

## Dinámica Eley-Rideal vs. átomos-calientes en la recombinación de nitrógeno sobre W(100)

E. Quintas-Sánchez <sup>a,†</sup>, L. Martin-Gondre <sup>b</sup>, P. Larrégaray <sup>b</sup>, C. Crespos <sup>b</sup>, J. Rubayo-Soneira <sup>a</sup>, J.-C. Rayez <sup>b</sup>.

a) INSTEC, Ave. Salvador Allende esq. Luaces, 10600 La Habana, Cuba. [quintas@instec.cu](mailto:quintas@instec.cu)†

b) ISM, Université Bordeaux1/CNRS, 351 cours de la libération, 33405 Talence, France.

†autor para la correspondencia

Recibido el 5/10/10. Aprobado en versión final el 25/11/10.

**Sumario.** En el presente trabajo estudiamos la recombinación de moléculas de nitrógeno en una superficie de tungsteno (100) centrandó la atención en el mecanismo de recombinación molecular Eley-Rideal (ER). La superficie de energía potencial utilizada es una versión extendida del potencial periódico London-Eyring-Polanyi-Sato recientemente desarrollada. Empleando una metodología clásica, comparamos la eficiencia de la reacción de recombinación ER con la de formación de átomos-calientes (HA) en un caso simplificado: la dispersión (con incidencia normal) de un átomo de nitrógeno sobre otro previamente adsorbido en la superficie. La probabilidad de que el proyectil se convierta en un átomo caliente enlazado, precursor de las reacciones HA, es muy superior a que ocurra una reacción ER.

**Abstract.** Using the classical trajectory method, the dynamics of molecular recombination of Nitrogen atoms from a Tungsten (100) surface is studied. We focus our attention on the Eley-Rideal (ER) recombination mechanism. The potential energy surface is an extended version of the periodic London-Eyring-Polanyi-Sato potential, recently developed. The dynamics is explored in a wide range of projectile energies, the main objective being to compare the behavior of the probability for ER recombination and hot-atoms (HA) formation.

**Palabras clave.** Potential energy surfaces in molecular collisions, 34.20.-b; statistical theories of atomic and molecular collisions, 34.10.+x

### 1 Introducción

Debido a su importancia en numerosas aplicaciones tecnológicas<sup>1-6</sup>, el estudio de la dinámica molecular en superficies metálicas ha recibido en las últimas décadas gran atención. Los procesos atómicos y moleculares que tienen lugar en la interfaz gas-superficie (adsorción y desorción de gases, la adsorción –atómica y molecular– y la recombinación molecular), juegan un papel determinante en procesos fundamentales para la industria como la corrosión, la fricción, la lubricación, la oxidación y la catálisis heterogénea.

La interacción de moléculas de N<sub>2</sub> con superficies me-

tálicas ha generado gran interés. En particular, el sistema N<sub>2</sub>/W combina dos aspectos que lo han convertido en un sistema modelo al estudiar la dinámica de moléculas pesadas en superficies. En primer lugar, la velocidad de disociación y recombinación de moléculas de nitrógeno juega un papel decisivo en la síntesis de amoníaco, uno de los procesos más importantes de la industria química<sup>1,7</sup>. Además, la superficie de tungsteno presenta marcadas anisotropías cristalográficas con respecto a las probabilidades de disociación molecular y las secciones eficaces de adsorción<sup>8-10</sup>. No es de extrañar entonces que la interacción de moléculas de N<sub>2</sub> con superficies de tungsteno haya sido ampliamente estudiada, tanto teórica<sup>10-15</sup> como experimentalmente<sup>16-20</sup>.

Dichos estudios se han centrado exclusivamente en el paso que limita la cinética de todo el proceso de síntesis del amoníaco: la adsorción disociativa de moléculas de  $N_2$ . Sin embargo, no menos importantes son los mecanismos de recombinación molecular, a través de los cuales las especies involucradas reaccionan sobre la superficie del metal.

Las reacciones de recombinación molecular en superficies pueden ocurrir a través de diferentes mecanismos. El más común es el mecanismo Langmuir-Hinshelwood (LH)<sup>1,21</sup>. En él, dos átomos adsorbidos se difunden por la superficie del metal hasta reaccionar, formando una molécula cuya energía interna dependerá de la temperatura de la superficie. A bajas temperaturas el mecanismo LH está limitado por la difusión térmica de las especies atómicas. Mientras la temperatura disminuye, los coeficientes de difusión decaen exponencialmente hasta alcanzar el valor constante del régimen *tunneling*. Como resultado, la velocidad de la reacción LH decrece y las reacciones directas son la única alternativa para el proceso de recombinación.

En las reacciones de recombinación directa, la molécula se forma al interactuar un átomo de la fase gaseosa con uno previamente adsorbido. Este mecanismo, propuesto teóricamente en la década de 1940, recibe el nombre de Eley-Rideal (ER)<sup>1,21</sup>. Posee importantes características que le identifican: tiempos de reacción muy cortos, formación de moléculas altamente excitadas con distribuciones angulares asimétricas y una energía vibrotacional que depende de la energía del átomo incidente. No es hasta la década de 1990 que los experimentos detallados de Rettner en los sistemas  $H+H/Cu(111)$ <sup>22,23</sup> y  $H+Cl/Al(111)$ <sup>24</sup> muestran una contribución ER observable en las moléculas que se recombinan. Lo que no se observa en estos experimentos es la presencia de un tercer mecanismo, intermedio entre el LH y el ER.

