

DIFUSIÓN DE ÁTOMOS DE Ar EN SUPERFICIES DE MgO(100)

DIFFUSION OF Ar ATOMS ON MgO(100) SURFACES

J. GONZÁLEZ-MANTECÓN^a, S. MIRET-ARTÉS^b Y G. ROJAS-LORENZO^{at}

a) Facultad de Ciencias y Tecnologías Nucleares, InSTEC, La Habana. german@instec.cu[†]

b) Instituto de Física Fundamental, CSIC, Madrid.

[†] autor para la correspondencia

Se presenta un estudio de la difusión de átomos de Ar adsorbidos sobre una superficie de MgO(100). Este se realiza aplicando una dinámica molecular disipativa. Se resuelve la ecuación de Langevin y se introducen dos fuentes de ruido: blanco gaussiano y blanco de disparo. Se presenta el efecto de la interacción de la superficie con los adsorbatos a través de dos superficies de energía potencial: plana y corrugada. El valor del coeficiente de difusión calculado está en correspondencia con la data experimental reportada en la literatura.

We present a study of the diffusion of Ar atoms adsorbed on a surface of MgO(100). This work was done by applying a dissipative molecular dynamics scheme. It is solved the Langevin equation and there are introduced two sources of noise: white Gaussian and white shot noises. The influence of the surface adsorbate interaction is shown through two potential energy surfaces: flat and corrugated. The calculated diffusion coefficient value is in agreement with the experimental data found in the literature.

PACS: Diffusion of adsorbates 68.43.Jk, Adsorbates on surfaces 68.43.-h, Statistical mechanics of adsorbates 68.43.De, Neutron scattering 61.05.fg

INTRODUCCIÓN

Los procesos atómicos y moleculares que tienen lugar en la interfaz gas-superficie ocurren frecuentemente en la atmósfera terrestre y el medio interestelar, así como en un sinnúmero de procesos tecnológicos e industriales. Entre estos últimos destacan la fricción, la catálisis heterogénea, la lubricación, la corrosión y el crecimiento de cristales, por citar algunos ejemplos.

El estudio de las interacciones entre gases nobles y diferentes minerales, está en el centro de numerosas investigaciones que tienen como objetivo comprender una amplia gama de procesos, que van desde la dinámica del manto hasta la formación de la atmósfera de la Tierra [1, 2, 3]. El óxido de magnesio (MgO) es un conocido catalizador y un compuesto fundamental de numerosos minerales encontrados bajo la superficie terrestre, por lo que se ha utilizado como sistema modelo para comprender los procesos que ocurren en la interfaz con los materiales oxidados [4, 5].

Un sistema de gran interés es el compuesto por átomos de argón (Ar) adsorbidos en una superficie de MgO. Sobre dicho sistema existe una amplia data experimental, la que ha sido obtenida aplicando diferentes técnicas, entre ellas la Dispersión Cuasielástica de Neutrones (QENS, siglas en inglés) [6]. La mayoría de los tratamientos teóricos aplicados para interpretar los resultados de la QENS no consideran la perturbación que las partículas de prueba (neutrones) puedan inducir en el proceso de difusión, pues asumen que la interacción de estas con las especies adsorbidas y la superficie metálica es insignificante. Hasta donde conocemos, existen escasos estudios teóricos

sobre la difusión de átomos de Ar en una superficie de MgO. A partir de una metodología desarrollada para el estudio de la difusión de átomos de Na sobre una superficie de Cu [7, 8, 9], nos proponemos analizar este proceso en átomos de Ar sobre una superficie de MgO, así como comparar los resultados con la data experimental encontrada en la literatura [10].

MATERIALES Y MÉTODOS

La relación entre el número de átomos adsorbidos y el número de "sitios" en la superficie por unidad de área, define el recubrimiento θ . Para "bajos" recubrimientos las interacciones entre adsorbatos pueden ser ignoradas permitiendo trabajar dentro de la aproximación de un adsorbato. En este caso, la difusión (o auto-difusión) se caracteriza considerando solo la interacción adsorbato-substrato. Dicha interacción suele ser descrita mediante un modelo que asume dos contribuciones fundamentales: (1) la determinista, dada por el potencial V , que presenta la interacción a $T=0$, y (2) la estocástica, dada por una fuerza aleatoria, $R_G(t)$ (ruido blanco gaussiano), que resulta de los efectos vibracionales inducidos por la temperatura sobre los átomos de la superficie.

