluster se debe a la evaporación de un átomo. Por tanto la evolución temporal de los promedios cortos de energía cinética sirve como indicador de la fragmentación de los agregados.

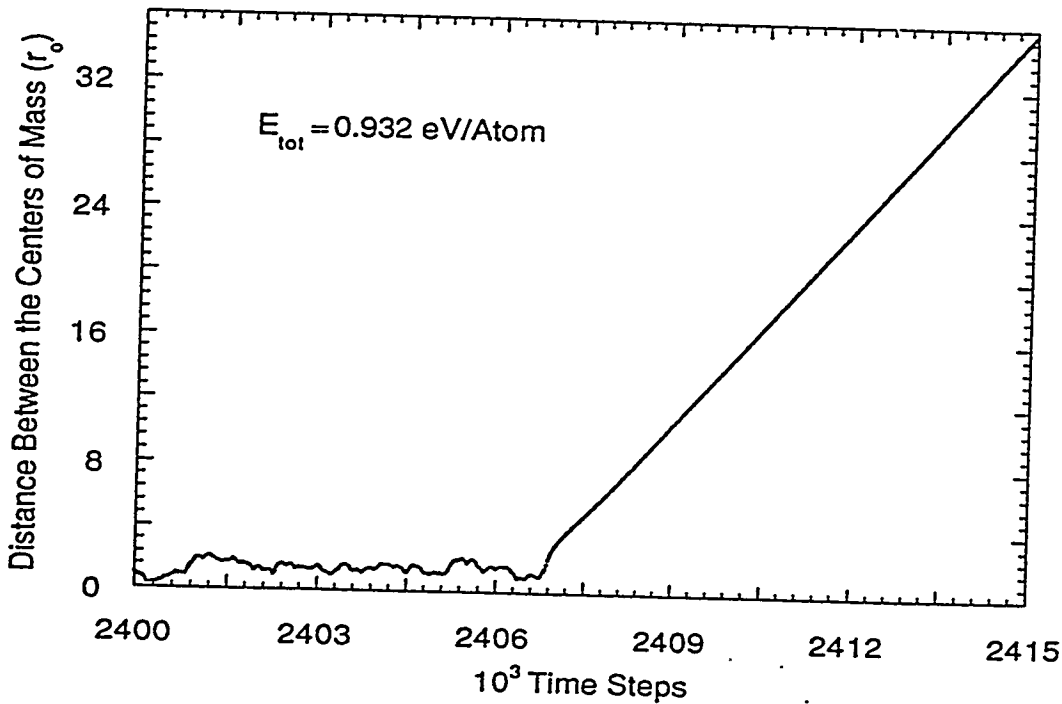


Fig.(5): Evolución temporal de la distancia entre los centros de masas de los fragmentos para un cluster de Ni_{13} que se fragmenta evaporando un átomo. El paso de tiempo es 1fs.