Predicho teóricamente por Harris y Kasemo<sup>25</sup>, la primera evidencia experimental de la existencia del mecanismo de recombinación átomos-calientes<sup>21</sup> (HA, del inglés *hot atoms*) proviene de la medición de secciones eficaces “ER”<sup>22,23</sup> un orden de magnitud superiores a las predichas teóricamente<sup>26-28</sup>. En dicho mecanismo, uno de los átomos que se recombina está previamente adsorbido, mientras el otro, que proviene de la fase gaseosa, no ha sido termalizado y se mueve rápidamente, difundándose por la superficie hasta reaccionar.

Estos átomos calientes se forman cuando la interacción del proyectil con las especies adsorbidas y/o con los átomos del metal provoca que parte de la energía cinética inicial sea transferida al movimiento paralelo a la superficie, a los átomos adsorbidos, o a los átomos del metal. La energía final puede no ser suficiente para escapar de la superficie, pero siempre será superior a la barrera de difusión, permitiendo que la reacción de recombinación pueda ocurrir a grandes distancias del punto de impacto. El mecanismo HA es sumamente importante al no estar limitado por la difusión de las especies que recombinan, ni por las pequeñas secciones eficaces de las reacciones de recombinación directa. Los productos obteni-

dos pueden ser muy energéticos y difícilmente distinguibles de los resultantes de una recombinación ER.

Se han realizado numerosos estudios teóricos sobre las reacciones ER y HA, mayormente enfocados en la recombinación de moléculas de hidrógeno en superficies<sup>26-39</sup>. Ellos sugieren que la recombinación molecular en metales ocurre principalmente a través del mecanismo HA. Sin embargo, todavía resulta imposible distinguir experimentalmente ambos mecanismos. Para lograrlo, se necesita información detallada de los procesos microscópicos involucrados.

Empleando el método de trayectorias cuasiclásicas, en este trabajo analizamos la probabilidad de recombinación ER y la probabilidad de formación de átomos calientes para diferentes energías de colisión. Enfocamos nuestro análisis en los primeros instantes de la reacción, considerando inmóviles los átomos del metal y sin tomar en cuenta los mecanismos de intercambio de energía entre las especies que recombinan y la superficie. Centramos nuestro estudio en un caso simplificado: la dispersión (con incidencia normal) de un átomo de nitrógeno sobre otro previamente adsorbido en una superficie de  $W(100)$ . De esta forma no podemos responder a la pregunta de cuán eficaz es el proceso de recombinación HA. Sin embargo, podemos comparar cuantitativamente la eficiencia de la recombinación ER y la de formación de átomos calientes, así como estudiar en detalle toda la dinámica ER.

Dentro del marco de la aproximación Born-Oppenheimer, se presupone que todos los procesos tienen lugar en una misma Superficie de Energía Potencial (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<sup>40-43</sup>, la importancia de dichas interacciones todavía es tema de discusión<sup>44</sup>. En nuestro estudio, las interacciones electrón-hueco no deben desempeñar un rol importante teniendo en cuenta que las reacciones de recombinación directas ocurren muy rápidamente, siendo mínima la interacción de la molécula formada con la superficie.

El artículo está organizado de la siguiente manera. En la Sección II discutimos la metodología de trabajo y analizamos las probabilidades de recombinación ER y la de formación de átomos calientes en la Sección III. Un resumen de las conclusiones aparece en la Sección IV.

## 2 Metodología

El método de trayectorias cuasiclásicas ha sido extensamente descrito en la literatura<sup>45-47</sup>. Su esencia consiste en —una vez establecidas las condiciones iniciales— resolver las ecuaciones clásicas del movimiento, que en nuestro caso son las ecuaciones canónicas de Hamilton. La evolución de todas las coordenadas y momentos como función del tiempo constituye una trayectoria clásica. Después de propagar numerosas trayectorias, se calculan los observables de interés mediante la estadística de las corres-

pondientes magnitudes del ensemble. Las ecuaciones de Hamilton forman un conjunto de ecuaciones diferenciales de primer orden que puede ser integrado numéricamente, por lo que una vez especificados los valores de cada una de las variables en el momento inicial, el futuro del sistema está unívocamente determinado.

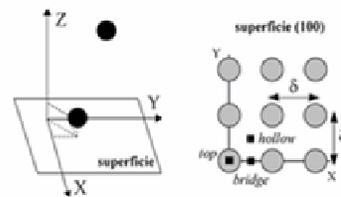
Al estudiar la dinámica de recombinación de átomos pesados sobre superficies, el empleo de una metodología clásica resulta una alternativa plausible. Entre sus principales ventajas se encuentra su gran poder interpretativo y la relativa rapidez de las simulaciones. Las simulaciones cuánticas en sistemas como el nuestro, teniendo en cuenta todas las dimensiones (6D), 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<sup>27,28,48</sup>.

