N° d'ordre : 4668

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Ernesto Luis, QUINTAS SÁNCHEZ

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Chimie-Physique

DESCRIPTION THÉORIQUE DE LA DYNAMIQUE DE RECOMBINAISON ELEY-RIDEAL DE L'AZOTE MOLÉCULAIRE À LA SURFACE DU TUNGSTÈNE

Directeurs de recherche :
Prof. Dr. Jean-Claude RAYEZ
Prof. Dr. Jesús RUBAYO SONEIRA

Soutenue le : 12 Decembre 2012

Après avis de :

Mme. MARTINEZ, Alejandra E.	Directeur de Recherches CONICET (Rosario, ARGENTINE)	*Rapporteur*
M. GONZÁLEZ GARCÍA, Augusto	Directeur de Recherche à l'ICIMAF (C. Habana, CUBA)	*Rapporteur*

Devant la commission d'examen formée de :

M. ROJAS LORENZO, Germán	Professeur à l'InSTEC (C. Habana, CUBA)	*Président du Jury*
M. LARREGARAY, Pascal	Chargé de Recherches au CNRS (Bordeaux)	*Rapporteur*
M. GALAUP, Jean-Pierre	Directeur de Recherches au CNRS (Paris)	
M. GONZÁLEZ GARCÍA, Augusto	Directeur de Recherche à l'ICIMAF (C. Habana, CUBA)	
M. RUBAYO SONEIRA, Jesús	Professeur à l'InSTEC (C. Habana, CUBA)	

RESUMEN

El método de trayectorias cuasi-clásicas es empleado para investigar la formación de moléculas de nitrógeno sobre superficies de tungsteno con diferentes orientaciones cristalográficas. Se analiza un caso simplificado: la dispersión (con incidencia normal) de un átomo de nitrógeno sobre otro previamente adsorbido en la superficie, centrando la atención en uno de los caminos de reacción que conducen a la formación de la molécula: la recombinación Eley–Rideal (ER). A pesar de ser considerado un sistema modelo al examinar la reactividad de moléculas pesadas sobre superficies y de existir un renovado interés tecnológico en el mismo, no existen investigaciones previas, teóricas o experimentales, sobre la recombinación molecular de N_2 sobre tungsteno. La superficie de energía potencial utilizada es una versión extendida del potencial periódico London–Eyring–Polanyi–Sato. Primeramente estudiamos la recombinación considerando inmóviles los átomos del metal (superficie rígida), luego el intercambio de energía con el substrato es tomado en cuenta empleando el método de Osciladores Generalizados de Langevin. El objetivo es estudiar en detalle la dinámica de la reacción ER en un amplio rango de energías de colisión, analizando el efecto de la temperatura y la simetría de la superficie.

RÉSUMÉ

La recombinaison hétérogène de molécules diatomiques influence de manière déterminante la réactivité chimique de certains plasmas froids vis-à-vis des matériaux. Dans ce travail, la dynamique de formation de molécules d'azote (N_2) sur des surfaces modèles de tungstène (W) est théoriquement décrite. La méthode des trajectoires quasi-classiques est employée pour simuler l'abstraction directe d'atomes d'azote, initialement pré-adsorbés sur la surface, par les atomes provenant de la phase gazeuse: la recombinaison Eley–Rideal. L'utilisation d'un modèle d'interactions suffisamment précis, basé sur un fit multidimensionnel de calculs ab initio, révèle les mécanismes de recombinaisons à l'échelle moléculaire et en particulier le rôle prépondérant joué par la répulsion à moyenne portée lors de l'approche des deux atomes d'azote. La possible dissipation aux phonons du matériau ainsi que le rôle de la température de surface sont pris en compte par un modèle effectif d'oscillateur de Langevin généralisé. L'influence de la symétrie de surface est enfin abordée par la comparaison de la dynamique de recombinaison pour deux surfaces d'orientation cristallographique différente W(100) et W(110).

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a mis padres, mi hermana, mi familia toda.

Deseo agradecer a Rubayo y Jean-Claude, los tutores de esta tesis. Por su apoyo y constancia.

A Zara y su familia, especialmente a sus padres.

A Germán, Irene y Pablo, por acceder tan gentilmente a revisar el manuscrito de la tesis, y contribuir con tan valiosas recomendaciones.

Quiero agradecerle muy especialmente a Pascal y Cedric. Por su confianza y dedicación, por su amistad. Sin su ayuda, muy poco de este trabajo habría sido posible.

A Maykel Leonardo, por las valiosas discusiones, por sus consejos, por su ayuda, por su amistad.

A la embajada de Francia en Cuba, por contribuir a la financiación de esta tesis.

Quiero agraceder infinitamente a todas las personas que han estado a mi lado a lo largo de estos años. A los que conocí en la Facultad a lo largo de la carrera y a los que ya conocía antes. A mis amigos de toda la vida y a mis nuevos amigos. A los profesores del Departamento FGyM. Especialmente a Lisandra, Roly, Helen y Jesusito. Gracias a todos por su incondicional amistad.

A todos los que de una u otra forma me han brindado su apoyo en estos años, que afortunadamente no han sido pocos, muchas gracias.

ÍNDICE GENERAL

Índice general iv

Résumé en Français vi

Introducción general 1

I. Ciencia de superficies 7
§ 1. Introducción . . . 8
§ 2. Breve perspectiva histórica . . . 9
§ 3. Procesos en la interfaz gas-superficie. . . . 14
§ 3.1. Adsorción. . . . 14
§ 3.2. Difusión. . . . 15
§ 3.3. Reacciones de recombinación molecular. . . . 16

II. Interacciones en la interfaz gas-superficie 19
§ 1. Superficie de energía potencial . . . 20
§ 2. Cálculos de estructura electrónica . . . 24
§ 2.1. Teoría del Funcional de la Densidad . . . 25
§ 2.1.1. Aproximaciones de la energía de correlación-intercambio. 26
§ 2.1.2. Pseudopotenciales. . . . 27
§ 2.1.3. Modelización del sistema: *superceldas*. . . . 28
§ 3. Representación matemática de la SEP . . . 29
§ 3.1. Potencial LEPS periódico . . . 30
§ 3.2. Potencial PLEPS flexible . . . 31
§ 4. Superficies de energía potencial empleadas . . . 32
§ 4.1. Sistema N_2/W(100) . . . 34
§ 4.2. Sistema N_2/W(110) . . . 37

III. Simulación de procesos elementales en la interfaz gas-superficie 40
§ 1. Simulaciones de dinámica molecular . . . 41

§ 1.1. Metodología cuántica 41
§ 1.2. Metodología clásica 43
§ 1.2.1. Método GLO 44
§ 1.2.2. Integración numérica de las ecuaciones clásicas del movimiento 45
§ 1.2.3. Discretización de las magnitudes clásicas 47
§ 2. Detalles de la simulación 48
§ 2.1. Condiciones iniciales 49
§ 2.2. Integración de las trayectorias 49
§ 2.3. Canales de salida 50

IV. Dinámica de la recombinación Eley–Rideal 52
§ 1. Resultados y discusión. 53
§ 1.1. Modelo de superficie rígida. 53
§ 1.2. Efecto de la temperatura. 59
§ 2. Sumario 62

V. Efecto de la temperatura en la recombinación Eley–Rideal 65
§ 1. Resultados y discusión. 66
§ 1.1. Interpretación de la transferencia de energía empleando un modelo simple de colisiones binarias 73
§ 2. Sumario 77

VI. Influencia de la simetría de la superficie en la recombinación Eley–Rideal 79
§ 1. Resultados y discusión 80
§ 2. Sumario 88

Conclusiones generales 90

Referencias bibliográficas 93

Glosario 103

Índice de figuras 104

RÉSUMÉ EN FRANÇAIS

Dans notre quotidien, nous sommes les témoins d'une grande de variété de phénomènes chimiques se déroulant sur les surfaces. Certains, que l'on cherche à éviter, comme l'oxydation ou la corrosion, sont assez courants. D'autres sont beaucoup plus profitables. L'importance pour la science et la techonologie modernes de l'étude des processus chimiques élémentaires hétérogènes aux surfaces est capitale. Une compréhension détaillée des interactions entre les atomes/molécules et les surfaces solides s'avère indispensable pour prédire la réactivité hétérogène d'un grand intérêt en chimie atmosphérique et interstellaire, la confection de matériaux soumis à des températures extrêmes ou encore déterminer l'origine microscopique de la friction.

D'un point de vue théorique, les simulations de dynamique moléculaire ont été largement utilisées pour aider à rationaliser ces processus. En particulier, l'interaction de molécules d'azote, N_2, avec des surfaces de tungstène a généré un grand intérêt, se convertissant en un système modèle de la réactivité de molécules diatomiques dites "lourdes" (*i.e.* autres que H_2) sur des surfaces métalliques. La chimisorption de molécules de N_2 sur les métaux, étape décisive de la synthèse de l'amoniaque, présente par exemple une forte sensibilité à la symétrie de la surface (anisotropie cristallographique). Pour cette raison, les collisions de molécules d'azotes sur des plans cristallographiques de symétrie variée de tungstène ont été étudiées tant du point de vue expérimental que théorique. Au-delà de l'spect fondamental, la réactivité du système N_2/W possède un grand intérêt technologique dans le cadre de la fusion nucléaire. Cependant, la recombinaison diatomique de l'azote sur le tungstène n'a, à ce jour, jamais été étudiée théoriquement ou expérimentalement.

Les réactions de recombinaison moléculaires diatomiques à l'interface gaz-solide peuvent intervenir via trois processus: Le mécanisme Langmuir-Hinshelwood (LH) suppose que les réactifs sont initialement adsorbés (*i.e.* en équilibre thermique avec la surface) avant la recombinaison. Au contraire, au cours d'une recombinaison dite Eley-Rideal (ER), un atome provenant de la phase gazeuse réagit directement en asbtrayant un atome adsorbé. Cependant, si l'atome incident ne réagit pas directement au premier impact, une grande partie de son énergie intiale peut être transféré au mouvement par-

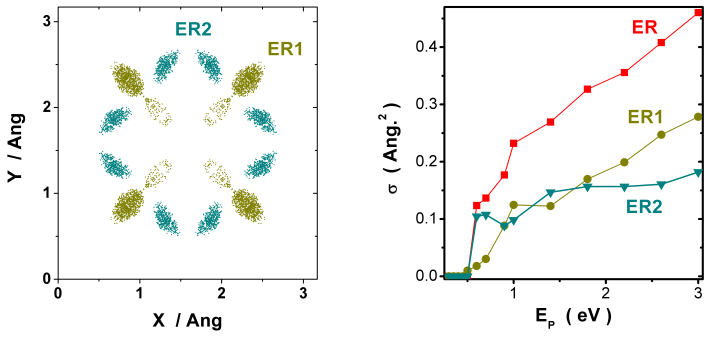

Figura 1: Contributions Eley-Rideal dans l'approximation de la surface statique. Gauche: coordonnées initiales (x_i, y_i) de l'atome incident conduisant au mécanisme ER1 (points marrons) localisées sur la diagonale, et ER2 (points bleus). Le carré représente la cellule unité au centre de laquelle se situe initialement l'atome d'azote adsorbé. Droite: section efficace de recombinaison Eley-Rideal (carrés) decomposée en ses contributions ER1 (cercles) et ER2 (triangles) en fonction de l'énergie de collision.

allèle à la surface. Ces atomes, appelés "atoms chauds" (HA, hot atoms), peuvent voyager de grandes distances (dizaines d'Angstrms) avant de se réfléchir, réagir ou finalement, s'adsorber sur la surface. Ce type de recombinaison dite par "atomes chauds" représente donc une situation intermédiare entre les mécanismes LH et ER.

Bien qu'il existe une abondante littérature sur les réactions ER de H_2 sur des surfaces métalliques, son extrapolation à la recombinaison moléculaires d'atomes plus lourds, comme ceux d'azote, est loin d'être évidente. L'objectif de cette thèse est de décrire en détails la recombinaison ER de molécules de N_2 sur le tungstène. Nous étudions ici, par la méthode des trajectoires quasi-classiques, la recombinaison de l'azote sur les surfaces de tungstène de diverses orientations cristallographiques en vue d'analyser l'influence de la temperature de surface, la symétrie de la surface et la dissipation de l'énergie aux phonons du métal. Nous nous centrons en particulier sur l'analyse des chemins de réaction dans un cas simplifié: la collision (en incidence normale) d'un atome d'azote sur un atome initialement pré-adsorbé.

La dynamique des réactions ER et le processus de formation "d'atomes chauds" sur la surface de W(100) est tout d'abord analysée en détail dans les approximations des surfaces statique et mobile (equation de Langevin) pour des énergies de collisions inférieures à 3,0 eV et des températures inférieures à 1500 K. Sur la surface statique, la probabilité de réaction ER peut être séparée en 2 contributions (ER1 et ER2) qui exhibent des comportements dynamiques de recombinaison différents. La contribution ER1, majoritaire, gouverne la dépendence de la probabilité totale de recombinaison ER avec l'énergie de collision. Pour ce mécanisme (ER1), l'atome incident est dévié latéralement au cours de son approche du fait d'une répulsion à moyenne portée entre ce dernier et l'adsorbat. La dynamique de recombinaison se déroule dans le plan orthogonal à la surface et contenant la diagonale de la cellule unité (direction 110), l'atome incident rebondissant sur l'atome de tungstène le plus proche avant d'être redirigé vers l'adsorbat. Les collisions suivant le mécanisme ER2 n'implique pas une dynamique restreinte à un

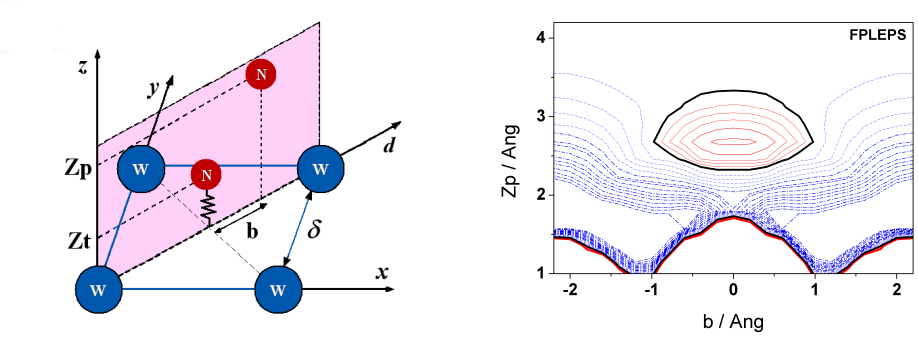

Figura 2: Potentiel FPLEPS du système $N_2/W(100)$ dans la voie d'entrée ER. Gauche: système de coordonnées et cellule unité, le plan orthogonal à la surface qui contient la diagonale de la cellule unité est coloré. Droite: Coupe 2D du potentiel en fonction de l'altitude du projectile (Zp) et du paramètre d'impact (b). La ligne noire inique le zero du potentiel (adsorbat en position d'équilibre et atome incident à l'infini du métal). Les lignes continues (discontinues) représentent les isovaleurs d'énergie positive (négative) séparées 0,1 eV (0,2 eV).

plan durant l'approche, qui se révèle difficile à rationaliser.

Sur la gamme dénergie de collision et températures considérée, la probabilité de formation d'atomes chauds est supérieure d'un ordre de grandeur à celle de recombinaison Eley-Rideal. Ce résultat appuie l'idée que la recombinaison moléculaire sur les métaux procède de manière prépondérante par le mécanisme HA. La section efficace de recombinaison ER sur W(100), qui diminue lorsque la dissipation de l'énergie vers les phonons de surface est prise en compte et augmente avec la température de surface, est toujours inférieure à 0,5 $Å^2$.

Bien qu'il existe des chemins de réaction non activés (sans barrière de potentiel positive entre les réactif et les produits), un seuil énergétique (0,53 eV) est observé pour les recombinaisons directes. Cette caractéristique, qui n'avait pas été observée jusqu'alors pour des recombinaisons diatomiques sur des surfaces métalliques, est étroitement reliée à l'existence d'une structure répulsive du potentiel au droit de l'atome adsorbé. Son influence est décisive à basse énergie. Les simulations suggèrent que le seuil résulte d'une compétition entre la répulsion N-N à moyenne portée et une forte attraction de l'atome incident vers les atomes de tungstène qui délimitent la cellule unité. Pour des énergies inférieures au seuil, les atomes sont déviés (ou rebondissent directement) par la région répulsive du potentiel qui "protège" l'atome adsorbé. Ces derniers sont donc incapables de trouver les chemins qui conduisent à la recombinaison. A mesure qu'augmente l'énergie de collision, la proportion de collisions conduisant à une réflexion diminue ainsi que la déviation latérale lors de l'approche, permettant ainsi aux projectiles de réagir après un rebond sur la surface. Ainsi, la collision entre l'atome incident (N) et un atome de surface (W) avant abstraction de l'adsorbat joue un rôle important dans la dynamique de recombinaison. Lorsque la dissipation de l'énergie vers les phonons de la surface et la température de cette dernière sont prises en compte (à travers le modèle de Langevin), la réactivité n'est pas drastiquement affectée. Cependant, bien que l'énergie de réaction disponible se distribue principalement sur les modes de mouvement de la molécule formée (translation, rotation, vibration), une quantité significative de celle-ci

est transférée à la surface durant l'abstraction. La section efficace de recombinaison ER diminue approximativement de moitié lorsque le mouvement des atomes de surface est pris en compte. La proportion de trajectoires impliquant des temps de réaction courts diminue également sensiblement. Ceci est lié au fait que l'oscillation de la surface favorise la formation de molécules possédant une énergie de translation plus faible et des angles de sortie plus rasants. De manière générale, les observables analysées (section efficace des divers canaux de sortie, temps de réaction, énergie dissipée dans la surface, énergie cinétique et totale des molécules formées, distribution de l'angle de sortie) sont affectées par la prise en compte du mouvement du substrat. Cependant, la dynamique se rapproche de celle du modèle de surface statique à mesure que la température de surface augmente.

L'utilisation d'un simple modèle de collision binaire pour évaluer l'énergie moyenne transférée au métal (fonction de l'énergie cinétique du projectile et de la température de surface) apporte les éléments pour comprendre la variation de l'échange d'énergie avec la température. L'analyse de coupes 2D du potentiel dans la voie d'approche ER, moyennées sur une distribution thermique des positions et impulsions de l'adsorbat et la surface, révèle que le projectile est d'autant moins accéléré que l'amplitude des oscillations des atomes de surface augmente, suggérant ainsi que l'énergie dissipée lors de la collision diminue avec l'augmentation de la température de surface.

La dynamique de la recombinaison ER a aussi été analysée en détail pour le plan cristallographique W(110) sur la même gamme d'énergie de collision et de températures. Nos résultats suggèrent que la symétrie de surface influence sensiblement la dynamique d'abstraction de N_2. Ici, la probabilité de réaction ER est considérablement plus élevée à basse température, le seuil énergétique existant pour W(100) n'étant plus observé. Cette différence est du au fait que, pour W(110), l'atome adsorbé se situe plus loin de la surface (du fait de la compacité plus importante de la cellule unité) et possède une énergie de liaison moindre, ce qui favorise la réactivité. L'atome incident, attiré vers la surface, peut être redirigé vers l'adsorbat après collision avec un atome de tungstène de la cellule unité, et ce à faible énergie de collision. L'augmentation de la réactivité ER avec l'éloignement de la position d'équilibre du substrat et la diminution de son énergie de liaison à la surface a déjà été observée par le passé pour la recombinaison ER d'autres systèmes. L'importance de cet effet diminue avec l'augmentation de l'énergie de collision des atomes incidents. Ainsi, à haute énergie ($> 2{,}0\,\mathrm{eV}$), les probabilités d'abstraction ER deviennent similaires sur les surfaces W(100) et W(110).

D'importantes différences apparaissent dans la topologie des interactions de la voie d'entrée ER entre les surfaces W(100) et W(110). Pour W(110), il existe également une zone de répulsion entre les atomes d'azote mais située à une altitude supérieure et de magnitude plus faible. Ceci, combiné à une énergie d'absorption moins importante, implique que les effets dynamiques qui gouvernent l'existence du seuil énergétique pour W(100) disparaissent totalement. Sur la surface W(110) la probabilité d'abstraction ER comporte en 3 contributions (ERa, ERb et ERc) qui présentent des comportements dynamiques différents. La contribution majoritaire (ERc) possède des caractéristiques

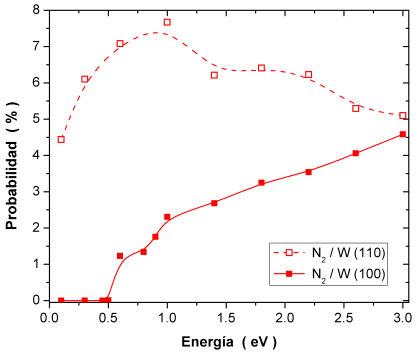

Figura 3: Probabilité de recombinaison ER en fonction de l'énergie de collision sur W(110) (pointillés) et W(100) (trait plein) dans l'approximation de la surface statique. Les lignes continues sont un guide pour l'oeil.

très similaires à la contribution ER1 du cas W(100). La réactivité ER diminue lorsque l'échange d'énergie avec la surface est permis mais la température de surface ne joue dans ce cas qu'un rôle très limité.

Nos simulations montrent donc que le système N+N/W présente une anisotropie cristallographique intéressante. L'existence d'une répulsion à moyenne portée, présente pour les deux surfaces, entre les atomes d'azote implique un seuil à la réaction dans le cas de W(100) au contraire de W(110). Cette différence trouve son origine dans la magnitude de cette répulsion, la symétrie et la compacité des divers plans cristallographiques.

En conclusion, les caractéristiques générales de la recombinaison ER de l'azote sur le tungstène sont similaires à celle observées pour la recombinaison de l'hydrogène sur les métaux: courts temps de vie, distributions angulaires finales piquées, forte excitation des modes internes des molécules formées. Similairement, la probabilité de réaction ER, très inférieure à celle de formation des atomes chauds, varie sensiblement avec la symétrie cristallographique et augmente avec la diminution de l'énergie d'adsorption. De plus, la distribution des états ro-vibrationnels des molécules formées est peu affectée par la température de surface et une quantité non-négligeable de l'énergie de réaction est transférée au substrat lors de la recombinaison. Cependant, la recombinaison ER de l'azote possède une signature singulière, en l'existence d'une énergie de seuil pour la surface W(100), étroitement reliée à la structure répulsive du potentiel localisée au droit de l'atome adsorbé et qui le protège de l'impact direct des atomes incident à basse énergie de collision.

