

# ESTUDIO TEÓRICO DEL MECANISMO ELEY-RIDEAL EN LA RECOMBINACIÓN DE NITRÓGENO SOBRE TUNGSTENO(110)

THEORETICAL STUDY OF ELEY-RIDEAL MECHANISM ON NITROGEN RECOMBINATION OVER TUNGSTEN(110)

E. QUINTAS-SÁNCHEZ<sup>a,b,c,†</sup>, P. LARRÉGARAY<sup>b,c</sup>, C. CRESPOS<sup>b,c</sup>, A. PÉREZ-MELLOR<sup>a</sup>

a) InSTEC, Ave. Salvador Allende esq. Luaces, 10600 La Habana, Cuba. quintas@instec.cu†

b) Univ. Bordeaux, ISM, UMR5255, F-33400 Talence, France.

c) CNRS, ISM, UMR5255, F-33400 Talence, France.

† autor para la correspondencia.

(Recibido 21/3/2013; Aceptado 30/9/2013)

Empleando el Método de Trayectorias Cuasiclásicas, estudiamos la recombinación de moléculas de nitrógeno en una superficie de W(110). La eficiencia de la reacción de recombinación Eley-Rideal (ER) es comparada con la reportada en la referencia [Quintas *et al.* Rev. Cub. Fis. **27**, 244 (2010)], donde dicha reacción es analizada sobre una superficie de W(100). Como ha sido observado en otros sistemas, la reactividad ER aumenta a medida que la interacción entre el átomo inicialmente adsorbido y el substrato disminuye, siendo sobre la superficie de W(110) muy superior a la reportada sobre W(100), especialmente a bajas energías de colisión.

Quasiclassical trajectories simulations are performed to study the recombination of Nitrogen molecules over W(110) surface. The efficiency of Eley-Rideal (ER) recombination reaction is compared with that reported on reference [Quintas *et al.* Rev. Cub. Fis. **27**, 244 (2010)], where the ER reaction is analyzed over W(100) surface. As it has been already observed in other systems, ER reactivity increases as the interaction among the initially adsorbed atom and the substrate decreases. Over W(110) surface ER recombination probability is greater than the observed over W(100), specially at low collision energies.

**PACS:** Gas-surface interface, 83.10 Rs. Eley-Rideal recombination, 68.49 Df.

## I INTRODUCCIÓN

La combinación de detallados estudios teóricos basados en cálculos *ab initio* [1, 2, 3, 4] y el desarrollo de la técnica experimental de haces moleculares [5, 6, 7] ha permitido durante los últimos años realizar sustanciales avances en la comprensión de los procesos microscópicos que tienen lugar sobre la superficie de un metal.

Existen numerosos factores que influyen en la reactividad química de un gas sobre una superficie, incluyendo su temperatura y presión [8]. Pero existe una característica intrínseca de la superficie metálica que puede jugar un rol importante en su actividad química: la estructura de la superficie del cristal. Un ejemplo emblemático podemos encontrarlo en los estudios de la dispersión de moléculas de nitrógeno sobre superficies de hierro y tungsteno.

La probabilidad de disociación de moléculas de N<sub>2</sub> sobre superficies de hierro —sumamente importante al ser el paso que limita la velocidad de todo el proceso de síntesis del amoníaco [9, 10]— cambia en órdenes de magnitud dependiendo de la simetría de la superficie del metal, disminuyendo de (111) a (100), a (110) [11]. En el caso de la disociación de moléculas de N<sub>2</sub> sobre tungsteno a bajas

energías de colisión ( $E < 100$  meV) también se observa una fuerte dependencia con la estructura de la superficie [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20]: mientras la probabilidad de disociación es considerable en la superficie W(100) [15, 16], resulta dos órdenes de magnitud inferior en la superficie W(110) [14]. Esta sorprendente diferencia, explicada recientemente [17], se debe a la topología de la superficie de energía potencial (SEP) en el canal de entrada, a grandes distancias de la superficie ( $Z \sim 3.25$  Å).

Como se evidencia en los estudios experimentales sobre la recombinación de moléculas de hidrógeno sobre la superficie de metales realizados por Küppers *et al.* [21, 22, 23, 24, 25, 26, 27] y Winkler *et al.* [28, 29, 30, 31] la recombinación molecular también puede depender fuertemente de la simetría de la superficie. Küppers, por ejemplo, estudia la reacción H(D)+D(H)/metal, y ajustando la velocidad de formación de H<sub>2</sub>, HD y D<sub>2</sub> a modelos cinéticos, observa variaciones significativas en las diferentes caras del Pt(111,110,100) [22, 23, 24, 25] y del Cu(111,100) [26, 27].