**Superficie de energía potencial.** La superficie de energía potencial utilizada, una versión extendida del potencial periódico London-Eyring-Polanyi-Sato<sup>49,50</sup>, ha sido empleada con anterioridad para estudiar la dispersión de moléculas de N<sub>2</sub> sobre superficies de tungsteno, lográndose reproducir con precisión todos los detalles de la reflexión y la adsorción disociativa<sup>51</sup>. Los detalles de su construcción, se encuentran reportados en las referencias [52,53]. Las características principales de la SEP –profundidad de los pozos de adsorción (7.37eV), distancia de los mismos a la superficie (0.65Å), altura de la barrera de difusión (1.0eV)– coinciden con las observadas en los cálculos *ab initio*.

**Sistema de coordenadas.** En nuestro modelo la SEP que describe la interacción de la molécula diatómica con la superficie tiene dimensión seis, pues no se toma en cuenta el movimiento de los átomos del metal. El sistema de coordenadas empleado en la simulación, así como la simetría de la superficie, se muestran en la Figura 1. Las posiciones de ambos átomos de nitrógeno están dadas con respecto a un sistema de referencia cartesiano, cuyo origen se encuentra sobre uno de los átomos de tungsteno. 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), pudiendo ser obtenida por la repetición periódica de su celda unidad. En el plano cristalográfico (100) de un sólido de estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc), la celda unidad es un cuadrado (de lado  $\delta = 3.175\text{Å}$ ). Los sitios de alta simetría (*top*, *bridge*, *hollow*) también se muestran en la Figura 1.

**Condiciones iniciales.** El primer paso para la integración de cada una de las trayectorias es determinar los doce valores que definen el punto inicial en el espacio de fases. El átomo previamente adsorbido se coloca en su posición de equilibrio (en el centro de la celda unidad, a una altura de 0.65Å sobre la superficie) con la energía de punto cero: 55meV (aleatoriamente distribuida en dirección y sentido). Las coordenadas iniciales ( $x_i; y_i$ ) del pro-

yectil se escogen aleatoriamente en un sector de la celda unidad (un octante), aprovechando la alta simetría de la superficie. La incidencia es perpendicular al plano 'xy', desde una altura de 8.0Å, y se estudia un rango de energías de colisión de 0.1 – 3.0eV.



**Figura 1.** Sistema de coordenadas utilizado para describir el sistema N+N/W(100). A la derecha se representa la superficie de W(100), su celda

Los círculos grises representan los átomos del metal; los negros, los átomos que se recombinan.

**Propagación de las trayectorias.** En las trayectorias que tienen como resultado la formación de un átomo caliente (enlazado o metaestable, dependiendo de su energía final) o una reflexión directa (si el proyectil se aleja inmediatamente de la superficie), la distancia entre los átomos aumenta rápidamente después que el proyectil rebota por primera vez sobre el cristal. Teniendo esto en cuenta, todas las trayectorias se propagan hasta que el proyectil alcanza la superficie, pero a partir de este momento, la integración se detiene cuando la distancia entre los dos átomos es mayor que la máxima atribuible a una molécula de nitrógeno. De esta forma interrumpimos la integración de las trayectorias que no conducen a una reacción.

Después del primer rebote del proyectil, la distancia entre los dos átomos es examinada en cada iteración, integrando solo aquellas trayectorias en que podría ocurrir una reacción directa. Así, si ambos átomos se alejan de la superficie hasta la altura de la que inicialmente es lanzado el proyectil (donde la interacción con el metal es despreciable), estamos en presencia de una reacción de recombinación. Pero no todas son reacciones directas. En algunos casos, la molécula formada se difunde algunos Angströms por la superficie antes de escapar. Solo son etiquetadas como ER, aquellas reacciones en las que el sentido de la cantidad de movimiento de la molécula perpendicular a la superficie cambia una única vez en toda la integración (un rebote).

Para cada una de las energías de colisión estudiadas se propagan 30000 trayectorias. Las ecuaciones de Hamilton se resolvieron numéricamente empleando un predictor-corrector Adams-Bashforth de paso fijo, inicializado por un algoritmo de integración Runge-Kutta de cuarto orden. El paso temporal en la integración fue 0.121 fs, lográndose una conservación de la energía total de  $\Delta E_{TOT} \leq 10^{-8} au$ .

### 3 Resultados y discusión

Como mencionamos en la Introducción, en nuestro modelo consideramos la superficie rígida y no se toman en

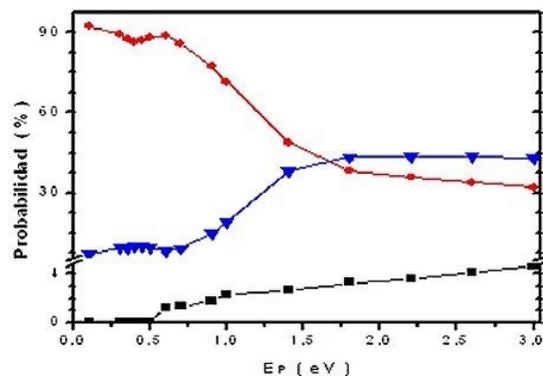
cuenta los mecanismos de intercambio de energía entre los átomos de nitrógeno y el metal (como son los fonones y las excitaciones electrónicas). Como consecuencia, la única manera de que se forme un “átomo caliente de larga vida” (enlazado a la superficie) es que el átomo incidente transfiera su energía cinética inicial al átomo adsorbido. De lo contrario, el átomo incidente quedará con una energía superior a la mínima necesaria para volver a la fase gas y solo estará temporalmente atrapado por la superficie, formándose un “átomo caliente metaestable”. En cualquier caso, los átomos calientes formados -que serán los precursores de las reacciones de recombinación HA- pueden ser fácilmente identificados observando la posición final sobre la superficie y su energía. En los casos en que no hay formación de una molécula, la energía final de cada átomo permite distinguir entre los átomos calientes metaestables y los enlazados. Estos últimos tienen una energía menor que la mínima necesaria para alejarse del metal, pero por encima de la barrera de difusión.

