

DIFUSIÓN SUPERFICIAL EN PRESENCIA DE DESORDEN GEOMÉTRICO Y ENERGÉTICO

F. Bulnes¹, F. Rojas², S. Cordero² y J. L. Riccardo¹

1. Dpto. de Física – Univ. Nac. De San Luis, CONICET y Centro Latinoamericano de Estudios Ilya Prigogine
Chacabuco 917 - 5700 San Luis, Argentina.

2. Dpto. de Química, Univ. Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, C.P. 55534, México D.F. 09340. México.
e-mail: fbulnes@unsl.edu.ar

Mediante Simulación de Monte Carlo se estudia la difusión superficial de un trazador sobre un sustrato que presenta heterogeneidad energética y geométrica. En el contexto del modelo gas de red, el proceso difusivo de la partícula trazadora ocurre via transiciones activadas a sitios primeros vecinos sobre una red bidimensional de sitios adsorptivos. La topografía energética es construida en el marco del modelo Dual Sitio-enlace, introduciendo cierta fracción de enlaces cortados. Este modelo permite construir sustratos energética y geoméricamente desordenados, de coordinación no-uniforme, y con cierto grado de correlación energética superficial. Los resultados obtenidos muestran como el desorden superficial afecta la dinámica del adsorbato.

Single Particle surface diffusion on energetically and geometrically heterogeneous substrates is studied through Monte Carlo simulations. In the context of the lattice-gas model, the diffusion process is considered to occur via activated transitions between nearest neighbor sites, on a square array of adsorptive sites. The energetic topography is generated in the framework of the Dual-Site Bond model, by introducing a given fraction of closed bonds. The model provides an heterogeneous surface topography, with non-uniform coordination and energy correlations. The results show how the disorder of the topography influence the adsorbate mobility.

I. INTRODUCCION

La difusión superficial es un mecanismo fundamental para que la fase adsorbida alcance el equilibrio termodinámico⁽¹⁾. Las dificultades que involucra la determinación experimental de los coeficientes de difusión ha promovido el desarrollo de un análisis minucioso del problema, no solo desde el punto de vista teórico sino también a partir de la implementación de técnicas computacionales⁽²⁾.

Los efectos de interacciones laterales, diferentes mecanismos de salto, y heterogeneidad energética de sitios adsorptivos, han sido profusamente estudiados⁽³⁾. Sin embargo, la difusión sobre redes espacialmente desordenadas ha recibido menos atención⁽⁴⁾. Se ha propuesto que una descripción apropiada para el medio heterogéneo debería considerar la definición de dos tipos de elementos topológicos relevantes (sitios adsorptivos y puntos de silla del potencial adsorptivo continuo), y tener en cuenta tres características principales: a) heterogeneidad energética, b) correlaciones espaciales y c) conectividad no uniforme⁽⁵⁾.

Atendiendo las características arriba mencionadas, hemos utilizado el Modelo Dual Sitio-Enlace (DSBM)⁽⁶⁾ para la construcción de la superficie heterogénea. DSBM ha demostrado ser de gran utilidad para analizar efectos topográficos sobre diferentes procesos superficiales en medios heterogéneos⁽⁷⁾. Dadas las funciones de densidad de energías de sitios y enlaces, la conectividad media de los sitios, las correlaciones energéticas espaciales y la distribución local de conectividad quedan completamente determinadas mediante restricciones de tamaño entre sitios y enlaces y un principio de máxima entropía. Se

obtiene de esta manera una interesante colección de sustratos desordenados.

En esta contribución se presenta un estudio acerca de la influencia de las correlaciones energéticas y del grado de desorden espacial sobre la difusión de una partícula trazadora, mediante simulación de Monte Carlo.

II. MODELO DUAL SITIO-ENLACE

Según el Modelo Dual Sitio-enlace (DSBM)⁽⁶⁾, la topografía energética adsorptiva puede ser descrita en base a las funciones de densidad de probabilidad de sitios y enlaces, $F_S(E_S)$ y $F_B(E_B)$. Las funciones de distribución asociadas a F_S y F_B se definen como:

$$S(E_S) = \int_0^{E_S} F_S(E) dE \quad B(E_B) = \int_0^{E_B} F_B(E) dE \quad (1)$$

La función de densidad de probabilidad conjunta de encontrar un par "sitio de energía E_S " - "enlace de energía E_B ", es

$$F(E_S, E_B) = F_S(E_S) F_B(E_B) \phi(E_S, E_B) \quad (2)$$

La función de correlación ϕ contiene la información acerca de cómo sitios y enlaces son asignados unos a otros. El caso más simple es considerar la máxima aleatoriedad permitida por el *Principio de Construcción* (la energía de un sitio no puede ser menor que las energías de sus enlaces). En este caso, la función de correlación decae exponencialmente con la separación espacial entre elementos (sitios o enlaces). Finalmente $F_S(E_S)$ y $F_B(E_B)$ son, en general, funciones arbitrarias que satisfacen la condición

$$B(E) \geq S(E)$$

lo cual asegura que habrá suficiente cantidad de enlaces para ser conectados a sitios con energías iguales o menores que E .

