

# EFFECTO DE TRANSICIONES A SEGUNDOS VECINOS SOBRE LA DIFUSIÓN SUPERFICIAL DE AD-PARTÍCULAS INTERACTUANTES

## THE EFFECT OF NEXT-NEAREST NEIGHBOR TRANSITIONS ON THE SURFACE DIFFUSION OF INTERACTING AD-PARTICLES

**F.M. Bulnes\*, and V.P. Pereyra**

Laboratorio de Ciencias de Superficie y Medios Porosos (LACSUMP)  
Departamento de Física - Universidad Nacional de San Luis - CONICET  
Chacabuco 917 - (5700) - San Luis - Argentina  
e-mail: [fbulnes@unsl.edu.ar](mailto:fbulnes@unsl.edu.ar)

Mediante simulación de Monte Carlo en el marco del modelo gas de red, se estudia la difusión superficial de partículas adsorbidas en presencia de interacciones laterales ad-ad repulsivas. Según el modelo considerado, el proceso difusivo del adsorbato tiene lugar a través de transiciones térmicamente activadas entre sitios primeros ( $NN$ ) y segundos vecinos ( $NNN$ ) de la red, teniendo en cuenta la restricción de simple ocupación de sitios adsorptivos. Se analizan las características principales del coeficiente de difusión fenomenológico  $D^j$  en función de temperatura y concentración, para diferentes valores de probabilidad de ocurrencia de transiciones  $NNN$ .

Palabras Claves: Superficie, Difusión, Adsorbato, Gas de Red, Monte Carlo

Surface diffusion of adsorbed particles in the presence of lateral repulsive interactions is studied through Monte Carlo simulation in the framework of the lattice-gas model. According our model, the diffusion process occurs via thermally activated transitions between nearest ( $NN$ ) and next-nearest neighbor ( $NNN$ ) sites of the lattice, with the restriction of single site occupation. The main characteristics of the jump diffusion coefficient  $D^j$  as a function of temperature and concentration are analyzed for different values of  $NNN$  jump probability.

Key Word: Surface, Diffusion, Adsorbate, Lattice-gas, Monte Carlo

### I. INTRODUCCIÓN

El modelo "gas de red" es una herramienta de gran utilidad para el estudio de los procesos superficiales<sup>1</sup>. La descripción de la topografía energética asociada a la interacción gas-sólido, en base a sitios y enlaces, ha permitido el desarrollo de una extensa serie de estudios sobre el proceso difusivo de átomos adsorbidos<sup>2-5</sup>.

Los modelos clásicos desarrollados para describir la difusión superficial de especies adsorbidas, consideran en general transiciones elementales solo entre mínimos adyacentes ( $NN$ ) de la topografía energética superficial, o bien la posibilidad de saltos de diferentes longitudes. El hecho de considerar únicamente transiciones del tipo  $NN$  implica en ciertos casos una notable subestimación de la capacidad de movilidad que presentan los sistemas reales<sup>6</sup>. Es razonable esperar que la migración de adatomos involucre saltos a mayor distancia, más complejos, aunque quizás,.... ¿ poco frecuentes ?<sup>7</sup>.

Durante las últimas décadas se ha conseguido un importante progreso en el conocimiento acerca de la difusión superficial, debido en gran parte a técnicas experimentales como *FEM*, *FIM*, *STM*, etc., las cuales permiten observar el comportamiento individual de átomos en superficies<sup>8</sup>. Se ha observado la existencia de "grandes saltos" durante la difusión superficial en diversos sistemas reales. En ciertos casos, la difusión

involucra solo transiciones entre sitios adyacentes  $NN$  y sitios segundos vecinos  $NNN$ .

La técnica de microscopía *FIM*, por ejemplo, ha permitido estimar fracciones de ocurrencia relativa entre transiciones  $NN$  y  $NNN$ <sup>9-11</sup>. Sin embargo, no se ha explicado aún satisfactoriamente por qué aparecen "grandes saltos" en algunos sistemas (como por ejemplo en Pd/W(211)) pero son prácticamente indetectables en otros sistemas donde es esperable detectarlos (como por ejemplo (Mo/Pd(211))<sup>11</sup>. Es necesario entonces, un conocimiento más profundo acerca de la naturaleza de dichos saltos, como así también establecer una ley de frecuencia que los gobierne<sup>12</sup>.

En la presente contribución se introduce un modelo sencillo para describir la difusión superficial activada de un adsorbato, considerando transiciones  $NN$  y  $NNN$ . Se ha centrado la atención en estudiar las características principales del coeficiente de difusión fenomenológico, en función de la temperaturas y de la concentración.