En la Figura 2 se compara la probabilidad de la recombinación ER –sobre toda la celda unidad– con la probabilidad de formación de átomos calientes enlazados y metaestables al variar la energía del átomo incidente. Las dos primeras magnitudes dependen fuertemente del sitio de impacto del proyectil y disminuyen rápidamente al aumentar la distancia entre este y el átomo previamente adsorbido. Es de esperar una contribución despreciable en dichas probabilidades debido a la incidencia del proyectil en las celdas vecinas, como ocurre en el sistema H+H/Ni (100), estudiado por Martinazzo y colaboradores<sup>38,39</sup>.

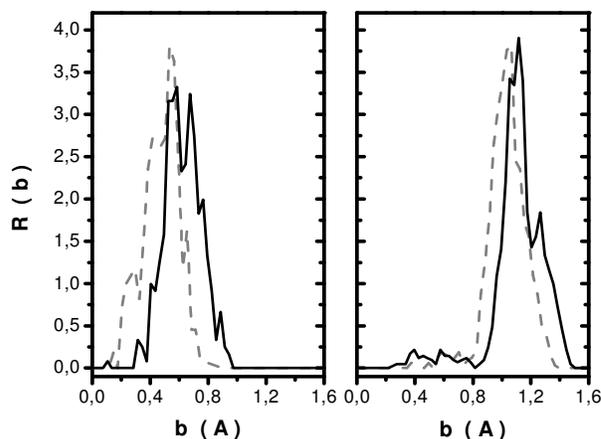
Resulta claro de la Figura 2 que la probabilidad de las reacciones ER es muy pequeña (mucho menor que la correspondiente a la formación de átomos calientes), comportamiento observado en estudios anteriores sobre la recombinación de moléculas de hidrógeno en metales<sup>35,38</sup>. La probabilidad de que el proyectil se convierta en un átomo caliente enlazado que se difunde rápidamente por la superficie del cristal, puede ser más de 20 veces superior a la probabilidad de que ocurra una reacción ER.

**Átomos calientes.** La probabilidad de formación de átomos calientes enlazados disminuye al aumentar la energía inicial del proyectil: mientras mayor energía cinética tiene el proyectil en el momento inicial, más energía deberá ceder al átomo previamente adsorbido para quedar atrapado por la superficie. O sea, cuanto más rápido se acerca el proyectil a la superficie, más intensamente deberá interactuar con el blanco, y por un intervalo de tiempo mayor, para perder la energía suficiente como para quedar enlazado. De esta manera, el mecanismo se vuelve menos probable con el aumento de la energía. Las distancias que pueden recorrer estos átomos calientes antes de reaccionar o ser termalizados, dependen de cuán eficaz sea el intercambio de energía entre el proyectil y los átomos del metal, así como de la temperatura de la superficie. Los átomos previamente adsorbidos

que se convierten en átomos calientes enlazados debido a la interacción con el proyectil (átomos calientes secundarios) no han sido tenidos en cuenta. En una situación real, su formación depende del movimiento de los átomos del metal, así como del intercambio de energía entre la superficie y las especies que se recombinan.



**Figura 2.** Probabilidad de recombinación ER (cuadrados), de formación de átomos calientes enlazados (círculos) y de formación de átomos calientes metaestables (triángulos) como función de la energía cinética inicial del proyectil. En la parte inferior de la figura la escala está ampliada 4 veces.



**Figura 3.** Reactividad R en función del parámetro de impacto para diferentes energías. A la izquierda para 0.6 y 0.8 eV (líneas discontinuas y continuas respectivamente). A la derecha para 2.2 y 3 eV (líneas discontinuas y continuas respectivamente).

Como mencionamos anteriormente, los átomos calientes también pueden formarse con una energía mayor que la energía de desorción (átomos calientes metaestables). Estos se moverán aleatoriamente por la superficie, interactuando con los átomos del metal hasta que una reducción de su momento lineal les permita escapar a la fase gas. Esta desorción, debida a la corrugación de la superficie, conlleva a que el número de átomos calientes metaestables disminuya exponencialmente en el tiempo. Si antes de escapar interactúan con átomos adsorbidos, pueden ser también precursores de las reacciones de recombinación HA. Pueden además ceder al átomo adsorbido suficiente energía como para hacer de este a su vez un átomo caliente.

La probabilidad de que el proyectil se convierta en un

átomo caliente metaestable aumenta con su energía cinética inicial. A bajas energías, dicha probabilidad es considerablemente menor que la correspondiente a la formación de átomos calientes enlazados, mientras que a energías mayores ocurre lo contrario. Esto indica que el mecanismo de intercambio de energía entre el proyectil y el blanco es muy eficiente para pequeñas cantidades de energía, pues en el modelo no se toma en cuenta el intercambio energético que tiene lugar entre los átomos que recombinan y el metal.