En las situaciones en que los recubrimientos se consideren "altos", la interacción adsorbato-superficie se describe al igual que en los casos de bajos recubrimientos. Sin embargo, la interacción adsorbato-adsorbato ya no es despreciable. Un enfoque alternativo para la descripción de dicha interacción, es a través de un modelo puramente estocástico denominado

aproximación de un adsorbato interactuante [7, 8, 9]. Las colisiones adsorbato-adsorbato son descritas mediante el ruido blanco de disparo [11].

En los experimentos de QENS la magnitud que se determina es el denominado coeficiente diferencial de reflexión $\mathcal{R}(\Delta\mathbf{K}, \omega)$

$$\frac{d^2 \mathcal{R}(\Delta\mathbf{K}, \omega)}{d\Omega d\omega} = n_d \mathcal{F} S(\Delta\mathbf{K}, \omega). \quad (1)$$

Este coeficiente es proporcional a la probabilidad que tienen los neutrones de ser dispersados al interactuar con los átomos adsorbidos, bajo un determinado ángulo sólido Ω , con un intercambio de energía $\hbar\omega = E_f - E_i$ y momento lineal transferido (paralelo a la superficie) $\Delta\mathbf{K} = \mathbf{K}_f - \mathbf{K}_i$. En la ecuación (1), n_d es la concentración de átomos adsorbidos, \mathcal{F} es el factor de forma atómica, dependiente del potencial de interacción entre el haz de neutrones y los adsorbatos que se depositan sobre la superficie y $S(\Delta\mathbf{K}, \omega)$ es el factor de estructura dinámico o ley de dispersión. Este suministra información acerca de la estructura y dinámica de los adsorbatos, y en particular aquella correspondiente a los picos Q y T . El pico cuasielástico Q es atribuido a la difusión de los adsorbatos y el pico T , de menor intensidad, se origina por el movimiento traslacional “frustrado” de los adsorbatos y por la excitación de fonones superficiales (temperatura de la superficie) [12].

El factor de estructura dinámico se expresa como

$$S(\Delta\mathbf{K}, \omega) = \int I(\Delta\mathbf{K}, t) e^{-i\omega t} dt, \quad (2)$$

donde

$$I(\Delta\mathbf{K}, t) = \int G(\mathbf{r}, t) e^{i\Delta\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (3)$$

es la función de dispersión intermedia. La función de correlación de pares $G(\mathbf{r}, t)$ representa la probabilidad media de encontrar una partícula, que puede ser la misma u otra, en la posición $\mathbf{r} = (x, y)$ de la superficie en el instante de tiempo t .

Note de las ecuaciones (2) y (3) que el factor de estructura dinámico es la doble transformada de Fourier de la función $G(\mathbf{r}, t)$. La función de dispersión intermedia también puede presentarse como

$$I(\Delta\mathbf{K}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j, j'} e^{-i\Delta\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j(0)} e^{i\Delta\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_{j'}(t)} \right\rangle. \quad (4)$$

En la ecuación (4) los “brackets” denotan el promedio de las trayectorias de las partículas, N es la cantidad de partículas adsorbidas y $\mathbf{r}_j(t)$ la trayectoria de la j -ésima partícula sobre la superficie. En los estudios de dinámica molecular el incremen-

to del recubrimiento de adsorbatos impone la obtención de potenciales que describan las interacciones entre las especies adsorbidas. Su costo computacional es alto debido al tiempo invertido por los códigos en la evaluación de las fuerzas entre partículas, siendo necesario el empleo de un modelo estocástico simple y realista. Este modelo consiste en analizar la dinámica de un único adsorbato. Bajo esta premisa, la acción de las restantes $N-1$ especies adsorbidas se reemplaza por una fuerza aleatoria descrita por el ruido blanco de disparo. Con esta aproximación la ecuación (4) se transforma en

$$I(\Delta\mathbf{K}, t) = \langle e^{-i\Delta\mathbf{K}[\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]} \rangle = \langle e^{-i\Delta\mathbf{K} \int_0^t \mathbf{v}(t') dt'} \rangle, \quad (5)$$

la variable $\mathbf{v}(t')$ en el integrando de la ecuación (5) denota la velocidad de la partícula adsorbida.

Para determinar $S(\Delta\mathbf{K}, \omega)$ a partir de (2) es necesario simular la dinámica de un adsorbato. Para ello empleamos la formulación de Langevin [13], donde el movimiento de un adsorbato es sometido a la acción de dos fuentes de ruido. La acción de los adsorbatos y de la temperatura del substrato sobre la trayectoria de un átomo de argón puede ser bien descrita por una ecuación generalizada de Langevin cuya forma es,

$$\ddot{x}(t) = -\int_0^t \eta(t-t') \dot{x}(t') dt' + F[x(t)] + \delta R(t). \quad (6)$$

En la ecuación (6), x es la coordenada del adsorbato, $\eta(t)$ es la función de memoria del baño térmico, que incluye los efectos que surgen del ruido blanco gaussiano y del ruido blanco de disparo; $F = -\nabla V$ es la fuerza determinista por unidad de masa (V es el potencial periódico de la superficie con período a) y $\delta R(t) = \delta R_G(t) + \delta R_S(t)$ es la fuente de ruido (G y S se refieren al ruido blanco gaussiano y al ruido blanco de disparo respectivamente). En la notación anterior se utiliza el símbolo δ para representar magnitudes que fluctúan.