El traslape Ω , (area común bajo las curvas $F_S(E)$ and $F_B(E)$) es una medida de la correlación energética sitio-enlace ($0 \leq \Omega \leq 1$). $\Omega=0$ corresponde a una superficie heterogénea completamente al azar, con longitud de correlación $r_0=0$, en tanto que valores grandes de Ω ($\Omega \rightarrow 1$) generan topografías tipo "parches", de tamaños (longitudes de correlación) crecientes. Para valores intermedios de Ω se tienen situaciones más realistas donde las correlaciones entre entidades vecinas no son nulas, ni infinitamente extendidas, sino significativas en un corto rango.

Mientras mayor es Ω , más grande es la correlación $c_0(r)$ entre dos elementos de la red separados una distancia r . $c_0(r)$ decae exponencialmente para valores intermedios o grandes de Ω , $c_0(r) \propto \exp[-r/r_0]$, donde r_0 es una longitud característica de correlación, dependiente de Ω ⁽⁸⁾

$$r_0 = \Omega/(1 - \Omega) \quad (4)$$

III. SUPERFICIE HETEROGÉNEA

Consideremos una red de sitios con conectividad máxima C_m . En general, algunos sitios se encontrarán menos conectados, es decir, algunos enlaces estarán "cortados" en lo que se refiere a la difusión superficial. Un enlace cortado (o cerrado) implica una barrera infinita para la difusión activada en la dirección del enlace involucrado ⁽⁸⁾.

Para un sitio i cualquiera de la red, se cumple

$$C_i = C_m - C_{i0} \quad \forall i \quad (5)$$

donde C_{i0} y C_i son respectivamente el número de enlaces cortados y de enlaces "abiertos" conectados al sitio i . La conectividad promedio es

$$\bar{C} = C_m(1 - f_0) \quad (6)$$

donde f_0 es la fracción de enlaces cortados en la red.

Diferentes configuraciones espaciales son posibles para un dado f_0 . En el contexto del DSBM, se puede generar sistemas con conectividad no uniforme, redefiniendo adecuadamente la función de densidad de energías de enlaces $F_B(E_B)$ de la siguiente manera ⁽⁸⁾

$$F_B(E_B) = \begin{cases} f_0 \delta(E_B) & \text{for } E_B \equiv \infty \\ F'_B(E_B) & \text{for } E_B > 0 \end{cases} \quad (7)$$

con lo cual todas las definiciones y ecuaciones (1) a (4) permanecen válidas, con la condición de normalización

$$\int_0^{\infty} F'_B(E_B) dE_B = 1 - f_0 \quad (8)$$

En el caso $\Omega=0$, las energías de sitios y enlaces pueden ser muestreadas al azar a partir de sus

respectivas distribuciones, y los enlaces cortados, distribuidos al azar sobre la red, sin correlación espacial entre ellos. Cuando $\Omega > 0$ aparecen diferentes características topológicas no triviales ⁽⁸⁾.

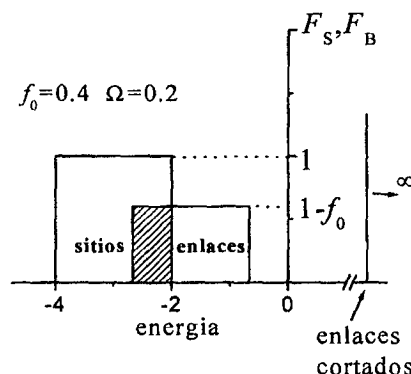


Figura 1: Funciones de densidad de probabilidad para sitios y enlaces, correspondientes a $f_0=0.4$ y $\Omega=0.2$.