**Recombinación Eley-Rideal.** La probabilidad de recombinación ER (ver Figura 2) es nula para energías menores que 0.5 eV, luego aumenta monótonamente a medida que se incrementa la energía inicial del proyectil. Con el objetivo de explicar la barrera de activación observada, se encuentran en desarrollo estudios detallados de la dinámica a bajas energías, así como nuevos cálculos *ab initio* en las regiones del potencial de mayor importancia para la dinámica de las reacciones de recombinación directa.

La sección eficaz para las reacciones ER, puede ser definida como:

$$\sigma_{ER} = \iint_D P_{ER}(x_i, y_i) dx_i dy_i$$

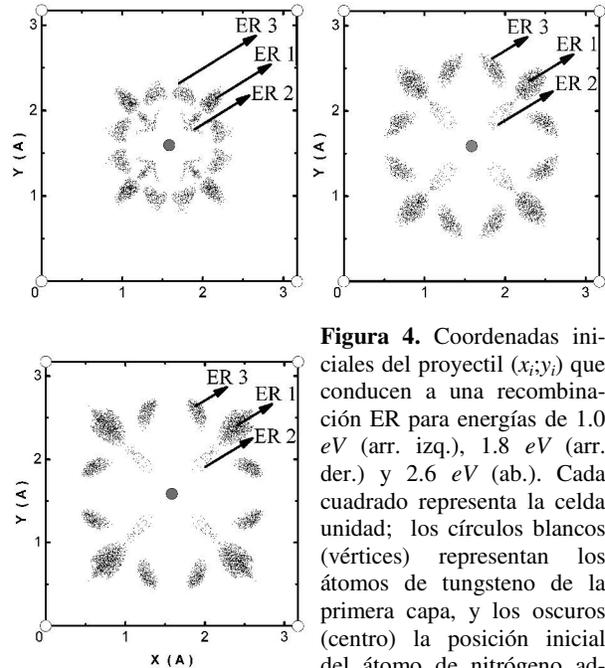
donde la doble integral abarca toda el área de la celda unidad (D).  $P_{ER}(x_i, y_i)$  representa la función de opacidad ER (fracción de trayectorias etiquetadas ER para un  $(x_i, y_i)$  dado). En la Figura 3, se muestra la función de reactividad  $R(b)$  para diferentes energías. El parámetro de impacto  $b$  es la distancia lateral inicial entre el proyectil y el *hollow* donde está el átomo previamente adsorbido.  $R(b_0)db_0$  representa el número relativo de trayectorias ER en el intervalo  $(b_0, b_0+db_0)$ , normalizado de modo tal que  $\int R(b)db = 1$ . De este modo  $R(b_0)$  es proporcional a la función de opacidad  $P_{ER}(x_i, y_i)$  promediada por  $x_i$  y  $y_i$  para un  $b_0$  dado, multiplicada por  $b_0$ .

En la Figura 3 podemos ver como a medida que se incrementa la energía inicial del proyectil aumenta el parámetro de impacto de las trayectorias que conducen a reacción. Para las bajas energías (panel izquierdo), las reacciones directas ocurren solo con parámetros de impacto pequeños ( $0 - 0.85 \text{ \AA}$ ), incrementándose con la energía la proporción de recombinaciones ER con mayor  $b$ . Para energías superiores a  $2eV$  (panel derecho) ya no se observan recombinaciones ER con parámetros de impacto pequeños, aunque la forma de  $R(b)$  sigue siendo la misma y la posición del máximo continúa incrementándose con la energía.

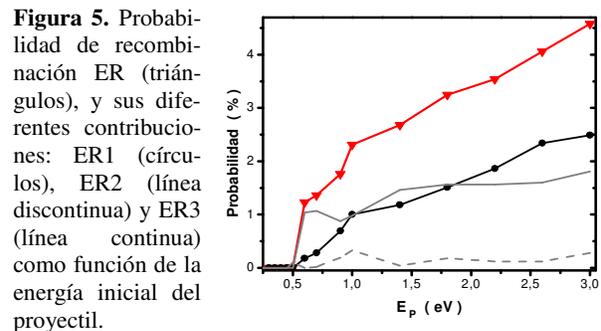
Las coordenadas iniciales  $(x_i, y_i)$  del proyectil que conducen a una recombinación directa se muestran en la Figura 4 para tres energías diferentes: 1.0, 1.8 y 2.6 eV. Los cuadrados representan la celda unidad, en su centro se encuentra inicialmente el átomo adsorbido, en sus vértices se encuentran los átomos de tungsteno de la primera capa. Todas las unidades están en Angströms.

Los patrones observados pueden ser racionalizados dividiéndolos en sus diferentes contribuciones. El patrón general en cada caso, marcado por la simetría de la su-

perficie, se obtiene por la extrapolación de las contribuciones señaladas en un octante de la celda unidad. Los cambios que tienen lugar en estos patrones están estrechamente ligados a las variaciones en la probabilidad de recombinación ER. Nótese como a mayores energías (sección inferior) las recombinaciones directas con parámetros de impacto pequeño dejan de ser importantes.