INTRODUCCIÓN GENERAL

Todos estamos rodeados en nuestra vida diaria por los efectos de la amplia gama de fenómenos que tienen lugar en la superficie de los cuerpos. Algunos son bastante obvios, como la oxidación o la corrosión. Estas son reacciones que preferiríamos evitar. Otras reacciones menos obvias, son de hecho muy provechosas. Una comprensión detallada de las interacciones entre átomos y moléculas con la superficie de un sólido resulta indispensable para entender reacciones de gran interés para la química atmosférica[1–3] y del medio interestelar[4–10] (*e.g.*, virtualmente todas las moléculas de hidrógeno presentes en el universo se formaron sobre la superficie de partículas de polvo cósmico[4,10]); o al diseñar materiales que estarán sometidos a altas temperaturas (*e.g.*, las particiones internas de los reactores nucleares tipo *tokamak*[11,12]); o al investigar los orígenes microscópicos de la fricción.[13] Muchas reacciones químicas son favorecidas si tienen lugar sobre la superficie de un catalizador. En la actualidad, más del 90 % de la industria química de todo el mundo utiliza catalizadores[14,15] para el procesamiento de alimentos, la producción de medicinas, el refinamiento del petróleo, la producción de fibras sintéticas y plástico, y la síntesis de una amplia gama de otros productos químicos importantes.[16] La industria química no existiría como la conocemos hoy si no fuera por la implementación exitosa de la catálisis heterogénea.*

Otro escenario donde las reacciones gas-superficie desempeñan un rol importante es la entrada en la atmósfera terrestre de las naves espaciales. Al penetrar en la atmósfera, el vehículo espacial sufre un notable incremento de temperatura inducido en parte por los fenómenos de adsorción y recombinación de especies gaseosas sobre las paredes de su escudo térmico.[17–19] Si bien estos fenómenos no son los únicos responsables del calentamiento de la nave, ellos generalmente representan alrededor del 30 % del flujo total de calor recibido por su pared exterior[20] (aunque en algunos casos pueden llegar a representar hasta el 40 % del mismo[21]). De este modo, el estudio de las reacciones

*El término heterogénea, se refiere al hecho de que los reactivos (usualmente un gas) y el catalizador (usualmente un sólido) no se encuentran en la misma fase.

elementales que involucran moléculas abundantes en la atmósfera terrestre (como N_2 y O_2) sobre superficies (principalmente cerámicas y metales), resulta un paso esencial en el diseño del sistema de protección térmica de los vehículos espaciales.[19,22–32]

Gracias a los progresos alcanzados en la últimas décadas tanto en las técnicas experimentales[33] como en las simulaciones teóricas,[34–38] se han realizado importantes avances en la comprensión microscópica de los fenómenos en la interfaz gas-superficie. De hecho, el desarrollo de investigaciones básicas sobre las interacciones gas-superficie ha tenido un impacto considerable en la tecnología moderna y viceversa.* Las herramientas computacionales con que contamos en la actualidad, son suficientes para la descripción detallada de las interacciones químicas sobre superficies para un gran número de sistemas, permitiendo que los estudios teóricos dejen de representar solo un importante esfuerzo intelectual. Los cálculos *ab initio* de las propiedades electrónicas de las superficies, así como las simulaciones dinámicas de los procesos que tienen lugar sobre estas, no solo han incrementado nuestros conocimientos sobre los mecanismos elementales involucrados, sino que además se han convertido en una herramienta importante para la industria moderna.**

La interacción de átomos y moléculas provenientes de la fase gas con la superficie de un sólido resulta quizás el área más estudiada en la Ciencia de Superficies. En la Figura 4, se observa una representación esquemática del escenario donde diferentes especies atómicas y moleculares interaccionan con la superficie de un metal. Nótese la presencia de imperfecciones en la superficie, tales como escalones o átomos adsorbidos que se han incorporado sustituyendo átomos del metal (átomos oscuros en la terraza superior). Los fenómenos que tienen lugar en la interfaz gas-superficie son extremadamente complejos y a menudo consisten en una superposición de procesos elementales que resulta demasiado complicada estudiar como un todo. De ahí que generalmente, se trata de comprender la interacción entre átomos y moléculas con superficies a través del estudio de sistemas relativamente simples (donde solo un número reducido de procesos tienen lugar) y bajo condiciones microscópicas ideales (*e.g.*, superficies sin defectos y con un corte cristalográfico bien definido). Luego esta información es utilizada para interpretar procesos que ocurren en ambientes más complejos.

*Por solo citar un ejemplo, podríamos mencionar el desarrollo de nuevos catalizadores para la industria química moderna. Tradicionalmente, los catalizadores han sido diseñados y mejorados a partir de ensayos de "prueba y error" (*e.g.*, antes de encontrar el hierro como base para la catálisis en el proceso de producción de amoníaco, más de 10 000 catalizadores diferentes fueron probados por Mittash en la primera década del siglo pasado[39]). Sin embargo, el estudio teórico de los mecanismos elementales que tienen lugar en la interfaz gas-superficie ha demostrado que puede añadir información de interés en el proceso de investigación y desarrollo de nuevos catalizadores, simplificándolo considerablemente.[40] La descripción teórica de las reacciones, es mucho menos costosa que el desarrollo de numerosos experimentos diferentes. Por lo que además del placer del conocimiento *per se*, existe una necesidad económica en lograr una descripción teórica cuantitativa de los caminos de reacción sobre la superficie de sólidos.

**Algunos ejemplos de aplicaciones exitosas de cálculos *ab initio* y simulaciones teóricas en investigaciones de interés tecnológico, además de una discusión más amplia al respecto, puede encontrarse en la Ref. [40] y sus referencias interiores.

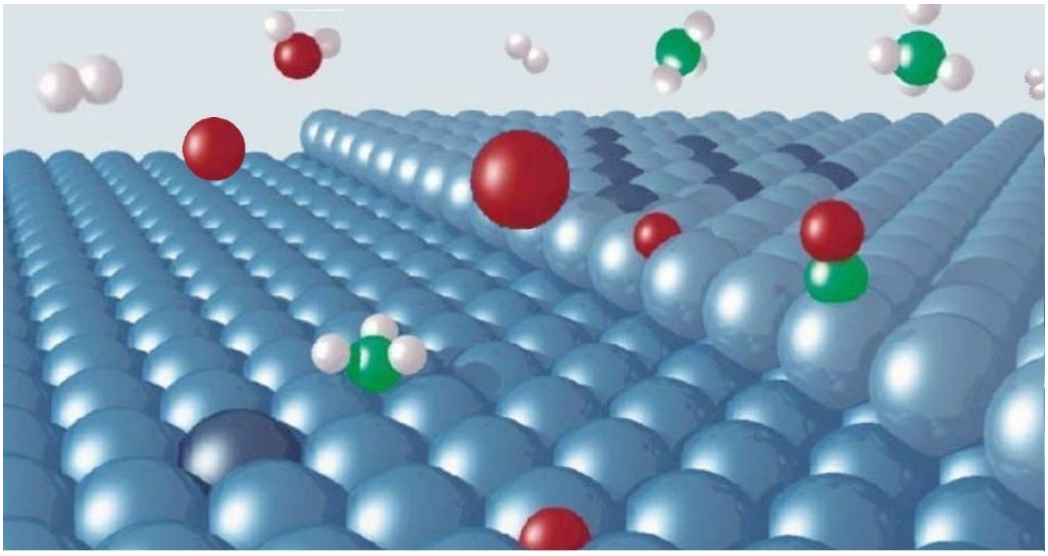

Figura 4: Representación esquemática de la interfaz gas-superficie. La figura ha sido tomada de la Ref. [40].

Para realizar cualquier estudio teórico de la dinámica molecular, es necesario contar *a priori* con una descripción adecuada de las interacciones presentes en el sistema. Los avances más importantes realizados en la descripción de las interacciones en la interfaz gas-superficie, han estado vinculados al desarrollo acelerado experimentado por las computadoras modernas en cuanto a rapidez y poder de cálculo, así como a las mejoras introducidas en los programas que realizan cálculos de estructura electrónica empleando métodos *ab initio*. La información obtenida de los cálculos de estructura electrónica, basados generalmente en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, del inglés *Density Functional Theory*), es hoy lo suficientemente completa y detallada como para poder construir superficies de energía potencial (SEPs) multidimensionales, que permiten realizar simulaciones dinámicas de las reacciones sobre superficies. La ventaja de los estudios teóricos con relación a los experimentales, es que posibilitan el estudio detallado de los factores electrónicos subyacentes que determinan la ruptura y formación de enlaces, además de permitir seguir a escala microscópica cada paso de la reacción (en los experimentos, generalmente sólo son conocidos los estados inicial y final de los reactivos), convirtiéndose en una valiosa herramienta tanto para la interpretación de resultados experimentales, como para el diseño de nuevos experimentos.

Una vez conocida la SEP, pueden ser estimados fácilmente los sitios y energías de adsorción, las frecuencias vibracionales de los adsorbatos, la existencia de barreras para la adsorción, desorción, difusión y reacciones, las configuraciones del estado de transición, así como los caminos de mínima energía. La SEP puede ser además empleada para ilustrar procesos sobre superficies. Sin embargo, esta información estática a menudo no resulta suficiente para comprender el modo en que una reacción química tiene lugar. Para una comprensión total de los fenómenos que se desarrollan sobre superficies, es

necesario realizar simulaciones de la dinámica del sistema.

Desde el punto de vista teórico, las simulaciones de dinámica molecular han sido ampliamente utilizadas para ayudar a racionalizar los procesos elementales que tienen lugar sobre la superficie de los sólidos.[37] En particular, la interacción de moléculas de N_2 con superficies de tungsteno ha generado gran interés,[32,41–60] convirtiéndose en un sistema modelo para estudiar la reactividad de moléculas diatómicas pesadas sobre superficies metálicas. La dispersión de N_2 sobre metales, paso decisivo en el proceso de síntesis de amoníaco,[61,62] presenta marcadas anisotropías cristalográficas con respecto a las probabilidades de disociación molecular y las secciones eficaces de adsorción en el caso del tungsteno;[41,42,51,55–57] por lo que no es de extrañar que la adsorción disociativa y la dispersión inelástica de moléculas de nitrógeno sobre superficies de tungsteno con diferentes orientaciones cristalográficas hayan sido ampliamente estudiadas, tanto teórica[49,50,52–54] como experimentalmente.[43–46,48] Además de este aspecto fundamental, la reactividad en el sistema N_2/W tiene un renovado interés tecnológico en el contexto de la fusión nuclear.[63–65] Sin embargo, la recombinación molecular de N_2 sobre tungsteno no ha sido estudiada hasta el momento, ni teórica ni experimentalmente.

Las reacciones de recombinación molecular sobre superficies pueden ocurrir a través de diferentes mecanismos. En el mecanismo Langmuir–Hinshelwood[66,67] (LH), dos átomos adsorbidos se difunden por la superficie del metal hasta reaccionar, formando una molécula en equilibrio térmico con el substrato. Sin embargo, debido a la fuerte interacción entre los átomos de nitrógeno y la superficie de tungsteno, en este sistema el mecanismo LH será un proceso endotérmico por más de 4,8 eV sobre W(100) (y más de 3,8 eV sobre W(110))[49] y por tanto solo jugará un papel importante a altas temperaturas.[68] Por el contrario, las reacciones de recombinación Eley–Rideal[66,67] (ER) —donde la molécula se forma al interactuar directamente un átomo proveniente de la fase gas con uno previamente adsorbido (termalizado) sobre la superficie— son exotérmicas por más de 2,4 eV sobre W(100) (y más de 2,9 eV sobre W(110))[49,50] y por tanto pueden tener lugar siempre que la densidad de los átomos en fase gaseosa no sea despreciable, como sucede, por ejemplo, en los plasmas a bajas temperaturas.[24]

A pesar de haber sido propuesto teóricamente en la década de 1940,[69–71] el mecanismo ER no pudo ser evidenciado experimentalmente hasta inicios de los '90 con los detallados trabajos de C. T. Rettner.[72–74] Desde entonces, gran número de investigaciones han sido dedicadas al estudio de este tipo de reacciones,[75–92] aportando abundante información sobre las mismas: cortos tiempos de reacción, productos con gran excitación interna y una distribución angular no centrada en la normal a la superficie, así como la ausencia de barreras en el camino de reacción. En la actualidad, ha quedado firmemente establecido que —al menos en el marco de la recombinación de hidrógeno sobre superficies metálicas— la sección eficaz de la reacción Eley–Rideal es pequeña[80,81,83,85,86,90,93–95] y la recombinación molecular es esencialmente gobernada por el mecanismo de recombinación átomos calientes[24,93] (HA, del inglés *hot atoms*).

En las reacciones HA, el átomo que proviene de la fase gas transfiere parte de su energía inicial a un átomo adsorbido y/o al substrato después de la colisión, quedando atrapado en un movimiento esencialmente paralelo a la superficie. Dependiendo de la densidad de átomos adsorbidos, estos átomos calientes podrían reaccionar antes de escapar nuevamente a la fase gas o ser termalizados. Los productos obtenidos en una recombinación HA, pueden ser muy energéticos y difícilmente distinguibles de los resultantes en una reacción ER. Para lograr diferenciar ambos mecanismos, es necesario analizar en detalle la dinámica del proceso de recombinación.

Aunque existe abundante información sobre las reacciones ER de H_2 sobre superficies metálicas, su generalización a la recombinación molecular de átomos más masivos, como el nitrógeno, no resulta trivial. Menos aun tras la observación reciente en el sistema N+N/W(100,110)[32] de zonas de potencial repulsivo en el canal de entrada ER localizadas sobre el átomo adsorbido, resultado extremadamente inusual en el contexto de las reacciones ER. El objetivo de esta Tesis es describir en detalle la recombinación ER de moléculas de N_2 sobre tungsteno.

Empleando el método de trayectorias cuasi-clásicas, estudiamos la recombinación de moléculas de nitrógeno sobre superficies de tungsteno con diferentes orientaciones cristalográficas, analizando la influencia de la temperatura del substrato, la simetría de la superficie, y el intercambio de energía con el metal en la dinámica de recombinación ER. Centramos el análisis en un caso simplificado: la dispersión (con incidencia normal) de un átomo de nitrógeno sobre otro previamente adsorbido en la superficie, y examinamos los caminos de reacción que conducen a la formación de la molécula. Enfocamos el estudio en los primeros instantes de la reacción. De este modo, aunque no es posible responder a la pregunta de cuán eficaz es el proceso de recombinación HA en este sistema, si podemos comparar cuantitativamente la eficiencia de la reacción ER y la de formación de átomos calientes, así como estudiar en detalle toda la dinámica de recombinación ER para diferentes energías de colisión.

La Tesis continúa con seis capítulos, divididos según la complejidad del objeto de estudio. En los tres primeros se tratan más específicamente los antecedentes y actualidad del tema, así como los aspectos teóricos más relevantes.

En el Capítulo I se discuten aspectos generales de la Ciencia de Superficies y se realiza una breve reseña histórica de la evolución de esta relativamente joven rama de la ciencia. Luego se introduce la interfaz gas-superficie y se describen algunos de los procesos elementales que tienen lugar en la misma, prestando especial atención a las reacciones de recombinación molecular.

El Capítulo II está dedicado al análisis de las interacciones en la interfaz gas-superficie. Tras introducir matemáticamente la SEP, se describe de forma general la DFT y el modo de obtener una representación continua del potencial a partir de los cálculos *ab initio*, describiendo en particular la evolución del potencial FPLEPS. Finalmente, se introducen las superficies de energía potencial utilizadas para estudiar las

reacciones de recombinación ER en los sistemas N_2/W(100) y N_2/W(110).

En el Capítulo III se discute la metodología empleada para simular la dinámica de las reacciones Eley–Rideal de N_2 sobre superficies de tungsteno (sistema de coordenadas, condiciones iniciales, propagación de las trayectorias, canales de salida, discretización de magnitudes clásicas).

En los siguientes tres capítulos se presentan y discuten los resultados. Todos comienzan con un breve resumen y culminan con un sumario de los principales resultados obtenidos. En los Capítulos IV y V, se discute en detalle la dinámica de recombinación ER de moléculas de N_2 sobre W(100). El primero de ellos se enfoca en la racionalización de los caminos de reacción ER, separando las reacciones directas en sus diferentes contribuciones y estudiando su evolución con la energía de colisión y la temperatura de la superficie. El segundo, se centra en la energética del proceso ER, prestando especial atención al rol que juega la temperatura de la superficie en la distribución de estados finales de las moléculas formadas y en el intercambio de energía entre los átomos que se recombinan y el substrato. En el Capítulo VI se investiga la influencia de la simetría de la superficie en la recombinación ER, comparando la dinámica de las recombinaciones directas en dos superficies de tungsteno con direcciones cristalográficos diferentes: (100) y (110).

Finalmente, se hacen las Conclusiones generales del estudio realizado y se plantean posibles perspectivas de trabajo, inmediatas y futuras.

CAPÍTULO I

CIENCIA DE SUPERFICIES

Dios inventó los sólidos, pero su superficie fue creada por el Diablo.[*]

Contenidos

§ 1. Introducción **8**

§ 2. Breve perspectiva histórica **9**

§ 3. Procesos en la interfaz gas-superficie. **14**

§ 3.1. Adsorción. 14

§ 3.2. Difusión. 15

§ 3.3. Reacciones de recombinación molecular. 16

[*]Wolfgang Ernst Pauli (1900–1958) «*God invented the bulk, but the surface were made by the devil.*»

La Ciencia de Superficies es un campo de investigación que se encuentra en la frontera entre la química y la física del estado sólido. Su objetivo es comprender los principios fundamentales que gobiernan la geometría y la estructura electrónica de las superficies, así como los procesos que tienen lugar sobre ellas. En este capítulo, la evolución de esta relativamente joven rama de la ciencia es revisada. Luego de una breve reseña histórica, se describen algunas de las las técnicas experimentales empleadas en el estudio y caracterización de superficies. Por último, algunos de los procesos que tienen lugar en la interfaz gas-superficie son analizados, realizando especial hincapié en las reacciones de recombinación molecular.

§ 1. Introducción

Intuitivamente, la superficie de un cuerpo no es más que la separación entre un objeto dado y lo que resulta exterior a él, es su límite, su frontera con el espacio que lo rodea. Para Euclides, una superficie es aquello que sólo tiene longitud y anchura. Para un matemático moderno, es un objeto al menos una dimensión menor que el espacio considerado. Para un físico o un químico, una superficie es la región de separación entre dos fases homogéneas tridimensionales con propiedades físicas o químicas diferentes.

La frase de Pauli al inicio del capítulo, expresa con suficiente claridad la complejidad del estudio de los fenómenos que tienen lugar sobre superficies. En el interior del sólido, cada átomo está rodeado de átomos similares, por lo que sus propiedades físico-químicas difieren notablemente de las de la superficie. Mientras el *bulk* es el responsable de la mayoría de las propiedades térmicas, eléctricas, magnéticas y mecánicas de un cuerpo, es en su superficie donde todas las interacciones e intercambios con su entorno tienen lugar. Siendo esta la responsable, entre otras, de las propiedades que definen la adsorción, la adhesión, así como muchas de las propiedades ópticas y catalíticas del cuerpo.

Los fenómenos que tienen lugar sobre superficies (catálisis, ruptura y formación de enlaces, oxidación y otras reacciones químicas, difusión, fusión y otras transformaciones de fase, transporte de cargas y átomos, dispersión elástica e inelástica, corrosión, fricción, lubricación...) juegan un papel fundamental en la tecnología moderna. En la actualidad, la mayoría los productos de la industria química se obtienen a través de procesos de catálisis heterogénea donde la reacción ocurre sobre la superficie del catalizador.[15,16] Los fenómenos ópticos sobre superficies son responsables de la percepción del color y la textura. Los circuitos integrados son construidos utilizando una reacción para depositar capas en la superficie de un semiconductor. La separación de gases (como la extracción de oxígeno y nitrógeno del aire) puede realizarse a través de la adsorción selectiva de estos sobre superficies. Superficies magnéticas son utilizadas para almacenar información. Las colisiones de iones con superficies pueden ser utilizadas para identificar la composición de muestras desconocidas empleando espectrómetros de masa.[96] La interacción entre algunos iones y superficies promueve el crecimiento de capas finas que son em-

pleadas en la construcción de materiales ópticos.[97] Los procesos que tienen lugar sobre superficies también juegan un rol importante en la producción de combustibles (proceso de refinamiento del petroleo), la corrosión y lubricación de materiales, el tratamiento de residuos tóxicos, el procesamiento de metales y cerámicas, la producción de películas fotográficas, además de ser importantes en procesos de biorregulación (sistemas biológicos como el cerebro o las hojas de las plantas, han evolucionado a lo largo de millones de años incrementando su relación superficie-volumen).

Dada la importancia de la comprensión de las propiedades físicas y químicas de las superficies, no es de extrañar que su estudio tenga una larga historia. Sin embargo, a pesar de que algunas de sus características se conocen empíricamente desde la antigüedad, no es hasta el último siglo que la Ciencia de Superficies se ha convertido en una disciplina en si misma.[66,98,99]

§ 2. Breve perspectiva histórica

Desde tiempos remotos, los fenómenos que tienen lugar sobre superficies han despertado la curiosidad humana. Por solo mencionar un ejemplo, la dispersión espontánea del aceite sobre agua fue descrita ya en la antigua Babilonia* y el historiador romano Plinio, describe cómo calmar las olas en el mar arrojando aceite.

Al parecer,[99] los primeros estudios publicados de reacciones sobre superficies son los trabajos de Joseph Priestley,[100,101] quien descubrió que el etanol sobre una superficie de cobre caliente se descompone dando lugar a alquitrán y gas. Priestley no dio seguimiento a este descubrimiento. Sin embargo, Martinis van Marum continuó analizando los productos de la descomposición,[102,103] siendo sus estudios los precursores de la deshidrogenación catalítica. Un momento decisivo en la evolución de la Ciencia de Superficies es el inicio del siglo XIX, en el cual tiene lugar el descubrimiento del fenómeno misterioso actualmente conocido por catálisis. Por las próximas décadas, la evolución de esta naciente rama de la ciencia estará estrechamente ligada al mismo.

El término catálisis fue acuñado por Berzelius,[104,105] e identifica el proceso a través del cual se aumenta la velocidad de una reacción química con la participación de una sustancia llamada catalizador, la cual toma parte en la reacción pero no es consumida por la misma. El catalizador acelera la reacción cambiando las barreras de activación, sin embargo no cambia las propiedades del estado de equilibrio.** Los catalizadores modernos son diseñados no solo para que aceleren la reacción, sino para que lleven a cabo

*En la antigua Babilonia se desarrolló una forma de adivinación que llegó a ser muy popular (lecanomancia) en la que el adivino interpreta los patrones que forman gotas de aceite al caer sobre el agua para vaticinar el futuro.