### II. MODELO

En el marco del modelo "gas de red", el sustrato homogéneo es representado por red cuadrada regular de  $M=LxL$  sitios de adsorción (coord  $z=4$ ), con condiciones de contorno periódicas. Los sitios de adsorción poseen la misma energía  $E_a=cte$ , mientras que la energía de

\* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

punto de silla del potencial es la misma para todo par de sitios adyacentes de la red, es decir  $E_B^{NN} = \text{cte}$ .

Consideremos  $N$  partículas adsorbidas a temperatura  $T$ , con restricción de ocupación simple de sitios. Se introduce una variable discreta de ocupación de sitios  $c_i$ :  $c_i = 0$  [ $c_i = 1$ ] cuando  $i$  se encuentra vacío [ocupado]. El Hamiltoniano del sistema (adsorbato) es entonces

$$H = \frac{w}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j \in \{NN, i\}} c_i c_j + E_a \sum_{i=1}^M c_i - \mu \sum_{i=1}^M c_i \quad (1)$$

$j \in \{NN, i\}$  indica que la suma se realiza sobre sitios  $NN$  de  $i$ ,  $\mu$  es el potencial químico, y  $w$  la energía de interacción a vecinos  $NN$ . Llamamos cubrimiento superficial  $\theta$  a la fracción de sitios de red ocupados, esto es  $\theta = N/M$  con  $0 \leq \theta \leq 1$ .

A  $\theta = 0.5$  el sistema experimenta una transición de fase de orden 2 (orden-desorden), con  $T$  crítica dada por  $k_B T_C = 0.567w$  ( $k_B$  cte. de Boltzmann). A  $T < T_C$  el adsorbato constituye una fase ordenada  $c(2 \times 2)$  como se muestra en la figura 1.

El coeficiente de difusión fenomenológico  $D^j$  para un sistema de partículas interactuantes, se define<sup>5</sup>:

$$D^j = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[ \frac{1}{2dNt} \left\langle \left( \sum_{i=1}^N \Delta \vec{r}_i \right)^2 \right\rangle \right] = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[ \frac{\langle R^2(t) \rangle}{2dt} \right] \quad (2)$$

donde  $\Delta \vec{r}_i$  es el desplazamiento de la partícula  $i$ -ésima desde  $t=0$  hasta el tiempo  $t$ , y  $d$  la dimensión del medio.  $D^j$  está relacionado con la dependencia temporal del desplazamiento cuadrático medio  $\langle R^2(t) \rangle$  del centro de masas de la distribución de partículas<sup>3</sup>.

En adelante supondremos que la migración del adsorbato tiene lugar via transiciones térmicamente activadas ( $AT$ ). La probabilidad  $W_{ij}$  de efectuar una transición  $AT$  desde el sitio  $i$  al sitio adyacente  $j$  puede ser expresada de la siguiente manera<sup>3-5, 13</sup>:

$$W(i \rightarrow j) \propto \exp \left[ - \frac{\Delta E(i \rightarrow j)}{k_B T} \right] \quad (3)$$

donde

$$\Delta E(i \rightarrow j) = E_B^{NN}(i, j) - n_i w - E_a(i) \quad (4)$$

$E_B^{NN}(i, j)$  es la energía del enlace  $ij$ ,  $E_a(i)$  la energía del sitio  $i$ , y  $n_i$  el número de sitios  $NN$  de  $i$  ocupados.

Para un medio homogéneo,  $E_a$  y  $E_B^{NN}$  son constantes. En este caso, la probabilidad (3) se reduce a

$$W_{NN}(i) \propto \sigma_{NN}(T) \exp[\beta n_i w] \quad (5)$$

$$\sigma_{NN}(T) = \exp[-\beta E_B^{NN}] \exp[\beta E_a] \quad (6)$$

donde  $\beta = 1/k_B T$ .

A fin de incluir transiciones a segundos vecinos desocupados<sup>14</sup>, suponemos que la energía de “enlace”  $E_B^{NNN}$ , es finita, y satisface:

$$E_B^{NNN} = (1 + \alpha) E_B^{NN} \quad \alpha \geq 0 \quad (7)$$

donde el parámetro adimensional  $\alpha$  controla la relación entre probabilidades de ocurrencia de  $AT$   $NNN$  y  $NN$ .

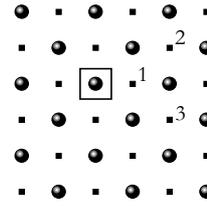


Figura 1: Fase  $c(2 \times 2)$  a  $T < T_C$  y a  $\theta = 0.5$ . Cuadrados y círculos representan sitios de red vacíos y ocupados, respect.