**Figura 4.** Coordenadas iniciales del proyectil  $(x_i, y_i)$  que conducen a una recombinación ER para energías de 1.0 eV (arr. izq.), 1.8 eV (arr. der.) y 2.6 eV (ab.). Cada cuadrado representa la celda unidad; los círculos blancos (vértices) representan los átomos de tungsteno de la primera capa, y los oscuros (centro) la posición inicial del átomo de nitrógeno adsorbido.



**Figura 5.** Probabilidad de recombinación ER (triángulos), y sus diferentes contribuciones: ER1 (círculos), ER2 (línea discontinua) y ER3 (línea continua) como función de la energía inicial del proyectil.

En la Figura 5 se observa cómo varía con la energía el aporte de cada una de las contribuciones a la probabilidad ER. La contribución 3 oscila entre 0.05 y 0.35%, por lo que no juega un papel determinante en la forma de la probabilidad de reacciones directas. Algo similar sucede con la contribución 2, a pesar de ser una contribución apreciable y tener un rango mayor de variación (0.88 – 1.82 %). La forma en que varía la probabilidad ER con la energía se debe exclusivamente a la contribución 1, que aumenta monótonamente una vez superada la energía umbral. La dinámica de la recombinación ER1 es muy simple: luego de alcanzar los  $3 \text{ \AA}$  de altura en un descenso vertical, las trayectorias son desviadas radialmente en la dirección a los top -alejándose del centro de la celda unidad- siendo redirigidas hacia la zona de reac-

ción al rebotar (aproximadamente a 1.4Å de altitud) sobre los átomos de tungsteno de la primera capa. El resto de las contribuciones (ER2 y ER3) siguen una dinámica de recombinación mucho más complicada, con varios rebotes sobre la superficie.

## 4 Conclusiones

En este trabajo, 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 tungsteno (100). Comparamos la probabilidad de las reacciones directas con la de formación de átomos calientes empleando como SEP una versión extendida de un potencial periódico LEPS.

Al analizar la probabilidad de formación de átomos calientes, estos fueron separados en metaestables y de larga vida, atendiendo a su energía final. A bajas energías, la probabilidad de formación de átomos calientes enlazados que se difunden rápidamente por la superficie del cristal es muy superior a la probabilidad de formación de átomos calientes metaestables. Al aumentar la energía cinética inicial del proyectil esta tendencia se invierte: mientras menos energía cinética inicial tenga el proyectil, más fácilmente podrá intercambiarla con el átomo adsorbido.

La eficiencia del mecanismo de recombinación HA no puede ser analizada por las limitaciones impuestas al modelo (superficie rígida), que impiden estudiar la difusión de los átomos calientes formados.

En todo el rango de energías estudiado (0.1 – 3eV), la probabilidad de recombinación ER es mucho menor que la probabilidad de formación de átomos calientes (enlazados y metaestables), reforzando la idea de que la recombinación molecular en metales ocurre principalmente a través del mecanismo de recombinación HA. Las variaciones en la probabilidad ER están estrechamente relacionada con los cambios que tienen lugar en las condiciones iniciales ( $x_i, y_i$ ) del proyectil que conducen a una reacción directa.

## Agradecimientos

En el presente trabajo, 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 1, Francia, al proyecto PNCB/2/4 del Departamento de Física General y Matemáticas de la institución cubana, a la embajada francesa en Cuba, a la CTP (Communauté de Travail des Pyrénées) proyecto No. 20074380124-11, así como a Maite Alducin, Ricardo Díez Muino y Maykel Leonardo González Martínez.

