

DIFUSIÓN TRAZA DE DÍMEROS SOBRE SUPERFICIES HETEROGÉNEAS DE TRAMPAS ENERGÉTICAS

F. Bulnes^{1*}, S. Bustingorry² y A. J. Ramírez-Pastor¹

1) Dpto. de Física, UNSL, CONICET, Chacabuco 917, (5700) S. Luis, Argentina.
2) Centro Atómico Bariloche, Av. Bustillo 9500, (8400) S.C. de Bariloche, Argentina.
e-mail: fbulnes@unsl.edu.ar

La difusión superficial de un dímero trazador sobre un sustrato heterogéneo fuertemente correlacionado, es estudiado mediante simulación de Monte Carlo. La superficie ha sido modelada en base a dos tipos de sitios de adsorción (superficie bivariada) agrupados en parches isoenergéticos, según una topografía tipo tablero de ajedrez. Se analiza el desplazamiento cuadrático medio del dímero en función del tiempo, para diferentes temperaturas y tamaños de parche. A bajas temperaturas, se observan tres diferentes regímenes difusivos: i) difusión normal a cortos tiempos, ii) un régimen subdifusivo, a tiempos intermedios, y iii) un régimen difusivo normal de largos tiempos. El régimen subdifusivo es muy sensible a la heterogeneidad superficial. Basado en estos resultados, se discute un posible método de caracterización de la topografía energética heterogénea a partir de medidas de difusión de dímeros.

Surface diffusion of a tracer dimer on strongly correlated heterogeneous substrates is studied through Monte Carlo simulations. The heterogeneous substrate has been modeled by considering two kinds of adsorptive sites, (bivariate surface), arranged in homotatic patches forming a deterministic chessboard-like topography. The time behavior of the mean-square displacement of the dimer is analyzed for different temperatures and correlation lengths. At low temperatures, three regimes can be differentiated: i) a normal diffusion regime at short time, ii) a transient subdiffusive regime at intermediate time; and iii) a long-time regime, where normal diffusion is recovered. The transient regime is highly sensitive to the surface heterogeneity. Based on this behavior, a method for the characterization of heterogeneous topographies through dimer diffusion measurements is discussed.

I. INTRODUCCIÓN

La difusión superficial de especies adsorbidas desempeña un rol relevante en numerosos procesos de gran interés para la ciencia moderna, tales como catálisis, crecimiento de films, almacenamiento de gases en medios porosos, reacciones superficiales, etc., con aplicaciones diversas en relación con el desarrollo tecnológico actual [1,2].

Su importancia ha generado la necesidad de conocer y comprender los mecanismos elementales involucrados en dicho proceso difusivo. Sin embargo, aún cuando la difusión de especies monoatómicas ha sido profusamente estudiada en las últimas décadas, tanto desde el punto de vista teórico [3-7] como experimental [8,9], la migración de especies poliatómicas ha recibido menos atención [10-13]. Por otro lado, la mayoría de los adsorbentes reales son heterogéneos. Cualquier modelo que pretenda dar cuenta de los principales sistemas de adsorción presentes en la naturaleza debe considerar la existencia de heterogeneidad energética superficial.

Se presenta en esta contribución un estudio mediante simulación de Monte Carlo, del proceso difusivo superficial de un dímero trazador sobre sustratos heterogéneos fuertemente correlacionados.

II. MODELO

En el contexto de la aproximación "gas de red", la superficie ha sido modelada mediante un arreglo

cuadrado, bidimensional, de $M=L \times L$ sitios de adsorción, con condiciones de borde periódicas. La heterogeneidad energética es introducida al considerar la existencia de dos tipos de trampas adsorptivas, débiles (D) y fuertes (F), con energías de adsorción ϵ_D y ϵ_F respectivamente.