El ruido blanco gaussiano satisface dos condiciones: el promedio de la fuerza estocástica en un instante de tiempo es $\langle \delta R_G(t) \rangle = 0$, y la función de autocorrelación de dicha fuerza es distinta de cero para instantes de tiempo muy pequeños $\langle \delta R_G(t) \delta R_G(t') \rangle = 2m\gamma k_B T \delta(t-t')$, donde m es la masa del adsorbato, T es la temperatura de la superficie, γ el coeficiente de fricción que caracteriza la fuerza de las interacciones adsorbato-substrato y $\delta(t-t')$ es la función delta de Dirac. Por otra parte, el ruido blanco de disparo considera la fuerza como $\delta R_S(t) \equiv R_S(t) - \langle R_S \rangle$ donde $\langle R_S \rangle \equiv \sum_K P_K(T) \langle R_S(t') \rangle_T$. Los “brackets” dobles en la última expresión indican el promedio sobre el número de colisiones (K) según cierta distribución (P_K) y el tiempo total considerado (T). En nuestro modelo $R_S(t) \equiv \sum_{k=1}^K b_k(t-t_k)$, donde $b_k(t-t_k) = c_k \lambda' e^{-\lambda'(t-t_k)}$ representa el pulso o forma del impacto, con $t-t_k > 0$ y c_k es la intensidad del mismo. La forma del pulso indica que las colisiones son “repentinas” y que sus efectos se relajan exponencialmente a una velocidad constante λ' . La probabilidad de que ocurran K colisiones durante un tiempo T se describe por la distribución de Poisson $P_K(T) = (\lambda T)^K e^{-\lambda T} / (K!)$. En la ecuación anterior λ es el

coeficiente de fricción que, para este tipo de ruido, representa el número promedio de colisiones por unidad de tiempo. En un modelo más realista las colisiones ocurren aleatoriamente con diferentes orientaciones y energías. A partir de los esquemas propuestos en la literatura se presentan los coeficientes c_k que se distribuyen según la ley exponencial $g(c_k) = \alpha^{-1} e^{-c_k/\alpha}$, donde $c_k = 0$ y $\alpha = \sqrt{m/k_B T}$ [7, 8, 9].

La velocidad λ' define el tiempo de decaimiento para cada evento colisional como $\tau_c = 1/\lambda'$. Si τ_c es relativamente pequeño, en comparación con el tiempo de relajación del sistema (régimen markoviano), la función de memoria en (6) es local en el tiempo y $\eta(t-t') \approx \eta_0 \delta(t-t')$, donde η_0 es un coeficiente de fricción independiente del tiempo. Considerando esta aproximación y aplicando el Teorema de Fluctuación-Disipación se obtiene que $\eta_0 = \gamma + \lambda$. En estas condiciones la ecuación del movimiento se plantea de la siguiente forma

$$\ddot{x}(t) = -\eta_0 \dot{x}(t) + F[x(t)] + \delta R(t) \quad (7)$$

donde podemos definir λ como el coeficiente de fricción que se relaciona con el acoplamiento adsorbato-adsorbato.

A partir de las soluciones de la ecuación (7) se encuentran dos regímenes en el comportamiento de los desplazamientos cuadráticos medios. Cuando $\eta_0 t \ll 1$, las colisiones tienen una rara ocurrencia y el adsorbato presenta un movimiento casi libre. Este es el régimen balístico o de libre difusión que se caracteriza por la ecuación

$$\langle x^2(t) \rangle \sim \frac{k_B T}{m} t^2. \quad (8)$$

Por otra parte, para $\eta_0 t \gg 1$ no existe difusión libre, los efectos de la fuerza estocástica son dominantes y predomina solamente el régimen difusivo

$$\langle x^2(t) \rangle \sim \frac{2k_B T}{m\eta_0} t = 2Dt. \quad (9)$$

La ecuación (9) es la llamada ley de Einstein. Analizando dicha ecuación se aprecia que una disminución de la fricción que actúa sobre el adsorbato, conduce a que el proceso de difusión sea más rápido (el coeficiente de difusión D aumenta). Por otro lado, la difusión es más activa cuando se incrementa la temperatura de la superficie.