La probabilidad de que una partícula ubicada en el sitio  $i$  desarrolle una  $AT$  hacia alguno de sus 4 vecinos  $NNN$  puede ser expresada como:

$$W_{NNN}(i) \propto \sigma_{NNN}(T) \exp[\beta n_i w] \quad (8)$$

$$\text{con } \sigma_{NNN}(T) = \exp[-\beta E_B^{NNN}] \exp[\beta E_a] \quad (9)$$

Las probabilidades de transición  $W_{NNN}$  y  $W_{NN}$  satisfacen

$$\frac{W_{NNN}}{W_{NN}} = \exp[-\alpha \beta E_B^{NN}] \quad (10)$$

$$W_{NNN} \sigma_{NN} = W_{NN} \sigma_{NNN} \quad (11)$$

### III. DETERMINACION DEL COEFICIENTE $D^j$

El coeficiente de difusión fenomenológico  $D^j$  puede ser obtenido a través de simulación de Monte Carlo en asamblea canónica ( $CEMC$ ), a partir del desplazamiento cuadrático medio del centro de masas del conjunto de partículas  $\langle R^2(t) \rangle$ <sup>13-16</sup>, para diferentes valores de  $\alpha$  y  $T$ .

Se ha empleado un esquema de simulación de tiempo continuo, basado en un algoritmo “n-fold way” ( $nfwMC$ ) (ver ref. 16). El paso elemental de simulación puede esquematizarse de la siguiente manera:

Dado el sistema en cierta configuración  $X$ :

- 1) Se evalúan las probabilidades de transición  $W_i$  (\*),  $i=1, 2, \dots, 8N$  (\*\*). El  $k$ -th evento posible en el sistema, es elegido a partir de la condición:

$$\frac{1}{W} \sum_{i=1}^{k-1} W_i < \xi_1 \leq \frac{1}{W} \sum_{i=1}^k W_i, \quad \text{con } W = \sum_{i=1}^{2N} W_i \quad (12)$$

$i$  y ejecutado !.

- 2) El tiempo  $t$  transcurrido desde el estado inicial es incrementado según

$$t = t + t' = t - \frac{1}{W} \ln \xi_2 \quad (13)$$

- 3) Retorna a (1).

donde  $\xi_1$  y  $\xi_2$  son números al azar uniformemente distribuidos en  $[0, 1)$ .

(\*) Las probabilidades  $W_i$  se evalúan según eqs.(6)-(8).  
(\*\*)  $8N$ , dada las 8 posibles  $AT$  para cada partícula.

El paso 1) produce una transición exitosa de una partícula del sistema a uno de sus vecinos  $NN$  o  $NNN$  desocupados. En 2) el tiempo (variable dependiente), es actualizado según la distribución de tiempos de espera para ese estado<sup>16</sup>. La repetición de  $N$  veces el lazo 1) - 3) constituye un paso de Monte Carlo: 1 MCs.

Se utilizaron redes cuadradas de  $80 \times 80$  sitios, con condiciones de contorno periódicas (para este tamaño de red no se apreciaron "efectos de tamaño finito"). Las probabilidades de transición han sido determinadas en base a las siguientes consideraciones:

$$w = A_1 k_B T \quad E_B^{NN} = A_2 w$$

$$E_B^{NNN} = (1 + \alpha) A_2 w \quad (14)$$

$$k_B T_C = 0.567 w \rightarrow A_1 = \left( 0.567 \frac{T}{T_C} \right)^{-1}$$

proponemos:  $E_a=0$ ,  $w=1.0$  u.a.,  $A_2=5.0$ . Luego

$$\beta E_B^{NN} = 5 A_1 \quad \beta E_B^{NNN} = 5(1 + \alpha) A_1 \quad (15)$$

con lo cual

$$W_{NN} = \frac{1}{4} \exp(-5 A_1) \quad \frac{W_{NNN}}{W_{NN}} = \exp(-5 \alpha A_1) \quad (16)$$

Los resultados han sido obtenidos en base a  $n \sim 10^4$  MCs, promediando sobre  $n' \sim 10^4$  configuraciones iniciales diferentes, no correlacionadas.

#### IV. RESULTADOS

En la figura 3 se ha representado el desplazamiento cuadrático medio del centro de masa del adsorbato en función del tiempo de caminata,  $\langle R^2(t) \rangle$ , a  $\theta=0.5$ , y para diferentes valores de  $\alpha$  y de  $T$ . Los símbolos llenos representan el caso  $\alpha=0$  ( $W_{NNN}=W_{NN}$ ), para distintos valores de  $T$ , por encima y por debajo de la  $T_C$  del sistema. Los símbolos vacíos corresponden a  $T=0.95T_C$ , para diferentes  $\alpha$ .

En el caso  $\alpha \rightarrow \infty$  ( $W_{NNN}/W_{NN} \rightarrow 0$ ), la movilidad de las partículas está fuertemente gobernada por comportamientos tipo *flip-flop*<sup>13</sup>. En efecto, después de producida una transición desde un sitio inicial sin vecinos  $NN$  ocupados, como por ejemplo el señalado  $\square$  en la figura 1, la partícula ocupará una nueva posición (por ejemplo, el sitio 1) donde experimenta una fuerte repulsión  $3w$ . Luego, la transición más probable es el regreso de dicha partícula a su posición anterior, relajando el sistema hacia la estructura  $c(2 \times 2)$  inicial.