Los sitios tipo D y F han sido agrupados en parches isoenergéticos de igual tamaño $l \times l$. Dichos dominios son distribuidos alternadamente según una topografía tipo tablero de ajedrez; de esta manera, la longitud de correlación energética está dada por el tamaño del parche [14]. La energía de punto de silla (barrera energética que conecta sitios adyacentes) es considerada constante para toda la red, $E^{\#}=0$. Este tipo de sustratos bivariados, que han sido ampliamente utilizados en relación con el estudio de procesos superficiales en el contexto de la aproximación gas de red [1,2,14,15], han sido observados recientemente en sistemas reales [16].

Se ha considerado que el dímero ocupa dos sitios adyacentes de la red. La difusión de este trazador ocurre via transiciones activadas a sitios primeros vecinos, de manera que en cada paso elemental, una de las cabezas del dímero cambia de posición, en tanto la otra permanece en su posición original. Existen seis posibles transiciones para cada paso elemental de difusión, para las cuales la longitud del enlace permanece inalterada (igual al parámetro de red a): dos de ellas implican traslación según la dirección del enlace y las cuatro restante, rotaciones a 90° .

* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

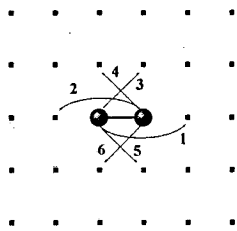


Figura 1. Las seis posibles transiciones del dímero trazador.

III. DEFINICIONES BÁSICAS Y ESQUEMA DE SIMULACIÓN

En el marco de la teoría convencional de caminata al azar (RW) el coeficiente de difusión traza D^T es definido como [4,6,7].

$$D^T = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[D_0 \frac{\langle R^2(t) \rangle}{t} \right] \quad (1)$$

donde D_0 es una constante que depende de la dimensión espacial, t es el tiempo de caminata y $R^2(t)$ es el desplazamiento cuadrático medio de la partícula al tiempo t . En el caso de un dímero, R mide el desplazamiento de su centro de masa.

El proceso difusivo ha sido simulado en base a un algoritmo cinético de Monte Carlo[17]. Su aplicación se basa en determinar las probabilidades de transición para cada estado del sistema (seis, en nuestro caso), en tanto que la evolución del tiempo es asociada a una variable aleatoria muestreada desde la distribución de tiempos de espera correspondiente al estado del sistema. La probabilidad de transición W desde cierto estado inicial a uno de los posibles estados finales es [17,18]:

$$W_k \propto \exp\left[-\frac{E_k^a}{k_B T}\right] \rightarrow W = \sum_{k=1}^6 W_k \quad (2)$$

La energía de activación E_k^a ($k=1...6$) está dada por $E_k^a = E_k^B - E_k^S = -E_k^S$, donde E_k^B es la energía de enlace más grande involucrada en la k -ésima transición (en este caso, $E_k^B=0$), y E_k^S ($E_k^S = \epsilon_D$ o ϵ_F) es la energía adsorptiva del sitio inicial.

Esquema de simulación de MC:

1.- Se elige al azar un par de sitios adyacentes (NN).

2.- El proceso es simulado iterando los pasos:

2.a.- Se evalúan las probabilidades de transición W_k . Luego, el k -ésimo evento es seleccionado ($k=1...6$), satisfaciendo la condición:

$$\frac{1}{W} \sum_{k=1}^{k'-1} W_k < \xi_1 \leq \frac{1}{W} \sum_{k=1}^{k'} W_k \quad (3)$$

2.b.- El tiempo es incrementado según [18].

$$t = t + \Delta t = t - \frac{1}{W} \ln(\xi_2) \quad (4)$$

ξ_1 y ξ_2 son variables aleatorias continuas, definidas en el intervalo $[0,1)$.

La caminata al azar es entonces simulada en base a la iteración del punto 2. Se completa un paso de Monte Carlo (1 MCs) cuando se han realizado M transiciones del dímero.