Para estimar el valor de λ se considera la teoría cinética elemental de transporte de los gases. En estas condiciones la difusión es proporcional al camino libre medio, el cual es inversamente proporcional a la densidad de las partículas de gas y al área efectiva de colisión cuando se asume un modelo de esferas rígidas. Tomando como base la teoría de Chapman-Enskog y la ley de Einstein es posible encontrar la siguiente asociación $\lambda = (6\rho\theta/a^2)\sqrt{k_B T/m}$, donde ρ es el radio del adsorbato y a la longitud de la celda unidad. Este método es razonable en nuestro sistema cuando los recubrimientos son bajos.

En las simulaciones fueron consideradas dos superficies de energía potencial (SEP) diferentes: plana ($V = 0$) y corrugada [$V = f(x,y)$].

Detalles de la simulación. El primer paso de la simulación es la generación de las condiciones iniciales. Las mismas se obtienen de establecer posiciones aleatorias en el plano xy y velocidades que satisfacen la distribución de Maxwell-Boltzmann para la temperatura a la que se desea realizar el experimento numérico. A partir de estas condiciones iniciales se propagan las diferentes trayectorias numéricas. La convergencia de los resultados se obtuvo para 10000 trayectorias. El paso de integración utilizado fue de 100 a.u.

Se utilizan dos valores diferentes para el recubrimiento $\theta = 0.8$ y $\theta = 1.16$, a la temperatura de la superficie metálica $T = 45$ K. Los valores de a y ρ para la longitud de la celda unidad de la superficie y el radio atómico del argón fueron $a = 2.98$ Å y $\rho = 0.71$ Å, respectivamente. Se determinó la frecuencia de colisión (o fricción debida a los adsorbatos que colisionan) para cada uno de los juegos de datos. Los valores de λ obtenidos a la temperatura de 45 K son 9.0042×10^{-6} a.u. y 1.3056×10^{-5} a.u. para los recubrimientos de 0.8 y 1.16 respectivamente. A la velocidad de relajación de las colisiones se le asignó el valor reportado en la literatura $\lambda' = 10^{-3}$ a.u. (41.3 ps⁻¹) [7]. Variaciones del valor de este parámetro, incluso en órdenes de magnitud, no condujeron a cambios significativos en los resultados. A pesar de que trabajamos con recubrimientos de 0.8 y 1.16, aplicamos la teoría cinética elemental de transporte de los gases como un punto de partida en nuestro modelo, que puede ser mejorado.

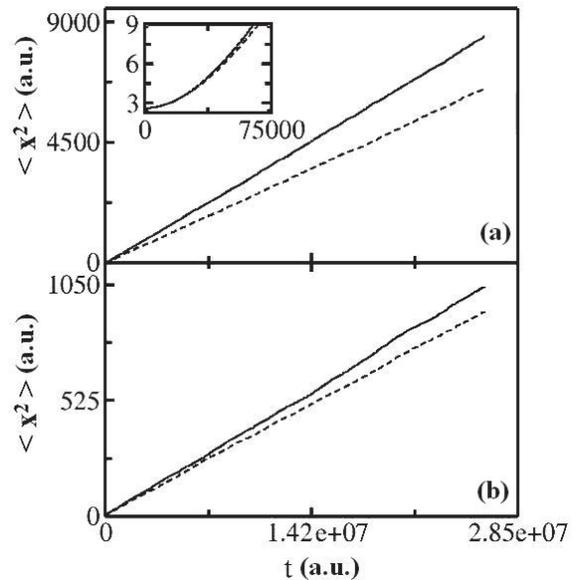


Figura 1. Desplazamiento cuadrático medio con las SEP plana (a) y corrugada (b). Los valores de los parámetros de la simulación son $\theta = 0.8$ (línea continua), $\theta = 1.16$ (línea discontinua) y $T = 45$ K.

Para determinar el coeficiente de fricción (γ) fue utilizada la relación $\gamma = 0.1\omega_0$ [7, 14], donde ω_0 es la frecuencia armónica asociada al mínimo del potencial periódico que describe las interacciones superficie-adsorbato.

En la literatura no se encontró reporte alguno sobre el potencial en el que evolucionan los átomos de Ar al interactuar con los átomos de la superficie de MgO, por lo que se propuso un potencial numérico utilizando la aproximación de potenciales aditivos por pares. Los parámetros utilizados fueron tomados de las bases de datos de BIOSYM [15]. Nos referiremos en lo adelante a este potencial como “la SEP numérica.”