Para un dado tiempo de evolución del sistema,  $\langle R^2(t) \rangle$  disminuye considerablemente con el aumento de  $\alpha$  para pequeños valores de  $\alpha$  (al aumentar  $\alpha$  disminuye la probabilidad de transiciones  $NNN$ ).

En el caso  $\alpha=0$  ( $W_{NNN}=W_{NN}$ ), para  $t$  fijo,  $\langle R^2(t) \rangle$  aumenta con  $T$ . Las transiciones  $NNN$  dan lugar a una gran movilidad en la fase adsorbida haciendo más lenta la evolución del sistema hacia el equilibrio

termodinámico. Siguiendo el ejemplo de la figura 1, una vez que la partícula (inicialmente en  $\square$ ) alcanza la posición 1, la repulsión  $3w$  incrementa notablemente la probabilidad de abandono del sitio 1. Pero ahora, tanto la transición al sitio inicial como las transiciones a cualquiera de los 4 sitios  $NNN$  (de 1) son equiprobables. En caso de producirse el salto hacia 2 o 3 (ver Fig. 1), en la nueva posición, la partícula sentirá una repulsión  $4w$ . En adelante, la sucesión de eventos más probables será una serie de transiciones de estas partículas que se mueven "rápidamente" a los largo de las diagonales de la red, hasta resultar atrapadas por algún sitio sin vecinos  $NN$  ocupados.

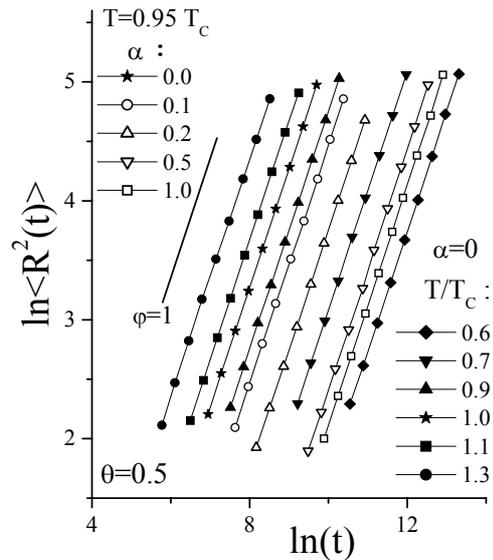


Figura 3: Gráfica  $\ln\text{-}\ln$  del desplazamiento cuadrático medio vs tiempo medio de caminata para diferentes valores de  $\alpha$  y  $T$ .

En la figura 4 se muestra el coeficiente de difusión  $D^j$  en función de  $(T/T_C)^{-1}$ , a  $\theta=0.5$  y para diferentes valores de  $\alpha$ . En general,  $D^j$  decrece con la disminución de  $T$  para todos los valores de  $\alpha$  considerados.

En todo el rango de  $T$  estudiado, para  $T$  fijo (por encima o por debajo de  $T_C$ ), el valor máximo del coeficiente  $D^j$  corresponde al caso  $\alpha=0$  ( $W_{NNN}=W_{NN}$ ). Luego  $D^j$  disminuye monotonamente con el aumento de  $\alpha$ . En la figura 4 b) se ha representado la derivada de las curvas  $\ln(D^j/D^j_0)$  vs  $(T/T_C)^{-1}$ .

Para  $\alpha=0$ ,  $D^j(T_C/T)$  no exhibe cambio cualitativo de comportamiento en el rango de  $T$  considerado. Con el aumento de  $\alpha$ , las curvas muestran un cambio de pendiente a  $T_C$ , convergiendo rápidamente hacia el resultado correspondiente a  $\alpha \rightarrow \text{inf}$  ( $AT$   $NN$  puras). La importancia de este cambio de pendiente en las curvas  $D^j(1/T)$  a  $T \sim T_C$ , para  $\alpha > 0$  resulta más evidente al inspeccionar sus derivadas. Ver figura 4b).

Se sabe que el coeficiente de difusión traza  $D^j(\theta=0.5)$ <sup>17</sup> como función de  $1/T$ , presenta un punto de inflexión en las proximidades de  $T_C$ . La derivada de dicha curva exhibe un máximo, cuya posición converge hacia  $T_C$  al incrementar el tamaño de la red. A partir de un análisis de escaneo finito para  $D^j$  se determina su

exponente crítico  $\sigma_f=0.66\pm 0.02$ . Ver ref. 18. Dada la dependencia del coeficiente  $D^j$  con  $1/T$  en el entorno de  $T_C$ , surge entonces el interés por estudiar en mayor detalle, posibles cambios de comportamiento en función del tamaño de red, analizando cuidadosamente la influencia de transiciones  $NNN$ <sup>18</sup>.