**Mientras la velocidad de la reacción es determinada por la altura relativa de las barreras de activación, las constantes de equilibrio están determinadas por las posiciones energéticas relativas del estado inicial y final.

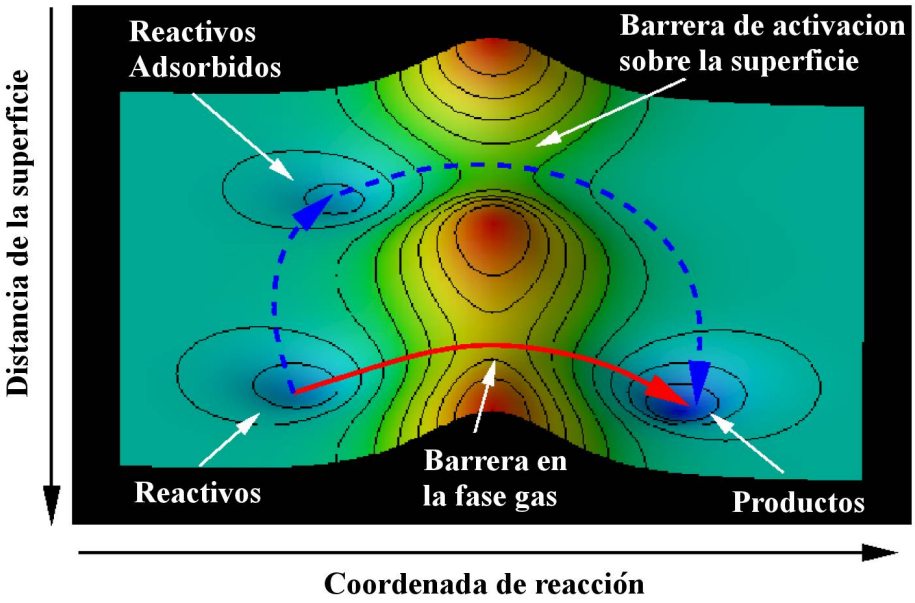

Figura I.1: Representación esquemática del rol de un catalizador empleando una representación bi-dimensional de la SEP. El catalizador brinda una desviación en la SEP multidimensional (línea discontinua) con menor barrera de activación que en la fase gas (o en la disolución). La figura ha sido tomada de la Ref. [106].

esta tarea selectivamente, promoviendo solamente las reacciones adecuadas. La catálisis puede ser homogénea o heterogénea, dependiendo de si el catalizador se encuentra, o no, en la misma fase que los reactivos.

Con ayuda de una superficie de energía potencial bi-dimensional —en función de la distancia de los reactivos a la superficie del catalizador y la coordenada de reacción— en la Figura I.1 se brinda una representación del modo en que funciona un catalizador. La presencia del catalizador disminuye la barrera de activación para una reacción química en particular, sin embargo, esto implica una desviación del camino de los reactivos a los productos en la superficie de energía potencial. En la catálisis heterogénea, esto significa usualmente que los reactivos deben ser adsorbidos en la superficie del catalizador, donde la barrera de activación es menor que en la fase gas. Como la dependencia de la velocidad de reacción con la barrera de activación es el inverso de una exponencial, esta se incrementará enormemente en presencia de un catalizador.

El estudio de la catálisis comienza con el siglo XIX, cuando el químico británico Humphrey Davy descubre que una llama se extingue si entra en contacto con una gaza de platino caliente en presencia de cierta mezcla de gases,[107] empleando el principio en la construcción de una lámpara (que lleva su nombre) para mejorar la seguridad en las minas de carbón. Poco después, William Henry[108] hace el primer análisis cuantitativo de las reacciones que tienen lugar en la lámpara de Davy, observando la acción catalizadora de la superficie de platino. Por esas fechas Döbereiner[109] estudiaba la reacción catalizada de H_2 y O_2 en presencia del mismo metal. Para 1835 las bases para el avance en el estudio de la catálisis heterogénea estaban sentadas gracias al trabajo de Davy,[107] Henry,[108]

Döbereiner,[109] DuLong y Theonard,[110,111] Kirchhoff, Philips, Faraday[112] y Berzelius.[104,105] También por esta época es introducido en la fotografía el proceso Daguerre[113] y comienzan los estudios sobre Tribología (o fricción).

Un gran número de procesos catalíticos son descubiertos y patentados a partir de la segunda mitad del siglo XIX y aparecen sus primeras aplicaciones tecnológicas.* Desde el punto de vista teórico, los trabajos más relevantes en la comprensión de la catálisis son los de Jacobus Van't Hoff,[117] Wilhelm Ostwald[118] y Paul Sabatier,[119,120] quienes por sus aportes en este campo reciben el premio Nobel de Química en 1901, 1909 y 1912 respectivamente. A pesar de la gran cantidad de estudios dedicados a la comprensión de los mecanismos a escala atómica que definen la actividad catalítica desde el siglo XIX, y debido a su gran influencia en la industria moderna, las investigaciones relacionadas con la catálisis heterogénea siguen acaparando la atención de científicos en nuestros días.**

Con el comienzo del siglo XX, procesos catalíticos comienzan a ser usados a escala industrial† y grandes laboratorios dedicados al estudio de superficies son creados en Alemania, Reino Unido, Estados Unidos y otros países. Ellos ayudaron a traer la Ciencia de Superficies al centro de atención de la química, tanto por el reto intelectual de comprender la rica variedad de fenómenos que tienen lugar sobre ellas, como por su importancia en el desarrollo de nuevas tecnologías. El estudio de los filamentos de las primeras bombillas incandescentes, así como el desarrollo de componentes para el filtrado químico que tiene lugar en las máscaras antigás, hicieron florecer las investigaciones sobre la adsorción atómica y molecular, siendo de destacar en este sentido los estudios de Irving Langmuir,[122–131] por los que recibe el Nobel de Química en 1932.

El interés por la Ciencia de Superficies tuvo que esperar a que los científicos regresaran de sus investigaciones con fines bélicos. La invención en los Laboratorios Bell —a finales de 1947— del primer transistor, atrae gran atención sobre estudios fundamentales de la física de la superficie de semiconductores y el crecimiento de cristales. El comienzo de exploración espacial, en los primeros años de la década del 60, también brinda a la Ciencia de Superficies nuevas oportunidades y retos. La naciente ciencia espacial necesita conocer con precisión de qué modo la interacción con átomos y moléculas en fase gas afecta la cubierta de las naves espaciales en su entrada atmosférica, así como las pérdidas de energía por fricción que puede experimentar un satélite en órbita. Las técnicas experimentales desarrolladas inicialmente para la investigación espacial, como

*Por solo citar algunos ejemplos, vale la pena mencionar la hidrogenación catalítica (descubierta por Corenwinder,[114] Debus[115] y von Wilde[116]), la oxidación de SO_2 a SO_3 (Messel, 1875), el proceso Deacon ($2HCl + \frac{1}{2}O_2 = H_2O + Cl_2$), la reacción del metano con vapor para producir CO y H_2 (Mond, 1888), la oxidación del amoníaco (Ostwald, 1901), la hidrogenación del etileno (Sabatier, 1902) y la oxidación catalítica del SO_2 a ácido sulfúrico (patentada por la compañía Philips).

**El premio Nobel de Química del año 2007, fue entregado a Gerhard Ertl, por sus contribuciones al estudio de la catálisis.

†La implementación a gran escala del proceso catalítico más empleado en la industria química de todos los tiempos (la síntesis del amoníaco[61,121]) se debe principalmente a los esfuerzos del químico alemán Fritz Haber, quien recibe por sus trabajos el Premio Nobel de Química en 1918.

las técnicas de Ultra Alto Vacío (UHV, del inglés *Ultra High Vaccum*), jugarán un papel decisivo en la posterior evolución y desarrollo de la Ciencia de Superficies. La década del 60 también fue testigo del comienzo de la industria de circuitos integrados*.

El desarrollo de la Ciencia de Superficies enfrentó problemas serios no solo de origen técnico (en el diseño de experimentos, obtención de superficies puras, con la menor cantidad de defectos y un corte cristalográfico bien definido, preparación del haz de partículas incidentes, separación de los productos y medición de sus estados energéticos finales...) sino además al llevar a cabo cálculos teóricos precisos (metodología, construcción de la superficie de energía potencial, tiempo de cálculo...). La situación mejoró considerablemente con la llegada de las técnicas UHV y las computadoras modernas.

Las técnicas UHV, permitieron por primera vez disponer de superficies limpias y estudiar reacciones específicas sin la presencia de otras especies abundantes en la atmósfera terrestre. Al limitar no solo la contaminación de las superficies con adsorbatos no deseados, sino además las colisiones en fase gas, la combinación de las técnicas UHV con las técnicas de haces atómicos y moleculares (desarrolladas en los años '70) se convierten en una herramienta ideal para estudiar las reacciones químicas sobre superficies monocristalinas.[34] En la actualidad, existen numerosas técnicas experimentales aplicadas al estudio de superficies. Sin ser exhaustivos, citamos solo algunos de estos métodos, clasificados de acuerdo a las propiedades estudiadas de la superficie:[99,121]

- **Estructura y topología de la superficie:** El método LEED (*Low-Energy Electron Diffraction*) se basa en la difracción de electrones sobre la superficie: los electrones reflejados brindan información sobre la disposición de los átomos de la superficie así como de las capas de adsorbatos (de modo similar a la difracción de rayos X). Los métodos STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) y AFM (*Atomic Force Microscopy*) emplean una *punta* que explora la superficie a estudiar basados en el efecto túnel (STM) o en las fuerzas electrostáticas (AFM), ellos son particularmente útiles para obtener mapas topográficos de la superficie, revelando por ejemplo los defectos de la misma.[132]

- **Composición de la superficie**: Los métodos basados en la espectroscopía de electrones, como el AES (*Auger Electron Spectroscopy*), permiten —a partir de la medición de la energía cinética de un electrón arrancado a la superficie por un fotón incidente— evaluar la energía de enlace del electrón. Al ser esta energía función del elemento químico al que estaba ligado el electrón, se obtiene información sobre la composición química de la superficie.

- **Propiedades energéticas:** La técnica TPD (*Temperature Programmed Desorption*) mide la velocidad de desorción de especies gaseosas previamente adsorbidas

*Los circuitos integrados se construyen depositando capas sobre la superficie de un semiconductor, siendo fundamental para el rendimiento del circuito el control preciso de las propiedades de estas capas.

sobre la superficie en función de su temperatura. Con la ayuda de un espectrómetro de masa, se puede conocer el tipo de moléculas que se desorben en función de la temperatura, con lo que se obtiene información sobre la energía de enlace de los adsorbatos, así como de las barreras de activación en el camino de reacción.

- **Reactividad:** La técnica de haces moleculares supersónicos es probablemente el método que caracteriza mejor las colisiones elásticas, inelásticas y reactivas entre un gas y una superficie. En ella, se hacen incidir sobre la superficie haces moleculares con una energía de traslación fija —en ciertos casos, es posible incluso seleccionar los estados vibracionales y rotacionales de sus moléculas— y combinada con algún procedimiento de detección como REMPI (*Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization*) y a mediciones del tiempo de vuelo (TOF: *Time of Flight*) es posible estimar las distribuciones de estados rovibracionales de las moléculas reflejadas así como su energía cinética de traslación, permitiendo obtener información sobre la dinámica de colisión. Por ejemplo, el acoplamiento de esta técnica con la espectroscopía Auger permite detectar la fracción de especies gaseosas que se adsorben en la superficie (probabilidad de adsorción) en función del estado energético de las moléculas incidentes, así como del ángulo de incidencia.[33,133,134]

Este contexto, impulsa a los teóricos a desarrollar y adaptar sus herramientas para interpretar y predecir tendencias experimentales. Desde las primeras simulaciones de dinámica molecular en la interfaz gas-superficie[135,136] (en los años '60–'70) las herramientas teóricas han experimentado un desarrollo sostenido hasta nuestros días. Gracias a la evolución acelerada experimentada por las computadoras modernas (que han reducido exponencialmente los tiempos de cálculo necesarios para llevar a cabo "experimentos virtuales" con una estadística adecuada) y a las mejoras introducidas en los programas que realizan cálculos de estructura electrónica empleando métodos *ab initio*, grupos experimentales y teóricos han podido trabajar en problemas cada vez más similares, convirtiendo el estudio de las propiedades físicas y químicas de las superficies, así como los fenómenos que en ellas tienen lugar, en una ciencia en si misma.

Una superficie es, estrictamente hablando, siempre una interfaz (sólido-líquido, líquido-gas, etc.) y contrario a una superficie matemática, tendrá un espesor finito, pues las propiedades del sistema deben variar continuamente de una fase a otra. Obviamente su estudio resulta un tema extremadamente amplio. En este trabajo nos centramos en el estudio a nivel fundamental de uno de los procesos elementales (la recombinación Eley–Rideal) que tienen lugar en una de estas interfaces: la interfaz gas-superficie (en particular, la interfaz gas-metal).

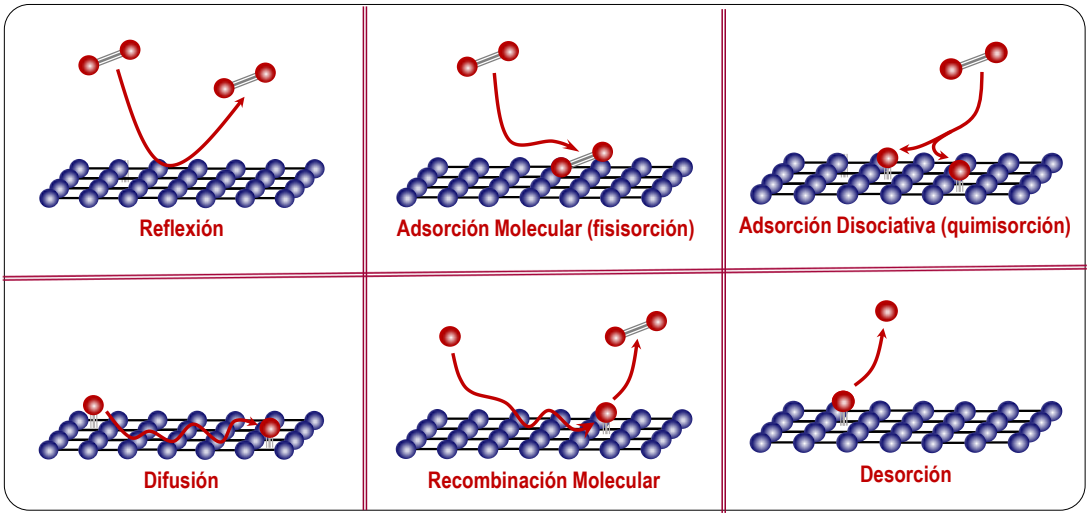

Figura I.2: Procesos elementales en la interfaz gas-superficie.

§ 3. Procesos en la interfaz gas-superficie.

Una de las grandes motivaciones para el estudio de los fenómenos que tienen lugar sobre superficies ha sido el deseo de comprender la catálisis heterogénea, al ser esta la base de toda nuestra industria química moderna. La respuesta a la pregunta de por qué la actividad catalítica tiene lugar, cómo controlarla, y cómo diseñar mejores catalizadores, depende estrechamente de nuestra comprensión a nivel microscópico de los procesos que ocurren en la interfaz gas-superficie. Desafortunadamente, los fenómenos que tienen lugar sobre superficies a menudo consisten en una superposición de procesos que resulta demasiado compleja de estudiar como un todo. Por lo tanto, usualmente estos son divididos en pasos elementales más simples, que luego son estudiados exhaustivamente bajo condiciones microscópicas bien definidas. En la Figura I.2, se representan esquemáticamente algunos de estos procesos elementales.

§ 3.1. Adsorción.

Desde el punto de vista energético, la interacción de un átomo con la superficie de un sólido presenta las mismas características que un potencial de interacción intermolecular típico en función de la distancia entre el átomo y la superficie: el potencial muestra un muro repulsivo a distancias pequeñas de la superficie y al menos un pozo atractivo que posibilita la existencia de estados enlazados estables. Cuando el sistema se encuentra en uno de estos estados, decimos que el átomo se encuentra adsorbido sobre la superficie y se denomina adsorbato.

La adsorción, implica la formación de un enlace entre un átomo (o molécula) y la superficie del sólido, y sus propiedades (como su energía o geometría) pueden variar ampliamente dependiendo del substrato y del propio adsorbato. En el proceso contrario

(desorción), átomos o moléculas adsorbidos rompen su enlace con la superficie para escapar a la fase gas (ver Figura I.2, abajo a la derecha). Atendiendo a la naturaleza del enlace, se pueden distinguir dos tipos diferentes de adsorción:

1. **Adsorción física (fisisorción):** asociada a la formación de un enlace débil debido a las interacciones de van der Waals. El átomo adsorbido no interactúa fuertemente con la superficie y las energías de enlace son generalmente inferiores a 200 meV.[99] Este tipo de adsorción tiene lugar solo si los reactivos poseen una energía cinética suficientemente pequeña y a bajas temperaturas de la superficie. La fisisorción juega en general el papel de estado precursor a la quimisorción.

2. **Adsorción química (quimisorción):** asociada a la formación de un enlace químico fuerte entre la especie gaseosa y la superficie. Este enlace tiene lugar gracias a las propiedades electrónicas de la superficie del sólido, donde existen sitios activos favorables a la adsorción. En este caso, la energía de enlace varía de algunos cientos de meV a varios eV.

En el caso de tratarse de moléculas en lugar de átomos, deben distinguirse dos tipos diferentes de adsorción: la adsorción molecular disociativa y la no disociativa. En el primer caso (ver Figura I.2, arriba a la derecha), la molécula se disocia al interactuar con la superficie, siendo sus componentes quienes serán adsorbidos en sitios activos sobre el substrato. Al ser el paso que limita en velocidad todo el proceso de síntesis del amoníaco, la adsorción disociativa resulta el proceso más estudiado al analizar la interacción de moléculas diatómicas con superficies y gran parte de las herramientas teóricas y experimentales con que cuenta hoy día la Ciencia de Superficies, fueron desarrolladas para estudiar esta reacción. En el caso de la adsorción no disociativa (ver Figura I.2, arriba al centro), la molécula retiene sus propiedades al ser adsorbida como un todo sobre el substrato. Por regla general, el pozo de potencial asociado a la adsorción no disociativa es muy débil y la molécula no permanece en él por mucho tiempo sin disociarse.[99]

§ 3.2. Difusión.

La difusión de adsorbatos (ver Figura I.2, abajo a la izquierda) es un proceso de vital importancia, al ser uno de los pasos elementales de reacciones más complicadas en la interfaz gas-superficie. El proceso de difusión superficial está influido por la estructura y corrugación de la superficie, por lo que la información que puede ser obtenida mediante su estudio es importante para la comprensión de las propiedades de la superficie y su influencia en procesos como la actividad catalítica.

La difusión es un proceso activado, *i.e.*, los adsorbatos tienen que brincar de un sitio a otro de la superficie separados por una barrera de potencial. En principio, resulta posible brincar sobre varios sitios,[137] incrementando por tanto la velocidad de difusión.

En cualquier caso, la constante de difusión, $D(T)$, depende de la temperatura de la superficie, y la dependencia puede ser caracterizada a bajas temperaturas por una ley de Arrhenius:

$$D(T) = D_0 e^{-\left(\frac{E_0}{K_B T}\right)} , \tag{I.1}$$

donde T representa la temperatura de la superficie, E_0 la energía de activación, y K_B la constante de Boltzman. Si la temperatura es suficientemente alta como para que la mayoría de los adsorbatos tengan energías superiores a la barrera de difusión, entonces el comportamiento tipo Arrhenius no será observado: $D(T)$ se aproximará a un valor límite a altas temperaturas.[138]

§ 3.3. Reacciones de recombinación molecular.

Las reacciones químicas involucradas en la catálisis heterogénea han sido estudiadas con detenimiento desde comienzos del siglo XIX. Sin embargo, inicialmente se desconocía que dichas reacciones tienen lugar en la superficie del catalizador: Faraday[112] y Berzelius[105] discuten cómo la compresión de las moléculas en los poros del catalizador es la responsable del aumento de la velocidad de la reacción, mientras Arrhenius[139] propone un modelo donde el catalizador actúa como una fuente de reactivos con energía superior a la barrera de activación. Sabatier desarrolla la idea, propuesta originalmente por Clément y Désarnes,[140] de que dichas reacciones tienen lugar a partir de moléculas que formaban un compuesto inestable con la superficie, pero son los experimentos llevados a cabo por Langmuir[122–124,128] los que demuestran sin lugar a dudas que las reacciones catalíticas tienen lugar sobre la superficie del catalizador, marcando el inicio de una larga serie de trabajos dedicados al estudio de la recombinación molecular sobre superficies.

De modo general, las reacciones de recombinación sobre superficies pueden tener lugar a través de tres mecanismos diferentes: el mecanismo Langmuir-Hinshelwood,[66,67] el mecanismo Eley–Rideal[66,67] y el mecanismo átomos calientes. Una representación esquemática de los mismos se muestra en la Figura I.3 para la reacción hipotética $A+B \rightarrow AB$, que tiene lugar sobre una superficie. De aquí en adelante, nos limitaremos al marco de la recombinación de moléculas diatómicas sobre superficies.