Dos mecanismos límites son usualmente considerados al caracterizar la recombinación molecular de gases sobre

superficies. El mecanismo Langmuir-Hinshelwood (LH), el más abundante en la naturaleza [32, 33], asume que ambos reactivos están adsorbidos (en equilibrio térmico con la superficie) al recombinarse. Por el contrario, en el mecanismo Eley-Rideal (ER) partículas provenientes de la fase gas reaccionan directamente con partículas adsorbidas en el sustrato. Sin embargo, si los átomos incidentes no reaccionan inmediatamente al impactar la superficie, gran parte de su energía inicial puede ser transferida al movimiento en el plano paralelo al metal. Estos átomos reciben el nombre de *átomos calientes* (HA, por sus siglas en inglés) y pueden recorrer grandes distancias antes de reflejarse, reaccionar, o quedar finalmente adsorbidos sobre la superficie. La recombinación HA resulta un caso intermedio entre las reacciones ER y LH, y sus productos pueden ser difícilmente diferenciables de los de una recombinación ER.

En estudios anteriores hemos analizado en detalle la recombinación ER de moléculas de  $N_2$  sobre W(100) [34, 35, 36, 37]. Para tener una visión más general de la recombinación ER de moléculas de  $N_2$  sobre superficies de tungsteno, con este trabajo comenzamos el estudio (empleando una metodología similar) de la recombinación ER de  $N_2$  sobre W(110), enfocándonos en la influencia de la simetría de la superficie del metal.

El artículo está organizado de la siguiente manera: en la Sección II presentamos detalles de la metodología utilizada, en la Sección III presentamos y discutimos los resultados obtenidos y finalmente en la Sección IV aparece un resumen de las conclusiones.

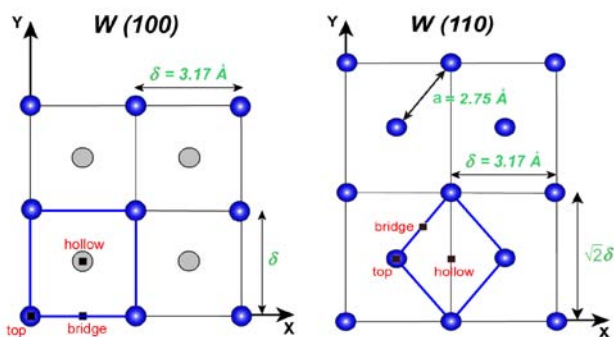


Figura 1: Simetría de la superficie de W(100) (izquierda) y W(110) (derecha). Los círculos azules (grises) representan átomos de tungsteno de la primera (segunda) capa. La celda unidad es resaltada en cada caso. Los sitios de alta simetría (*top*, *bridge*, *hollow*) y las distancias interatómicas características de cada superficie ( $\delta$ ,  $\sqrt{2}\delta$ ,  $a$ ) también aparecen representados.

## II METODOLOGÍA

La metodología empleada ha sido ampliamente discutida en trabajos anteriores [34, 36]. La incidencia normal de los átomos de nitrógeno (proyectiles) sobre la celda unidad donde se encuentra previamente adsorbido otro átomo de nitrógeno (blanco) es modelada empleando el Método de Trayectorias Cuasiclásicas [38, 39, 40]. Considerando los átomos del metal

fijos en sus posiciones de equilibrio, la reacción tiene lugar en un espacio de configuración de seis dimensiones (tres grados de libertad por cada átomo de nitrógeno). La simulación de la dinámica teniendo en cuenta todas las dimensiones del problema ha demostrado ser de gran importancia en el estudio de los procesos elementales que tienen lugar en la interfaz gas superficie [41, 42].

Al estudiar la dinámica de recombinación de átomos pesados sobre superficies, el empleo de una metodología clásica resulta una alternativa plausible. Entre sus principales ventajas se encuentra su gran poder interpretativo y la relativa rapidez de las simulaciones. Las simulaciones cuánticas en sistemas como el nuestro, teniendo en cuenta todas las dimensiones, además de resultar extremadamente complicadas de implementar conllevan a tiempos de cálculo todavía prohibitivos. Estudios realizados en el sistema  $H+H/Cu(111)$  —donde los efectos cuánticos resultan más importantes— muestran que el empleo de una metodología cuasiclásica logra reproducir de forma semi-cuantitativa los resultados cuánticos [43, 44, 45].

Dentro del marco de la aproximación Born–Oppenheimer, se presupone que todos los procesos tienen lugar en una misma SEP electrónicamente adiabática. Aunque al estudiar la dinámica de disociación de moléculas de  $N_2$  en superficies de tungsteno se ha reportado que las interacciones electrón-hueco juegan un papel menor [41, 46, 47, 48], la importancia de dichas interacciones todavía es tema de discusión [49]. Teniendo en cuenta que las reacciones de recombinación directas ocurren muy rápidamente, las interacciones electrón-hueco no deben desempeñar un rol importante en nuestro estudio.