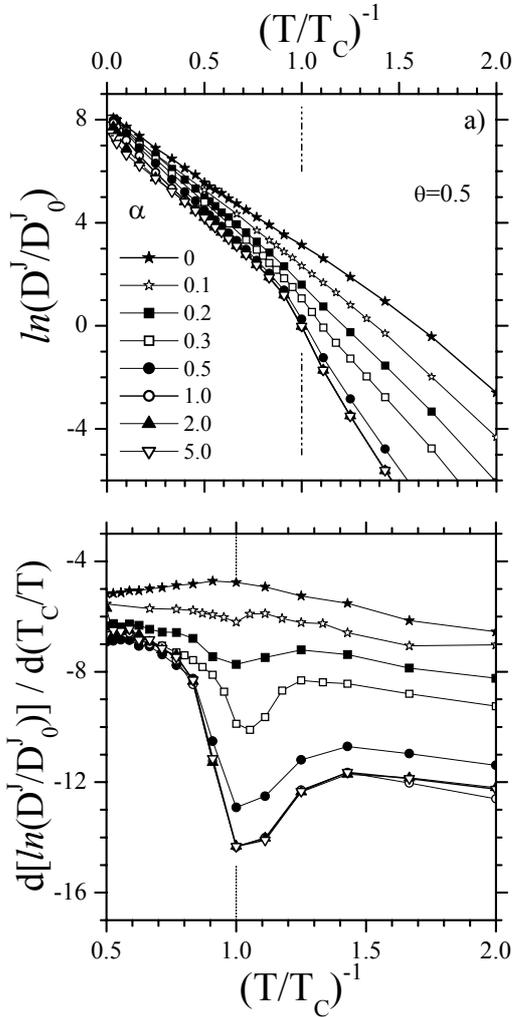


Figura 4: a) coeficiente de difusión  $D^j$  vs  $1/(T/T_C)$  a  $\theta=0.5$ , para diferentes valores de  $\alpha$ . El factor de normalización es  $D_0^j \equiv D^j(\alpha \rightarrow \infty, T=T_C, \theta=0.5)$ . b) derivadas de las curvas de la figura de arriba.

En la figura 5 se muestra la dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura del sistema, para el caso  $\alpha=0$  ( $W_{NNN}=W_{NN}$ ), para diferentes valores de cubrimiento superficial. En la figura 6 se representado la derivada con respecto a  $(T_C/T)$  de las curvas  $\ln(D^j/D_0^j)$  vs  $(T/T_C)^{-1}$  de la figura 5.

Para  $\theta < 0.5$ , no se observan cambios cualitativos de comportamiento cuando  $T$  es variada pasando del régimen  $T > T_C$  al régimen  $T < T_C$  o viceversa.  $D^j$  disminuye monotonamente con la disminución de  $T$ .

Consideremos cubrimientos ligeramente superiores a 0.5. Para  $T$  levemente mayores que  $T_C$ , la dependencia de  $D^j(T)$  es similar a la obtenida para  $\theta < 0.5$ . Sin embargo, al disminuir  $T$  se observa un cambio de pendiente en las curvas a  $T \approx T_C$ . Para estos valores de  $\theta$ , cuando  $T \rightarrow T_C$  (con  $T > T_C$ ), aparece cierto orden local

en el adsorbato, que puede ser interpretado como una fase ordenada  $c(2 \times 2)$  más unas pocas partículas adicionales. Estas últimas experimentan repulsiones importantes, moviéndose “con cierta facilidad” según direcciones diagonales de la red. Esto puede ser apreciado en la figura 6.

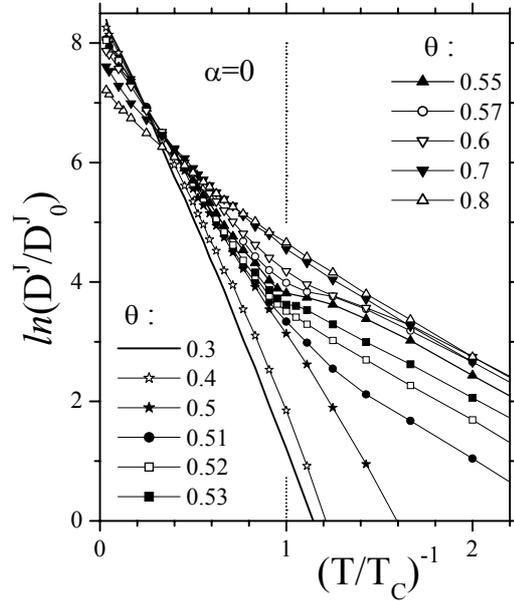


Figura 5:  $\ln(D^j/D_0^j)$  vs  $(T/T_C)^{-1}$  para  $\alpha=0$  y diferentes valores de  $\theta$  (indicados en la figura).