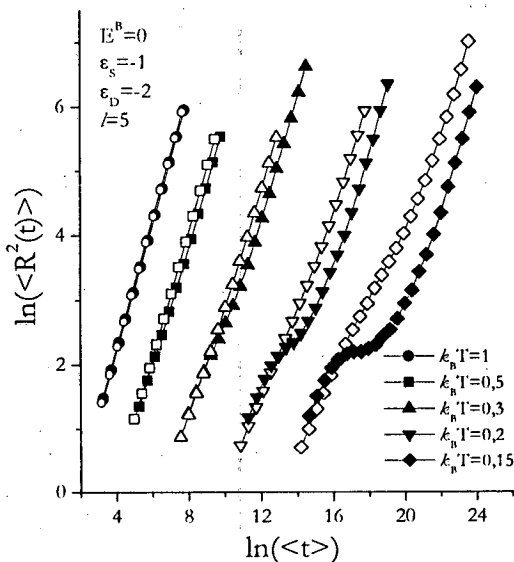


Figura 2. Desplazamiento cuadrático medio vs. tiempo de caminata para diferentes temperaturas. Los símbolos llenos [vacíos] corresponden a una topografía tipo tablero ($l=5$) [al azar ($l=1$)].

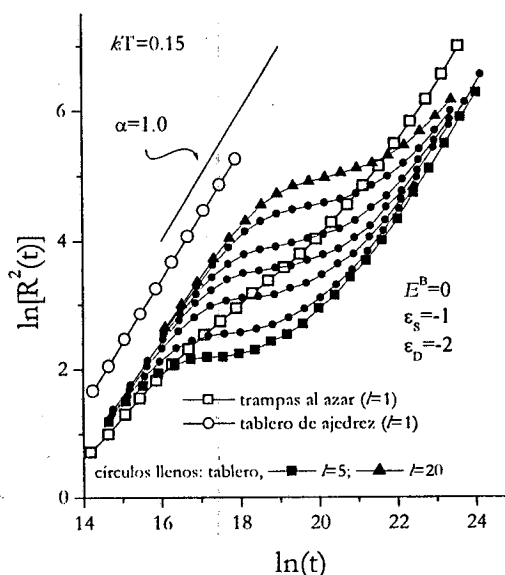


Figura 3. Idem fig. 2 para $kT=0.15$ (fijo). Símbolos llenos, de abajo hacia arriba, $l=5, 6, 8, 10, 12, 16$ y 20

IV. RESULTADOS

Se emplearon tamaños de parches $l=1,2,5,... 20$ para la construcción de la topografía energética heterogénea tipo tablero, donde L fue elegido de manera que $L/l = \text{cte.} = 50$. Se utilizaron las energías $E^B=0$, $\epsilon_S=-1$ y $\epsilon_D=-2$. El número de pasos de MC, que en este caso representa el número de transiciones, fue variado desde 10^0 a 10^5 , promediando sobre n caminatas, con $n=6 \times 10^4$.

Mediante simulación de MC se evaluó el tiempo, $\langle l(N) \rangle$, y el desplazamiento cuadrático medio $\langle R^2(t) \rangle$, correspondientes a caminatas de N pasos.

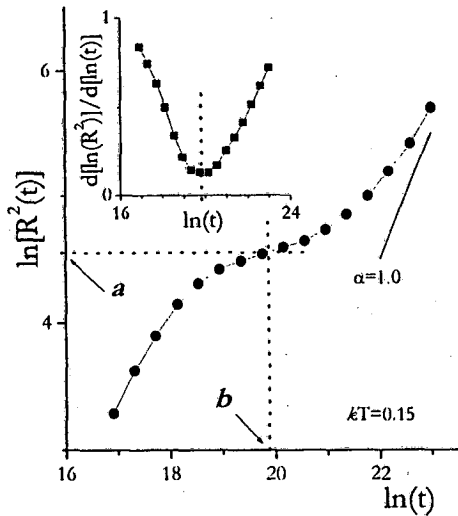


Figura 4. Determinación de S y t^* : $a = \ln(S^2)$; $b = \ln(t^*)$.