Las coordenadas de ambos átomos de nitrógeno están dadas respecto a un sistema de referencia cartesiano, que tiene su origen en uno de los átomos de tungsteno de la primera capa. El eje 'z' es perpendicular a la superficie y el plano 'xy', paralelo a la misma. La superficie se considera infinita en dos dimensiones (x,y). En la Figura 1 se muestra la simetría de las superficies de W(100) (izquierda) y W(110) (derecha). La SEP utilizada, una versión extendida del potencial periódico London-Eyring-Polanyi-Sato [50, 51], ha sido empleada con anterioridad para estudiar la dispersión de moléculas de  $N_2$  sobre superficies de tungsteno, lográndose reproducir con precisión todos los detalles de la reflexión y la adsorción disociativa [19]. Los detalles de su construcción, se encuentran reportados en las referencias [18, 19, 20, 52]. Las características principales de la SEP —profundidad de los pozos de adsorción, distancia de equilibrio sobre la superficie, altura de la barrera de difusión— coinciden con las observadas en los cálculos *ab initio* [53, 54]. En la Tabla 1 se compara cuantitativamente la energía de adsorción ( $E_a$ ), la distancia de equilibrio sobre la superficie ( $Z_a$ ) y la barrera de difusión ( $E_d$ ) en ambas superficies. Todas las unidades están dadas en Angströms y electronvolts. Nótese cómo en la superficie de W(110), al ser más compacta, la distancia de equilibrio del átomo adsorbido sobre el metal es casi el doble; mientras la energía de adsorción y la barrera de difusión disminuyen respecto a las observadas sobre W(100).

	N / W(100)	N / W(110)
$Z_p$ (Å)	0.65	1.15
$E_a$ (eV)	7.37	6.86
$E_d$ (eV)	1.0	0.8

Todos los proyectiles comienzan a descender desde una altura igual a  $8.0 \text{ \AA}$ , distancia para la cual es despreciable la interacción con el metal. El átomo previamente adsorbido se coloca en su posición de equilibrio (sobre el *hollow*, ver Figura 1, a  $1.15 \text{ \AA}$  sobre la superficie), con la energía de punto cero:  $75 \text{ meV}$ , y velocidad inicial aleatoriamente distribuida (uniformemente) en dirección y sentido. Sin embargo, debido a la elevada energía de adsorción (ver Tabla 1), encontramos que las condiciones iniciales del átomo adsorbido no juegan un papel significativo en la dinámica de recombinación ER. Las coordenadas iniciales ( $x_i, y_i$ ) del proyectil se escogen aleatoriamente en un sector de la celda unidad, aprovechando la simetría de la superficie. Las ecuaciones clásicas del movimiento son integradas empleando un algoritmo Verlet de velocidades [55, 56] con un paso de tiempo  $\Delta t = 0.121 \text{ fs}$ . Para cada energía de colisión (*i.e.* energía cinética inicial de los proyectiles), son propagadas 120000 trayectorias. El rango de energía estudiado es:  $0.05\text{-}3.00 \text{ eV}$ .

Solo aquellas trayectorias que tienen como resultado final la formación de una molécula de  $\text{N}_2$  con un solo rebote del centro de masa del sistema son definidas como reacciones de recombinación ER.

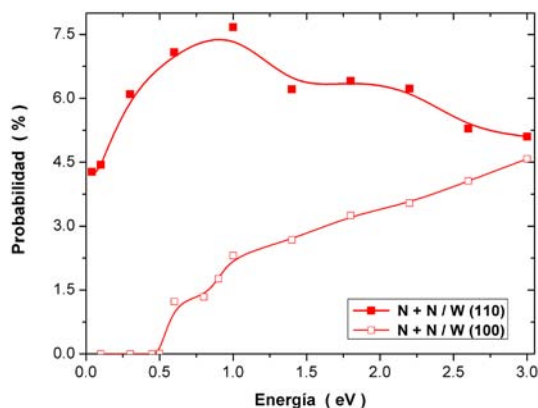


Figura 2: Probabilidad de recombinación ER en las superficies de W(100) y W(110) en función de la energía de colisión. La línea continua constituye solo una guía para la vista.