En el mecanismo LH (ver Figura I.3, izquierda), los reactivos se encuentran adsorbidos sobre la superficie, difundiéndose por la misma hasta reaccionar formando moléculas en equilibrio térmico con el substrato y con una distribución angular simétrica respecto a la normal a la superficie. Las primeras nociones sobre la existencia de este tipo de reacciones, al parecer las más abundantes en la naturaleza,[68,141] se remontan a los trabajos originales de Langmuir[122–124,128,129] y Hinshelwood[142–147] en las primeras décadas del siglo XX. A bajas temperaturas el mecanismo LH está limitado por la difusión térmica de los adsorbatos. Mientras la temperatura disminuye, los coeficientes de

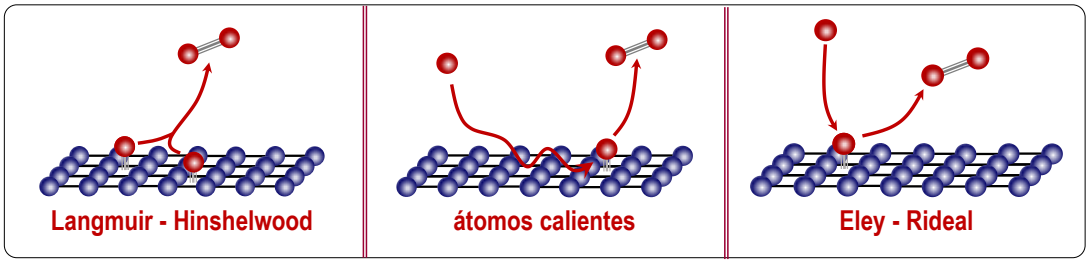

Figura I.3: Mecanismos de recombinación molecular. Los círculos azules representan átomos de la superficie, los círculos rojos, los átomos que se recombinan.

difusión decaen exponencialmente hasta alcanzar un valor constante, que caracteriza la difusión por efecto tunel. Como resultado, la velocidad de la reacción LH decrece y las reacciones directas se vuelven la única alternativa para el proceso de recombinación.[68]

En los inicios de la década del 40, E. Rideal y D. Eley comienzan a publicar sus resultados sobre el estudio de la conversión de parahidrógeno sobre tungsteno y su catálisis.[69–71] Proponiendo para esta reacción un nuevo mecanismo de recombinación —el mecanismo ER (ver Figura I.3, derecha)— donde sólo uno de los reactivos se encuentra adsorbido mientras el otro proviene de la fase gas. En este caso los tiempos de reacción serán extremadamente cortos y la molécula resultante tendrá una gran excitación, pues para su formación —a diferencia de las reacciones LH— solo debe romperse un enlace con la superficie. El mecanismo HA (ver Figura I.3, centro) constituye un caso intermedio entre los anteriores. En él —como en las reacciones ER— uno de los átomos que se recombinan está previamente adsorbido, mientras el otro, que proviene de la fase gas, no ha sido termalizado aun y se mueve rápidamente, difundiéndose 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 al metal. La energía final del átomo caliente puede no ser suficiente para escapar de la superficie, pero siempre será superior a la barrera de difusión, por lo que dependiendo de la densidad de átomos adsorbidos y del intercambio de energía entre el átomo caliente y el substrato, la reacción puede 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 se recombinan, ni por las pequeñas secciones eficaces de las reacciones de recombinación directa. Los productos obtenidos pueden ser muy energéticos y difícilmente distinguibles de los resultantes de una recombinación ER. Para poder diferenciar entre los mecanismos de recombinación ER y HA es necesario analizar en detalle la dinámica del proceso de recombinación.

A pesar de los estudios teóricos realizados, no es hasta los años '60 que los avances en la comprensión de la catálisis heterogénea estimulan la aparición de numerosos traba-

jos experimentales sobre las reacciones de recombinación molecular sobre superficies.* Durante algo más de dos décadas, una amplia variedad de estudios experimentales relacionando la velocidad de reacción con el flujo de átomos incidentes, la densidad de especies adsorbidas (tasa de cobertura), y la temperatura (tanto de la superficie como del gas), brindan abundante información acerca del mecanismo de recombinación LH y sus características.** El estudio experimental de las reacciones ER, en cambio, resultó ser una tarea más complicada.

A finales de los '80, la evidencia sobre la existencia del mecanismo ER todavía no es definitiva. En algunos sistemas se reporta la formación de moléculas con una energía mayor que la correspondiente a la temperatura real del substrato, mientras la velocidad de reacción es proporcional al flujo de átomos incidentes y depende solo débilmente de la temperatura de la superficie.[150–157] En otros estudios se observa que la energía cinética media de los productos está correlacionada con la energía cinética inicial de los reactivos provenientes del a fase gas.[158,159] Sin embargo, aunque estas observaciones son consistentes con el mecanismo ER, ellas en sí, no prueban sin lugar a dudas que dicho proceso existe. Quizás la primera observación experimental de una reacción ER es la reportada por Kuipers[158] en 1991 —quien demostró que al incidir moléculas de $N(C_2H_4)_3N$ sobre una superficie de Pt(111) cubierta de hidrógeno, se extrae un protón para energías de colisión superiores a 1,5 eV— pero son los experimentos detallados de C. T. Rettner en los sistemas H+H/Cu(111)[72,160] y H+Cl/Al(111)[74] quienes muestran por primera vez una contribución ER claramente observable en las moléculas que se recombinan.

Aunque generalmente se hace referencia a los estudios de Harris y Kasemo[93] como los primeros en proponer teóricamente la existencia del mecanismo de recombinación HA, nociones sobre átomos provenientes de la fase gas que no se encuentran en equilibrio térmico con el substrato y se mueven rápidamente por la superficie hasta reaccionar pueden ser encontradas en los trabajos de Halpern,[24] publicados varios años antes.

*La medición experimental de diferentes parámetros como la redistribución de energía entre la molécula formada y la superficie, y el coeficiente de recombinación γ (razón entre el número de moléculas que escapan a la fase gas después de recombinar y el número de átomos que llega a la superficie) resulta imprescindible en el desarrollo de modelos cinéticos para estudiar la actividad catalítica.

**Numerosos ejemplos de reacciones que proceden a través del mecanismo LH pueden ser encontrados en las Referencias [148] y [149].

CAPÍTULO II

INTERACCIONES EN LA INTERFAZ GAS-SUPERFICIE

Contenidos

§ 1. Superficie de energía potencial 20

§ 2. Cálculos de estructura electrónica 24

§ 2.1. Teoría del Funcional de la Densidad 25

§ 2.1.1. Aproximaciones de la energía de correlación-intercambio. 26

§ 2.1.2. Pseudopotenciales. 27

§ 2.1.3. Modelización del sistema: *superceldas*. 28

§ 3. Representación matemática de la SEP 29

§ 3.1. Potencial LEPS periódico 30

§ 3.2. Potencial PLEPS flexible 31

§ 4. Superficies de energía potencial empleadas 32

§ 4.1. Sistema N_2/W(100) 34

§ 4.2. Sistema N_2/W(110) 37

Desde su surgimiento en los años '60, la modelización de las reacciones químicas en la fase gas ha evolucionado rápidamente hasta convertirse en una disciplina bastante sofisticada. Su ayuda ha resultado invaluable tanto en el estudio a nivel microscópico de las reacciones químicas, como en la predicción de información cuantitativa que puede ser comparada con datos experimentales. En la década del 70, el interés despertado por la ciencia de superficies alienta al estudio a nivel microscópico de los mecanismos de reacción análogos que tienen lugar en la interfaz gas-superficie, resultando un reto natural el aplicar la modelación computacional para describir tales procesos. Como las simulaciones de la dinámica molecular (tanto clásicas como cuánticas) requieren una representación precisa de las interacciones, el objetivo inicial fue desarrollar superficies de energía potencial adecuadas para describir las interacciones sobre superficies. Después de todo, es la calidad de la superficie de energía potencial lo que define la calidad de la comparación entre los resultados de la simulación y la realidad física observada experimentalmente. En este capítulo, se describen los cálculos de estructura electrónica, así como la metodología asociada a la construcción de superficies de energía potencial apropiadas para simular la dinámica de recombinación molecular sobre la superficie de sólidos. Por último, se introducen las superficies de potencial empleadas para estudiar las reacciones de recombinación ER en los sistemas N_2/W(100) y N_2/W(110).

§ 1. Superficie de energía potencial

Consideremos un sistema formado por N núcleos atómicos y n electrones. Denotaremos por $\{\vec{r}\}$ el conjunto de las $\vec{r_i}$ $(i = 1, 2, ..., n)$ coordenadas electrónicas y $\{\vec{R}\}$ el conjunto de las $\vec{R_k}$ $(k = 1, 2, ..., N)$ coordenadas nucleares, dadas respecto a un sistema de referencia cartesiano e inercial. Para un estado estacionario, la función de onda del sistema: $\Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\})$, satisface la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}_T \Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = E_T \Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) \ , \tag{II.1}$$

donde $\hat{H}_T$ es el hamiltoniano total del sistema:

$$\hat{H}_T = \hat{T}_{nuc} + \hat{H}_{el} \ , \tag{II.2}$$

siendo $\hat{T}_{nuc}$ el operador energía cinética de los núcleos (que tienen masa M_k y carga Z_k) y $\hat{H}_{el}$ el hamiltoniano electrónico:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{el-el}(\{\vec{r}\}) + \hat{V}_{el-nuc}(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) + \hat{V}_{nuc-nuc}(\{\vec{R}\}) \ , \tag{II.3}$$

donde $\hat{T}_{el}$ es el operador energía cinética de los electrones. $\hat{V}_{el-el}$, $\hat{V}_{el-nuc}$ y $\hat{V}_{nuc-nuc}$ representan los potenciales de interacción coulombiana entre electrones, electrones y

núcleos, y entre núcleos respectivamente. Explícitamente*:

$$\hat{T}_{nuc} = -\sum_{k=1}^{N} \frac{1}{2M_k} \nabla^2_{R_k} \ , \tag{II.4}$$

$$\hat{T}_{el} = -\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2} \nabla^2_{r_i} \ , \tag{II.5}$$

$$\hat{V}_{el-el}(\{\vec{r}\}) = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j>i}^{n} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \ , \tag{II.6}$$

$$\hat{V}_{el-nuc}(\{\vec{r}\}) = -\sum_{i=1}^{n} \sum_{k=1}^{N} \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \ , \tag{II.7}$$

y

$$\hat{V}_{nuc-nuc}(\{\vec{R}\}) = \sum_{k=1}^{N} \sum_{k'>k}^{N} \frac{Z_k Z_{k'}}{|\vec{R}_k - \vec{R}_{k'}|} \ . \tag{II.8}$$

Suponemos que nuestro sistema se encuentra en un espacio homogéneo (no hay fuerzas externas) e isótropo (no hay torques externos). Las únicas interacciones presentes son las fuerzas de Coulomb entre electrones y núcleos.

Sea $\{\Phi_q\}$ un conjunto completo de autofunciones ortonormales de $\hat{H}_{el}$ para un conjunto dado de posiciones de los núcleos $\{\vec{R}\}$:

$$\hat{H}_{el}\Phi_q(\{\vec{r}\};\{\vec{R}\}) = E_q(\{\vec{R}\})\Phi_q(\{\vec{r}\};\{\vec{R}\}) \ , \tag{II.9}$$

el punto y coma indica que la dependencia de las Φ_q con $\{\vec{R}\}$ es solo paramétrica.** Para resolver la ecuación II.1, desarrollemos $\Psi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\})$ en esta base:

$$\Psi(\{\vec{r}\},\{\vec{R}\}) = \sum_q X_q(\{\vec{R}\})\Phi_q(\{\vec{r}\};\{\vec{R}\}) \ . \tag{II.10}$$

Sustituyendo las ecuaciones II.2 y II.10 en II.1, y empleando la notación de Dirac, obtenemos:

$$\sum_q (\hat{T}_{nuc} + \hat{H}_{el} - E_T) X_q |\Phi_q\rangle = 0 \ . \tag{II.11}$$

Proyectando sobre $\langle\Phi_s|$ y haciendo uso de la propiedad de ortonormalidad de las fun-

*Al escribir las ecuaciones se emplean unidades atómicas: $\hbar = m_e = e = 1$.

**Aunque Φ_q es una función de $\{\vec{r}\}$, la forma paramétrica de esta función depende de $\{\vec{R}\}$.

ciones $\{\Phi_q\}$: $\langle\Phi_i|\Phi_j\rangle = \delta_{ij}$, la ecuación anterior se reduce a:

$$\sum_q [\langle\Phi_s|\hat{T}_{nuc}(X_q|\Phi_q\rangle)] + E_s X_s - E_T X_s = 0 \ , \tag{II.12}$$

donde

$$E_s(\{\vec{R}\}) = \langle\Phi_s|\hat{H}_{el}|\Phi_q\rangle \qquad s = 0, 1, 2 \ldots \tag{II.13}$$

Empleando la ecuación II.4 y considerando la dependencia de X_q con $\{\vec{R}\}$ continua y diferenciable:

$$\begin{aligned}
\langle\Phi_s|\hat{T}_{nuc}(X_q|\Phi_q\rangle) &= -\langle\Phi_s| \left(\sum_{k=1}^{N} \frac{1}{2M_k} \nabla^2_{R_k} \right) (X_q|\Phi_q\rangle) \\
&= -\sum_{k=1}^{N} \frac{1}{2M_k} \langle\Phi_s|\nabla_{R_k} \Big[(\nabla_{R_k} X_q)|\Phi_q\rangle + X_q(\nabla_{R_k}|\Phi_q\rangle) \Big] \\
&= -\sum_{k=1}^{N} \frac{1}{2M_k} \langle\Phi_s| \Big[(\nabla^2_{R_k} X_q)|\Phi_q\rangle + 2(\nabla_{R_k} X_q)(\nabla_{R_k}|\Phi_q\rangle) + \\
&\quad + X_q(\nabla^2_{R_k}|\Phi_q\rangle) \Big] \ .
\end{aligned} \tag{II.14}$$

La aproximación de Born–Oppenheimer[161] consiste en despreciar los términos $\nabla_{R_k}|\Phi_q\rangle$ y $\nabla^2_{R_k}|\Phi_q\rangle$. Esto significa despreciar los cambios infinitesimales en la función de onda electrónica Φ_q respecto a las coordenadas nucleares $\{\vec{R}\}$. Utilizando esta aproximación, de la ecuación II.14 solo quedará el primer término:

$$\begin{aligned}
\langle\Phi_s|\hat{T}_{nuc}(X_q|\Phi_q\rangle) &= -\sum_{k=1}^{N} \frac{1}{2M_k} \langle\Phi_s|(\nabla^2_{R_k} X_q)|\Phi_q\rangle \\
&= \langle\Phi_s|(\hat{T}_{nuc} X_q)|\Phi_q\rangle \ .
\end{aligned} \tag{II.15}$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación II.12 y empleando una vez más la condición de ortonormalidad de las $\{\Phi_q\}$, la ecuación II.12 toma la forma:

$$(\hat{T}_{nuc} + E_s(\{\vec{R}\}) - E_T) X_s(\{\vec{R}\}) = 0 \ , \qquad s = 0, 1, 2 \ldots \tag{II.16}$$

El sistema de ecuaciones diferenciales se ha desacoplado, de manera que la función de onda nuclear $X_s(\{\vec{R}\})$ en el estado electrónico s es obtenida como una autofunción de un Hamiltoniano nuclear, cuyo término de energía potencial es el correspondiente al autovalor $E_s(\{\vec{R}\})$ de la ecuación de onda electrónica (ecuación II.9). La función $E_s(\{\vec{R}\})$,

autovalor del Hamiltoniano electrónico, juega el papel de potencial efectivo creado por los electrones en el estado s que determina el movimiento de los núcleos. En la ecuación II.16 se puede apreciar también que los núcleos evolucionan en este potencial electrónico sin que cambie el índice s que caracteriza el estado de excitación electrónica del sistema: los números cuánticos del estado electrónico permanecen constantes. De aquí surge otra interpretación usual de la aproximación de Born–Oppenheimer —consecuencia de los argumentos explicados anteriormente— y que consiste en considerar que como el movimiento de los núcleos es mucho más lento que el de los electrones, el estado electrónico del sistema puede adaptarse adiabáticamente al movimiento de los núcleos. La función $E_s(\{\vec{R}\})$ es lo que se denomina superficie de energía potencial del estado electrónico s. En general, se trata con sistemas en su estado electrónico fundamental y entonces, el potencial efectivo en el que se mueven los núcleos corresponde al valor medio de $\hat{H}_{el}$ en dicho estado.

Si para un sistema formado por dos átomos en interacción con una superficie, se supone (i) que los átomos de la superficie se encuentran fijos en sus posiciones de equilibrio, y (ii) que los electrones del sistema permanecen en su estado fundamental, la ecuación de movimiento de los átomos toma la forma:

$$(\hat{T}_{nuc} + E_0(\vec{R}_A, \vec{R}_B) - E_T)\, X_0(\vec{R}_A, \vec{R}_B) = 0 \ , \tag{II.17}$$

donde $\vec{R}_A$ y $\vec{R}_B$ son las coordenadas de los átomos A y B respectivamente. $E_0(\vec{R}_A, \vec{R}_B)$ representa la energía electrónica del sistema en su estado fundamental. Denominaremos potencial de interacción molécula-superficie a la superficie de energía potencial $E_0(\vec{R}_A, \vec{R}_B)$ y lo denotaremos $V^{6D}(\vec{R}_A, \vec{R}_B)$. A lo largo del trabajo, se utilizará indistintamente el término potencial de interacción, o superficie de energía potencial, refiriéndose siempre a la cantidad definida en la ecuación II.13 para el estado electrónico fundamental ($s = 0$).

Si es posible evaluar la energía potencial y su gradiente en cualquier punto del espacio de configuraciones del sistema, es posible resolver entonces las ecuaciones que definen la dinámica del mismo. Hay dos maneras básicas de tratar el problema: (i) calculando la energía potencial en cada punto del espacio de configuración donde se necesite, lo que se conoce como dinámica molecular *ab initio* (AIMD, del inglés *ab initio molecular dynamics*), o (ii) calculando el potencial solo para determinadas configuraciones y proponer un método para evaluarlo en los puntos intermedios necesarios en la simulación. Esta última es la técnica que más se ha utilizado hasta el presente por el enorme costo computacional que implica el método AIMD.

§ 2. Cálculos de estructura electrónica

El primer paso en la construcción de una superficie de energía potencial es resolver la ecuación de Schrödinger electrónica para diferentes configuraciones del sistema. Sin embargo, a pesar de los numerosos esfuerzos dedicados desde el advenimiento de la mecánica cuántica, a principios del siglo pasado, la solución de este problema sigue siendo una tarea formidable. Como escribía Dirac*: "Las leyes físicas necesarias para la teoría matemática que describe gran parte de la física y la totalidad de la química son completamente conocidas, la dificultad radica en que la aplicación exacta de estas leyes lleva a ecuaciones demasiado complicadas como para ser resueltas."

Existen esencialmente dos enfoques diferentes para realizar cálculos de estructura electrónica: (*i*) los métodos de función de onda y (*ii*) los basados en la DFT. Ambos enfoques se denominan de "primeros principios" o *ab initio*, al no requerir el uso de parámetros empíricos adicionales o ajustes a resultados experimentales.** Una excelente revisión de los métodos de función de onda —basados en la teoría de Hartree-Fock— aparece en la Referencia [162] y sus referencias interiores. En el caso de moléculas pequeñas, los métodos de funciones de onda han sido utilizados con éxito para el cálculo de propiedades tanto del estado fundamental como de estados excitados. Sin embargo, al aumentar el tamaño del sistema su uso deja de ser viable debido a su gran costo computacional. Desde el punto de vista numérico, el problema principal radica en la propia función de onda, que para un sistema con N partículas es una función de $3N$ variables, por lo que el esfuerzo computacional se reescala desfavorablemente con el tamaño del sistema, limitando la aplicación de dichos métodos a un número reducido de partículas. En estos métodos usualmente se describen los electrones por una base de funciones localizadas derivadas de orbitales atómicos. Dentro de esta descripción localizada una superficie es modelada por un por un número de átomos generalmente pequeño, típicamente algunas decenas. Lo cual usualmente no resulta suficiente para modelar un substrato semi-infinito. Aunque estos cálculos pueden brindar tendencias cualitativamente correctas, ellos son "generalmente más usados para propósitos explicativos que predictivos".[162]

Para sistemas con un gran número de átomos, el método ampliamente utilizado para determinar su energía total —para una configuración dada— es el de la Teoría del Funcional de la Densidad.†

*Paul Dirac, *Quantum Mechanics of Many-Electron Systems*, Proc. R. Soc. Lond. A **123** (792), 714-733, 1929. «*The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations too much complicated to be soluble.*»

**Parte de la comunidad científica considera los métodos basados en la DFT como semi-empíricos.

†Un tratamiento matemático más extenso de los fundamentos de la Teoría del Funcional de la Densidad puede encontrarse en las Refs. [163] y [164].

§ 2.1. Teoría del Funcional de la Densidad

Un funcional es una función que tiene como argumento otra función. El "funcional de la densidad" es la relación entre la energía total del sistema y la función espacial que describe su densidad electrónica en una configuración dada. La Teoría del Funcional de la Densidad, permite tratar sistemas de muchos electrones, y presenta una buena relación entre precisión y costo computacional.[164] Como su nombre lo indica, en dicha teoría la densidad electrónica juega un papel fundamental.

Las primeras ideas de la Teoría del Funcional de la Densidad fueron desarrolladas por Thomas y Fermi en los años 1920s.[165] Ellos calcularon la energía de un átomo, representando su energía cinética, así como las interacciones núcleo-electrón y electrón-electrón como como función de su densidad electrónica. El modelo fue mejorado por Dirac, quien añadió un funcional de energía de intercambio en 1928. Sin embargo, la teoría de Thomas-Fermi resultaba imprecisa para la mayoría de las aplicaciones prácticas.[166] No fue hasta mediados de la década del 60 cuando las contribuciones de Pierre Hohenberg, Walter Kohn* y Lu Sham establecieron el formalismo teórico en el que se basa el método usado actualmente.[167,168]

A principios de 1970, Slater empezó a aplicar el método DFT en algunos sistemas químicos, obteniendo resultados satisfactorios, sobre todo en metales de transición y en moléculas organometálicas. Sin embargo, el método no era capaz de predecir con igualdad de precisión la estructura y energía de las moléculas. Por ese entonces la mayor parte de la comunidad científica no se muestra interesada en el uso del método DFT, aunque afortunadamente —y gracias al esfuerzo de un reducido grupo— el método continuó perfeccionándose. En los años 80 se consiguieron mejoras tanto a nivel teórico como de *software* y la precisión en la optimización de geometrías se multiplicó. Ya en los años 90, la metodología DFT alcanzó la mayoría de los programas profesionales que se emplean en la actualidad para realizar cálculos *ab initio* y su aplicación se diversificó en los campos de la química y la física cuántica, tanto a nivel académico como industrial.

El método DFT descansa en los trabajos de Hohenberg y Kohn,[167] quienes demostraron que para el estado fundamental, existe una relación unívoca entre la densidad electrónica y la función de onda del sistema. Esto quiere decir que la densidad electrónica en el estado fundamental contiene la misma información que la función de onda y por tanto, que toda propiedad observable de un sistema puede ser calculada a partir de esta.[169] En particular, Hohenberg y Kohn mostraron que la energía de un conjunto de electrones que interactúan entre sí en presencia de un potencial externo es un funcional único de la densidad electrónica del sistema y que además la densidad electrónica minimiza este funcional. Sin embargo, la demostración matemática rigurosa de este teorema se formuló varios años después de su presentación original.[163]

*Walter Kohn recibió el premio Nobel de Química en 1998 por sus aportes al desarrollo de la Teoría del Funcional de la Densidad.