En las figuras 2 y 3 se muestra $\langle R^2(t) \rangle$, para diferentes valores de T y l . A bajas temperaturas se observan tres regímenes difusivos bien diferenciados: i) difusión normal a cortos tiempos, ii) régimen subdifusivo a tiempos intermedios, y iii) difusión normal, a largos tiempos.

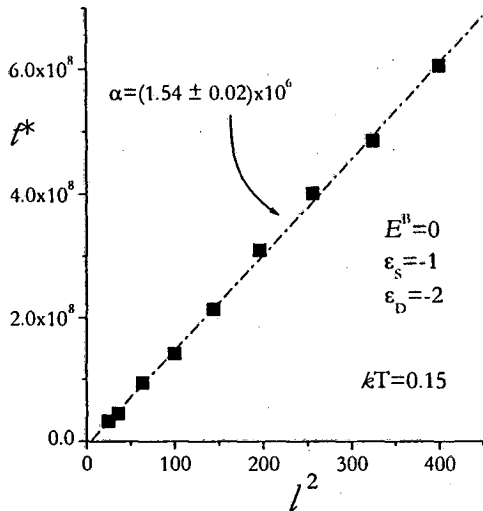


Figura 5. t^* vs. l^2 correspondiente a $kT=0.15$ y $l=5$.

El régimen subdifusivo resulta muy sensible a la heterogeneidad energética, comportamiento que se hace más evidente con la disminución de la temperatura. El cambio de pendiente en la curva " $\langle R^2(t) \rangle$ vs t " durante dicho régimen permite definir un tiempo característico t^* y un tamaño efectivo de parche S^2 , donde $S^2 = \langle R^2(t^*) \rangle$, tal como se muestra en la figura 4

La dependencia del tiempo de crossover t^* con la longitud característica l ha sido representada en la figura 5, para diferentes temperaturas. En la gráfica 5 se muestra la dependencia lineal de t^* con l^2 , a una temperatura fija ($kT=0.15$). En la figura 6 se representa

el tiempo característico t^* en función de $1/kT$, para distintos l ; en el caso indicado por "si:D", el sitio inicial de caminata es un sitio profundo elegido al azar; en los demás casos, el sitio inicial es un sitio cualquiera, elegido al azar. Se encuentra una dependencia lineal, de la forma:

$$\ln(t^*) = \frac{\alpha}{kT} + C(l) \quad (5)$$

$\alpha = 2.39 \pm 0.05$ no depende de l , y C es una constante independiente de T .

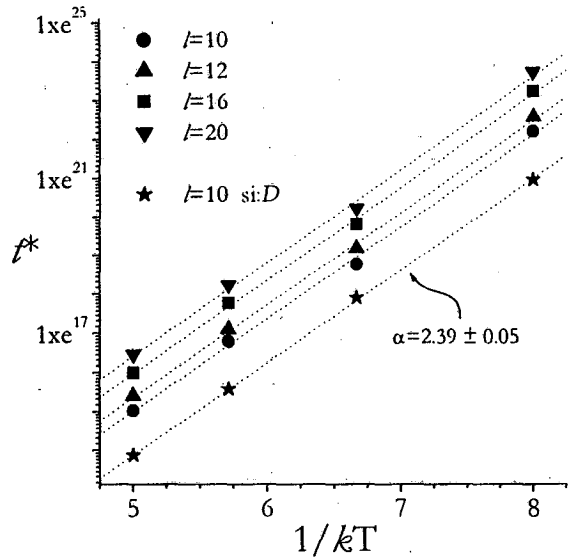


Figura 6. t^* vs $1/kT$ correspondiente a $l=5$.