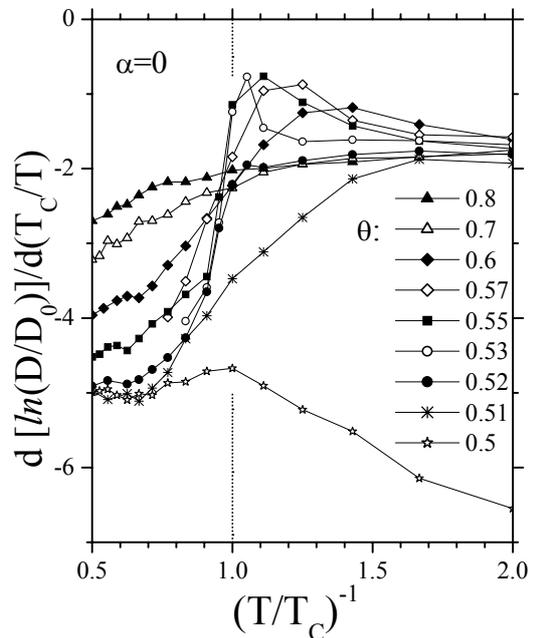


Figura 6:  $d[\ln(D^j/D_0^j)]/d(T_C/T)$  versus  $T_C/T$  para los casos de la figura anterior.

Las curvas en la figura 6 presentan un máximo local en el entorno de  $T_C$  para  $\theta > 0.5$ . Para  $\theta$  ligeramente superiores a 0.5, la derivada exhibe un escalón próximo a  $T_C$  (para  $T < T_C$ ), que aumenta de tamaño con el aumento de  $\theta$ . Para los tamaños de redes utilizados, encontramos que a  $\theta \sim 0.53$  aparece un máximo en la

derivada, superpuesto al mencionado escalón, que se vuelve más agudo y se desplaza hacia  $T_C$  con el aumento de  $\theta$ . Sin embargo, para valores de cubrimiento del orden de 0.55 o mayores, dicho máximo se torna cada vez más difuso al aumentar  $\theta$ , a la vez que se corre hacia temperaturas menores, alejándose de  $T_C$ .

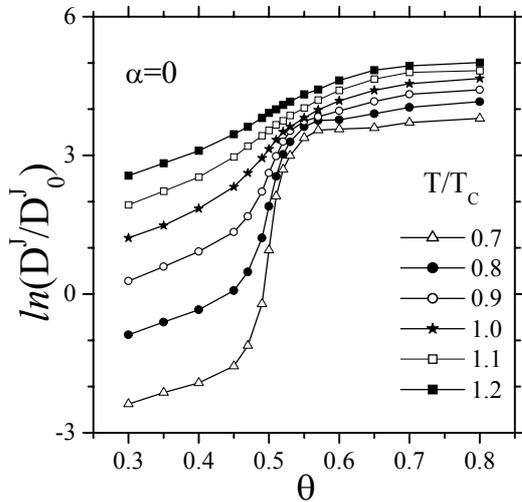


Figura 7:  $D^j/D_0^j$  vs  $\theta$  para  $\alpha=0$ , y diferentes valores de  $T/T_C$ .  $D_0^j$  tiene igual significado que en figuras anteriores.

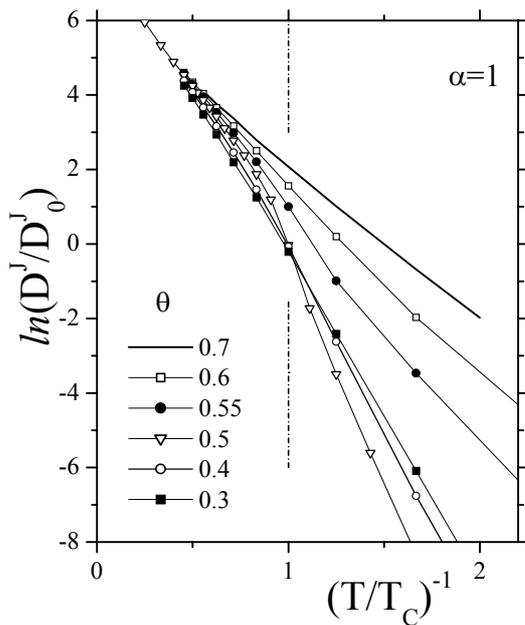


Figura 8:  $D^j/D_0^j$  vs  $(T/T_C)^{-1}$  para  $\alpha=1$  y diferentes valores de  $\theta$ .  $D_0^j$  tiene igual significado que en figuras anteriores.