Partiendo del conocimiento de las posiciones de los máximos y mínimos, y de las profundidades de los pozos de la SEP numérica, se propuso una función analítica periódica que reproduce las condiciones de dicha superficie

$$\begin{aligned}
 V(x, y) &= V_1(x, y) + V_2(x, y) \\
 V_1(x, y) &= \frac{V_{01}}{2} \left[-\cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) - \cos\left(\frac{2\pi}{a}y\right) \right] \\
 V_2(x, y) &= \frac{V_{02}}{2} \left[-\cos\left(\frac{2\pi}{a}x_1\right) - \cos\left(\frac{2\pi}{a}y_1\right) \right], \quad (10)
 \end{aligned}$$

donde $x_1 = x + a/2$, $y_1 = y + a/2$, $V_{01} = 15.0 \text{ meV}$ y $V_{02} = 1.0 \text{ meV}$.

Posteriormente, para calcular ω_0 , se hallaron las proyecciones de ambas SEPs (numérica y analítica) en los planos zx y zy determinándose que las frecuencias ω_x y ω_y son iguales a ω_0 y su valor es $4.00 \times 10^{-5} \text{ a.u.}$ Esta frecuencia es dos órdenes de magnitud menor que la frecuencia de Debye del sólido de MgO, lo que define dos escalas temporales en nuestro problema. El movimiento de los átomos de Ar transcurre en intervalos de tiempo mucho menores que los que caracterizan al movimiento de los átomos de la red. Despreciando cualquier solapamiento de la frecuencia característica del movimiento de los átomos de Ar sobre la superficie con las bandas vibracionales permitidas en el sólido, asumimos que el movimiento de dichos átomos desde un sitio de adsorción a otro no produce una relajación apreciable de la red hacia nuevas posiciones de equilibrio. Las fluctuaciones de la red las simulamos a través del ruido blanco gaussiano. La simulación se realiza sobre el plano xy y la celda computacional es ilimitada. Se utiliza una función potencial periódica.

La ecuación de Langevin resultante (ecuación (7)), con la forma asumida para la superficie de energía potencial Ar/MgO (ecuación (10)), admite una solución analítica (a través de la ecuación de Fokker-Planck correspondiente) cuando el recubrimiento es bajo y se puede despreciar la interacción entre adsorbato [16, 17, 18]. Sin embargo, dicha metodología no es aplicada en este trabajo.

RESULTADOS

En un primer momento se analiza la difusión del adsorbato en una SEP plana, que es semejante al estudio de un gas bidimensional. Este ejemplo es representativo de las superficies poco corrugadas donde el papel de la barrera de activación es despreciable. Posteriormente se estudia el problema pero considerando una SEP corrugada.

En todos los gráficos de esta sección las magnitudes están dadas en unidades atómicas.

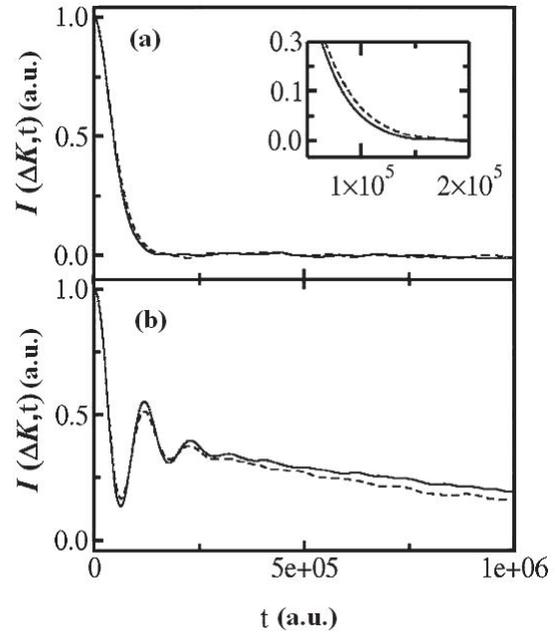


Figura 2. Función de dispersión intermedia con las SEP plana (a) y corrugada (b). Los valores de los parámetros de la simulación son $\theta = 0.8$ (línea continua), $\theta = 1.16$ (línea discontinua), $T = 45 \text{ K}$ y $\Delta\mathbf{K} = 1.2 \text{ \AA}$.

Cuando $V = 0$, es posible distinguir los regímenes balístico y difusivo para la magnitud dinámica $\langle x^2 \rangle$. Esto se aprecia en la figura 1(a) donde $\langle x^2 \rangle$ es proporcional a t^2 (balístico) para pequeños valores de tiempo y proporcional a t (difusivo) para intervalos temporales grandes. Cuando se tiene en cuenta la acción del potencial de interacción adsorbato-superficie solamente se establece el régimen difusivo, ver Fig. 1(b).