### III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2 se compara la probabilidad de recombinación ER en ambas superficies. De modo general la probabilidad de reacciones directas sobre la superficie de W(110) aumenta con respecto a la observada sobre W(100), especialmente a bajas energías de colisión; sin embargo, el comportamiento en ambas superficies se vuelve cada vez más similar a medida que aumenta la energía inicial de los átomos incidentes. A diferencia de lo que ocurre en la superficie de W(100), la probabilidad

de recombinación en la dirección cristalográfica (110) no tiene un comportamiento monótono creciente, sino que oscila entre 3.9 y 7.8 % en el rango de energías estudiado. Nótese además que desaparece el umbral (de  $0.53 \text{ eV}$ ) observado en las recombinaciones directas de  $\text{N}_2$  sobre W(100).

Para comprender las diferencias observadas en la reactividad, debemos comenzar analizando las características de los estados de adsorción atómica en ambas caras del metal (ver Tabla 1). A medida que la posición de equilibrio del átomo adsorbido se aleja de la superficie, la interacción N-N en el canal de entrada se vuelve más importante que la interacción N-superficie, facilitándose por tanto la formación de la molécula. Este efecto juega un papel importante solo a bajas energías de colisión, cuando los proyectiles se acercan lentamente a la zona de reacción. Por otro lado, mientras menor sea la energía de adsorción y la barrera de difusión, más fácilmente el átomo adsorbido puede romper el enlace con el sustrato y escapar al vacío tras formarse la molécula de  $\text{N}_2$ . Un incremento en la reactividad ER a medida que la posición de equilibrio del átomo adsorbido se aleja de la superficie del metal y la fuerza de su enlace con el sustrato disminuye, ya ha sido observado con anterioridad en estudios teóricos de la recombinación de moléculas de  $\text{H}_2$  sobre diversos sustratos modelos [57] y en la recombinación de H y Cl sobre una superficie de Au(111) [58, 59], donde se observa que para parámetros de impacto pequeños la reactividad ER aumenta considerablemente con la excitación vibracional inicial del átomo de Cl adsorbido: mientras la energía vibracional del átomo de Cl aumenta, es más probable encontrarlo más distante de la superficie y alejándose de esta. Un fenómeno similar es el responsable del incremento de la reactividad con la temperatura de la superficie reportado al estudiar experimentalmente la reacción de H con halógenos sobre la superficie de semiconductores [60] y el sistema H+Cl/Au(111) [61, 62].

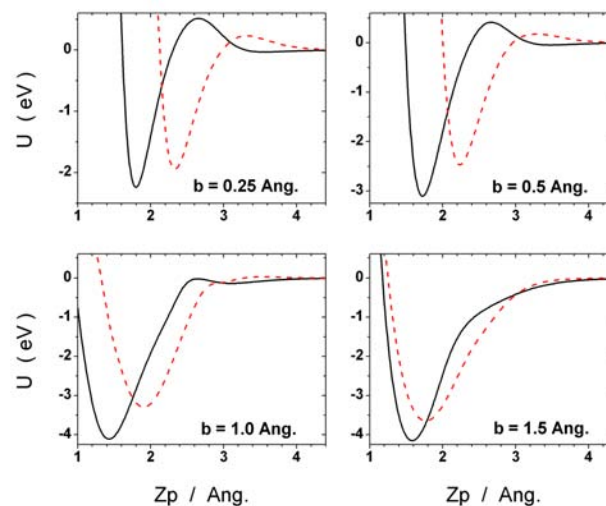


Figura 3: Cortes del potencial  $U$  vs  $Z_p$  para diferentes parámetros de impacto ( $b$ ) sobre W(100) (líneas continuas) y W(110) (líneas discontinuas). En cada caso el átomo adsorbido se encuentra fijo en su posición de equilibrio. Ver el texto para más detalles.

En la Figura 3 se comparan cortes unidimensionales del potencial ( $U$  vs  $Z_p$ ) en el canal de entrada ER para ambas

superficies. El átomo adsorbido se encuentra fijo en su posición de equilibrio, mientras la altura del proyectil ( $Z_p$ ) varía para diferentes parámetros de impacto (b) a lo largo de la diagonal de la celda unidad. El cero del potencial representa la configuración donde el átomo incidente se encuentra infinitamente alejado de la superficie del metal. Nótese cómo sobre la superficie de W(110) —el átomo adsorbido se encuentra más alejado del metal en este caso— el pozo de potencial atractivo resulta menos profundo que en la superficie de W(100) y los átomos incidentes con parámetro de impacto pequeño comienzan a ser atraídos hacia el metal desde una mayor altura, haciendo más fácil para los proyectiles con bajas energías llegar hasta la zona de reacción. De este modo, átomos incidentes que son desviados fuera de la celda ocupada sin reaccionar en la superficie de W(100) [36], pueden acercarse al átomo adsorbido y reaccionar sobre la superficie de W(110). Nótese además cómo en la superficie de W(110) disminuye la altura de la estructura repulsiva del potencial observada en el canal de entrada ER, lo cual permite a los proyectiles acercarse más fácilmente a la zona de reacción. Ambos efectos contribuyen favorablemente al incremento de la reactividad, especialmente a energías de colisión pequeñas, y su importancia disminuye rápidamente al aumentar el parámetro de impacto.