## Referencias

1. G. A. Somorjai, "Introduction to Surface Chemistry and Catalysis", edited by Wiley, New York, (1994).
2. A. Groß, "Reactions at surfaces studied by *ab initio* dynamics calculations", Surf. Sci. Rep. 32, 291-340 (1998).
3. G. J. Kroes, "Six-dimensional quantum dynamics of dissociative chemisorption of H<sub>2</sub> on metal surfaces", Prog. Surf. Sci. 60, 1-85 (1999).
4. G. Federici, P. Andrew, P. Barabaschi, J. Brooks, R. Doerner, A. Geier, A. Herrmann, G. Janeschitz, K. Krieger, A. Kukushkin, A. Loarte, R. Neu, G. Saibene, M. Shimada, G. Strohmayer, y M. Sugihara, J. Nucl. Mater. 313, (2003) 11.
5. J. Libuda y H-J. Freund, "Molecular beam experiments on model catalysts", Surf. Sci. Rep. 57, 157-298 (2005).
6. K. Honkala, A. Hellman, I. Remediakis, A. Logadottir, A. Carlsson, S. Dahl, C. Christensen, y J. Norskov, Science 307, 55 (2005).
7. T. Rayment, Nature 315, 311 (1985).
8. P. W. Tamm y L. D. Smith, "Crystallographic anisotropies in condensation: N<sub>2</sub> on (110) W", Surf. Sci. 26, 286-296 (1971).
9. S. W. Singh-Boparai, M. Bowker, y D. A. King, "Crystallographic anisotropy in chemisorption: Nitrogen on tungsten single crystal planes", Surf. Sci. 53, 55-73 (1975).
10. M. Alducin, R. Díez, H. F. Busnengo, y A. Salin, "Why N<sub>2</sub> Molecules with Thermal Energy Abundantly Dissociate on W(100) and Not on W(110)", Phys. Rev. Lett. 97, 056102 (2006).
11. G. Volpilhac y A. Salin, "Dissociative adsorption of N<sub>2</sub> on the W(1 0 0) surface", Surf. Sci. 556, 129-144 (2004).
12. M. Alducin, R. Díez, H. F. Busnengo, y A. Salin, "Low sticking probability in the nonactivated dissociation of N<sub>2</sub> molecules on W(110)", J. Chem. Phys. 125, 144705 (2006).
13. M. Alducin, R. Díez, H. F. Busnengo, y A. Salin, "Dissociative adsorption of N<sub>2</sub> on W(110): Theoretical study of the dependence on the incidence angle", Surf. Sci. 601, 3726-3730 (2007).
14. G.A. Bocan, R. Díez, M. Alducin, H. F. Busnengo y A. Salin, "The role of exchange-correlation functionals in the potential energy surface and dynamics of N<sub>2</sub> dissociation on W surfaces", J. Chem. Phys. 128, 154704 (2008).
15. G. Volpilhac, H. F. Busnengo, W. Dong, y A. Salin, "Scattering of atomic nitrogen on W(100)", Surf. Sci. 544, 329-338 (2003).
16. C.T. Rettner, E. K. Schweizer, H. Stein, y D. J. Auerbach, "Role of Surface Temperature in the Precursor-Mediated Dissociative Chemisorption of N<sub>2</sub> on W(100)", Phys. Rev. Lett. 61, 986-989 (1988).
17. C.T. Rettner, H. Stein, y E. K. Schweizer, "Effect of collision energy and incidence angle on the precursor-mediated dissociative chemisorption of N<sub>2</sub> on W(100)", J. Chem. Phys. 89, 3337-3341 (1988).
18. M. Beult, K. D. Rendulic, y G. R. Castro, "Does the rotational state of a molecule influence trapping in a precursor? An investigation of N<sub>2</sub>/W(100), CO/FeSi(100) and O<sub>2</sub>/Ni(111)", Surf. Sci. 385, 97-106 (1997).
19. H.E. Pfnur, C. T. Rettner, J. Lee, R. J. Madix, y D. J. Auerbach, "Dynamics of the activated dissociative chemisorption of N<sub>2</sub> on W(110): A molecular beam study", J. Chem. Phys. 85, 7452-7466 (1986).
20. C.T. Rettner, E.K. Schewizer y H. Stein, "Dynamics of the chemisorption of N<sub>2</sub> on W(100): Precursor-mediated and activated dissociation", J. Chem. Phys. 93, 1442-1454 (1990).
21. K. W. Kolasinski, "Surface Science", edited by Wiley, New York, (2002).
22. C.T. Rettner, "Dynamics of the direct reaction of hy-

drogen atoms adsorbed on Cu(111) with hydrogen atoms incident from the gas phase”, *Phys. Rev. Lett.* 69, 383-386 (1992).

23. C.T. Rettner y D. J. Auerbach, “Dynamics of the Eley-Rideal Reaction of D Atoms with H Atoms Adsorbed on Cu(111): Vibrational and Rotational State Distributions of the HD Product”, *Phys. Rev. Lett.* 74, 4551-4554 (1995).

24. C.T. Rettner, “Reaction of an H atom beam with Cl/Au(111): Dynamics of concurrent Eley-Rideal and Langmuir-Hinshelwood mechanisms”, *J. Chem. Phys.* 101, 1529-1546 (1994).

25. J. Harris y B. Kasemo, “On precursor mechanisms for surface reactions”, *Surf. Sci.* 105, 281 (1981).

26. B. Jackson y M. Persson, “A quantum mechanical study of recombinative desorption of atomic hydrogen on a metal surface”, *J. Chem. Phys.* 96, 2378-2386 (1992).

27. B. Jackson y M. Persson, “Effects of isotopic substitution on Eley-Rideal reactions and adsorbate-mediated trapping”, *J. Chem. Phys.* 103, 6257-6269 (1995).

28. M. Persson y B. Jackson, “Flat surface study of the Eley-Rideal dynamics of recombinative desorption of hydrogen on a metal surface”, *J. Chem. Phys.* 102, 1078-1093 (1995).

29. S. Caratzoulas, B. Jackson, y M. Persson, “Eley-Rideal and hot-atom reaction dynamics of H(g) with H adsorbed on Cu(111)”, *J. Chem. Phys.* 107, 6420-6431 (1997).

30. D. V. Shalashilin y B. Jackson, “Formation and dynamics of hot-precursor hydrogen atoms on metal surfaces: Trajectory simulations and stochastic models”, *J. Chem. Phys.* 109, 2856-2864 (1998).

31. D. V. Shalashilin, B. Jackson, y M. Persson, “Eley-Rideal and hot-atom dynamics of HD formation by H(D) incident from the gas phase on D(H)-covered Cu(111)”, *Faraday Discuss.* 110, 287 (1998).

32. C. Kalyanaraman, D. Lemoine, y B. Jackson, “Eley-Rideal and hot-atom reactions between hydrogen atoms on metals: quantum mechanical studies”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 1351-1358 (1999).