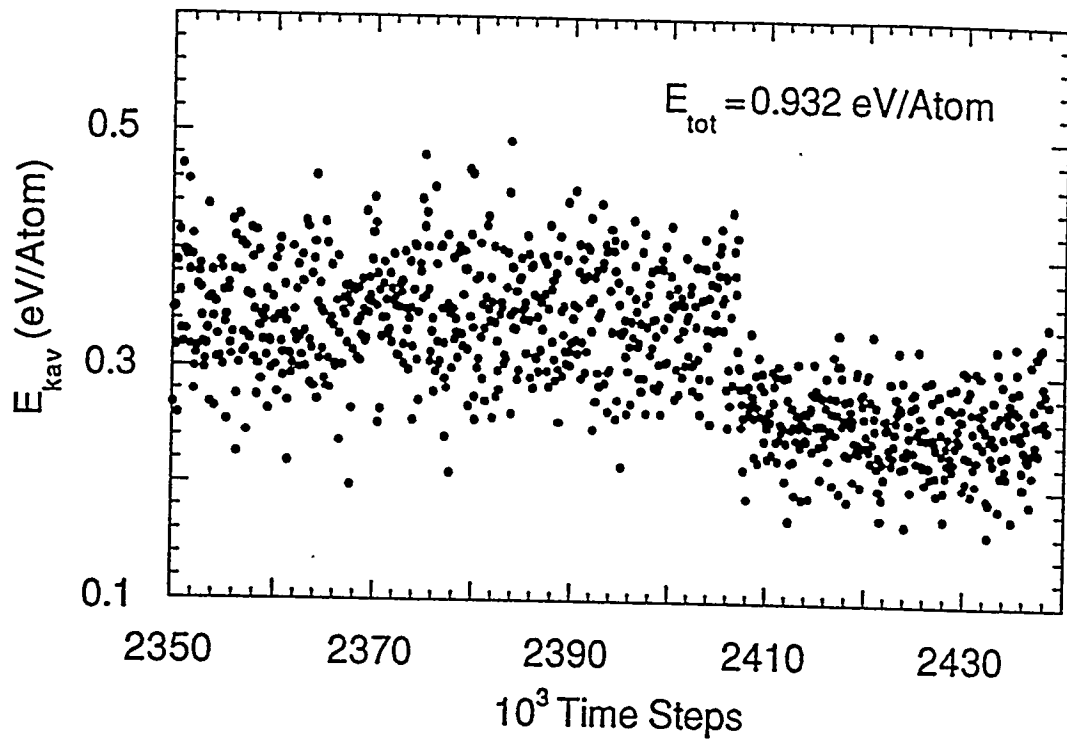


Fig.(6): Promedio temporal corto de la energía cinética como función del tiempo para un cluster de Ni_{13} que se fragmenta evaporando un átomo. El cálculo se ha realizado sobre la misma trayectoria que fue utilizada para generar la Fig.5. El paso de tiempo es 1fs.