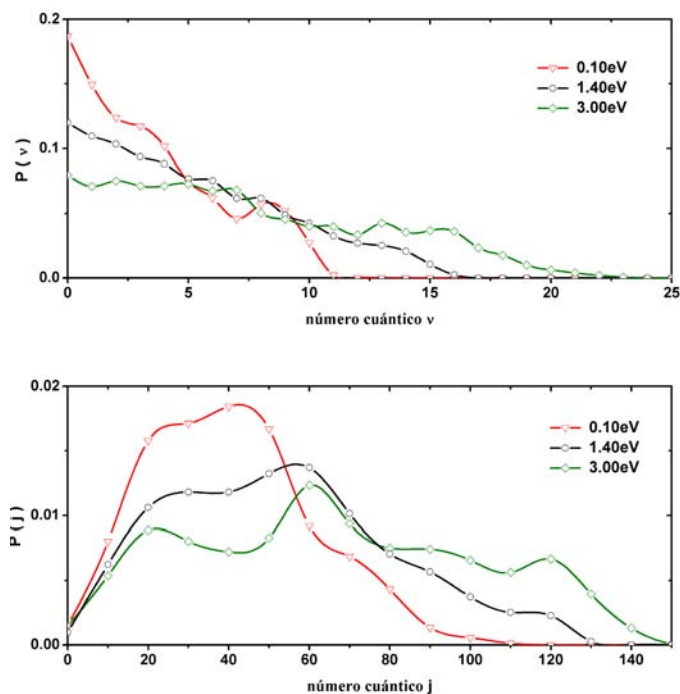


Figura 4: Distribuciones vibracionales (arriba) y rotacionales (abajo) de las moléculas de  $N_2$  formadas para diferentes energías de colisión:  $E_c = 0.1$  eV (triángulos),  $E_c = 1.4$  eV (círculos) y  $E_c = 3.0$  eV (rombos). Cada distribución se encuentra normalizada a 1. La línea continua constituye solo una guía para la vista.

Nuestros resultados sugieren que la simetría de la superficie de tungsteno influye notablemente en la dinámica de recombinación ER de moléculas de  $N_2$ . Al ser más compacta, los átomos adsorbidos sobre la superficie de W(110) se encuentran más alejados del metal, su energía de enlace es menor y la atracción N-N en el canal de entrada es más importante que sobre la superficie de W(100), por lo que en

esta superficie los átomos incidentes son atraídos hacia el metal desde alturas superiores y disminuye el tamaño de la estructura repulsiva en el canal de entrada. Cada una de estas diferencias por sí sola favorece la reactividad —especialmente a bajas energías de colisión— y su combinación explica el notable incremento observado en la probabilidad de recombinación ER sobre la superficie de W(110) y por qué la reactividad en ambas superficies se vuelve cada vez más semejante a medida que aumenta la energía cinética inicial de los proyectiles.

En la naturaleza las reacciones ER son generalmente exotérmicas, por lo que las moléculas formadas a través de recombinaciones directas se caracterizan por estar altamente excitadas. En la Figura 4 se muestra la distribución de estados rotacionales y vibracionales de las moléculas de  $N_2$  formadas sobre W(110) para energías de colisión ( $E_c$ ) bajas (0.1 eV), medias (1.4 eV) y altas (3.0 eV). Cada distribución ha sido normalizada a la unidad. Al igual que en estudios experimentales [63, 64, 65] y cuasi-clásicos [66, 67] de la recombinación de HD sobre Cu(111), así como en los estudios previos de la recombinación ER de moléculas de  $N_2$  sobre W(100) [37], en nuestra simulación también se observan productos con una gran excitación vibro-rotacional. Un comportamiento diferente fue observado al estudiar la recombinación de HD sobre Ni(100) [68, 69, 70], donde la excitación interna de los productos es en comparación menor.

