

COEFICIENTE DE STICKING DE H₂/W(100): UN CALCULO MEDIANTE SIMULACION DE MONTE CARLO

V. Bustos^(*), D. Rodriguez Saa⁽¹⁾, M. Rizzotto⁽¹⁾ y G. Zgrablich^(1,2)

⁽¹⁾ Departamento de Física, Universidad Nacional de San Luis
Ejército de los Andes 950, (5700) San Luis - Argentina

⁽²⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas
e-mail: rizzotto@unsl.edu.ar

Se analiza la cinética de adsorción en el sistema H₂/W(100), a través del coeficiente de sticking. Mediante simulación de Monte Carlo se estudia el comportamiento de este coeficiente en función de la temperatura y cubrimiento superficial. Se tienen en cuenta interacciones laterales entre adsorbatos de primeros y segundos vecinos, como así también la interacción entre partículas de adsorbato con el metal.

Dissociation kinetics of H₂/W(100) is investigated by analyzing the dependence of the sticking coefficient on temperature and surface coverage. Reconstruction of the surface layer upon H₂ dissociation is allowed in order to match experimental findings in this system [1-4]. The influence of metal-adsorbate and adsorbate-adsorbate interaction on kinetics is also considered.

I. INTRODUCCION

El estudio de los procesos superficiales tales como adsorción, desorción y reacciones, en el sistema H₂/W(100) ha recibido considerable atención en los últimos años debido a la influencia, sobre estos procesos, de la reconstrucción superficial inducida, presente en este sistema [1-4].

Mediante simulación de Monte Carlo se analizó aquí la cinética de adsorción de este sistema, evaluando para ello la dependencia del coeficiente de sticking con el cubrimiento superficial y la temperatura.

El sistema estudiado presenta una reconstrucción del sustrato inducida por los adsorbatos que es tenida en cuenta en el modelo aquí desarrollado, a través de las interacciones adsorbato-metal. Este modelo está descrito en [5], contempla cuatro posiciones probables para cada una de las partículas del sustrato, tal que en función de las interacciones presentes, a un cubrimiento superficial y temperatura del sustrato, se obtiene la configuración más probable.

Los resultados obtenidos concuerdan satisfactoriamente con los reportados experimentalmente [6].

II. DESCRIPCION DEL MODELO

El Hamiltoniano propuesto se puede escribir como la Ec. (1), en la que $\vec{S}_i = (s_i^x, s_i^y)$, $|\vec{S}_i| = 1$, es el vector posición del átomo de W respecto al centro del cuadrado, Fig. 1; n_i es el número de ocupación del sitio por el hidrógeno ($n_i = 1/0$, ocupado/desocupado); el primer término indica las interacciones entre partículas W en la superficie metálica; el segundo y tercer término la interacción metal- hidrógeno adsorbido. El cuarto y quinto término la interacción adsorbato-adsorbato de primeros y segundos vecinos.

$$\begin{aligned}
 H = & J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \\
 & + \sum_i \lambda_c \left[\delta \left(s_i^x - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) n_{i+1} + \delta \left(s_i^y + \frac{1}{\sqrt{2}} \right) n_{i+1} \right] \\
 & + \lambda_L \left[\delta \left(s_i^x + \frac{1}{\sqrt{2}} \right) n_{i+1} + \delta \left(s_i^y - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) n_{i+1} \right] \\
 & + \epsilon_1 \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j + \epsilon_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} n_i n_j
 \end{aligned} \quad (1)$$

Valores adecuados de las interacciones resultan en una transición de fase tipo orden- desorden. Para el sistema analizado se observa experimentalmente, a bajos cubrimientos ($\theta \leq 0.3$), una fase ordenada c(2x2), mientras que a valores más altos de cubrimientos la fase se hace incommensurable [7].