IV. DIFUSIÓN EN MEDIOS HETEROGÉNEOS

En el marco de la teoría convencional de "caminata al azar" (RW) en medios homogéneos, el coeficiente de difusión de "una partícula" se define:

$$D_h^{SP} = \lim_{t \rightarrow \infty} \left\{ D_{h0}^{SP} \frac{\langle R^2(t) \rangle}{t} \right\} \quad (9)$$

donde $D_{h0}^{SP} = 1/2d$; d la dimension euclideana espacial, t el tiempo transcurrido, y $\langle R^2(t) \rangle$ el desplazamiento cuadrático medio de la partícula hasta el tiempo t .

En la simulación del RW, suponemos que la partícula "salta" de un sitio a otro mediante transiciones activadas. Luego, el coeficiente de difusión depende de la temperatura T y D_{h0}^{SP} es $D^{SP}(T \rightarrow \infty)$.

Para un medio heterogéneo ⁽⁴⁾

$$\langle R^2(t) \rangle \propto t^{2/d\omega} \quad d\omega \geq 2 \quad (10)$$

El exponente $d\omega$ indica el tipo de difusión. $d\omega=0$ [$d\omega > 2$] corresponde a difusión normal [anómala]. Cuando la caminata al azar tiene lugar sobre un medio energéticamente heterogéneo, de dimensión $d \geq 2$, con correlaciones de corto alcance, el comportamiento difusivo normal es recuperado a largos tiempos ^(3,9).

Para un medio heterogéneo, se propone una relación análoga a la ec. (9)

$$D_h^{SP} = \lim_{t \rightarrow \infty} \left\{ D_0^{SP} \frac{\langle R^2(t) \rangle}{t^{2/d\omega}} \right\} \quad (11)$$

D_h^{SP} es el coeficiente de difusión "SP" para $T \rightarrow \infty$.

V. SIMULACIÓN DE MONTE CARLO

Mediante simulación de Monte Carlo es posible generar sustratos heterogéneos con topografías caracterizadas por diferentes valores de f_0 y Ω ^(5,10). La formulación presentada en ref.(5) introduce una

metodología general para simular sustratos desordenados en presencia de heterogeneidad, correlación y conectividad no uniforme.

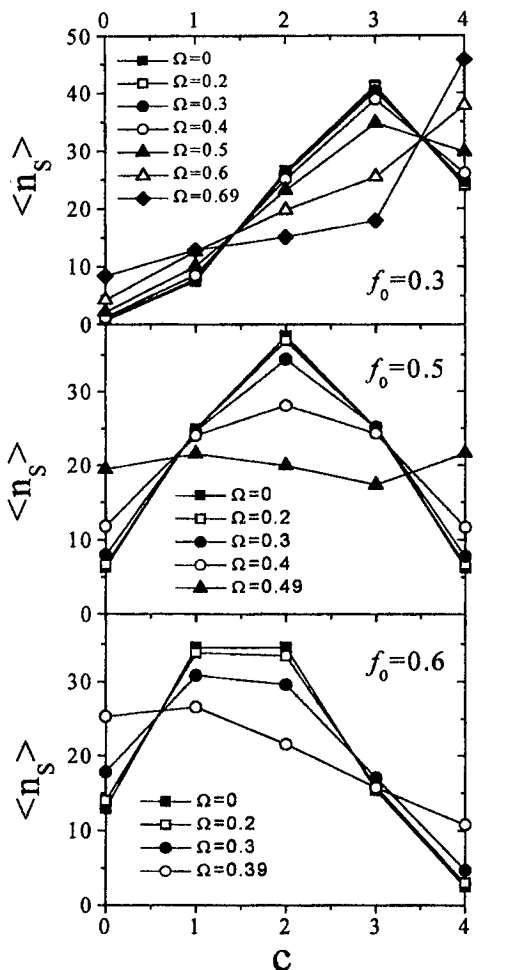


Figura 2: Número medio de sitios adsortivos ($\times 100$) vs. c .

Utilizamos redes cuadradas de tamaño $L \times L$, con $L=400$ sitios, y distribuciones uniformes para sitios y enlaces ($\Delta E_s = \Delta E_b = 2 \text{ kcal/mol}$), con energía media de sitio $E_{sm} = -3 \text{ kcal/mol}$. La función de distribución de energías de sitios se mantiene inalterada mientras que la correspondiente a los enlaces se desplaza hacia energías mayores, hasta conseguir el valor de Ω deseado.

El esquema tradicional para el tratamiento de la difusión sobre medios heterogéneos puede ser enmarcado en el contexto del modelo "hormiga ciega" sobre el cluster de percolación, donde cada intento de transición no depende del estado del enlace. Si el salto se concreta o no, depende de la probabilidad de transición w ($w=0$ para enlaces cortados). En nuestro modelo solo consideramos saltos a primeros vecinos.