En la figura 7 se han graficado los resultados correspondientes al tamaño característico en función del tamaño del parche, $S^2(l^2)$. Se obtiene un comportamiento lineal, con una pendiente β que depende de la temperatura. En el inset de esta figura se ha representado dicha dependencia, β vs. $1/kT$.

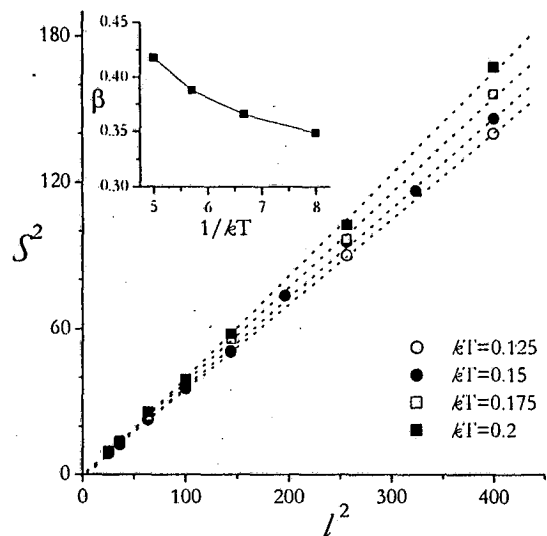


Figura 7. S^2 vs. l^2 para $l=5$ y diferentes valores de T .

La figura 8 muestra cómo depende S con la temperatura, para diferentes valores de l . Como es de

esperar se observa que S aumenta con el incremento de l a una dada temperatura fija; por otro lado, un aumento de T , para l fijo, produce un moderado aumento de S .

Finalmente, en la figura 9 se grafica la dependencia del logaritmo del coeficiente de difusión traza (o SP) versus $1/kT$ (plots de Arrhenius), para monómeros y dímeros sobre diferentes topografías energéticas, correlacionadas y al azar. En todos los casos, el coeficiente de difusión se ha determinado en el régimen de largos tiempos, donde se observa un comportamiento difusivo claramente "normal". A diferencia del caso de monómeros, donde el coeficiente de difusión no depende del grado de correlación energética, el comportamiento de los dímeros es afectado por la topografía tipo tablero, dado el mecanismo de salto considerado.

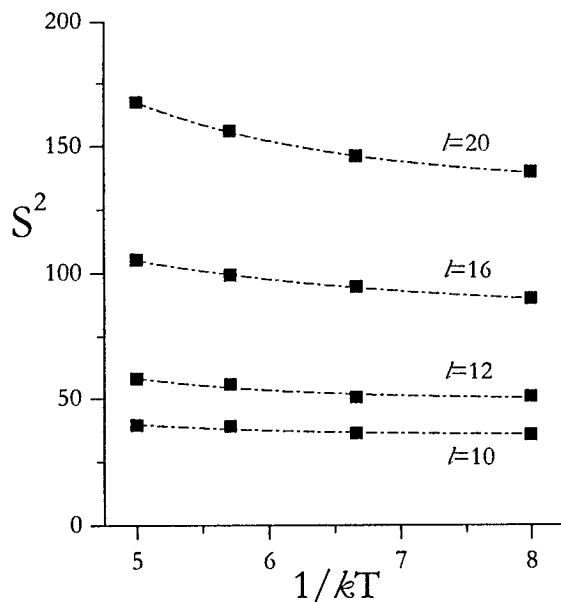


Figura 8. S^2 vs. $1/kT$ para diferentes valores de l .