A partir del comportamiento lineal que experimenta $\langle x^2 \rangle$ se calculan los coeficientes de difusión con ayuda de la ecuación (9). En los resultados presentados en la figura 1 pueden observarse dos aspectos relevantes. Por una parte, al pasar de una SEP plana a una SEP corrugada (incremento de \mathcal{V}) se manifiesta una disminución del coeficiente de difusión. Además, independientemente de la SEP que se utilice para el análisis, un incremento del recubrimiento (aumento de λ) conduce también a una disminución del coeficiente de difusión. Lo común en ambos casos es el incremento de η_0 , ya sea por un aumento del acoplamiento adsorbato-superficie o del acoplamiento adsorbato-adsorbato. Estos resultados están en concordancia con la proporcionalidad inversa que expresa la ecuación (9) para los coeficientes de difusión y de fricción.

Los valores calculados para los coeficientes de difusión, utilizando una SEP plana, fueron $D = 1.62 \times 10^{-4} \text{ a.u.}$ para $\theta = 0.8$ y $D = 1.25 \times 10^{-4} \text{ a.u.}$ para $\theta = 1.16$. El tiempo de tránsito del régimen balístico al difusivo fue $t = 63745 \text{ a.u.}$ (1.54 ps) para un recubrimiento de $\theta = 0.8$, mientras que para $\theta = 1.16$ se obtuvo $t = 50660 \text{ a.u.}$ (1.23 ps).

Los coeficientes de difusión D , calculados en el problema que presenta una SEP corrugada, tomaron los valores $1.98 \times 10^{-5} \text{ a.u.}$ y $1.76 \times 10^{-5} \text{ a.u.}$ para θ igual a 0.8 y 1.16 respectivamente.

En el experimento, el coeficiente de difusión fue obtenido para un recubrimiento de $\theta = 0.8$ a la temperatura de 45 K [10]. Su valor fue $D = (2.59 \pm 0.86) \times 10^{-5} \text{ a.u.}$. A partir de los cálculos numéricos el valor obtenido fue $D = (1.98 \pm 0.08) \times 10^{-5} \text{ a.u.}$ La incertidumbre de la determinación experimental de D permite plantear que el valor del coeficiente obtenido numéricamente está en buena concordancia con el resultado empírico.

Con el objetivo de verificar la relación $\gamma = 0.1\omega_0$ se realizaron diferentes simulaciones, las que consistieron en variar el parámetro γ desde 10^{-9} a.u. hasta $14.5 \times 10^{-6} \text{ a.u.}$, manteniendo constante ω_0 . En cada una de estas simulaciones se calculó el coeficiente de difusión y se observó que, con el aumento de la fricción, dicho coeficiente experimenta un decrecimiento proporcional a $1/\gamma$ en concordancia con la ley de Einstein. Todos los valores de D fueron del mismo orden de magnitud.

El valor del coeficiente de fricción γ que asegura en la simulación un coeficiente de difusión igual al reportado en el experimento es $\gamma = 10^{-6} \text{ a.u.}$, lo que provoca una desviación del 25 % con respecto al utilizado en el modelo. La sobreestimación del valor del coeficiente de fricción podría estar relacionada con la "calidad" de la SEP utilizada en las simulaciones. Esta SEP no considera las contribuciones de los términos de muchos cuerpos y no tiene en cuenta los procesos electrónicos (energía de correlación electrónica, fricción electrónica, etc.).

En los cálculos que se desarrollaron se exploraron diferentes valores de transferencia de momento $\Delta\mathbf{K}$ considerando el rango comprendido entre 0.53 \AA^{-1} y 1.28 \AA^{-1} de acuerdo con el experimento [10]. Las simulaciones se hicieron teniendo en cuenta que la transferencia de momento lineal ocurre a lo largo de las direcciones cristalográficas [100] y [110]. Sin embargo, no se encontraron diferencias relevantes en los resultados que se obtienen para ambas direcciones. Por este motivo, solamente se mostrarán los que se alcanzan siguiendo la dirección cristalográfica [100]. Este comportamiento de los resultados no se halló en la difusión de átomos de sodio sobre una superficie de cobre.

Esta situación puede explicarse a partir de las características de las SEPs. En el sistema Na/Cu(100), la diferencia entre las amplitudes de los cortes de la SEP en las direcciones [100] y [110] es de 35.0 meV , mientras que para el sistema Ar/MgO(100) esta diferencia es de 7.0 meV .