La transición térmicamente activada de la partícula desde el sitio i al sitio j , w_{ij} , está gobernada por la energía de activación $E^a(i \rightarrow j)$.

$$w_{ij} = \nu \exp\{-\beta E^a(i \rightarrow j)\} \quad (12)$$

donde

$$E^a(i \rightarrow j) = E_b^{ij} - E_s^i \quad (13)$$

E_b^{ij} es la energía del enlace (o barrera) entre los sitios i y j , y E_s^i es la energía adsortiva del sitio i . ν es una frecuencia de salto arbitraria; $\beta=1/kT$, siendo k la constante de Boltzmann. Para un enlace cerrado $E_b^{ij} \rightarrow \infty$, entonces $w_{ij} = w_{ji} = 0$.

Para simular la caminata del trazador, el número de pasos de Monte Carlo (N) que representa el número de intentos de transición, es variado entre 10^1 y $\sim 5 \times 10^5$, promediando sobre n caminatas, con $n=2 \times 10^5$.

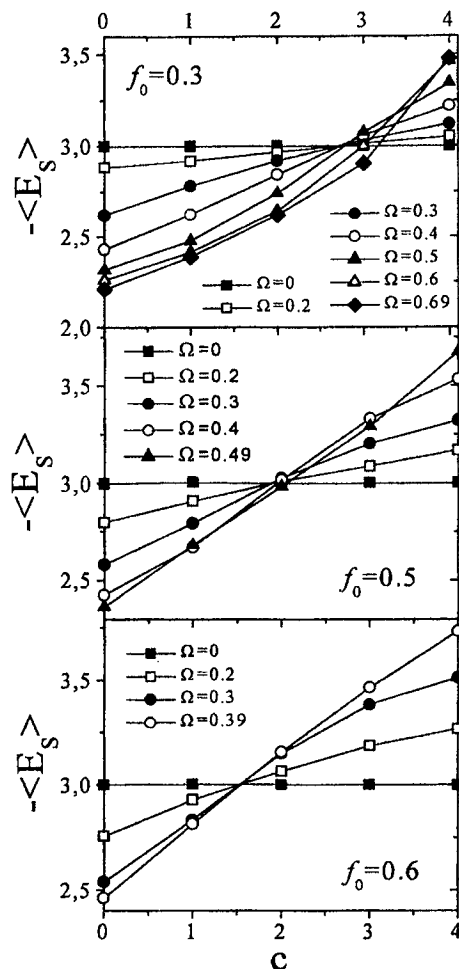


Figura 3: Energía media de sitios vs. conectividad.

Durante la simulación se calcula $\langle R^2(t) \rangle$ para cada caminata de N pasos. Luego, a partir de la ec.(11) se obtiene la siguiente relación (válida para largos tiempos)

$$\ln \langle R^2(t) \rangle \cong \ln \left(\frac{D^{SP}}{D_0^{SP}} \right) + \frac{2}{d\omega} \ln(t) \quad (14)$$

la cual permite determinar el coeficiente de difusión SP y el exponente $d\omega$.

VI. RESULTADOS Y DISCUSION

Se puede reproducir un amplio espectro de superficies desordenadas, desde medios "al azar" hasta topografías tipo "parches" isoenergéticos, al elegir convenientemente los parámetros que controlan correlaciones y desorden, Ω y f_0 , respectivamente.

Las energías de sitios y enlaces se distribuyen sobre la red de manera tal que a medida que la correlación energética (Ω) aumenta, los sitios más ligantes resultan más conectados que los sitios débiles. Las barreras pequeñas (para la difusión) se encuentran conectando sitios fuertes con alta conectividad tanto como sitios débiles con baja conectividad. Mientras mayor es la fracción de desorden geométrico (f_0), más pronunciado es el efecto.