En la figura 7 se ha representado  $D^j(\theta)$  para  $\alpha=0$ , y diferentes  $T$  próximas a  $T_C$ . En el rango de  $\theta$  y  $T$  considerados,  $D^j$  aumenta con  $T$ , de manera más significativa a  $\theta < 0.5$  que para  $\theta > 0.5$ . Para  $T$  fijo,  $D^j$  aumenta con  $\theta$  mostrando un cambio de comportamiento entorno a  $\theta \sim 0.5$ . Las curvas  $D^j(\theta)$  presentan un punto de inflexión a  $\theta \approx 0.5$  para  $T > T_C$ , el cual cobra importancia con la disminución de  $T$ . Se observa un escalón redondeado en dichas curvas para valores de  $T < T_C$ .

En la figura 8 se muestra  $D^j/D_0^j(1/T)$ , para el caso  $\alpha=1$ , para diferentes valores de  $\theta$ . Para este valor de  $\alpha$ ,  $W_{NN} = 1.48 \times 10^{-4} W_{NN}$ , de manera que el comportamiento del sistema está fuertemente gobernado por transiciones a primeros vecinos.  $D^j$  decrece al disminuir  $T$ . Para  $T$  ( $T > T_C$ ) fijo,  $D^j$  aumenta monotonamente con  $\theta$ , para todo  $\theta$ . Lo mismo sucede a  $T < T_C$  para  $\theta \geq 0.5$ ; sin embargo, para  $\theta < 0.5$ , la dependencia de  $D^j$  con  $\theta$  se invierte, esto es  $D^j$  disminuye con el aumento de  $\theta$ .

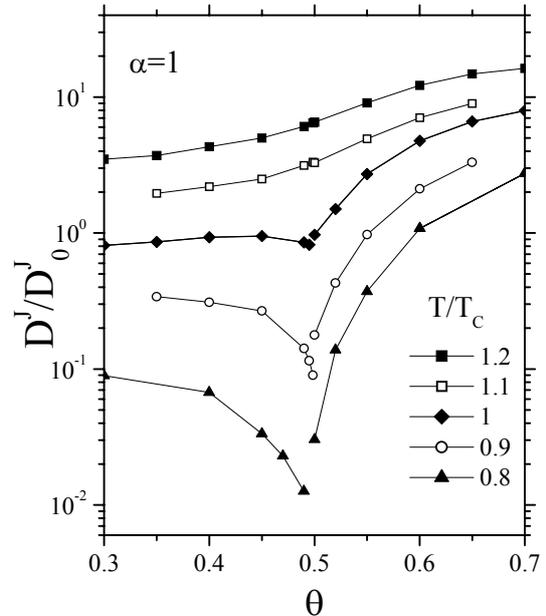


Figura 9:  $D^j/D_0^j$  vs  $\theta$  para  $\alpha=1$ , y diferentes valores de temperatura. ( $D_0^j$ : idem figuras anteriores).

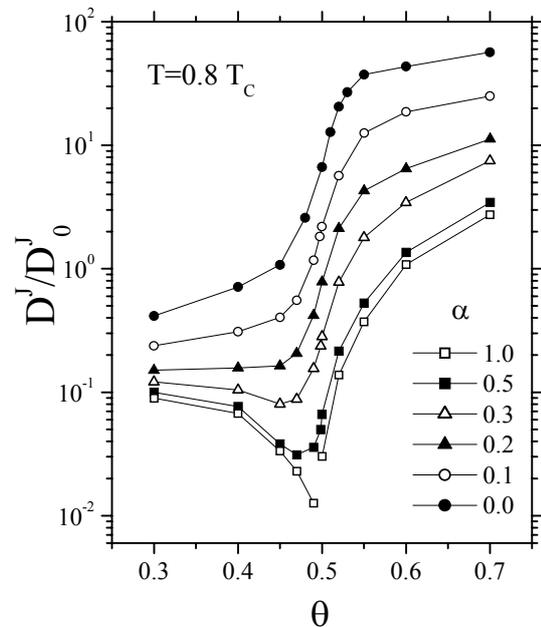


Figura 10:  $D^j/D_0^j$  vs  $\theta$ , a temperatura  $T=0.8T_C$ , para diferentes valores de  $\alpha$ . ( $D_0^j$ : idem figuras anteriores).

Para  $\theta < 0.5$ , las curvas se cruzan a  $T \approx T_C$ . Esto muestra que el proceso difusivo está gobernado por transiciones  $NN$ , dado que el ordenamiento de las

partículas a  $T < T_C$  produce una fuerte disminución en  $D'$ .

El coeficiente  $D'(\theta)$  para una topografía caracterizada por  $\alpha=1$ , ha sido representado en la figura 9, para diferentes temperaturas. Las curvas exhiben el conocido comportamiento observado para transiciones  $NN$  puras ( $\alpha \rightarrow \infty$ ), donde se produce la formación de estructuras ordenadas  $c(2 \times 2)$  en la fase adsorbida. A  $T \sim T_C$ , o menores,  $D'$  presenta un mínimo centrado en  $\theta \approx 0.5$ , cuya importancia crece con la disminución de  $T$ . En este caso ( $W_{NNN}$  pequeña), el movimiento de las partículas es considerablemente influenciado por transiciones tipo *flip-flop*, resultando en una drástica disminución de  $D'$  a bajas  $T$  para  $\theta$  intermedio.