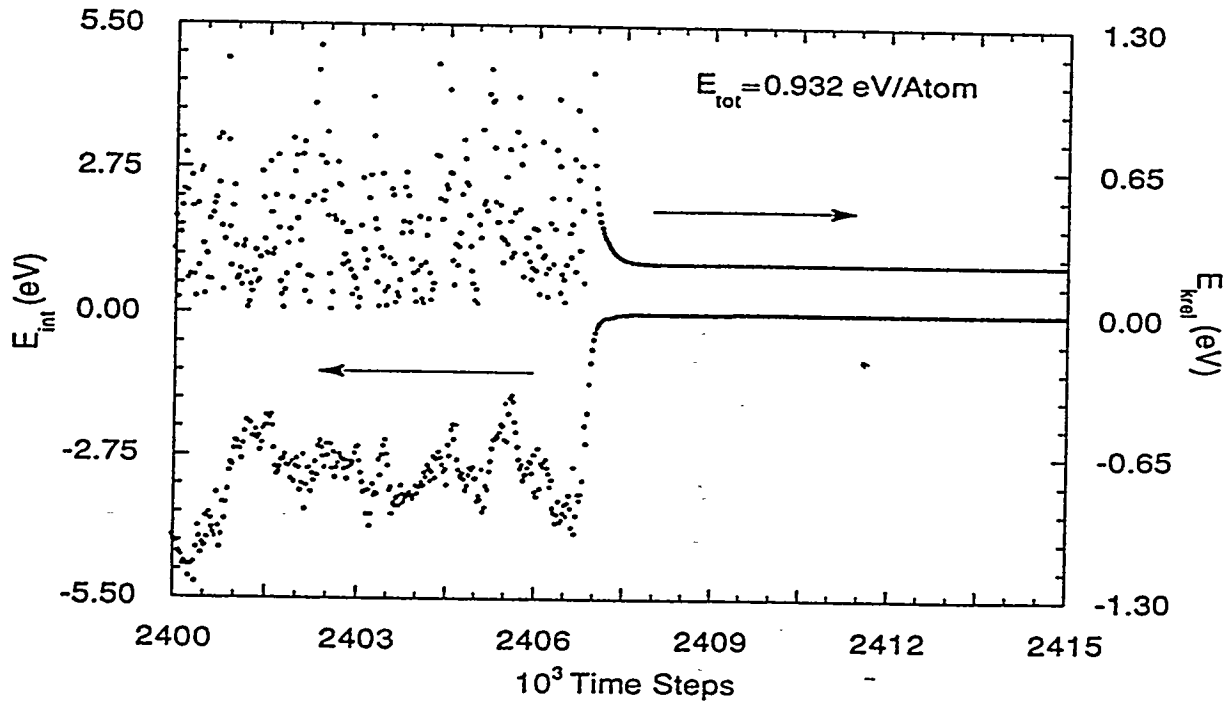


Fig.(7): Energía cinética del movimiento relativo y energía de interacción de los fragmentos ambas calculadas para la misma trayectoria que la utilizada en las Figs. 5 y 6. El paso de tiempo es 1fs.

En la figura 7 mostramos la energía cinética (instantánea) del movimiento relativo de los fragmentos, así como su energía de interacción instantánea. Estas dos magnitudes oscilan con el tiempo y cuando los fragmentos empiezan a separarse adquieren un valor constante (cero en el caso de la energía de interacción). Esto significa que los fragmentos han pasado a comportarse como partículas libres.

Queremos resaltar que de las figuras 5 - 7 se desprende que la fragmentación es un proceso rápido. El sistema pasa de ser un agregado cohesionado a estar formado por dos fragmentos libres que se separan con velocidad relativa constante, aproximadamente en el tiempo correspondiente tan sólo a 5 periodos de oscilación. Por otra parte los cambios cualitativos en las gráficas 5 - 7 (que ocurren en el mismo instante de tiempo) son todos ellos consecuencia y evidencia de la fragmentación del agregado.

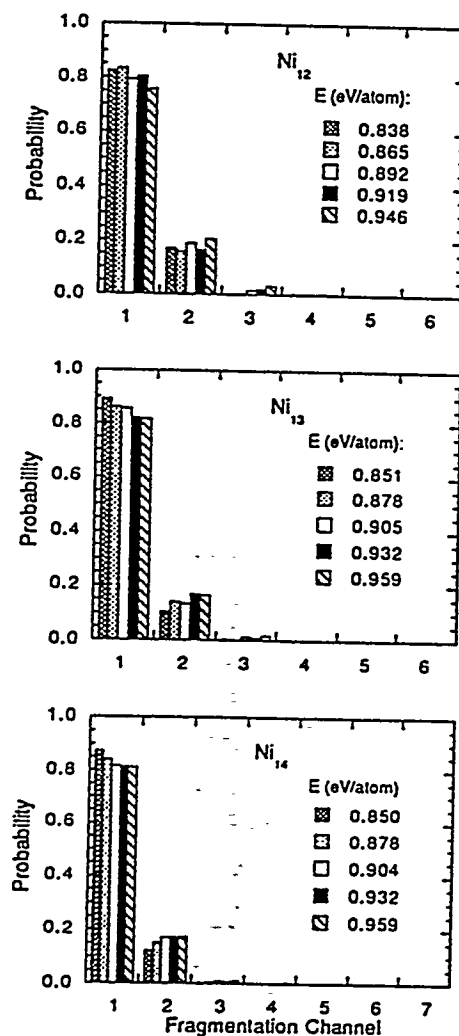


Fig.(8): Distribución de la probabilidad de fragmentación siguiendo diferentes canales de fragmentación para Ni_n ($n=12-14$). Las distintas barras corresponden a diferentes energías totales del cluster.