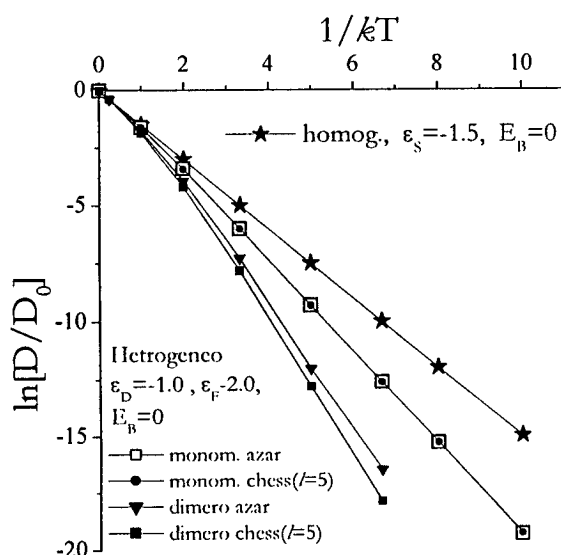


Figura 9. Gráfica tipo Arrhenius para monómeros y dímeros sobre topografías tipo tablero y al azar.

V. CONCLUSIONES

Se observa que el desplazamiento cuadrático medio de un dímero trazador sobre una superficie heterogénea tipo tablero presenta un comportamiento sensiblemente dependiente de la topografía energética a bajas temperaturas.

A temperaturas intermedias aparece un régimen subdifusivo que depende no sólo de la temperatura sino también del tamaño del parche. Este comportamiento del desplazamiento cuadrático medio sugiere analizar el tiempo característico t^* (correspondiente al mínimo en $dR^2(t)/dt$) y el valor que toma R^2 para $t=t^*$. Ambas cantidades muestran una interesante dependencia con la longitud de correlación l y la temperatura del sistema. El coeficiente de difusión SP del dímero resulta sensible a la correlación energética del sustrato; la existencia de parches isoenergéticos produce un efecto de entrapamiento que disminuye su movilidad.

Los resultados obtenidos permiten discutir la posibilidad de establecer un criterio para la caracterización de sustratos adsorptivos de trampas heterogéneas, del tipo tablero de ajedrez, en base a medidas del coeficiente de difusión de un dímero trazador sobre dicha topografía.

Referencias

- Zgrablich, G. "Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces", Rudzinski, Steele and Zgrablich Eds. Elsevier, Amsterdam, pp 373 (1997).
- Zhdanov, V. "Elementary physicochemical processes on solid surfaces". Plenum Press. N.Y. (1991).
- Murch, G. E., Philos. Mag. **A43** 871, (1981).
- Reed, D. and Ehrlich, G., Surf. Sci. **105** 603 (1981).
- Haus, J.W., and Kehr, K. W., Phys. Rep. **150** 263 (1987).
- Binder K. and Hermann D.W., "Monte Carlo simulation in statistical physics", S. Verlag (1992).
- Bulnes, F., Riccardo, J. L., Zgrablich, G. and Pereyra V., Surf. Sci. **260** 304 (1992).
- Gomer, R., Rep. Prog. Phys. **53** 917 (1990).
- Kellogg, G. L., Surf. Sci. Rep. **211** (1994).
- Basset, D. W., J. Phys. C **9** 2491 (1976).
- Landman, U. and Shlesinger, M. F., Phys. Rev. B, **19** 6207 (1979).
- Tsong, T. T., and Casanova, R., Phys. Rev. B **22** 4633 (1980); **21** 4565 (1980).
- Ramirez-Pastor, et al., Surf. Sci. **391** 267 (1997).
- Ramirez-Pastor, A. J., Bulnes, F. and Riccardo, J. L., Surf. Sci. **426** (1999) 48.
- Bulnes, F., Ramirez-Pastor A. J. and Zgrablich, G., J. of Chem. Phys. **115** 1513 (2001); Phys. Rev. E, **65** 31603 (2002).
- Fishlock, T. W., Pethica, J. B., and Egdell, R. G., Surf. Sci. **445** L47 (2000).
- Bulnes, F. M., Pereyra, V. D. and Riccardo, J. L., Phys. Rev. E **58** 1 86 (1998).
- N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, J. Chem. Phys., **21** (1953) 1087.