La energía de enlace de la molécula de  $N_2$  en el vacío es de 9.9 eV, si le restamos a este valor la energía de adsorción de un átomo de nitrógeno sobre la superficie (ver Tabla 1), obtenemos que la recombinación ER de moléculas de  $N_2$  sobre W(110) será exotérmica por 3.04 eV. Como consecuencia —considerando inmóviles los átomos del metal— la máxima energía disponible para la molécula formada al ocurrir la recombinación ( $E_t^{max}$ ) será 3.04 eV, más la energía de punto cero del átomo adsorbido (75 meV), más la energía cinética inicial del proyectil. En la Tabla 2 se muestra la distribución de  $E_t^{max}$  entre energía vibro-rotacional de la molécula formada ( $E_{vr}$ ) y energía cinética de su centro de masa ( $E_{tras}$ ) para diferentes energías de colisión. Al igual que observamos al estudiar las reacciones directas sobre W(110) [37], la fracción de energía disponible que se transforma en energía cinética de las moléculas formadas disminuye con el aumento de la energía de los átomos incidentes; sin embargo, a diferencia de lo que sucede sobre la superficie de W(100), en nuestro estudio la distribución energética entre  $E_{tras}$  y  $E_{vr}$  es mucho más balanceada, siendo solo para energías de colisión pequeñas que  $E_{tras}$  resulta como promedio ligeramente superior.

$E_c$	$\langle E_{vr} \rangle$	$\langle E_{tras} \rangle$
0.1	1.51	1.71
1.4	2.28	2.24
3.0	3.36	2.76

Nuevos estudios se encuentran en desarrollo para comprender

en detalle la dinámica de recombinación de las moléculas de nitrógeno sobre W(110) (especialmente a bajas energías de colisión), así como investigar la influencia en las reacciones ER del ángulo de incidencia de los proyectiles y del intercambio de energía con los átomos del sustrato (incluyendo el modelo de Osciladores Generalizados de Langevin [71, 3, 72, 73, 74, 75]).

#### IV. SUMARIO Y CONCLUSIONES

Empleando el Método de Trayectorias Cuasiclásicas, estudiamos la dinámica de las reacciones de recombinación molecular ER en un caso simplificado: la dispersión, con incidencia normal, de un átomo de nitrógeno sobre otro previamente adsorbido en la superficie de W(110). Comparamos la probabilidad de las reacciones directas con la reportada en la referencia [34], donde utilizando una metodología similar se analiza la recombinación de moléculas de N<sub>2</sub> sobre W(100). Empleamos como SEP una versión extendida de un potencial periódico LEPS que reproduce correctamente la topología de las interacciones y ha sido utilizada con anterioridad para estudiar la adsorción disociativa de moléculas de N<sub>2</sub> sobre W(110).

La simetría de la superficie de tungsteno juega un papel importante en la recombinación directa de moléculas de N<sub>2</sub>. En el rango de energías estudiado (0.05-3.00 eV), la probabilidad de reacción ER sobre la superficie de W(110) es superior y su comportamiento con la energía de colisión resulta diferente al reportado para la superficie de W(100), desapareciendo el umbral observado al estudiar la recombinación ER en esta última.

Como ha sido observado en otros sistemas, la reactividad ER se incrementa a medida que la fuerza del enlace entre el átomo adsorbido y el sustrato disminuye: mientras menor es la energía de adsorción, más fácilmente el átomo adsorbido puede romper el enlace con el sustrato y formar la molécula de N<sub>2</sub>. Por otro lado, mientras más alejado de la superficie se encuentre el átomo adsorbido, mayor importancia tendrá en el canal de entrada ER la interacción N-N, favoreciendo la formación de la molécula. Ambos efectos resultan mayores sobre la superficie de W(110) y su importancia disminuye a medida que la energía de colisión aumenta, explicando por qué la probabilidad de recombinación ER es mayor sobre la superficie de W(110), y por qué el comportamiento de la probabilidad de recombinación ER en ambas superficies se vuelve cada vez más similar a medida que aumenta la energía de colisión. Los productos exhiben una gran excitación vibro-rotacional y la máxima energía disponible al ocurrir la recombinación se distribuye de forma balanceada entre energía vibro-rotacional de las moléculas formadas y energía cinética de su centro de masa.

#### V. AGRADECIMIENTOS

Quisiéramos agradecer el soporte brindado por el Acuerdo Inter-Universitario para la Supervisión de un Doctorado en Cotutela entre el Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias

Aplicadas, Cuba, y la Universidad de Bordeaux I, Francia, así como a la embajada francesa en Cuba.