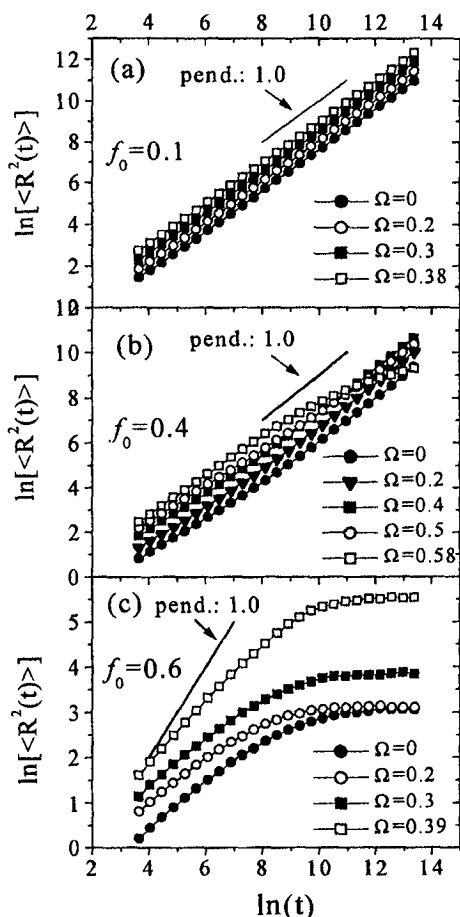


Figura 4: Desplazamiento cuadrático medio vs. tiempo para diferentes valores de Ω y f_0 ; $kT=1$.

El efecto de la correlación sobre la distribución de sitios, según su conectividad es:

- Para correlaciones débiles (Ω chico), $\langle n_s(c) \rangle$ es una función tipo Bernoulli.
- Si Ω crece $\langle n_s \rangle$ tiende a ser aproximadamente constante para pequeños [grandes] y medianos c para pequeños [grandes] valores de f_0 .

La difusión "SP" presenta un comportamiento normal y anómalo dentro del rango de los parámetros del modelo, según:

- Difusión normal para valores chicos y medianos del parámetro de desorden ($f_0 \geq 0.4$) y correlaciones intermedias ($\Omega \leq 0.5$).
- Difusión sobre racimos finitos para valores grandes de f_0 , independientemente de las

correlaciones energéticas (bajo el umbral de percolación, la red se parte en dominios finitos).

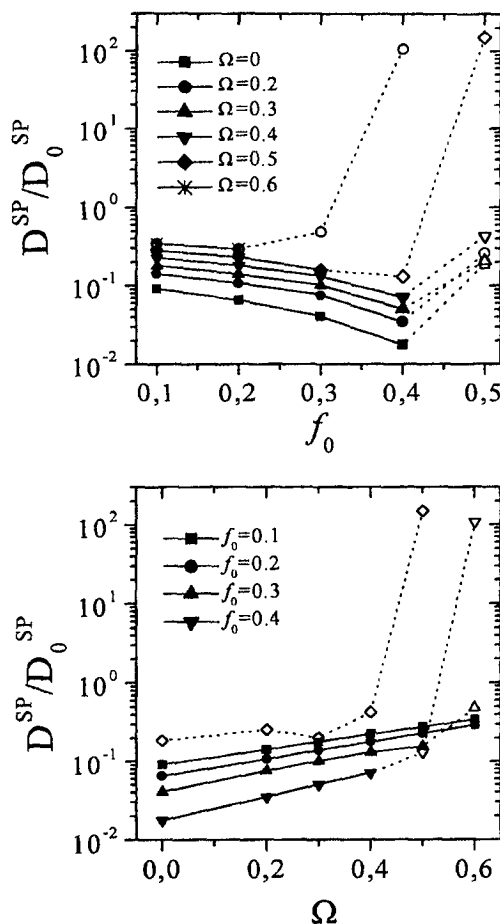


Figura 5: a) Coeficiente de difusión SP normalizado vs. f_0 para diferentes valores de Ω . b) D^{SP}/D_0^{SP} vs. Ω para diferentes f_0 ; $kT=1$.

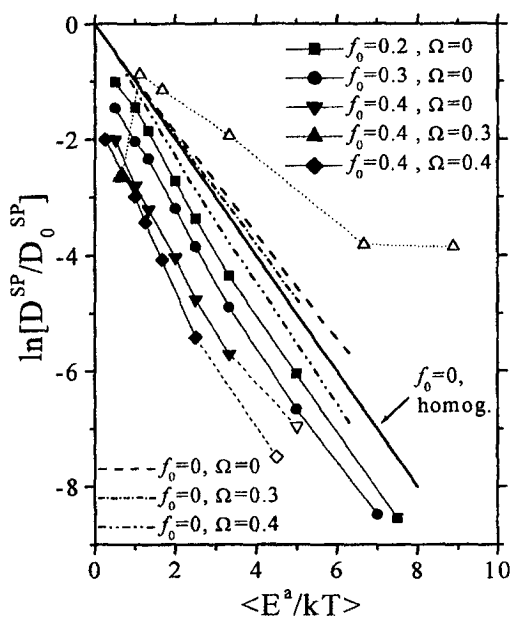


Figura 6: Gráfica de Arrhenius para diferentes valores de Ω , f_0 y kT .