Para un sistema de N_e electrones en interacción con un potencial externo V_{ext} (potencial generado por los núcleos) el estado electrónico fundamental del sistema es un funcional único de la densidad electrónica.[167] La energía del estado fundamental puede ser escrita entonces de la manera siguiente:

$$E_{el}\left[\rho(\vec{r})\right] = T_e\left[\rho(\vec{r})\right] + V_{ee}\left[\rho(\vec{r})\right] + V_{ext}\left[\rho(\vec{r})\right] + E_{ci}\left[\rho(\vec{r})\right] , \tag{II.18}$$

donde $T_e\left[\rho(\vec{r})\right]$ y $V_{ee}\left[\rho(\vec{r})\right]$ representan la energía cinética de los electrones y la energía potencial de interacción electrón-electrón respectivamente, $\rho(r)$ es la densidad electrónica. Todos los efectos mecano-cuánticos están incluidos en el término $E_{ci}\left[\rho(\vec{r})\right]$, llamado comúnmente energía de correlación-intercambio. Si el funcional $E_{ci}\left[\rho(\vec{r})\right]$ es conocido, tanto la densidad electrónica como la energía exacta del sistema en el estado fundamental (E_{tot}) pueden ser obtenidas a partir de la minimización del funcional energía:

$$E_{tot} = \min_{\rho(\vec{r})}\Big\{ E_{el}\left[\rho(\vec{r})\right] \Big\} . \tag{II.19}$$

La esencia de la DFT consiste en la utilización —en lugar de la función de onda— de la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ para describir el sistema, permitiendo reducir el número de grados de libertad de $3N_e$ (N_e: número de electrones del sistema) a 3. Su principal desventaja es que, salvo los casos más simples, no se conoce de manera exacta el funcional $E_{ci}\left[\rho(\vec{r})\right]$ y probablemente sea imposible determinarlo de una forma definitiva. Sin embargo, dicho funcional tiene una importante propiedad: es un funcional universal bien definido de la densidad electrónica, *i.e.*, no depende del sistema o los elementos específicos que lo componen. La eficacia de un cálculo DFT, dependerá en gran medida de la elección del funcional $E_{ci}\left[\rho(\vec{r})\right]$.[170]

§ 2.1.1. Aproximaciones de la energía de correlación-intercambio.

Históricamente, la primera expresión empleada del funcional $E_{ci}\left[\rho(\vec{r})\right]$ estuvo basada en la Aproximación de la Densidad Local (LDA, del inglés *Local Density Approximation*), que supone que la energía de correlación-intercambio en cada punto depende sólo de la densidad electrónica en dicho punto y considera el sistema electrónico como un gas homogéneo de electrones, *i.e.*, la densidad electrónica del sistema es constante. A pesar de que la LDA impone fuertes restricciones, en un gran número de sistemas se obtienen resultados sorprendentemente precisos para propiedades tanto de la superficie como del interior del sólido.[164] Sin embargo, para estudiar reacciones químicas tanto en fase gas como en superficies, la LDA no resulta ser una aproximación precisa: tiende a sobrestimar las energías de enlace, lo cual conlleva a constantes de red y distancias de equilibrio menores que las medidas experimentalmente. Estas deficiencias de la LDA fueron parte de las razones por las cuales los métodos basados en la DFT fueron rechazados durante largo tiempo por gran parte de la comunidad de químicos y físicos teóricos.

La situación cambió con la llegada de funcionales basados en la Aproximación del Gradiente Generalizado[171–178] (GGA, del inglés *Generalized Gradient Approximation*), que incluyen el gradiente de la densidad electrónica en la LDA, convirtiéndola en una aproximación "no local". Al necesitar conocer no solo la densidad electrónica, sino además su derivada en cada punto, esta aproximación permite tener en cuenta la no homogeneidad del gas de electrones. Al estudiar las interacciones en la interfaz gas-superficie, los funcionales PW91[171,179–181] (Perdew–Wang 91) y RPBE[182,183] (Revised Perdew–Burke–Ernzerhof) se encuentran entre los funcionales de tipo GGA más empleados para la construcción de superficies de energía potencial.[81,83,86,88,173,175,184]

En la práctica, el esfuerzo computacional necesario para implementar la metodología DFT se incrementa con el número de electrones a tener en cuenta. En sistemas con un gran número de electrones, se hace necesario describir el apantallamiento de la carga nuclear por los electrones mas cercanos al núcleo mediante el empleo de pseudopotenciales.

§ 2.1.2. Pseudopotenciales.

El formalismo de la DFT nos proporciona un marco teórico adecuado para el cálculo de la energía total electrónica. Sin embargo, el esfuerzo computacional necesario para implementar la DFT se incrementa significativamente con el número de grados de libertad asociados a este problema de minimización. Al estudiar el enlace químico, habitualmente se distinguen dos tipos de electrones: aquellos cuyos orbitales están próximos al núcleo atómico reciben el nombre de electrones del núcleo o internos, mientras que los más alejados se denominan electrones de valencia. El método de pseudopotenciales[185–187] está basado en la observación de que las propiedades químicas de un sistema generalmente están definidas por sus electrones de valencia: los electrones internos difícilmente participan en las interacciones químicas. Se puede definir entonces un potencial efectivo (o pseudopotencial) que represente la influencia de los electrones internos sobre los electrones de valencia. De esta forma, al reducir considerablemente el número de electrones a tratar, el uso de pseudopotenciales conlleva a un considerable ahorro del tiempo de cálculo.

Los pseudopotenciales deben ser poco oscilantes o suaves, con el fin de que su desarrollo en una base de funciones adecuada sea rápidamente convergente. Existen diferentes esquemas para generar los pseudopotenciales,[185,188–192] pero el que ha permitido obtener los mejores resultados ha sido el desarrollo de los pseudopotenciales de *Vanderbilt*, o pseudopotenciales *ultra-suaves*,[185,191,192] con los cuales se ha logrado reducir sustancialmente el tamaño de la base de funciones empleada.

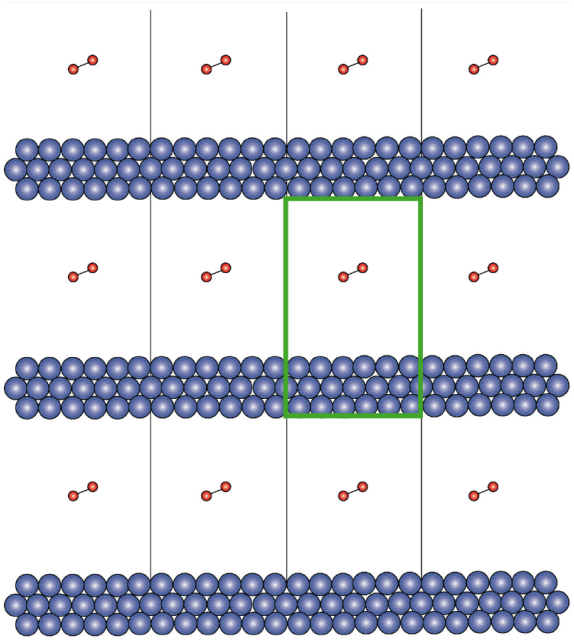

Figura II.1: Modelo de *superceldas* utilizado para simular la periodicidad en tres dimensiones de la interacción molécula-superficie. La zona verde corresponde a una celda que se repite en las tres dimensiones del espacio. La figura ha sido tomada de la Ref. [32].

§ 2.1.3. Modelización del sistema: *superceldas*.

Uno de los primeros campos donde la DFT fue aceptada como un método útil fue la Física del Estado Sólido. Al tratar con sistemas periódicos, resulta adecuado desarrollar sus funciones de onda como una combinación lineal de cierta base de funciones. En particular, en sistemas donde los electrones están fuertemente deslocalizados (metales) la base usual para describir sus propiedades periódicas son ondas planas multiplicadas por una función periódica con la misma simetría que el cristal (función de Bloch), expansión que resulta muy eficiente desde el punto de vista computacional, especialmente para tratar sistemas con periodicidad en las tres dimensiones del espacio. Para emplear esta filosofía en problemas de física de superficies, estas deben transformarse de alguna manera en una estructura con periodicidad tridimensional. Esto se logra mediante las denominadas *superceldas*.

En una *supercelda* la superficie está representada por un conjunto finito de planos atómicos, denominado *slab*, que son reproducidos infinitamente separados por una capa de vacío (Ver Figura II.1). Para que una descripción de este tipo sea razonable hay que satisfacer ciertas condiciones. Primero, la capa de vacío entre *slabs* debe ser lo suficientemente grande como para evitar cualquier tipo de interacción entre ellos. Segundo, el ancho de este debe ser suficientemente grande como para reproducir las propiedades de un substrato semi-infinito.[106] En el caso de un sistema molécula-superficie, para poder evaluar las propiedades de la molécula al acercarse al sólido la capa de vacío debe ser suficientemente grande, de manera que la molécula pueda ser ubicada a una altura Z respecto al *slab* en la que no interactúe con éste *slab* ni con su imagen periódica superior. La molécula tampoco debe interactuar con sus imágenes periódicas.

Todas estas dimensiones deben ser ajustadas de manera que la *supercelda* tenga el menor tamaño posible —pues el tiempo de cálculo de estructura electrónica aumentará considerablemente con este— pero reproduciendo correctamente las propiedades del sistema.

§ 3. Representación matemática de la SEP

En la sección anterior se describe cómo la energía total del sistema puede ser calculada para una configuración particular de los núcleos. Sin embargo, para describir una reacción química es necesario conocer la energía potencial del sistema y sus gradientes en función de las coordenadas de los reactivos, *i.e.*, es necesario conocer la superficie de energía potencial que describe las interacciones en el sistema.

Una vez que se ha estimado la energía potencial para diferentes geometrías del sistema, para obtener una representación continua se interpola el potencial entre dichas configuraciones o se emplean diversos esquemas de ajuste.[193] Aunque se han alcanzado significativos avances, el desarrollo de una representación continua de la SEP sigue siendo una tarea compleja que limita el estudio de las reacciones elementales en la interfaz gas-superficie.

Los métodos empleados para la obtención de la SEP continua a partir de los cálculos puntuales del potencial en configuraciones de alta simetría del sistema se pueden clasificar en dos grandes grupos: (*i*) locales, generalmente basados en técnicas de interpolación numérica, y (*ii*) globales, basados en el ajuste de los puntos *ab initio* con funciones analíticas. La interpolación Shepard modificada[194–196,196] y el procedimiento de reducción de corrugación[197–199] (CRP, del inglés *Corrugation Reducing Procedure*) se encuentran entre los esquemas de interpolación local más exactos empleados para estudiar la interacción de moléculas con superficies. Su implementación es costosa computacionalmente (debido al elevado número de cálculos *ab initio* necesarios*) y la SEP obtenida, a pesar de que puede ser continuamente mejorada añadiendo cálculos *ab initio*, describe generalmente una región reducida del espacio de configuraciones del sistema. La gran ventaja al emplear métodos locales para obtener la superficie de energía potencial, es que el ajuste a los puntos *ab initio* resulta mejor que al emplear métodos globales.

En los métodos globales, se utilizan como funciones de interpolación expresiones analíticas definidas en todo el espacio de configuraciones, asegurando un comportamiento asintótico físicamente correcto,[200] de este modo la SEP obtenida —al no limitarse a la descripción de la región del espacio de configuraciones donde se realizaron los cálculos *ab initio*— puede ser empleada para estudiar la dinámica de diferentes mecanismos ele-

*Generalmente son necesarios entre 3000 y 5000 puntos *ab initio* para construir un potencial empleando la metodología CRP.

mentales. Entre los esquemas globales más simples y empleados se encuentra el modelo analítico London–Eyring–Polanyi–Sato (LEPS).[201,202]

§ 3.1. Potencial LEPS periódico (PLEPS)

El modelo de potencial LEPS fue desarrollado inicialmente por London[203] en 1929 para estudiar las reacciones átomo-diátomo en fase gaseosa y está basado en el tratamiento del enlace de valencia[204] para un sistema de tres cuerpos. En las décadas siguientes, diferentes mejoras fueron realizadas por Eyring, Polanyi, y Sato,[205–208] quienes introdujeron parámetros variables con el objetivo de ajustar la posición y altura de la barrera de energía potencial en la colisión $H + H_2$.[201,202] Después de los éxitos alcanzados por Polanyi al emplear una superficie de energía potencial LEPS [209] para describir la transferencia de energía en las reacciones átomo+diátomo en general,[210] y el de Muckerman al investigar la reacción $F+H_2 \rightarrow FH+H$ en particular,[211–213] no es de extrañar que la metodología LEPS fuese rápidamente adaptada para estudiar reacciones sobre superficies. Los trabajos más importantes en esta dirección son los de McCreery y Wolken[135,136] en la década del '70, quienes estudiaron la interacción de moléculas de H_2 con una superficie de W(100), obteniendo una expresión general para el potencial de interacción entre dos átomos (A y B) y la superficie de un metal, $V(\vec{R}_A, \vec{R}_B)$:

$$\begin{aligned} V(\vec{R}_A,\vec{R}_B) = {} & U_a(\vec{R}_A) + U_a(\vec{R}_B) + U_m(r_m) - \Big\{ Q_m(r_m)^2 + \\ & + \big[Q_a(\vec{R}_A) + Q_a(\vec{R}_B)\big]^2 - Q_m(r_m)\big[Q_a(\vec{R}_A) + Q_a(\vec{R}_B)\big] \Big\}^{\frac{1}{2}} , \end{aligned} \tag{II.20}$$

donde $\vec{R}_A$ ($\vec{R}_B$) define la posición del átomo A (B) sobre la superficie del metal y $r_m = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$. Los términos U_i y Q_i ($i = a, m$) se definen como:

$$U_i = \frac{D_i}{4(1+\Delta_i)} \Big[(3 + \Delta_i) e^{-2\alpha_i (r_i - r_i^{eq})} - (2 + 6\Delta_i) e^{-\alpha_i (r_i - r_i^{eq})} \Big] , \tag{II.21}$$

$$Q_i = \frac{D_i}{4(1+\Delta_i)} \Big[(1 + 3\Delta_i) e^{-2\alpha_i (r_i - r_i^{eq})} - (6 + 2\Delta_i) e^{-\alpha_i (r_i - r_i^{eq})} \Big] , \tag{II.22}$$

donde $r_a \equiv z_A$ (z_B) representa la distancia más corta entre el átomo A (B) y la superficie del metal. D_a, α_a, r_a^{eq} son los parámetros del potencial de Morse que describe la interacción átomo-metal y debido a la corrugación de la superficie, dependen de la posición (x, y) del átomo sobre la celda unidad. Δ_a y Δ_m son los parámetros de Sato, usados para describir correctamente la SEP en la región de fuerte interacción (sus valores afectan considerablemente la posición y altura de las barreras que aparecen a lo largo del camino de reacción). Sus expresiones analíticas se escogen de modo tal que si uno de los cuerpos se aleja de los otros dos, el potencial PLEPS se reduce asintóticamente a

un potencial de pares. Cuando r_m es grande y los átomos de nitrógeno no interactúan entre sí, $V(\vec{r}_A, \vec{r}_B)$ se reduce a $V_a(\vec{R}_A) + V_a(\vec{R}_B)$, donde la interacción átomo-metal $V_a(\vec{R}_{A,B}) = U_a(\vec{R}_{A,B}) + Q_a(\vec{R}_{A,B})$ es un potencial de Morse:

$$V_a(\vec{R}) = D_a(x,y)\left[e^{-2\alpha_a(x,y)[z-r_a^{eq}(x,y)]} - 2e^{-\alpha_a(x,y)[z-r_a^{eq}(x,y)]}\right] . \tag{II.23}$$

$V(\vec{R}_A, \vec{R}_B)$ también se reduce a un potencial de Morse, $V_m(\vec{r}_m) = U_m(\vec{r}_m) + Q_m(\vec{r}_m)$, cuando ambos átomos de nitrógeno se encuentran alejados de la superficie del metal. En este caso, la curva de energía potencial para la molécula aislada de nitrógeno es:

$$V_m(r_m) = D_m\left[e^{-2\alpha_m[r_m - r_m^{eq}]} - 2e^{-\alpha_m[r_m - r_m^{eq}]}\right] . \tag{II.24}$$

Para introducir el carácter anisotrópico en las interacciones molécula-superficie, se introducen dependencias periódicas en los términos que definen los potenciales átomo-superficie (U_a, Q_a). Asumiendo que los parámetros D_a, α_a y r_a^{eq} son funciones de 'x' y 'y', se desarrollan en series de Fourier que dependen de la simetría de la superficie. Los coeficientes se obtienen mediante el ajuste de los puntos *ab initio*.

§ 3.2. Potencial PLEPS flexible

A pesar de haber sido ampliamente usado en el pasado,[75–78,80–83,86,88,136,184,214–235] el potencial PLEPS presenta deficiencias que lo hacen inadecuado para describir con exactitud la interacción molécula-superficie, especialmente para átomos pesados.

La primera deficiencia está relacionada con los parámetros de Sato, que usualmente se toman constantes.[236] Como consecuencia, la topología del potencial es la misma cualquiera sea la posición del centro de masas de la molécula sobre la superficie, contrario a lo que muestran los cálculos *ab initio*. La segunda, es que la LEPS resulta incapaz de reproducir correctamente las barreras de potencial observadas en la región de la SEP donde tiene lugar la adsorción disociativa[50,55] (ver Figura II.2), debido a que no cuenta con suficientes parámetros ajustables. De esta manera, las ventajas de esta SEP global de relativamente simple construcción se ven disminuidas por su falta de flexibilidad, que conllevan a una descripción imprecisa de la energía potencial del sistema. Con el objetivo de solucionar estos problemas, se introducen dos correcciones en el modelo PLEPS estándar:[32,57]

(i) Para tomar en cuenta la dependencia de los parámetros de Sato con la posición de la molécula sobre el cristal, se les aplica el mismo tipo de desarrollo en series de Fourier empleado al tratar los parámetros D_i, α_i y r_i^{eq} en los potenciales átomo-superficie, considerándolos de este modo dependientes de 'x' y 'y'. La información proveniente de los cálculos de estructura electrónica en los sitios de alta simetría se emplea para ajustar los coeficientes.

(*ii*) Introducir funciones gaussianas sobre las barreras. Generalmente en sistemas como el nuestro (N_2/W) los canales de adsorción disociativa poseen dos barreras de potencial. Una cuando la molécula se aproxima a la superficie y la distancia interatómica es cercana a la de equilibrio y la otra asociada al último paso de la disociación molecular, cerca de la superficie (ver Figura II.2). Esta compleja topología no es bien reproducida con el potencial PLEPS, pero la dificultad es superada al introducir dos funciones gaussianas cuyos parámetros son ajustados para reproducir correctamente la profundidad y anchura de dichas barreras. La expresión analítica de dichas funciones está dada por:

$$G(z) = A \exp\left[-\frac{(z-z_0)^2}{\sigma_g^2}\right], \tag{II.25}$$

donde A es la amplitud, z_0 la posición de su centro y σ_g caracteriza su anchura. Estos parámetros, al igual que los parámetros de Sato, también también dependen de la posición (x, y) del centro de masa de la molécula. La SEP obtenida al introducir estas correcciones se denomina PLEPS flexible (FPLEPS).

En la Figura II.2 se muestra la comparación entre potenciales CRP, PLEPS y FPLEPS construidos para estudiar la adsorción disociativa de N_2 sobre W(100). Los tres cortes de potencial corresponden a la situación en que la molécula se encuentra paralela a la superficie y su centro de masas está fijo sobre un átomo de tungsteno. En el eje 'y' se representa la altura del centro de masas de la molécula sobre el metal (Z_{CM}) y en el eje 'x' la distancia interatómica (r). La línea gruesa representa la curva de nivel correspondiente al cero de energía potencial (con los átomos de nitrógeno infinitamente alejados de la superficie e infinitamente alejados entre sí), la diferencia energética entre las curvas de nivel es de 0,2 eV. Las líneas continuas (discontinuas) corresponden a valores positivos (negativos) de energía. Nótese en el potencial CRP la existencia de una barrera en el canal de entrada (b_e) de 0,041 eV, un pozo de adsorción molecular (p_W) de 0,45 eV y una barrera de disociación (b_d) de 1,90 eV. Como se observa claramente en la figura, el potencial PLEPS es incapaz de reproducir correctamente la compleja topología de la SEP.

§ 4. Superficies de energía potencial empleadas

En esta Tesis, nos centramos en el estudio de la reacciones de recombinación que tienen lugar al incidir un átomo de nitrógeno proveniente de la fase gas sobre un átomo similar previamente adsorbido en la superficie de tungsteno. Las superficies de energía potencial empleadas —para estudiar la recombinación molecular sobre W(100) y W(110)— son potenciales FPLEPS recientemente desarrollados para analizar la dispersión y la adsorción disociativa de moléculas de nitrógeno sobre tungsteno.[32,55–57] Dichas SEPs, en las cuales todos los canales asintóticos están correctamente representados, se

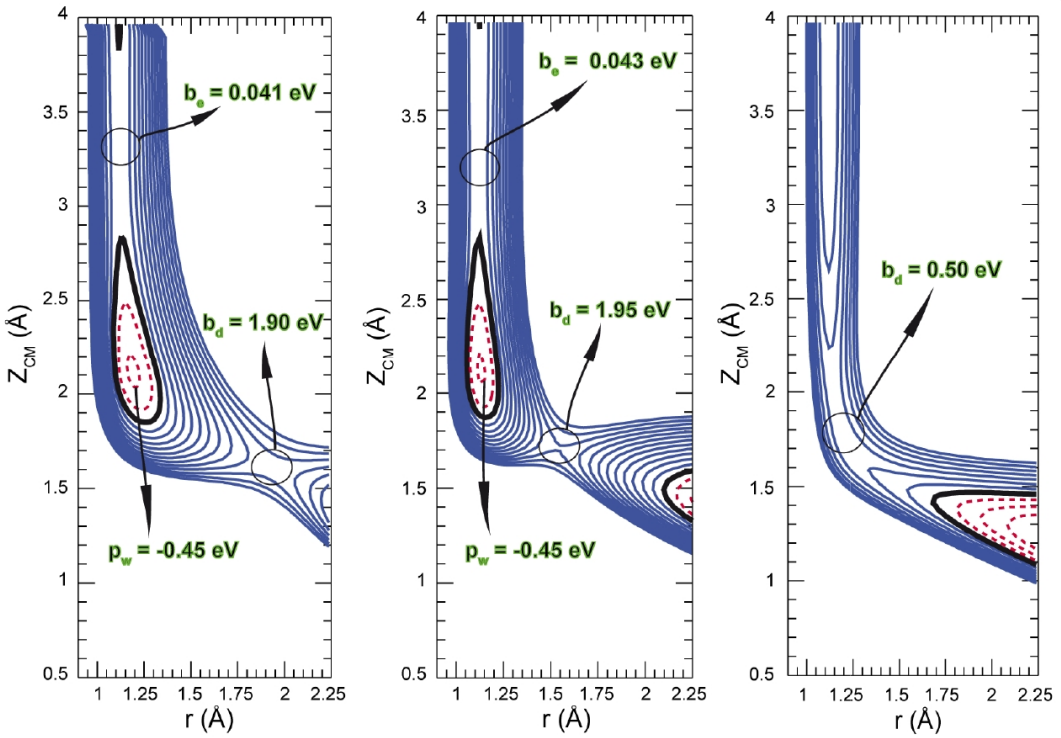

Figura II.2: Comparación de los potenciales CRP (izquierda), FPLEPS (centro) y PLEPS (derecha) en la región de la SEP de interés para la adsorción disociativa. La molécula se encuentra paralela a la superficie y su centro de masas está fijo sobre un átomo de tungsteno. En el eje 'y' se representa la altura del centro de masas de la molécula sobre el metal y en el eje 'x' la distancia interatómica. La línea gruesa representa la curva de nivel correspondiente al cero de la energía potencial (molécula en equilibrio, infinitamente alejada del metal). Las líneas continuas (discontinuas) corresponden a valores positivos (negativos) de energía. Las energías de la barrera en el canal de entrada (b_e), del pozo de adsorción molecular (p_w) y de la barrera de disociación (b_d) son indicadas. Ver el texto para más detalles. La figura ha sido tomada de la Ref. [32].

encuentran restringidas a la descripción de solo dos átomos de nitrógeno sobre el metal, *i.e.*, en el marco de la recombinación ER: solo un átomo adsorbido.