Hemos estudiado cual es la probabilidad que los agregados fragmenten siguiendo cada uno de los posibles canales de fragmentación. En la figura 8 presentamos la distribución de probabilidad de los distintos canales de fragmentación para Ni_n ($n = 12 - 14$) y para varios valores de la energía total del agregado. Estas probabilidades se han calculado a partir de 500 trayectorias distintas para cada tamaño y energía del agregado. En primer lugar resaltaremos que el canal preferido para la disociación es la evaporación de átomos, para los tres tamaños de agregados que hemos estudiado. La probabilidad de evaporar moléculas es mucho menor y el resto de los canales de fragmentación están ausentes. El tamaño y la energía de los agregados (en los rangos aquí estudiados) no afectan demasiado a la distribución de probabilidad de los canales de fragmentación.

Estos resultados están en buen acuerdo con los resultados experimentales de disociaciones producidas por colisión anteriormente mencionados [10]. Sin embargo hemos de resaltar que en nuestra simulación la proporción de dímeros que aparecen es mayor que en el caso experimental. La diferencia puede deberse a varias causas. Por una parte los experimentos estudian disociaciones de clusters ionizados en el umbral de fragmentación, mientras que nuestras simulaciones representan clusters neutros a energías muy por encima del umbral de fragmentación. Por otra parte el potencial que hemos utilizado en esta simulación para describir las interacciones entre los átomos en el cluster, sobreestima la energía cohesiva del dímero lo cual puede producir un aumento en la probabilidad del canal de fragmentación correspondiente a la evaporación de dímeros.

Agradecimientos:

Este trabajo se ha realizado en parte durante una estancia postdoctoral de M.J.L. en Argonne National Laboratory, Argonne, IL 60439 bajo el programa MEC-Fulbright y también con financiación de Office of Basic Energy Sciences, Division of Chemical Science, US-DOE under contract number W-31-109-ENG-38. M.J.L. agradece así mismo financiación de la DGICYT bajo el proyecto PB92-0645-C03-01.

-
- [1] Ver por ejemplo "Computer Simulation in Materials Science", M. Meyer, V. Pontikis (Eds.). Kluwer Academic Publishers (1991).
 - [2] Ver por ejemplo "Physics and chemistry of small clusters", P. Jena, B.K. Rao, and S.N. Khanna (eds.). New York: Plenum Press 1987.
 - [3] Ver por ejemplo los trabajos presentados por J.A. Alonso, A. García, y A. Rubio en este mismo volumen.
 - [4] F. Ducastelle, J. Physique 31, 1055 (1970); R.P. Gupta, Phys. Rev. B 23, 6225 (1981).
 - [5] E.K. Parks, L. Zhu, J. Ho, and S.J. Riley, J. Chem. Phys. 100, 7206 (1994).
 - [6] J. Jellinek, T.L. Beck, and R.S. Berry, J. Chem. Phys. 84, 2783 (1986).
 - [7] I.L. Garzón and J. Jellinek, Z. Phys. D 20, 235 (1991); I.L. Garzón and J. Jellinek, Z. Phys. D 20, 239 (1991).
 - [8] Z.B. Güvenç and J. Jellinek, in "Physics and Chemistry of Finite Systems, From Clusters to Crystals", edited by P. Jena, S. N. Khanna, and B. K. Rao (Kluwer Academic, Dordrecht, 1992), Vol. I, p.411.
 - [9] M.J. López and J. Jellinek, Phys. Rev. A 50, 1445 (1994).
 - [10] L. Lian, C.-X. Su, and P.B. Armentrout, J. Chem. Phys. 96, 7542 (1992).
 - [11] M. S. Stave and A.E. DePristo, J. Chem. Phys. 97, 3386 (1992).

DISCLAIMER

This report was prepared as an account of work sponsored by an agency of the United States Government. Neither the United States Government nor any agency thereof, nor any of their employees, makes any warranty, express or implied, or assumes any legal liability or responsibility for the accuracy, completeness, or usefulness of any information, apparatus, product, or process disclosed, or represents that its use would not infringe privately owned rights. Reference herein to any specific commercial product, process, or service by trade name, trademark, manufacturer, or otherwise does not necessarily constitute or imply its endorsement, recommendation, or favoring by the United States Government or any agency thereof. The views and opinions of authors expressed herein do not necessarily state or reflect those of the United States Government or any agency thereof.