III. CALCULO DE STICKING

Se simuló una estructura cuadrada (LxL), de dimensiones L=50 y con condiciones de borde periódicas. Se calculó el sticking para cada cubrimiento y temperatura. Los resultados surgen de hacer 300 promedios sobre configuraciones que se generan por un procedimiento usual de termalización de Monte Carlo, con probabilidades de transición de Metrópolis [8]. Se realiza un número grande de termalizaciones iniciales antes de calcular el primer valor de sticking, con el fin de que el sistema pierda la memoria de la configuración inicial y alcance el equilibrio termodinámico.

Después de cada valor calculado de sticking se hace un número (n=1000) de termalizaciones (o pasos de M.C.) intermedias a efectos de independizar estadísticamente un promedio de otro.

* Autor a quien debe dirigirse la correspondencia.

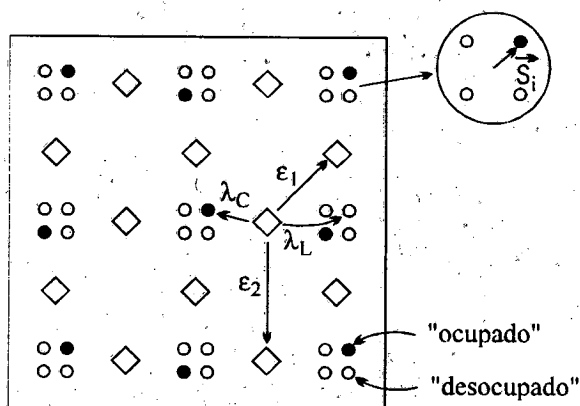


Figura 1: Arreglo de partículas de la superficie de W(100) mostrando una fase ordenada $c(2 \times 2)$. ● Denota los átomos del metal que pueden estar localizados en cuatro posiciones de equilibrio (○). ◇ Representa los sitios de adsorción para el hidrógeno.

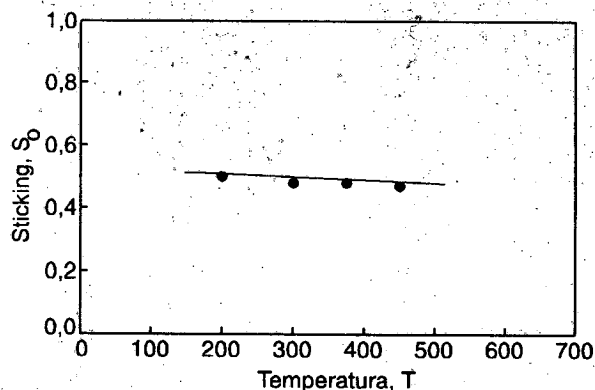


Figura 2: Coeficiente de sticking inicial en función de la temperatura, para cubrimiento cero.
● Valores experimentales; — Simulación.

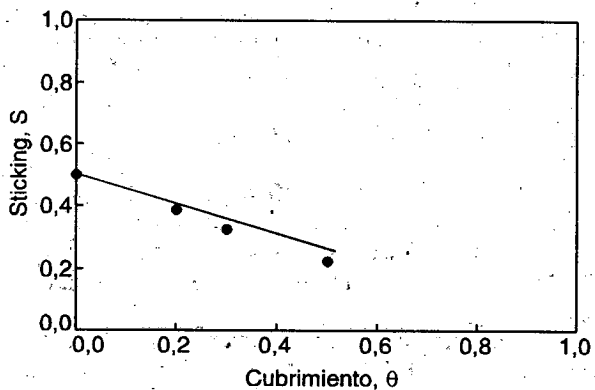


Figura 3: Coeficiente de sticking en función del cubrimiento a $T=300K$.
● Valores experimentales; — Simulación.

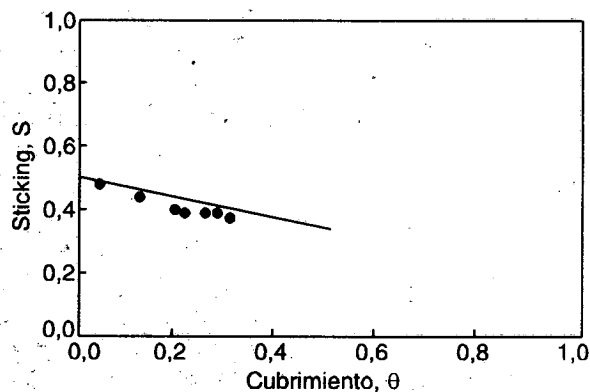


Figura 4: Coeficiente de sticking en función del cubrimiento a $T=400K$.
● Valores experimentales; — Simulación.