Considerando los átomos del metal fijos en sus posiciones de equilibrio, la SEP reproducirá un espacio de configuraciones de seis dimensiones (tres grados de libertad por cada átomo de nitrógeno), cada una de las cuales juega un papel importante en la dinámica. Reducir la dimensionalidad del problema podría conllevar a resultados incorrectos al interpretar los resultados de las simulaciones.[237,238] En la Figura II.3 (izquierda) se muestran las coordenadas empleadas para describir la SEP del sistema N_2/W. Las coordenadas del centro de masas de la molécula (X_{CM}, Y_{CM}, Z_{CM}) están referidas a un sistema de coordenadas Cartesiano con su origen sobre un átomo de tungsteno de la primera capa. Como se aprecia en la figura, el eje 'Z' es perpendicular a la superficie y el plano 'XY', paralelo a la misma. La orientación de la molécula es descrita por dos ángulos: (i) θ, el ángulo polar con respecto al eje 'Z' y (ii) φ, el ángulo azimutal con respecto al eje 'X'. r caracteriza la distancia entre los átomos de nitrógeno.

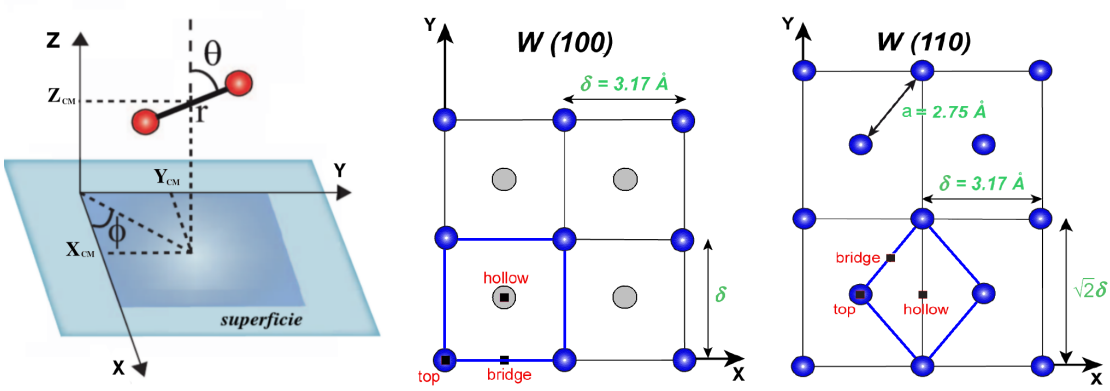

Figura II.3: Coordenadas empleadas para describir las interacciones en el sistema N_2/W (izquierda), y simetría de la superficie de W(100) (centro) y W(110) (derecha). Los círculos azules (grises) representan átomos de tungsteno de la primera (segunda) capa, los círculos rojos, representan los átomos de nitrógeno. La celda unidad es resaltada en cada caso. Los sitios de alta simetría (*top*, *bridge*, *hollow*) y las distancias interatómicas características de cada superficie (δ, $\sqrt{2}\delta$, a) también aparecen representados. La figura ha sido obtenida a partir de las Figs. 2,3 y 4,2 de la Ref. [32].

Dentro del marco de la aproximación de Born–Oppenheimer, se considera que todos los procesos tienen lugar sobre la SEP correspondiente al estado electrónico fundamental.

§ 4.1. Sistema N_2/W(100)

Como se observa en la Figura II.3 (centro), la celda unidad de la superficie de W(100) es un cuadrado de lado $\delta = 3{,}175\,\text{Å}$. Los sitios de alta simetría (*top*, *bridge*, *hollow*) también se muestran en la figura. Los puntos *ab initio* necesarios para la construcción del potencial FPLEPS, fueron obtenidos utilizando un potencial CRP existente con anterioridad.[50] Dicho potencial (CRP) consiste en una interpolación numérica de puntos *ab initio* calculados a través de la DFT, empleando la aproximación GGA y el funcional de correlación-intercambio PW91. Los cálculos DFT han sido llevados a cabo a través del código VASP[239–242] (del inglés, *Vienna ab initio Simulation Package*) y han sido usados potenciales ultrasuaves para describir la interacción entre los núcleos atómicos. Los detalles sobre los cálculos *ab initio* y la implementación del potencial CRP pueden ser encontrados en la Referencia [50].

Es conocido que la superficie de W(100) sufre una transición de fase por debajo de los 200 K,[243,244] conduciendo a un reordenamiento en zigzag c(2x2) de los átomos de la superficie. Esta característica puede ser correctamente reproducida por los cálculos DFT.[245] En este trabajo, solo se estudia la recombinación sobre una superficie sin reconstrucciones, por lo que el análisis de los efectos de la temperatura se realiza para temperaturas superiores a 200 K.

El potencial FPLEPS empleado, reproduce correctamente la compleja topología ob-

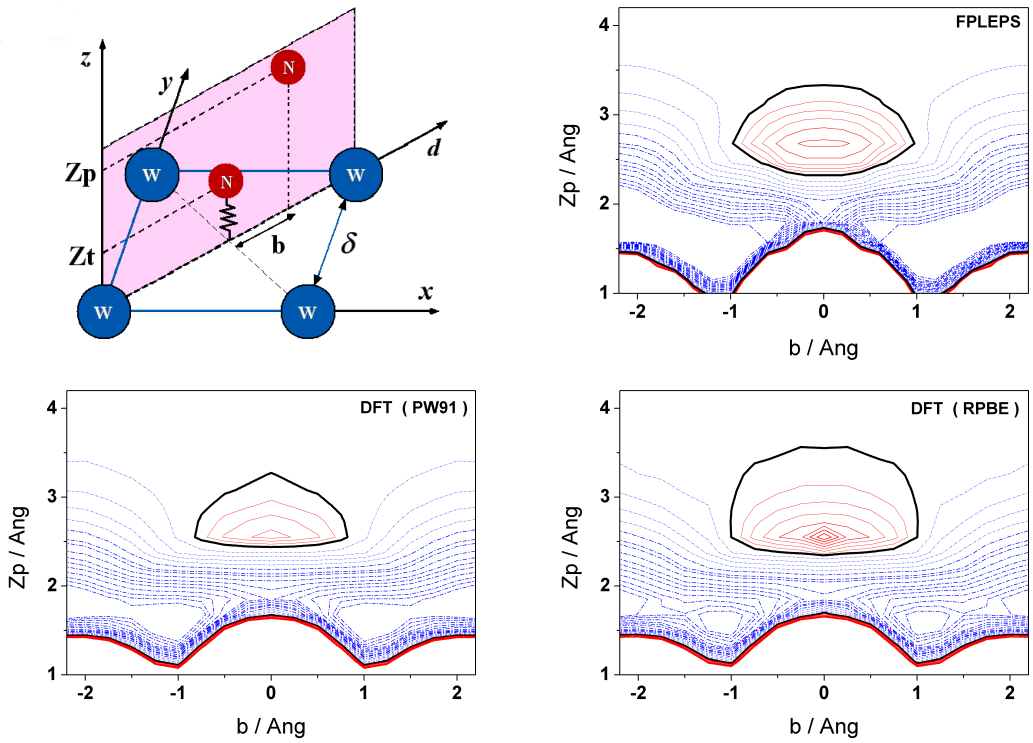

Figura II.4: Comparación del potencial FPLEPS en el sistema N_2/W(100) con cálculos *ab initio* en el canal de entrada ER. Arriba a la izquierda: Sistema de coordenadas y celda unidad, el plano perpendicular a la superficie que contiene la diagonal de la celda unidad aparece resaltado. Corte 2D del potencial (arriba a la derecha) como función de la altura del proyectil (Zp) y el parámetro de impacto (b), comparado con cálculos DFT (abajo) empleando diferentes funcionales de correlación-intercambio (PW91, RPBE). La línea negra indica el cero del potencial (con un átomo de nitrógeno adsorbido sobre la superficie y el otro infinitamente alejado del metal). Las líneas continuas (discontinuas) representan valores de energía positivos (negativos) separados por 0,1 eV (0,2 eV). $\delta = 3{,}175$ Å. Ver el texto para más detalles.

servada en los cálculos *ab initio*,* así como la dinámica de reflexión y adsorción disociativa de moléculas de N_2 sobre W(100) obtenida al emplear el potencial CRP.[32,55,56] Las características principales de la interacción átomo superficie —profundidad de los pozos de adsorción (7,37 eV), distancia de los mismos a la superficie (0,65 Å), altura de la barrera de difusión (1,0 eV)— coinciden con las reportadas en los cálculos *ab initio*.[50] Los detalles técnicos relativos a su construcción, pueden ser encontrados en las Referencias [55] y [57].

Para comprobar la calidad de la FPLEPS en la región del espacio de configuración de interés para la recombinación ER, nuevos cálculos *ab initio* fueron llevados a cabo por C. Crespos[246] fuera del dominio de definición de la CRP original. En la Figura II.4 (arriba a la derecha) se muestra la topología de la FPLEPS en el canal de entrada ER en comparación con cálculos DFT (abajo). Los cálculos DFT fueron realizados usando diferentes funcionales de correlación-intercambio: PW91 (izquierda) y RPBE (derecha).

*Véase, *e.g.*, la discusión asociada a la Fig. 2 de la Ref. [56].

Los cortes bidimensionales se muestran en función de la altura del proyectil (Zp) y el parámetro de impacto (b) en el plano perpendicular que contiene la diagonal de la celda ocupada, resaltado en la Figura II.4 (arriba a la izquierda). El origen del sistema de referencia Cartesiano se encuentra sobre uno de los átomos de tungsteno que delimitan la celda unidad (círculos azules). Los átomos de nitrógeno están representados por círculos rojos. El átomo adsorbido se encuentra fijo en su posición de equilibrio (Zt=0,65 Å), en el centro de la celda unidad. El parámetro de impacto se mide con respecto al átomo adsorbido.

Como se observa en la Figura II.4, en el canal de entrada ER existe una zona de potencial repulsivo ubicada sobre el átomo adsorbido y que desaparece al aumentar el parámetro de impacto. La interacción N-N es repulsiva a alturas intermedias ($Zp \sim 2{,}5 - 3{,}5$ Å) cuando el proyectil desciende sobre el átomo adsorbido con parámetros de impacto menores que 1,0 Å. En los datos *ab initio*, la repulsión es mayor cuando se usa el funcional RPBE. Esto es consistente con lo reportado en estudios anteriores empleando el método DFT, donde se ha observado que este funcional conduce a barreras más pronunciadas con respecto al funcional PW91. Un análisis detallado del rol de los funcionales de correlación-intercambio para el sistema N_2/W aparece en la Referencia [54]. Por debajo de Zp=2,5 Å la interacción es altamente atractiva hacia los átomos de tungsteno que delimitan la celda unidad. Tal interacción es mayor al usar el funcional PW91. En general, el potencial FPLEPS reproduce correctamente los datos *ab initio*. En particular, la topología del canal de entrada ER es reproducida cualitativamente, siendo la relación altura/extensión de la estructura repulsiva del potencial sobre el átomo adsorbido intermedia entre las observadas al emplear funcionales RPBE y PW91. La existencia de esta zona repulsiva del potencial en el canal de entrada, constituye un resultado extremadamente inusual en el contexto de los estudios de recombinación ER.

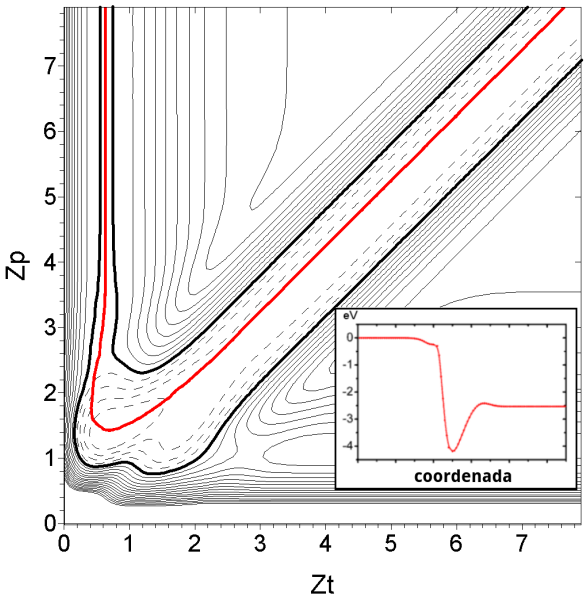

Figura II.5: Corte bidimensional de la SEP en función de la altura de los átomos de nitrógeno (Zt y Zp), para un parámetro de impacto $b = 1{,}09$ Å en la dirección diagonal (ver sistema de referencia en la Fig. II.4, arriba a la izquierda). La línea gruesa negra representa el cero del potencial (con un átomo de nitrógeno adsorbido sobre la superficie y el otro infinitamente alejado del metal). Las líneas continuas (discontinuas) corresponden a valores positivos (negativos) separados por 0,8 eV. *Zoom*: variación del potencial a lo largo del camino de reacción (línea roja).

A pesar de la existencia de una estructura repulsiva en el canal de entrada para parámetros de impacto pequeños, en el sistema N_2/W(100) existen caminos de reacción no activados para la recombinación ER. Como ejemplo, un corte 2D de la SEP en función de la altura del proyectil (Zp) y del átomo adsorbido (Zt) se muestra en la Figura II.5. En todo el camino de reacción (línea roja), la energía potencial es menor que la asíntota de los reactivos (ver *zoom* en la esquina inferior derecha de la figura), por lo que en este caso la recombinación ER no será un proceso activado.

§ 4.2. Sistema N_2/W(110)

La simetría de la superficie de W(110) se muestra en la Figura II.3 (derecha), al igual que los sitios de alta simetría (*top*, *bridge*, *hollow*). En este caso la celda unidad es un rombo de diagonales δ y $\sqrt{2}\delta$. Como en el sistema N_2/W(100), para obtener los puntos *ab initio* necesarios en la construcción de la FPLEPS fue utilizado un potencial CRP ya existente.[52] La metodología empleada en la construcción de la SEP CRP es similar a la descrita para el sistema anterior. Los detalles sobre de los cálculos *ab initio* y la implementación del potencial CRP pueden ser encontrados en las Referencias [51–53].

La SEP FPLEPS empleada,[56] reproduce satisfactoriamente la topología de las interacciones observada en los cálculos *ab initio*,* así como la dinámica de dispersión y adsorción disociativa reportada al emplear la SEP CRP.[32,56]

En la parte inferior de la Figura II.7 se observa la topología de la FPLEPS en la región del espacio de configuración de interés para la recombinación ER. Los cortes bidimensionales se realizan variando la altura del proyectil (Zp) y el parámetro de impacto (b) en los planos perpendiculares a la superficie que contienen las diagonales de la celda ocupada, resaltados en la Figura II.6. El átomo adsorbido se encuentra fijo en su posición de equilibrio (Zt=1,15 Å), en el centro de la celda unidad. El parámetro de impacto se mide con respecto al átomo adsorbido. Como se puede apreciar, en este sistema también existe una barrera de potencial en el canal de entrada ER ubicada sobre al átomo adsorbido y que desaparece al aumentar el parámetro de impacto. La interacción N-N es repulsiva a alturas intermedias (Zp $\sim 3{,}2 - 4{,}5$ Å), cuando el proyectil desciende sobre el átomo adsorbido con parámetros de impacto menores que 1,0 Å. Por debajo de Zp=3,2 Å la interacción es altamente atractiva hacia los átomos de tungsteno que delimitan la celda unidad. La altura de la barrera de potencial en este caso ($\sim 0{,}25$ eV) es inferior a la observada en el sistema N_2/W(100) y se encuentra más alejada de la superficie. Una comparación detallada entre ambas SEPs, así como una discusión de su influencia en la reactividad ER, será realizada en el Capítulo VI.

*Véase, *e.g.*, la discusión asociada a la Fig. 3 de la Ref. [56].

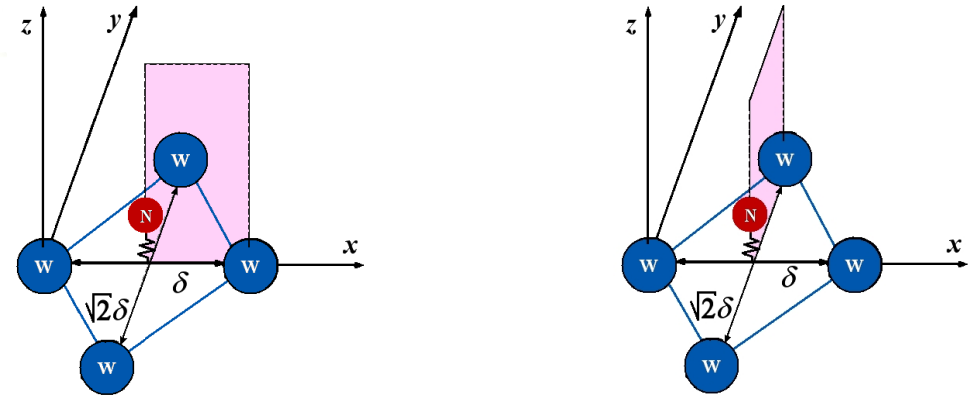

Figura II.6: Planos perpendiculares a la superficie de W(110) que contienen las diagonales de la celda unidad. Izquierda: diagonal δ (plano $y = 0$). Derecha: diagonal $\sqrt{2}\delta$ (plano $x = \delta/2$). $\delta = 3{,}175$ Å.

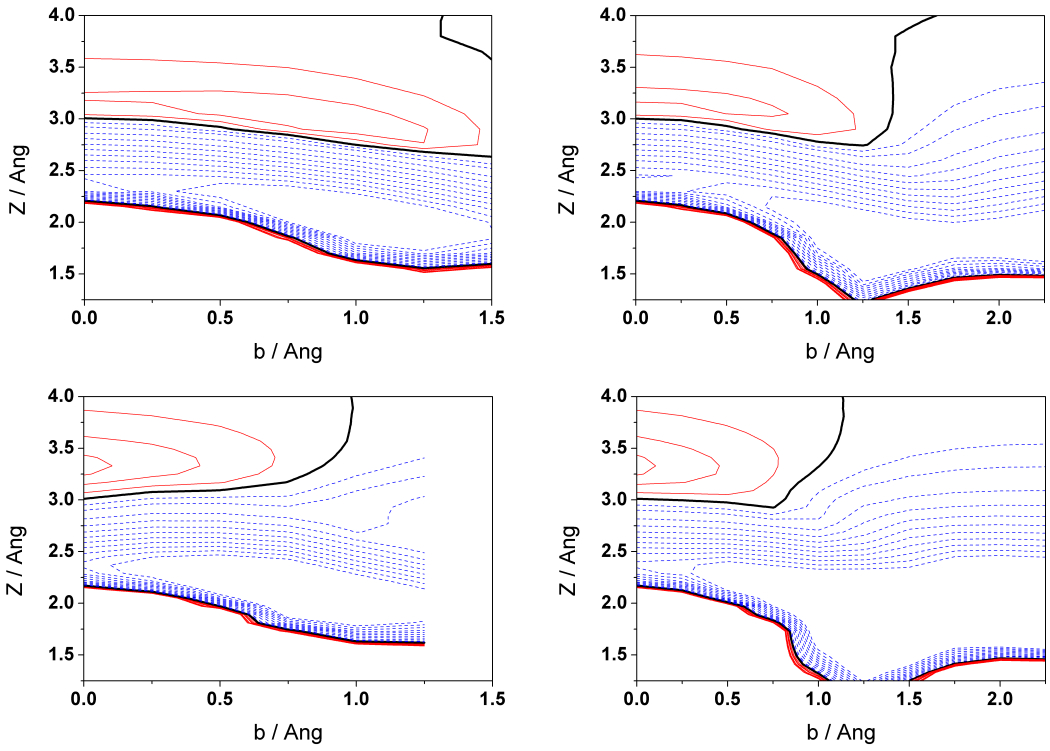

Figura II.7: Comparación del potencial FPLEPS en el sistema N_2/W(110) (parte inferior) con cálculos *ab initio* (parte superior) en el canal de entrada ER. Izquierda: corte 2D (Zp,b) del potencial en la diagonal δ (plano $y = 0$). Derecha: corte 2D (Zp,b) del potencial en la diagonal $\sqrt{2}\delta$ (plano $x = \delta/2$). La línea negra indica el cero del potencial (con un átomo de nitrógeno adsorbido sobre la superficie y el otro infinitamente alejado del metal). Las líneas continuas (discontinuas) representan valores de energía positivos (negativos) separados por 0,05 eV (0,2 eV). Ver el texto para más detalles.