- [1] A. Gross, Surf Sci Rep **32**, 291 (1998).
- [2] D. A. McCormack et al., Phys Rev Lett **82**, 1410 (1999).
- [3] H. F. Busnengo, W. Dong and A. Salin, Phys Rev Lett **93**, 236103 (2004).
- [4] J. Behler et al., Phys Rev Lett **94**, 036104 (2005).
- [5] M. Duirr and U. Hofer, Phys Rev Lett **88**, 07610 (2002).
- [6] L. Vattuone, L. Savio and M. Rocca, Phys Rev Lett **90**, 228302 (2003).
- [7] J. Libuda and H. Freund, Surf Sci Rep **57**, 157 (2005).
- [8] D. W. Goodman, J Phys Chem **100**, 13090 (1996).
- [9] T. Rayment, R. Schlögl, J. M. Thomas and G. Ertl, Nature **315**, 311 (1985).
- [10] K. Honkala, A. Hellman, I. Remediakis, A. Logadottir, A. Carlsson, S. Dahl, C. Christensen and J. Norskov, Science **307**, 555 (2005).
- [11] F. Bozzo, G. Ertl and M. Weiss, J Catal **50**, 519 (1977).
- [12] P. W. Tamm and L. D. Smith, Surf Sci **26**, 286 (1971).
- [13] S. W. Singh-Boparail, M. Bowker and D. A. King, Surf Sci **53**, 55 (1975).
- [14] H. E. Pfnür, C. T. Rettner, J. Lee, R. J. Madix and D. J. Auerbach, J Chem Phys **85**, 7452 (1986).
- [15] C. T. Rettner, E. K. Schweizer, H. Stein and D. J. Auerbach, Phys Rev Lett **61**, 986 (1988).
- [16] C. T. Rettner, H. Stein and E. K. Schweizer, J Chem Phys **89**, 3337 (1988).
- [17] M. Alducin, R. Díez-Muiño, H. F. Busnengo and A. Salin, Phys Rev Lett **97**, 056102 (2006).
- [18] L. Martin-Gondre, C. Crespos, P. Larrégaray, J.-C. Rayez, B. van Ootegem and D. Conte, Chem Phys Lett **471**, 136 (2009).
- [19] L. Martin-Gondre, C. Crespos, P. Larrégaray, J.-C. Rayez, B. van Ootegem and D. Conte, J Chem Phys **132**, 204501 (2010).
- [20] L. Martin-Gondre, C. Crespos, P. Larrégaray, J.-C. Rayez, D. Conte and B. van Ootegem, Chem Phys **367**, 136 (2010).
- [21] T. Kammler, J. Lee and J. Küppers, J Chem Phys **106**, 7362 (1997).
- [22] T. Kammler, S. Wehner and J. Küppers, J Chem Phys **109**, 4071 (1998).
- [23] S. Wehner and J. Küppers, J Chem Phys **108**, 3353 (1998).
- [24] S. Wehner and J. Küppers, Surf Sci **411**, 46 (1998).
- [25] T. Zecho, B. Brandner and J. Küppers, Surf Sci Lett **418**, L26 (1998).
- [26] T. Kammler and J. Küppers, J Chem Phys **111**, 8115 (1999).
- [27] D. Kolovos-Vellianitis, T. Kammler and J. Küppers, Surf Sci **454-456**, 316 (2000).
- [28] G. E. Eilmsteiner, W. Walkner and A. Winkler, Surf Sci **352-354**, 263 (1996).
- [29] G. E. Eilmsteiner and A. Winkler, Surf Sci **366**, 1750 (1996).
- [30] J. Boh, G. E. Eilmsteiner, K. D. Rendulic and A. Winkler,