La difusión "SP" presenta un comportamiento normal y anómalo dentro del rango de los parámetros del modelo, según:

- Difusión normal para valores chicos y medianos del parámetro de desorden ($f_0 \geq 0.4$) y correlaciones intermedias ($\Omega \leq 0.5$).
- Difusión sobre racimos finitos para valores grandes de f_0 , independientemente de las correlaciones energéticas (bajo el umbral de percolación, la red se parte en dominios finitos).

En la figura 6 (gráfica de Arrhenius) se muestra el efecto de la temperatura sobre el coeficiente de difusión SP, para diferentes valores de Ω y f_0 . Los casos correspondientes a $f_0=0$, y $f_0>0$ han sido representados con líneas y símbolos, respectivamente. Los símbolos llenos corresponden a casos donde se alcanza el régimen difusivo normal (a largos tiempos), mientras que símbolos huecos indican comportamiento difusivo anómalo.

Los resultados obtenidos pueden resumirse de la siguiente manera:

- La energía de activación efectiva aumenta con el desorden (f_0) para superficies al azar ($\Omega = 0$).
- La difusión sobre superficies geométricamente homogéneas varía desde "tipo barreras" hasta "tipo trampas" a medida que la correlación crece⁽³⁾.
- Para $f_0 \geq 0.4$ y $\Omega \geq 0.4$ (régimen de difusión anómala) el comportamiento en temperatura resulta no-arrheniano.

VII. CONCLUSIONES

Hemos estudiado la influencia de las correlaciones energéticas y el grado de desorden espacial sobre la difusión de una partícula trazadora, mediante simulación de Monte Carlo.

Se propone un modelo de superficie, geométrica y energéticamente heterogénea, en el cual energías de sitios, energías de enlaces y conectividades de sitios, son consistentemente incorporados en el formalismo. El modelo admite la construcción de superficies con correlación espacial en energías de sitios y de enlaces, y

consecuente correlación entre energías de activación de enlaces vecinos.

El sustrato heterogéneo, generado según DSBM a través de la implementación de simulaciones de Monte Carlo, presenta características muy interesantes, que aparecen reflejadas en cambios de comportamiento del coeficiente de difusión SP superficial.

Los resultados muestran que la heterogeneidad geométrica debe ser tenida en cuenta junto con la heterogeneidad energética debido a sus importantes efectos sobre la dinámica de partículas adsorbidas.

REFERENCIAS

1. W. Rudzinsky, W. A. Steele and G. Zgrablich, (Eds.) "Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Surfaces". Elsevier, Amsterdam (1997).
2. K. Binder, Rep. Prog. Phys. **60** (1997), 448.
3. K. Sapag, F. Bulnes, J. L. Riccardo, V. Pereyra and G. Zgrablich, Langmuir **9** (1993) 2670.; F. Bulnes, V. Pereyra, J. L. Riccardo, and G. Zgrablich, J. Chem. Phys. **111** (1999) 10.
4. R. S. Havlin and D. Ben-Avraham, Adv. in Phys. **36**, 6 (1987) 695.
5. V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser, H. Perez-Aguilar, Langmuir **13**, 5 (1997) 1327.; A. J. Ramirez-Cuesta, S. Cordero, F. Rojas, R.J. Faccio, J.L. Riccardo. J. Porous Materials (2001). In press.
6. V. Mayagoitia, F. Rojas, V. Pereyra and G. Zgrablich, Surf. Sci. **221** (1989) 394.
7. G. Zgrablich, V. Mayagoitia, F. Rojas, F. Bulnes, A. P. Gonzalez, M. Nazzarro, V. Pereyra, A. J. Ramirez-Pastor, J. L. Riccardo and K. Sapag, Langmuir **12** (1996) 129.
8. J.L. Riccardo, M. débiles y fuertes, ΔE , y la longitud característica de correlación, I.A. Chade, V.D. Pereyra and G. Zgrablich, Langmuir **8** (1992) 1518.
9. J. P. Bouchaud, A. Georges, Phys. Rep. **195** (1990) 127.
10. J.L. Riccardo, W.A. Steele, A. Ramirez Cuesta and G. Zgrablich, Langmuir **13** (1997) 1064.