En la parte superior de la Figura II.7, se muestran los cálculos DFT realizados por C. Crespos con el objetivo de comprobar la calidad de la FPLEPS en la región de interés para la recombinación ER. De modo general, el potencial FPLEPS reproduce correctamente la topología de las interacciones observadas en los datos *ab initio* en el

sistema N_2/W(110). En particular, la topología del canal de entrada ER es reproducida cualitativamente. En la FPLEPS la altura de la barrera de potencial sobre al átomo adsorbido es mayor que en los cálculos *ab initio* ($\sim 0{,}25\,\text{eV}$ *vs.* $\sim 0{,}18\,\text{eV}$) y su extensión es menor en la diagonal δ (plano $y = 0$).

CAPÍTULO III

SIMULACIÓN DE PROCESOS ELEMENTALES EN LA INTERFAZ GAS-SUPERFICIE

Contenidos

§ 1. Simulaciones de dinámica molecular 41

§ 1.1. Metodología cuántica 41

§ 1.2. Metodología clásica 43

§ 1.2.1. Método GLO 44

§ 1.2.2. Integración numérica de las ecuaciones clásicas del movimiento 45

§ 1.2.3. Discretización de las magnitudes clásicas 47

§ 2. Detalles de la simulación 48

§ 2.1. Condiciones iniciales 49

§ 2.2. Integración de las trayectorias 49

§ 2.3. Canales de salida 50

En el capítulo anterior, nos detuvimos en la solución de la ecuación de Schrödinger para ciertas configuraciones fijas de los núcleos. La superficie de energía potencial que describe las interacciones en el sistema puede ser luego determinada interpolando el potencial entre dichas configuraciones, o ajustando los puntos *ab initio* con funciones analíticas. Sin embargo, esta información estática a menudo no resulta suficiente para comprender el modo en que una reacción química tiene lugar. Además, los experimentos no brindan información directamente sobre la SEP, sino sobre características del proceso tales como la velocidad de reacción, sección eficaz, o los estados finales de los productos. Para una descripción detallada de los fenómenos que tienen lugar sobre superficies, es necesario realizar simulaciones de la dinámica del proceso. Estas permiten una comparación real entre teoría y experimento, brindando una forma fiable de comprobar la calidad de la SEP en la cual está basada. Este capítulo tiene como objetivo presentar la metodología empleada para simular la dinámica de las reacciones de recombinación Eley–Rideal sobre superficies de tungsteno.

§ 1. Simulaciones de dinámica molecular

Desde el punto de vista teórico, las simulaciones de dinámica molecular permiten analizar en detalle los factores subyacentes que determinan la ruptura y formación de enlaces en una reacción química y han sido ampliamente usadas en las últimas décadas para el estudio de procesos elementales en la interfaz gas-superficie.[37] En la simulación todos los pasos microscópicos de la reacción pueden ser seguidos y estudiados en detalle, a diferencia del experimento, donde usualmente solo pueden ser determinados los estados iniciales y finales de los reactivos. La dinámica del sistema puede ser simulada empleando una metodología clásica, o cuántica.

§ 1.1. Metodología cuántica

Existen dos modos de determinar las probabilidades de reacción empleando la mecánica cuántica: resolviendo la ecuación de Schrödinger dependiente o independiente del tiempo. Ambos enfoques son equivalentes[247] y han sido ampliamente descritos en la literatura* por lo que a continuación solo haremos una breve discusión de los mismos. La respuesta a la pregunta de cuál método resulta más apropiado depende del problema en particular.

En la formulación dependiente del tiempo, también llamada de paquetes de onda (*wave packet*), la solución de la ecuación de Schrödinger:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{R},t) = \hat{H}\Psi(\vec{R},t)\ , \tag{III.1}$$

*Ver, *e.g.*, la Ref. [106] Cap. VII, o las Refs. [77] y [248].

puede ser escrita como:

$$\Psi(\vec{R},t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar}\,\Psi(\vec{R},t=0)\ , \tag{III.2}$$

si el potencial es independiente del tiempo. Los métodos más empleados para representar el operador de evolución temporal $\exp(-i\hat{H}t/\hbar)$ al estudiar la dinámica gas-superficie, son el del operador-dividido[249,250] (*split-operator*) y el método de Chebyshev.[251] En el método del operador-dividido, el operador de evolución temporal para pequeños intervalos de tiempo Δt se escribe como:

$$e^{-i\hat{H}\Delta t/\hbar} = e^{-i\hat{K}\Delta t/2\hbar}\,e^{-iV\Delta t/\hbar}\,e^{-i\hat{K}\Delta t/2\hbar} + O(\Delta t^3)\ , \tag{III.3}$$

donde $\hat{K}$ es el operador de energía cinética de los núcleos y V el potencial de interacción. $O(\Delta t^3)$ es una función infinitesimal respecto a Δt^3 que puede ser despreciada si el paso de integración es suficientemente pequeño. En el método de Chebyshev, el operador de evolución temporal se expande como:

$$e^{-i\hat{H}\Delta t/\hbar} = \sum_{j=1}^{j_{max}} a_j(\Delta t)\,T_j(\bar{H})\ , \tag{III.4}$$

donde T_j son los polinomios de Chebyshev y $\bar{H}$ es el Hamiltoniano rescalado para tener autovalores en el rango $(-1,1)$.

Por otro lado, en la formulación independiente del tiempo la elección de una coordenada de reacción (s) resulta sumamente importante. Partiendo de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\big(\hat{H}-E\big)\Psi = 0\ , \tag{III.5}$$

se escoge una coordenada de reacción determinada (s) y se separa el operador de energía cinética en dicha coordenada:

$$\Big(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\partial_s^2 + \tilde{H} - E\Big)\Psi = 0\ . \tag{III.6}$$

Aquí $\tilde{H}$ es el Hamiltoniano original, excepto por el operador de energía cinética en la coordenada de reacción. Usualmente el empleo de coordenadas de reacción curvilíneas dan como resultado una expresión más complicada para el operador de energía cinética, incluyendo términos cruzados, pero para mejorar la claridad estos términos no han sido tenidos en cuenta al escribir la ecuación III.6. En el siguiente paso, la función de onda se expande en las coordenadas perpendiculares a s, empleando una base de funciones adecuada,

$$\Psi(s,\dots) = \sum_n \psi_n(s)|\Phi_n\rangle \ , \tag{III.7}$$

donde los coeficientes de la expansión, $\psi_n(s)$, se asume dependen de la coordenada de reacción. Este desarrollo se sustituye en la ecuación III.6, y al multiplicar por $\langle\Phi_m|$ (lo que corresponde a realzar una integral multidimensional) asumiendo que la base de funciones $\{\Phi_n\}$ es independiente de s, obtenemos las llamadas ecuaciones de canales acoplados:

$$\sum_n \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\partial_s^2 - E\right)\delta_{m,n} + \langle\Phi_m|\tilde{H}|\Phi_n\rangle\right]\Phi_n(s) = 0 \ . \tag{III.8}$$

De este modo, la ecuación III.5 se ha reducido a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas que pueden ser resueltas numéricamente.

Para todos los átomos más pesados que el hidrógeno y el helio, los efectos cuánticos en la dinámica de recombinación molecular sobre superficies son generalmente despreciables,[106] por lo que una simulación clásica de la dinámica resulta una herramienta adecuada para determinar la evolución temporal del sistema. Incluso al estudiar la interacción de átomos de hidrógeno con superficies, la utilización de una metodología clásica pude brindar interpretaciones cualitativa o semi-cuantitativamente correctas.[76,77]

§ 1.2. Metodología clásica

Al estudiar la dinámica de recombinación de átomos pesados sobre superficies, el empleo de una metodología clásica resulta una alternativa aceptable. Entre sus principales ventajas se encuentra su gran poder interpretativo (concepto de trayectoria) y la relativa rapidez de las simulaciones. Las simulaciones cuánticas en sistemas como el nuestro, teniendo en cuenta todas las dimensiones del problema, 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 son más importantes que en nuestro sistema, muestran que el empleo de una metodología clásica logra reproducir de forma semicuantitativa los resultados cuánticos.[76,77,252]

El método de trayectorias clásicas[253–255] ha sido extensamente descrito en la literatura.[256–258] Su esencia consiste en generar configuraciones consecutivas de un sistema de N partículas integrando las ecuaciones clásicas del movimiento, en nuestro caso, las correspondientes a la segunda Ley de Newton:

$$m\frac{\partial^2}{\partial t^2}\vec{R}_i = -\frac{\partial}{\partial \vec{R}_i}V(\{\vec{R}_j\}) \ . \tag{III.9}$$

El resultado es una trayectoria clásica, *i.e.*, una secuencia de puntos en el espacio

de fase que especifica las posiciones y velocidades de las N partículas en cada instante de tiempo. El sistema que forman las ecuaciones clásicas del movimiento puede ser integrado numéricamente, por lo que una vez conocida la SEP y establecidos los valores de las posiciones y momenta iniciales de todas las partículas, la evolución del sistema está unívocamente determinada. Después de propagar numerosas trayectorias, se calculan los observables de interés mediante la estadística de las correspondientes magnitudes del ensemble. La dinámica consta esencialmente de tres pasos:

1. Seleccionar las condiciones iniciales.
2. Integrar numéricamente las ecuaciones clásicas del movimiento.
3. Analizar el estado final del sistema y determinar el canal de salida.

Si se escogen como condiciones iniciales sólo aquellas que corresponden a valores de energía cuánticamente permitidos, entonces el método se denomina cuasi-clásico.[202] Al estudiar la dinámica de recombinación ER empleando el método de trayectorias cuasi-clásicas (TCC), los átomos inicialmente adsorbidos se encuentran en estados energéticos bien definidos correspondientes a estados cuánticos del sistema. Una vez que la trayectoria comienza, la evolución del sistema es gobernada únicamente por la mecánica clásica.

En un sistema conservativo, la energía se mantiene constante a lo largo de una trayectoria clásica. Termodinámicamente, esto significa que el espacio de fase de la trayectoria pertenece al ensemble microcanónico. Sin embargo, para una descripción realista de los procesos en la interfaz gas-superficie, generalmente es necesario tomar en cuenta el intercambio de energía entre los átomos que se recombinan y el metal. Existen diferentes técnicas para lograr este propósito, encontrándose entre los métodos más empleados el uso de osciladores generalizados de Langevin[259–262] (GLO, del inglés *Generalized Langevin Oscillators*).

§ 1.2.1. Método GLO

En el modelo GLO, el movimiento de los átomos de la superficie es descrito a través de un único oscilador armónico tridimensional (ver Figura III.1) de masa m_S, con coordenadas $\vec{R}_S(X_S, Y_S, Z_S)$ y una matriz de frecuencias asociada $\hat{\omega}_S$ (ver referencia [263]). El acoplamiento entre la molécula y la superficie es descrito por un corrimiento espacial $\vec{R}_S$ de la superficie de energía potencial $V_{6D}(\vec{R}_A, \vec{R}_B)$ que caracteriza la interacción de la molécula con la superficie rígida, i.e.,

$$V_{GLO}(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \vec{R}_S) = V_{6D}(\vec{R}_A - \vec{R}_S, \vec{R}_B - \vec{R}_S) \ . \tag{III.10}$$

Para tomar en cuenta los efectos de disipación de energía hacia el substrato y las fluctuaciones térmicas se añade otro oscilador tridimensional *fantasma* (esferas negras

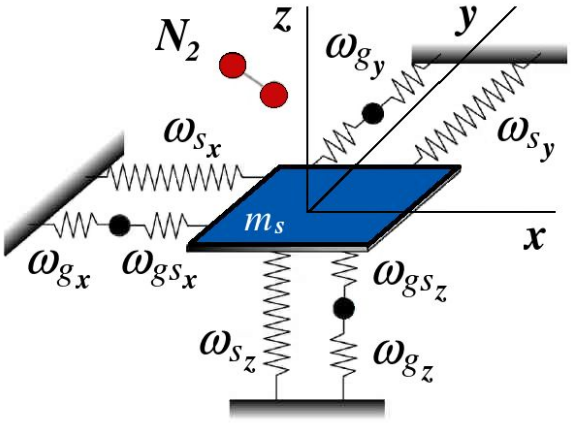

Figura III.1: Modelo GLO, ver el texto para más detalles. La imagen ha sido obtenida a partir de la Ref. [264], Fig. 1.

en la Figura III.1) con coordenadas $\vec{U}(U_x, U_y, U_z)$ y matriz de frecuencias asociada $\hat{\omega}_g$. El oscilador *fantasma* y la superficie están relacionados a través de la matriz de acoplamiento $\hat{\omega}_{gs}$. Además, sobre el oscilador *fantasma* actúa una fuerza de fricción caracterizada por una matriz de amortiguamiento $\hat{\gamma}_g$ y una fuerza aleatoria $W(\Delta t)$, que no es más que un ruido blanco Gaussiano con varianza $\sigma = (2k_B T_S \gamma_g / m_S \Delta t)^{1/2}$, donde T_S es la temperatura de la superficie, Δt es el paso de integración empleado y k_B es la constante de Boltzmann. Con estas definiciones, las ecuaciones clásicas del movimiento que describen la evolución de las 12 coordenadas que caracterizan el sistema están dadas por:

$$\frac{d^2\vec{R}_{A,B}}{dt^2} = -\frac{1}{m_{A,B}} \nabla_{\vec{R}_{A,B}} V_{6D}(\vec{R}_A - \vec{R}_S, \vec{R}_B - \vec{R}_S) \ , \tag{III.11}$$

$$\frac{d^2\vec{R}_S}{dt^2} = -\frac{1}{m_S} \nabla_{\vec{R}_S} V_{6D}(\vec{R}_A - \vec{R}_S, \vec{R}_A - \vec{R}_S) - \hat{\omega}_S^2 \vec{R}_S + \hat{\omega}_{gs}^2 \vec{U} \ , \tag{III.12}$$

$$\frac{d^2\vec{U}}{dt^2} = -\hat{\omega}_g^2 \vec{U} + \hat{\omega}_{gs}^2 \vec{R}_S - \gamma_g \frac{d\vec{U}}{dt} + W(\Delta t) \ . \tag{III.13}$$

La fuerza de fricción y la fuerza aleatoria que actúan sobre la partícula *fantasma* están relacionadas entre sí a través del segundo teorema de fluctuación-disipación y representan la interacción de los átomos de la superficie con el interior del sólido (ver Referencia [260] y sus referencias interiores).

§ 1.2.2. Integración numérica de las ecuaciones clásicas del movimiento

La integración numérica de las trayectorias puede ser realizada de forma simple a través de un algoritmo Verlet,[265–267] el cual se obtiene desarrollando la trayectoria en serie de Taylor:

$$\vec{r}_i(t+h) = \vec{r}_i(t) + h\frac{d\vec{r}_i}{dt}\bigg|_{h=0} + \frac{h^2}{2}\frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2}\bigg|_{h=0} + \frac{h^3}{6}\frac{d^3\vec{r}_i}{dt^3}\bigg|_{h=0} + \dots$$

$$= \vec{r}_i(t) + h\vec{v}_i(t) + \frac{h^2}{2}\frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} + \frac{h^3}{6}\frac{d^3\vec{r}_i}{dt^3}\bigg|_{h=0} + \dots \tag{III.14}$$

donde hemos introducido la velocidad $\vec{v}_i(t) = d\vec{r}_i/dt$ y utilizado la segunda Ley de Newton para incluir la fuerza que actúa sobre la partícula iésima: $\vec{F}_i(t) = m_i d^2\vec{r}_i/dt^2$. De forma análoga podemos escribir:

$$\vec{r}_i(t-h) = \vec{r}_i(t) - h\vec{v}_i(t) + \frac{h^2}{2}\frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} - \frac{h^3}{6}\frac{d^3\vec{r}_i}{dt^3}\bigg|_{h=0} + \dots \tag{III.15}$$

Sumando las ecuaciones III.14 y III.15 obtenemos el algoritmo Verlet:[265,266]

$$\vec{r}_i(t+h) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t-h) + \frac{h^2}{2}\frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} + O(h^4)\ , \tag{III.16}$$

donde $O(h^4)$ es una función infinitesimal respecto a h^4 que puede ser despreciada si el paso de integración es suficientemente pequeño. En sistemas conservativos, existe una forma simple de comprobar si la integración numérica de las ecuaciones del movimiento es confiable: la energía total del sistema, *i.e.*, la suma de la energía cinética y potencial, debe conservarse a lo largo de la trayectoria. Para evaluar la energía cinética, es necesario conocer las velocidades en el momento t, las cuales no aparecen explícitamente en la ecuación III.16, pero pueden ser estimadas a partir de:

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t+h) - \vec{r}_i(t-h)}{2h}\ . \tag{III.17}$$

Sin embargo, la velocidad calculada en III.17 corresponde al intervalo temporal anterior al de la posición donde es evaluada la energía potencial del sistema (ecuación III.16). Este problema puede ser evitado empleando el algoritmo Verlet de velocidades:[267]

$$\vec{r}_i(t+h) = \vec{r}_i(t) + h\vec{v}_i(t) + \frac{h^2}{2}\frac{\vec{F}_i(t)}{m_i}\ ,$$

$$\vec{v}_i(t+h) = \vec{v}_i(t) + h\frac{\vec{F}_i(t+h) + \vec{F}_i(t)}{2m_i}\ . \tag{III.18}$$

Ambos algoritmos resultan matemáticamente equivalentes. Al realizar simulaciones de dinámica molecular con un algoritmo Verlet, se debe elegir un paso de tiempo fijo.

Por supuesto, mientras menor sea el paso escogido menor será el error cometido. Por otro lado, un paso de integración menor implica más iteraciones para una trayectoria dada, incrementándose por tanto el tiempo de cálculo. Además, el error cometido en cada iteración podría ser acumulativo. Por lo tanto, la elección del paso temporal representa un compromiso.

§ 1.2.3. Discretización de las magnitudes clásicas

Una vez que la integración de la trayectoria ha terminado, el resultado es un conjunto de coordenadas y momentos que define el punto final en el espacio de fases. Muchas de las propiedades del sistema pueden ser calculadas clásicamente a través de estas coordenadas y momentos finales.[268]

Al estudiar la recombinación molecular sobre superficies, la distribución de estados cuánticos de las moléculas formadas resulta de gran interés, pues además de brindar información sobre la dinámica del proceso, se encuentra entre los principales observables a comparar con estudios experimentales. Debido a que dichas distribuciones tienen un carácter netamente cuántico, se hace necesario el empleo de algún tipo de discretización para las magnitudes clásicas resultantes en un estudio como el nuestro.

En el caso de la energía vibracional, el número cuántico v puede ser estimado a partir de la regla de cuantización semiclásica, que indica que la acción vibracional permitida debe ser un número semientero por la constante de Planck: $\oint P_r dr = 2\pi(v + \frac{1}{2})\hbar$, de donde:

$$v = \frac{\oint P_r dr}{2\pi\hbar} - \frac{1}{2} \, . \tag{III.19}$$

La otra magnitud a discretizar es el momentum angular P_θ. Para esto, utilizamos la conocida expresión general $P_\theta^2 = j(j+1)\hbar^2$ del autovalor correspondiente a un momentum angular genérico, y despejamos j para encontrar finalmente la contraparte clásica del número cuántico rotacional de la molécula de N_2 formada:

$$j = \frac{1}{2}\left[\sqrt{1 + 4\left(\frac{P_\theta}{\hbar}\right)^2} - 1\right] \, . \tag{III.20}$$

En los últimos quince años, el método TCC ha sido ampliamente utilizado para estudiar los procesos elementales en la interfaz gas-superficie[37] y en particular las recombinaciones Eley–Rideal.[75–84,86–91] Al estudiar las reacciones de recombinación directa en sistemas en los que interviene al menos un átomo de hidrógeno, el empleo de una metodología clásica ha brindado resultados en buen acuerdo con cálculos cuánticos de dimensionalidad reducida.[10,76,77,83,87,89,90,252,269–276] Como la masa de los átomos de nitrógeno presentes en nuestro estudio es muy superior a la del hidrógeno, la aproximación clásica empleada para simular la dinámica del sistema debe resultar aun mejor.

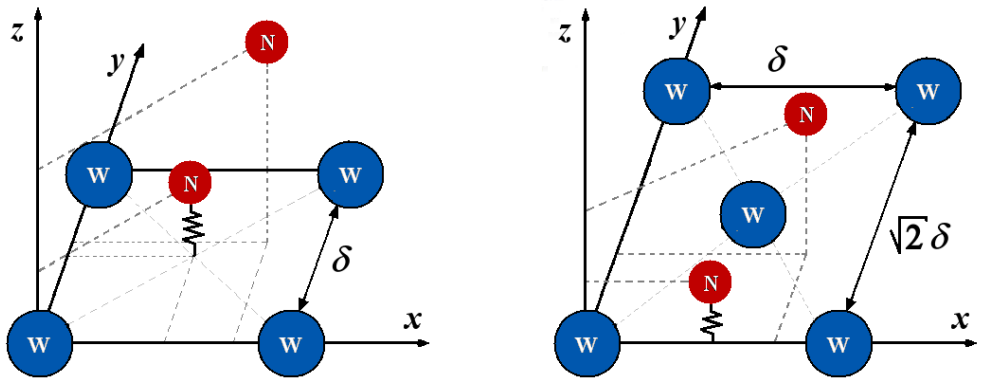

Figura III.2: Sistema de coordenadas empleado para describir la reacción ER de moléculas de nitrógeno sobre W(100) (izquierda) y W(110) (derecha). Los círculos azules representan los átomos del metal, los rojos, los átomos de nitrógeno que se recombinan.

§ 2. Detalles de la simulación

Con el objetivo de estudiar las reacciones de recombinación ER de moléculas de N_2 sobre W(100,110), en nuestro estudio modelamos —empleando una metodología cuasi-clásica— la incidencia normal de un átomo de nitrógeno (proyectil) sobre la celda unidad donde se encuentra previamente adsorbido otro átomo de nitrógeno. Considerando inmóviles los átomos del metal, la reacción tiene lugar en un espacio de configuración de seis dimensiones. Simular la dinámica teniendo en cuenta todas las dimensiones resulta crucial al estudiar procesos elementales en la interfaz gas-superficie.[237,238] Las coordenadas de ambos átomos de nitrógeno están dadas respecto a un sistema de referencia Cartesiano, con su origen sobre uno de los átomos de tungsteno que delimita la celda ocupada (ver Figura III.2). El eje 'z' es perpendicular a la superficie y el plano 'xy' paralelo a la misma. La superficie es infinita y periódica en dos dimensiones (x, y).