- Surf Sci **395**, 98 (1998).
- [31] H. Poelzl, G. Strohmmeier and A. Winkler, J Chem Phys **110**, 1154 (1999).
- [32] W. H. Weinberg, C. T. Rettner and M. N. R. Ashfold, eds., *Dynamics of Gas Surface Interactions*, (Royal Society of Chemistry, London, 1991), chapter 5, 171–219.
- [33] R. J. Baxter and P. Hu, J Chem Phys **116**, 4379 (2002).
- [34] E. Quintas-Sánchez, L. Martin-Gondre, P. Larrégaray, C. Crespos, J. Rubayo-Soneira and J.-C. Rayez, Rev Cub Fis **27**, 244 (2010).
- [35] L. Barrios-Herrera, E. Quintas-Sánchez, L. Martin-Gondre, P. Larrégaray, C. Crespos, J. Rubayo-Soneira and J.-C. Rayez, Rev Cub Fis **28**, 61 (2011).
- [36] E. Quintas-Sánchez, L. Martin-Gondre, P. Larrégaray, C. Crespos, J.-C. Rayez and J. Rubayo-Soneira, J Chem Phys **137**, 064709 (2012).
- [37] E. Quintas-Sánchez, C. Crespos, P. Larrégaray, J.-C. Rayez, L. Martin-Gondre and J. Rubayo-Soneira, J Chem Phys **138**, 024706 (2013).
- [38] R. Porter and L. M. Raff, *Dynamics of Molecular Collisions* (Plenum, New York, 1976).
- [39] D. G. Truhlar and J. T. Muckerman, *Atom-Molecule Collision Theory: A Guide for the Experimentalist* (Plenum, New York, 1979).
- [40] T. D. Sewell and D. L. Thompson, Int J Mod Phys **11** (1997).
- [41] G. J. Kroes, Science **321**, 794 (2008).
- [42] C. Díaz, J. K. Vincent, G. P. Krishnamohan, R. A. Olsen, G. J. Kroes, K. Honkala and J. K. Nørskov, Phys Rev Lett **96**, 096102 (2006).
- [43] B. Jackson and M. Persson, J Chem Phys **103**, 6257 (1995).
- [44] M. Persson and B. Jackson, J Chem Phys **102**, 1078 (1995).
- [45] M. Persson and B. Jackson, Chem Phys Lett **237**, 468 (1995).
- [46] I. Goikoetxea, J. I. Juaristi, M. Alducin and R. Diez, J Phys: Condens Matter **21**, 264007 (2009).
- [47] J. I. Juaristi, M. Alducin, R. Diez, H. F. Busnengo and A. Salin, Phys Rev Lett **100**, 116102 (2008).
- [48] J. I. Juaristi, M. Alducin, R. Diez-Muino, H. F. Busnengo and A. Salin, Phys Rev Lett **102**, 109602 (2009).
- [49] A. C. Luntz, I. Makkonen, M. Persson, S. Holloway, D. M. Bird and M. S. Mizielinski, Phys Rev Lett **102**, 109601 (2009).
- [50] J. H. McCreery and G. Wolken, J Chem Phys **63**, 2340 (1975).
- [51] J. H. McCreery and G. Wolken, J Chem Phys **67**, 2551 (1977).
- [52] L. Martin-Gondre, *Contribution théorique à l'étude de la réactivité élémentaire gaz-surface d'intérêt en rentrée atmosphérique*, Ph.D. thesis, ([http://ori-oai.u-bordeaux1.fr/pdf/2009/MARTIN\\_LUDOVIC\\_GABRIEL\\_MICHELEL\\_2009.pdf](http://ori-oai.u-bordeaux1.fr/pdf/2009/MARTIN_LUDOVIC_GABRIEL_MICHELEL_2009.pdf)) Université Bordeaux I, France (2009).
- [53] G. Volpilhac, H. F. Busnengo, W. Dong and A. Salin, Surf Sci **544**, 329 (2003).
- [54] G. Volpilhac and A. Salin, Surf Sci **556**, 129 (2004).
- [55] L. Verlet, Phys Rev **159**, 98 (1967).
- [56] L. Verlet, Phys Rev **165**, 201 (1968).
- [57] B. Jackson and D. Lemoine, J Chem Phys **114**, 474 (2001).
- [58] D. Lemoine, J. D. Quattrucci and B. Jackson, Phys Rev Lett **89**, 268302 (2002).
- [59] J. G. Quattrucci, B. Jackson and D. Lemoine, J Chem Phys **118**, 2357 (2003).
- [60] C. C. Cheng, S. R. Lucas, H. Gutleben, W. J. Choyke and J. T. Yates, J Am Chem Soc **114**, 1249 (1992).
- [61] C. T. Rettner, J Chem Phys **101**, 1529 (1994).
- [62] C. T. Rettner and D. J. Auerbach, Science **263**, 365 (1994).
- [63] C. T. Rettner, Phys Rev Lett **69**, 383 (1992).
- [64] C. T. Rettner, H. A. Michelsen and D. J. Auerbach, J Chem Phys **102**, 4625 (1995).
- [65] C. T. Rettner and D. J. Auerbach, Phys Rev Lett **74**, 4551 (1995).
- [66] D. V. Shalashilin, B. Jackson and M. Persson, Faraday Discuss **110**, 287 (1998).
- [67] D. V. Shalashilin, B. Jackson and M. Persson, J Chem Phys **110**, 11038 (1999).
- [68] R. Martinazzo, S. Assoni, G. Marinoni and G. F. Tantardini, J Chem Phys **120**, 8761 (2004).
- [69] Z. B. Guvenc, X. Sha and B. Jackson, J Chem Phys **115**, 9018 (2001).
- [70] Z. B. Guvenc, X. Sha and B. Jackson, J Phys Chem B **106**, 8342 (2002).
- [71] H. F. Busnengo, W. Dong, P. Sautet and A. Salin, Phys Rev Lett **87**, 127601 (2001).
- [72] H. F. Busnengo, M. A. Di Césare, W. Dong and A. Salin, Phys Rev B **72**, 125411 (2005).
- [73] M. Dohle, P. Saalfrank and T. Uzer, J Chem Phys **108**, 4226 (1998).
- [74] S. A. Adelman, J Chem Phys **71**, 4471 (1979).
- [75] J. C. Tully, J Chem Phys **73**, 1975 (1980).