33. D. V. Shalashilin, B. Jackson, y M. Persson, “Eley-Rideal and hot-atom reactions of H(D) atoms with D(H)-covered Cu(111) surfaces: quasiclassical studies”, *J. Chem. Phys.* 110, 11038 (1999).

34. B. Jackson y D. Lemoine, “Eley-Rideal reactions between H atoms on metal and graphite surfaces: The variation of reactivity with substrate”, *J. Chem. Phys.* 114, 474-482 (2001).

35. Z. B. Guvenc, X. Sha, y B. Jackson, “Eley-Rideal and hot atom reactions between hydrogen atoms on Ni(100): Electronic structure and quasiclassical studies”, *J. Chem. Phys.* 115, 9018-9027 (2001).

36. Z. B. Guvenc, X. Sha, y B. Jackson, “The Effects of Lattice Motion on Eley-Rideal and Hot Atom Reactions: Quasiclassical Studies of Hydrogen Recombination on Ni(100)”, *J. Phys. Chem. B* 106, 8342-8348 (2002).

37. Z. B. Guvenc y D. Guvenc, “Hydrogen recombination on a mixed adsorption layer at saturation on a metal surface: H → (D+H)sat + Ni(1 0 0)”, *Surf. Sci.* 529, 11-22 (2003).

38. R. Martinazzo, S. Assoni, G. Marinoni y G. F. Tan-

tardini, “Hot-atom versus Eley-Rideal dynamics in hydrogen recombination on Ni(100). I. The single-adsorbate case”, *J. Chem. Phys.* 120, 8761-8771 (2004).

39. G. Lanzani, R. Martinazzo, G. Materzanini, I. Pino y G. F. Tantardini, “Chemistry at surfaces: from *ab initio* structures to quantum dynamics”, *Theor. Chem. Acc.* 117, 805 (2007).

40. G. J. Kroes, “Frontiers in Surface Scattering Simulations”, *Science* 321, 794-797 (2008).

41. I. Goikoetxea, J. I. Juaristi, M. Alducin, y R. Diez, “Dissipative effects in the dynamics of N<sub>2</sub> on tungsten surfaces”, *J. Phys: Condens. Matter* 21, 264007 (2009).

42. J. I. Juaristi, M. Alducin, R. Diez, H. F. Busnengo, and A. Salin, “Role of Electron-Hole Pair Excitations in the Dissociative Adsorption of Diatomic Molecules on Metal Surfaces”, *Phys. Rev. Lett.* 100, 116102 (2008).

43. J. I. Juaristi, M. Alducin, R. Diez-Muino, H. F. Busnengo, and A. Salin, Comment: “Role of Electron-Hole Pair Excitations in the Dissociative Adsorption of Diatomic Molecules on Metal Surfaces”, *Phys. Rev. Lett.* 102, 109602 (2009).

44. A. C. Luntz, I. Makkonen, M. Persson, S. Holloway, D. M. Bird, and M. S. Mizielinski, Reply: “Role of Electron-Hole Pair Excitations in the Dissociative Adsorption of Diatomic Molecules on Metal Surfaces”, *Phys. Rev. Lett.* 102, 109601 (2009).

45. R. N. Porter y L. M. Raff, “Dynamics of Molecular Collisions”, edited by Plenum, New York, (1976).

46. D. G. Truhlar y J. T. Muckerman, “Atom-Molecule Collision Theory: A Guide for the Experimentalist”, edited by Plenum, New York, p. 505, (1979).

47. T. D. Sewell y D. L. Thompson, “Classical Trajectory Methods for Polyatomic Molecules”, *Int. J. Mod. Phys. B* 11, 1067-1112 (1997).

48. M. Persson y B. Jackson, “Isotope effects in the Eley-Rideal dynamics of the recombinative desorption of hydrogen on a metal surface”, *Chem. Phys. Lett.* 237, 468-473 (1995).

49. J. H. McCreery y G. Wolken, “A model potential for chemisorption: H<sub>2</sub> + W(001)”, *J. Chem. Phys.* 63, 2340-2339 (1975).

50. J. H. McCreery y G. Wolken, “Atomic recombination dynamics on solid surfaces: Effect of various potentials”, *J. Chem. Phys.* 67, 2551-2559 (1977).

51. L. Martin, C. Crespos, P. Larrégaray, J-C. Rayez, D. Conte y B. van Ootegem, “Dynamics simulation of N<sub>2</sub> scattering onto W(100,110) surfaces: A stringent test for the recently developed flexible periodic London-Eyring-Polanyi-Sato potential energy surface”, *J. Chem. Phys.* 132, 204501 (2010).

52. L. Martin, C. Crespos, P. Larrégaray, J-C. Rayez, D. Conte y B. van Ootegem, “Is the LEPS potential accurate enough to investigate the dissociation of diatomic molecules on surfaces?”, *Chem. Phys. Lett.* 471, 136-142 (2009).

53. L. Martin, C. Crespos, P. Larrégaray, J-C. Rayez, D. Conte y B. van Ootegem, “Detailed description of the flexible periodic London-Eyring-Polanyi-Sato potential energy function”, *Chem. Phys.* 367, 136-147 (2010).