La figura 10 muestra que el mínimo de  $D'$  a  $\theta$  medio, a  $T=0.8T_C$ , se torna menos agudo al decrecer  $\alpha$ . ( Cabe destacar que para los valores de  $T$  considerados,  $W_{NNN}/W_{NN} \approx 1.632 \times 10^{-5}$  para  $\alpha=1$ ,  $W_{NNN}/W_{NN} \approx 0.11$  para  $\alpha=0.2$  ).

## CONCLUSIONES

Con el objeto de discutir los efectos de posibles transiciones a segundos vecinos sobre la difusión térmicamente activada de adpartículas interactuantes, hemos consideramos un modelo simple, donde las barreras energéticas que separan sitios  $NNN$  de la red son consideradas finitas.

El coeficiente de difusión fenomenológico fue evaluado a través de simulación de MC en el marco del modelo gas de red, para diferentes temperaturas, próximas a la temperatura crítica  $T_C$  del sistema.

Los resultados muestran que, para probabilidades de transición  $NN$  y  $NNN$  similares,  $D'$  exhibe cambios de comportamiento muy interesantes, en particular a  $\theta$  ligeramente mayores que 0.5 y a  $T \approx T_C$ . A bajas temperaturas, cuando las repulsiones favorecen la formación de dominios  $c(2 \times 2)$  en el adsorbato, la existencia de transiciones a segundos vecinos influye significativamente sobre las características del proceso difusivo de las adpartículas.

La existencia de grandes saltos durante la migración del adsorbato se manifiesta en general a través de un incremento en el coeficiente de difusión  $D'$  a temperaturas subcríticas.

Finalmente, los resultados obtenidos muestran que el desarrollo de mediciones experimentales de las constantes de difusión correspondientes a sistemas con las características estudiadas, podrían ser empleadas para determinar una temperatura crítica del sistema. En principio, se trata de encontrar el valor de  $T$  para el cual se producen cambios drásticos en la movilidad de las partículas. La magnitud de dichos cambios es una medida de la importancia relativa de las transiciones a segundos vecinos, con respecto a las transiciones entre sitios adyacentes.

## Referencias

- 1 - Yu K. Tovbin, "Theory of physical chemistry processes at gas-solid interface", Mir, Moscow and CRC Press Inc., Boca Raton (1991).
- 2 - V. P. Zhdanov, "Elementary physicochemical processes on solid surfaces", Plenum Press N. Y. and London, (1991).
- 3 - D. A. Reed and G. Ehrlich, Surf. Sci. **102**, 588 (1981); Surf. Sci. **105**, 603 (1981).
- 4 - J. W. Haus and K. W. Kehr. Phys. Rep. **150** 264 (1987).
- 5 - R. Gomer, Rep. Prog. Phys. **53** 917 (1990).
- 6 - G. L. Kellog, Surf. Sci. Rep. **21** (1994) 1.
- 7 - O. M. Braun and R. Ferrando, Phys. Rev. E **65** 61107 (2002).
- 8 - A. G. Naumovets and Yu. S. Vedula, Surf. Sci. Rep. **4** 365 (1985).
- 9 - S.-M. Oh, S. J. Koh, K. Kyuno and G. Ehrlich, Phys. Rev. Lett. **88** 236102 (2002).
- 10 - H. T. Lorenson, J. K. Norskov, and K. W. Jacobsen, Phys. Rev. B **60** (1999) R5149.
- 11 - G. Antezak and G. Ehrlich, Phys. Rev. Lett. **92** 16(2004).
- 12 - G. Ehrlich, Surf. Sci. **246** 1 (1999).
- 13 - G. Zgrablich, en "Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces", W. Rudzinski, W. A. Steele and G. Zgrablich Eds., Elsevier (1997) 373.
- 14 - F. Bulnes and V. Pereyra. "Long jumps in surface diffusion: The effect of next-nearest neighbor transitions on the diffusion constants", En preparación.
- 15 - K.W. Kehr and K. Binder, "Simulation of Diffusion in Lattice Gases and Related Kinetic Phenomena", in "Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics", K. Binder, Ed., Springer Verlag, Berlin (1987).
- 16 - F. Bulnes, V. D. Pereyra and J. L. Riccardo, Phys. Rev. E **58** 86 (1998).
- 17 - C. Uebing and R. Gomer, J. Chem. Phys. **95** 7626, 2636, 7641, 7648 (1991).
- 18 - F. Nieto, A. Tarasenko and C. Uebing, Phys. Chem. Chem Phys **4** 1882 (2002).