En la figura 2 se presenta la función de dispersión intermedia que se obtuvo para ambas SEPs, a la temperatura requerida y para los recubrimientos empleados en el

experimento. En la Fig. 2 (a), SEP plana, es posible observar que, para tiempos pequeños, la función $I(\Delta\mathbf{K}, t)$ tiene un decaimiento inicial gaussiano. A medida que el tiempo aumenta presenta un decaimiento exponencial, hasta que alcanza un valor constante y muy próximo a cero. Al igual que en la ref. [3], en la que se analiza la difusión de Na en Cu(100), para el sistema Ar/MgO(100) el aumento del recubrimiento provoca que el decaimiento de $I(\Delta\mathbf{K}, t)$ sea más lento. Este comportamiento se debe a que existe una mayor fricción de la partícula con el resto de los adsorbatos (incorporados a través del ruido blanco de disparo). Por esa razón, disminuye la velocidad de los adsorbatos, disminuye su desplazamiento medio y, de acuerdo a la ecuación (5), la función $I(\Delta\mathbf{K}, t)$ decrece suavemente.

Con la presencia de la superficie de energía potencial corrugada se observa que la función $I(\Delta\mathbf{K}, t)$ sufre un decaimiento más lento que cuando se utiliza la SEP plana, ver Fig. 2 (b). En este caso aparece un régimen oscilatorio como consecuencia de las interacciones de los adsorbatos con los átomos de la superficie. El incremento de la fricción con la superficie provoca una disminución de la energía de los adsorbatos. En estas condiciones el recorrido libre medio disminuye y la función de dispersión intermedia decae luego de varias oscilaciones, ver Fig. 1 (b).

En la figura 3 se introduce el factor de estructura dinámico. Es posible apreciar en esa figura la presencia del pico cuasielástico Q . Este brinda información sobre el proceso de difusión. Se distingue en el gráfico que para un menor recubrimiento, el proceso de difusión es más activo cuando la SEP es plana (Fig. 3 (a)). Sin embargo, cuando la SEP es corrugada, se observa un comportamiento contrario. La difusión es más activa para el mayor recubrimiento, ver Fig. 3 (b). Estos resultados fueron también obtenidos y discutidos en el sistema Na/Cu(100). La presencia de la SEP corrugada provoca importantes cambios en el factor de estructura dinámico. En primer lugar, las trayectorias de los átomos de Ar confinados en los mínimos de la SEP, originan dos picos simétricos alrededor del pico cuasielástico, los picos del modo T . En la figura 3 (c) se presenta el pico T (sólo se muestra el que está a la derecha del pico cuasielástico). En segundo lugar, el pico Q es más estrecho que el correspondiente al estudio de la SEP plana. Esta reducción del ancho del pico Q está en correspondencia con la disminución que experimenta el coeficiente de difusión. Los picos T se relacionan con el llamado movimiento traslacional frustrado y con el intercambio de fonones con la superficie. Un elemento a considerar en la disminución del valor del coeficiente de difusión y en la aparición de los picos T , es el hecho de que al aumentar la fricción aumenta la probabilidad de que adsorbatos queden termalizados en los pozos de la SEP. Estas partículas tendrán un movimiento restringido (traslacional frustrado) y no contribuirán al incremento de $\langle x^2 \rangle$. En estas condiciones la difusión debe ser menos activa.