Como la adsorción es disociativa, el sticking se calcula, para cada configuración, sobre todos los pares (sin repetición) de sitios vacíos próximos vecinos, evaluando en cada par la probabilidad de adsorción. Si se adsorbe, se suma 1 al sticking y así hasta completar todos los pares de la configuración. El resultado final sale de dividir a esta suma por el total de pares visitados.

IV. RESULTADOS

1. La Figura 2 muestra el comportamiento del coeficiente de sticking inicial en función de la temperatura. Los resultados obtenidos, con los parámetros energéticos usados, concuerdan satisfactoriamente con los experimentales.
2. Las Figuras 3, 4 y 5 reportan los resultados cuando se calcula, con los mismos parámetros energéticos, la dependencia del sticking con el cubrimiento superficial.

Se analizó la influencia de las interacciones laterales adsorbato- adsorbato, se encuentra que sólo las de primeros vecinos son relevantes. Las interacciones de segundos vecinos, para cubrimiento por encima de 0.3, dan resultados que se alejan del experimental, perdiendo así el comportamiento lineal.

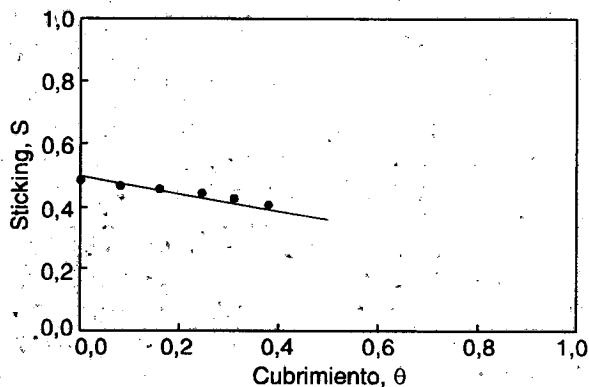


Figura 5: Coeficiente de sticking en función del cubrimiento a $T=420K$.
● Valores experimentales; — Simulación.

La intensidad de la interacción adsorbato-partícula del metal tiene una influencia importante en el comportamiento lineal del sistema. Se encuentra un valor aproximado de 1.9 Kcal/mol. El diagrama de fase calculado con este modelo y reportado en [5], en muy buen acuerdo con el experimental, se calculó con los mismos parámetros energéticos usados aquí.

Parámetros usados

Valores de los parámetros energéticos usados (en kcal/mol):

$$\lambda_C = -1.9, \lambda_L = 1.9$$

$$\epsilon_1 = -1.9, \epsilon_2 = 0.1$$

Agradecimientos: los autores agradecen a la Universidad Nacional de San Luis por brindar el apoyo económico para la realización de este trabajo.

V. REFERENCIAS

1. V. P. Zhdanov, Surf. Sci. 209, 523 (1989): 219, L571 (1989).
2. A. E. Reynolds, D. Kaletta, G. Ertl, R. J. Behm, Surf. Sci. 218, 452 (1989).
3. A. V. Myshlayavtsev, V. P. Zhdanov, J. Chem. Phys. 92 (6) (1990).
4. B. Helsing, V. P. Zhdanov, chem. Phys. Lett. 168, 584 (1990).
5. Zuppa C., Bustos V. A. and Zgrablich G., Phys. Rev. 51 (4) (1995) 2618.
6. Alnot P., Cassuto A. And King D. A., Surf. Sci. 215 (1989) 29.
7. Barker R. A. And Estrup P. J., J. Chem. Phys. 74 (1981) 1442.
8. Binder K. And Hermann D. W.: *Monte Carlo simulation in Statistical Physics*. Springer Ser. Solid State Phys. Vol 80 (Springer-Berlin 1988).*