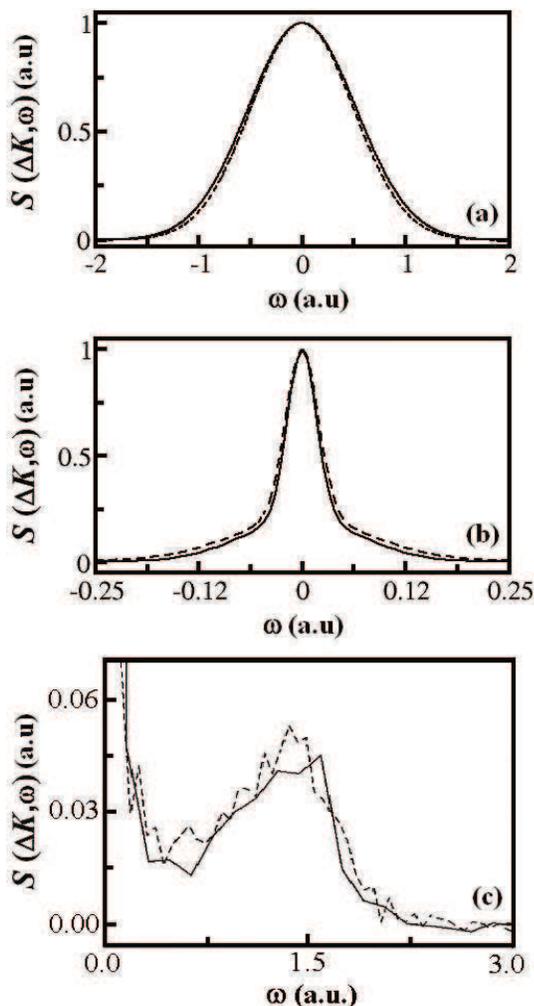


Figura 3: Factor de estructura dinámico con las SEP plana (a) y corrugada (b). En (c) se representa el pico T que aparece al utilizar la SEP corrugada. Los valores de los parámetros de la simulación son $\theta = 0.8$ (línea continua), $\theta = 1.16$ (línea discontinua), $T = 45$ K y $\Delta K = 1.2$ Å.

CONCLUSIONES

Se estudió la acción del potencial de interacción entre los átomos adsorbidos y la superficie, evidenciándose que su presencia provoca una notable variación en las propiedades dinámicas del sistema. Cuando se realiza el análisis con la SEP plana, se distinguen dos regímenes: balístico y difusivo. Con la SEP corrugada se aprecia solamente el régimen difusivo, además de una disminución del coeficiente de difusión respecto a la SEP plana.

El potencial de interacción provocó el estrechamiento del pico cuasielástico Q y la aparición de los modos traslacionales (picos T).

El incremento del recubrimiento provoca que aumente la fricción y, por tanto, que disminuya el coeficiente de difusión.

Se calculó el coeficiente de difusión para el sistema Ar/MgO.

Su valor es $D = (1.98 \pm 0.08) \times 10^{-5}$ a.u. y está en concordancia con el valor obtenido en el experimento $D = (2.59 \pm 0.86) \times 10^{-5}$ a.u.

AGRADECIMIENTOS

Javier González-Mantecón agradece las discusiones realizadas con el profesor MSc. Ernesto Luis Quintas. Este trabajo ha sido apoyado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (España) bajo los proyectos FIS2007-02461 y SB2006-0011 y por el Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas (Cuba) con el proyecto “Estudio físico-químico de sistemas atómicos y moleculares con interés para el medio ambiente.”

- [1] Z. Du, N. L. Allan, J. D. Blundy, J. A. Purton and R. A. Brooker, *Geochim. et Cosmochim. Acta* **72**, 554 (2008).
- [2] L. Martin, C. Crespos, P. Larrègaray, J. C. Rayez, D. Conte and B. van Oetegem, *Chem. Phys. Lett* **471**, 136 (2009).
- [3] L. Martin, C. Crespos, P. Larrègaray, J. C. Rayez, D. Conte and B. van Oetegem, *J. Chem. Phys.* **132**, 204501 (2010).
- [4] M. I. McCarthy, G. K. Schenter, C. A. Scamehorn, and J. B. Nicholas, *J. Phys. Chem.* **100**, 16989 (1996).
- [5] B. Ealet, J. Goniakowski and F. Finocchi, *Phys. Rev. B* **69**, 195413 (2004).
- [6] G. R. Kneller, “Quasielastic Neutron Scattering”, Centre de Biophysique Moléculaire, CNRS, France, 2004.
- [7] R. Martínez-Casado, J. L. Vega, A. S. Sanz and S. Miret-Artés, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 305002 (2007).
- [8] R. Martínez-Casado, J. L. Vega, A. S. Sanz and S. Miret-Artés, *Phys. Rev. E* **75**, 051128 (2007).
- [9] S. Miret-Artés and E. Pollak, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 4133 (2005).
- [10] J. M. Layet, M. Bienfait, C. Ramseyer, P. N. M. Hoang, C. Girardetand and G. Coddens, *Phys. Rev. B* **48**, 9045 (1993).
- [11] C. W. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods*, (Springer-Verlag, Berlin, 1983).
- [12] R. Guantes, J. L. Vega and S. Miret-Artés, *J. Chem. Phys.* **119**, 2780 (2003).
- [13] R. Zwanzig, *Nonequilibrium Statistical Mechanics*, (Oxford University Press, New York, 2001).
- [14] A. P. Graham, F. Hofmann, J. P. Toennies, L. Y. Chen and S. C. Ying, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3900 (1997).
- [15] Base de datos: Biosym forcefield 1, PCFF/FRC, 1993.
- [16] G. Wahnström, *Surf. Sci.* **164**, 449 (1985).
- [17] G. Wahnström, *Phys. Rev. B* **33**, 1020 (1986).
- [18] L. L. Rasmussen and C. Nyeland, *Chem. Phys. Lett.* **346**, 187 (2001).