En el marco de la aproximación Born–Oppenheimer, consideramos que la recombinación N+N/W(100,110) tiene lugar sobre una única superficie de energía potencial: la correspondiente al estado electrónico fundamental. Las excitaciones electrón-hueco (e-h) no han sido tenidas en cuenta. Tales efectos no adiabáticos han mostrado tener una influencia despreciable en la dinámica de adsorción y dispersión de N_2 sobre superficies de tungsteno [238,277–280] así como en la dispersión de N y su dinámica de adsorción sobre Ag(111).[281,282] Aunque se sugiere débil en la recombinación de moléculas de hidrógeno sobre Cu(111),[283] debido a los tiempos de reacción tan pequeños, la influencia de los pares e-h en la dinámica de recombinación ER no ha sido estudiada en profundidad desde el punto de vista teórico.

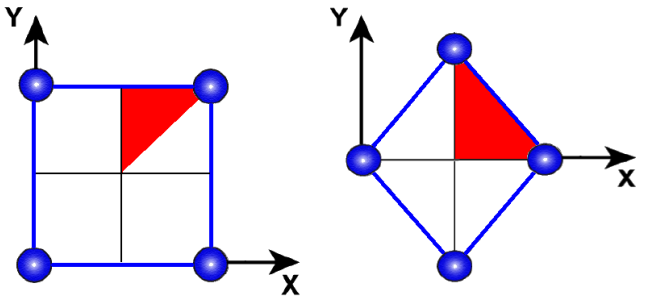

Figura III.3: Coordenadas iniciales (x_i, y_i) del proyectil (zonas rojas) sobre la superficie de W(100) (izquierda) y W(110) (derecha). Los círculos azules representan los átomos de tungsteno de la primera capa que delimitan la celda ocupada.

§ 2.1. 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 adsorbido se coloca en su posición de equilibrio, en el centro de la celda unidad —a una altura de 0,65 Å sobre la superficie de W(100) y de 1,15 Å sobre W(110)— con la energía de punto cero: 56 meV sobre W(100) y 75 meV sobre W(110), aleatoriamente distribuida en dirección y sentido. Aprovechando la alta simetría de la superficie del metal las coordenadas iniciales (x_i, y_i) del proyectil se escogen aleatoriamente en un sector de la celda unidad, como se muestra en la Figura III.3. La incidencia es perpendicular al plano 'xy' desde una altura de 8,0 Å (donde la interacción con el metal es despreciable), y se estudia un rango de energías de colisión de $0{,}1 - 3{,}0$ eV.

§ 2.2. Integración de las trayectorias

En las trayectorias que tienen como resultado la formación de un átomo caliente o una reflexión directa, la distancia entre los átomos de nitrógeno aumenta rápidamente después que el proyectil rebota por primera vez sobre el metal. Teniendo esto en mente, 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 (R_{N_2}). De esta forma interrumpimos la integración de las trayectorias que no conducen directamente a una reacción. En la Figura III.4 se observa cómo varía la probabilidad de recombinación Eley–Rideal (P_{ER}) en función del parámetro R_{N_2} para diferentes energías de colisión. Nótese que la P_{ER} es independiente de dicho parámetro cuando este supera los 2,5 Å. El valor empleado en nuestros cálculos fue $R_{N_2} = 4{,}0$ Å.

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 inicial del proyectil, 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 clasificadas como ER, aquellas reacciones en las que el sentido de la cantidad de movimiento de la molécula perpendicular a la

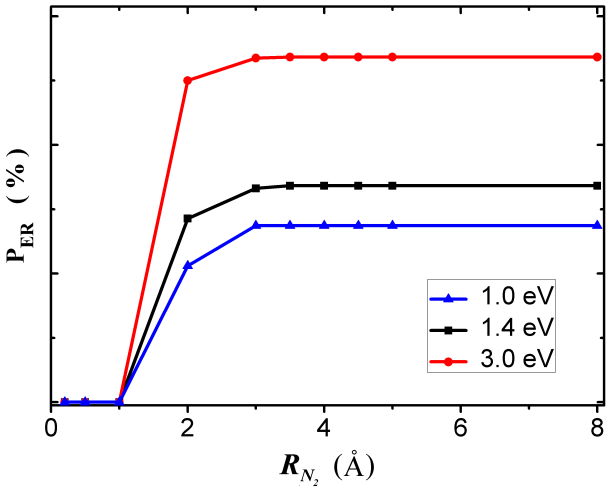

Figura III.4: Variación de la probabilidad de recombinación Eley–Rideal en función del parámetro R_{N_2} para diferentes energías de los átomos incidentes: 1,0 eV (triángulos), 1,4 eV (cuadrados) y 3,0 eV (círculos).

superficie cambia solo una vez en toda la integración (un rebote).

El algoritmo de integración utilizado para resolver las ecuaciones clásicas del movimiento fue un Verlet de velocidades. El paso temporal en la integración fue 0,121 fs, asegurando una conservación de la energía total del orden de 10^{-5} eV al considerar inmóviles los átomos de tungsteno. Para cada una de las energías de colisión estudiadas se propagaron 30 000 trayectorias. La probabilidad de cada canal es determinada dividiendo el número de trayectorias clasificadas en dicho canal por el total de trayectorias propagadas.

Las simulaciones fueron realizadas inicialmente considerando inmóviles los átomos del metal. Luego, para tomar en cuenta el intercambio de energía entre los átomos que se recombinan y el substrato, así como la temperatura de la superficie, fue empleado el método GLO. Dicho modelo ha sido empleado satisfactoriamente con anterioridad para simular numerosos procesos en la interfaz gas-superficie.[264,281,282,284–286] Siguiendo la Referencia [264], comprobamos que nuestros resultados no difieren cualitativamente al modificar en un orden de magnitud las frecuencias asociadas a la superficie y la partícula *fantasma*.

§ 2.3. Canales de salida

La definición de los canales de salida utilizada está basada en la empleada por Martinazzo *et al.* en la Referencia [90]. La dinámica de cada trayectoria se divide en dos etapas:

1. $\underline{t = t_0}$, donde t_0 es el tiempo que demora el proyectil en rebotar por vez primera sobre la superficie.* Todas las trayectorias son integradas hasta el primer rebote

*El tiempo que demora el proyectil en rebotar por primera vez (t_0) varía para cada trayectoria, dependiendo su valor de la energía de colisión y de la posición inicial (x_i, y_i) del proyectil sobre la superficie.

del proyectil, luego, dos posibles casos son considerados analizando la distancia que separa los átomos de nitrógeno (r):

- $r > R_{N_2}$: la integración es detenida. El proyectil se ha convertido en un *átomo caliente* (*enlazado* o *metaestable* atendiendo a su energía final).
- $r \leq R_{N_2}$: la dinámica continúa a la siguiente etapa.

2. $t > t_0$. En cada iteración, la trayectoria es detenida si se cumple alguna de las siguientes condiciones:

   - **Absorción (ABS)**:
     Si la coordenada z de cualquiera de los dos átomos es menor que $z_0 = -0{,}5\,\text{Å}$. z_0 corresponde a la altura de la menor barrera de energía potencial (localizada bajo el *bridge*) que se opone a que el proyectil penetre al interior del metal.
   - **Recombinación Eley–Rideal**:
     Si la coordenada z de ambos átomos es mayor que la altura inicial del proyectil, la componente z de la cantidad de movimiento del centro de masas de la molécula de N_2 es una magnitud positiva y solo cambia de sentido una vez a lo largo de la trayectoria (un rebote).
   - **Formación de *moléculas atrapadas* (TM)**:
     Cuando se cumplen las condiciones mencionadas anteriormente para la reacción ER pero el número de rebotes del centro de masas de la molécula es mayor que 1.
   - **Formación de un átomo caliente**:
     Si después del primer rebote del proyectil los átomos de nitrógeno se alejan sin reaccionar ($r > R_{N_2}$). Atendiendo a su energía final se dividen en:
     - *Enlazados* (bHA): la energía final del proyectil es menor que la energía mínima necesaria para escapar de la superficie (E_{min}).
     - *Metaestables* (mHA): la energía final del proyectil es mayor que E_{min}.
   - **Reflexión directa (REF)**:
     Las trayectorias donde se forma un átomo caliente *metaestable* son a continuación integradas y clasificadas como REF si el proyectil escapa sin experimentar ningún rebote adicional.

CAPÍTULO IV

DINÁMICA DE LA RECOMBINACIÓN ELEY–RIDEAL

Contenidos

§ 1. Resultados y discusión. 53

§ 1.1. Modelo de superficie rígida. 53

§ 1.2. Efecto de la temperatura. 59

§ 2. Sumario 62

En este capítulo, es analizada la dinámica de recombinación Eley–Rideal de moléculas de N_2 sobre una superficie de W(100) para energías de colisión en el rango $0{,}1 - 3{,}0\,\text{eV}$ y temperaturas de la superficie entre 300 y 1500 K. Centramos nuestro estudio en los primeros instantes de la reacción, comparando la probabilidad de recombinación ER con la de formación de átomos calientes. La dinámica de la recombinación ER es examinada en detalle. El análisis se enfoca en la racionalización de los caminos de reacción que conducen a la formación de una molécula de N_2, estudiando su evolución con la energía de colisión y la temperatura de la superficie. En la Sección § 1.1 se presentan los resultados obtenidos considerando inmóviles los átomos del metal, a continuación, la influencia de la temperatura de la superficie y del intercambio de energía entre los átomos de nitrógeno y el metal es analizada en la Sección § 1.2.

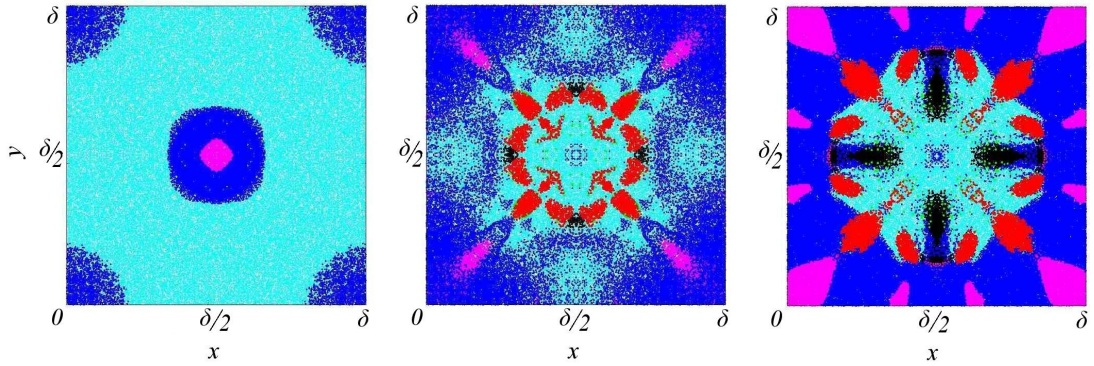

Figura IV.1: Coordenadas iniciales (x_i, y_i) de los átomos incidentes que conducen a los diferentes canales de salida: reflexión (puntos magenta), absorción (puntos negros), formación de HA *enlazados* (puntos cyan) y *metaestables* (puntos azules), *moléculas atrapadas* (puntos verdes) y reacciones ER (puntos rojos) para energías de colisión de 0,3 eV (izquierda), 1,0 eV (centro) y 2,6 eV (derecha). Cada cuadrado representa la celda unidad en cuyo centro se encuentra inicialmente adsorbido un átomo de nitrógeno. Las distancias están dadas en unidades de $\delta = 3{,}175$ Å.

§ 1. Resultados y discusión.

§ 1.1. Modelo de superficie rígida.

En esta sección nos centramos en el estudio de la dinámica de recombinación ER de moléculas de nitrógeno sobre una superficie rígida de W(100). Sin embargo, como discutiremos en la siguiente sección, los resultados obtenidos bajo esta aproximación siguen siendo cualitativamente acertados cuando el intercambio de energía con el substrato es tomado en cuenta.

La Figura IV.1 muestra las funciones de opacidad, *i.e.*, proyecciones de las coordenadas iniciales (x_i, y_i) del proyectil en la superficie de la celda unidad para diferentes energías de colisión (0,3, 1,0 y 2,6 eV). Como se explica en el pie de figura, los colores representan los diferentes canales de salida según la definición realizada en el Capítulo III y las distancias están dadas en unidades de $\delta = 3{,}175$ Å. Como el intercambio de energía entre los átomos que se recombinan y los del metal no ha sido tomado en cuenta, la única manera de que se forme un átomo caliente *enlazado* es que el proyectil 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 (átomo caliente *metaestable*). Los patrones observados en la Figura IV.1, marcados por la simetría de la superficie, pueden ser racionalizados al dividirlos en sus diferentes contribuciones, cada una de las cuales estará asociada a un comportamiento dinámico diferente.

A bajas energías de colisión —Figura IV.1 (izquierda)— la dinámica es dominada por la formación de HA *enlazados* (cyan). Sin embargo, también se observan HA *metaestables* (azul) debido al impacto directo de proyectiles sobre el átomo adsorbido (centro de la celda unidad) y los átomos de tungsteno situados en los *top* (esquinas de

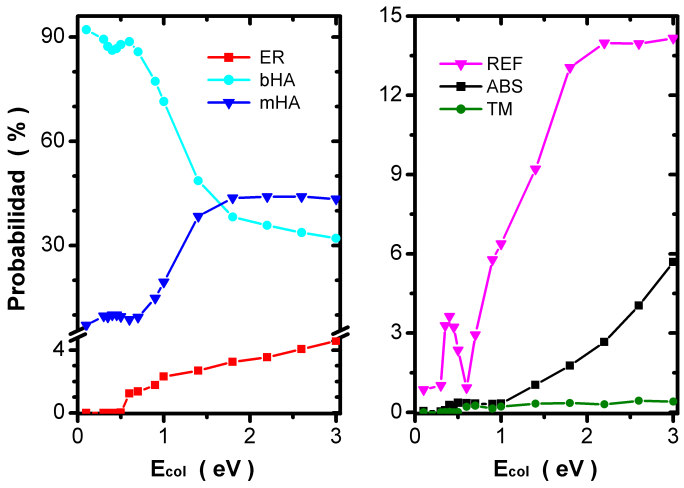

Figura IV.2: Izquierda: probabilidad de formación de átomos calientes *enlazados* (bHA, círculos), *metaestables* (mHA, triángulos) y de reacciones ER (cuadrados). Derecha: probabilidad de formación de *moléculas atrapadas* (TM, círculos), reflexiones (REF, triángulos) y absorciones directas (ABS, cuadrados) en función de la energía de los proyectiles.

la celda unidad). También se observan reflexiones directas (magenta) en el centro de la celda unidad, como consecuencia de la zona de potencial repulsivo existente sobre el átomo adsorbido (ver Figura II.4). Nótese la ausencia de reacciones ER (rojo) a energías de colisión tan bajas. A 1,0 eV —Figura IV.1 (centro)— las reflexiones y formación de HA *metaestables* con parámetros de impacto pequeños desaparecen (a esta energía de colisión los proyectiles pueden atravesar sin problema la estructura repulsiva en el potencial sobre el átomo adsorbido) y la importancia relativa de la formación de HA *enlazados* decrece en comparación con los HA *metaestables*. En este caso se observan reacciones ER a pequeños parámetros de impacto ($b < 1{,}5$ Å). A una energía de colisión de 2,6 eV —Figura IV.1 (derecha)— los átomos calientes *enlazados* sólo se forman al impactar en el centro de la celda ocupada y algunas colisiones conducen a la absorción directa (negro). Las probabilidades de los diferentes canales de salida en función de la energía de colisión, se muestran en la Figura IV.2 (nótese la diferencia en las escalas de los gráficos).

La probabilidad de formación de HA *metaestables* se incrementa —y la de HA *enlazados* disminuye— a medida que aumenta la energía de colisión: mientras mayor energía cinética tiene el proyectil en el instante inicial, más energía deberá ceder al átomo previamente adsorbido para quedar atrapado por la superficie, disminuyendo por tanto la formación de HA *enlazados* a expensas de la formación de HA *metaestables*. La probabilidad de absorción y reflexión se incrementa con la energía de colisión, mientras la baja probabilidad de formación de *moléculas atrapadas* se mantiene aproximadamente constante.

La probabilidad de recombinación ER es pequeña comparada con la de formación de HA, en buen acuerdo con los resultados obtenidos al estudiar la recombinación de

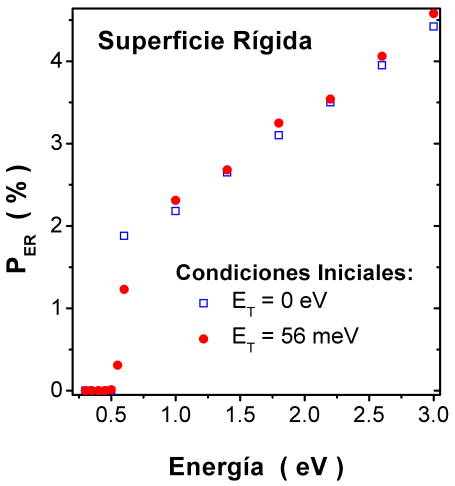

Figura IV.3: Probabilidad de recombinación ER considerando los átomos adsorbidos en reposo (cuadrados) o que oscilan con su energía de punto cero (círculos) en el momento inicial en función de la energía de colisión.

hidrógeno sobre metales.[83,90] Debido a la elevada energía de adsorción, las condiciones iniciales del átomo adsorbido no afectan apreciablemente la dinámica de recombinación ER, como se observa en la Figura IV.3, en la cual se compara la probabilidad de recombinación ER al considerar los átomos adsorbidos inmóviles en el momento inicial, o que oscilan con su energía de punto cero ($E_T = 56\,meV$).

En un estudio complementario[58,287] —donde es empleada una metodología similar— fue analizada la dinámica de colisión al hacer incidir proyectiles en las celdas vecinas a la ocupada inicialmente por el átomo adsorbido. La contribución en la probabilidad de recombinación ER debido a la incidencia del proyectil fuera de la celda ocupada es prácticamente nula,* indicando que la influencia del proyectil en las celdas vecinas es despreciable. Un comportamiento similar tiene lugar en el sistema H+H/Ni(100), estudiado por Martinazzo *et al.*[90,91] Podemos calcular entonces —para una energía de incidencia dada y cierta densidad de átomos adsorbidos— la probabilidad total de recombinación ER (P_T) a partir de la probabilidad de recombinación ER sobre cada celda ocupada, P_{ER}, y con ella la sección eficaz de recombinación ER en función del recubrimiento (σ_{ER}). En el caso de un recubrimiento del 100 % (todas las celdas están ocupadas por átomos adsorbidos: $P_T = P_{ER}$) la sección eficaz estará dada por: $\sigma_{ER} = P_T D$, siendo D el área de la celda unidad. Como la probabilidad de las reacciones ER puede ser considerada nula fuera de la celda ocupada, la σ_{ER} para cualquier densidad de átomos adsorbidos permanece constante: si tomamos como patrón de ocupación sólo un átomo adsorbido cada cierto número de celdas unidad, disminuiría P_T, pero el área aumentaría en la misma proporción. En todo el rango de energías estudiado, las secciones eficaces (producto de la probabilidad por el área de la celda unidad) de recombinación ER y de formación de HA resultan siempre menores que $0{,}5\,Å^2$ y superiores a $8{,}0\,Å^2$ respecti-

*La probabilidad de recombinación ER en las celdas vecinas es alrededor de dos órdenes de magnitud menor que en la celda ocupada, alcanzando un valor promedio de 0,012 % en el rango de energías estudiado.[287]

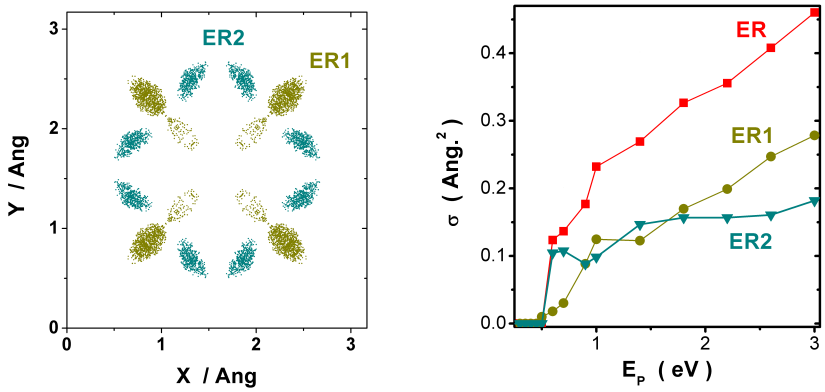

Figura IV.4: Contribuciones Eley–Rideal. Izquierda: coordenadas iniciales (x_i, y_i) del átomo incidente que conducen a reacciones ER1 (puntos amarillo oscuro), localizadas en la diagonal, y ER2 (puntos cyan). El cuadrado representa la celda unidad en cuyo centro se encuentra inicialmente adsorbido un átomo de nitrógeno. Derecha: sección eficaz de recombinación Eley–Rideal (cuadrados) descompuesta en sus contribuciones ER1 (círculos) y ER2 (triángulos) en función de la energía de colisión.

vamente. Este valor de σ_{ER} resulta del mismo orden de magnitud que los obtenidos al estudiar la recombinación de moléculas de hidrógeno sobre metales.

La sección eficaz de recombinación ER es nula para energías menores que 0,53 eV, luego aumenta monótonamente con la energía de colisión. Como se observa en la Figura IV.1 (zonas rojas), el parámetro de impacto de las trayectorias que conducen a reacciones directas aumenta con la energía inicial de los proyectiles. Las reacciones ER pueden ser divididas en dos contribuciones dependiendo de la dinámica del proceso (ver Figura IV.4). La contribución ER1 corresponde a reacciones en las cuales el movimiento del proyectil al descender se encuentra restringido al plano perpendicular a la superficie que contiene la diagonal de la celda unidad, ilustrado en la Figura II.4 (o, en la misma figura, el que corta las otras dos esquinas de la celda unidad, equivalente por simetría). A la contribución ER2 está asociada una dinámica más complicada que no puede ser restringida a un plano. Las coordenadas iniciales (x_i, y_i) de ambas contribuciones aparecen representadas en la Figura IV.4 (izquierda) para una energía de 1,9 eV, su contribución relativa a la sección eficaz ER también aparece representada (derecha) en función de la energía de colisión. Como se observa en la Figura, ambas contribuciones exhiben el mismo umbral de 0,53 eV. La sección eficaz de recombinación ER2 se incrementa rápidamente una vez superado el umbral para mantenerse relativamente constante, oscilando alrededor de 0,15 Å^2. La forma de la curva que describe la sección eficaz total de recombinación ER está definida esencialmente por la contribución ER1, la cual aumenta monótonamente con la energía de colisión una vez superado el umbral.

La posición (x_r, y_r) de ambos átomos de nitrógeno (izquierda), así como sus altitudes (derecha) cuando el proyectil rebota por vez primera sobre la superficie, se muestran en la Figura IV.5 para ambas contribuciones. Las correspondientes condiciones iniciales son

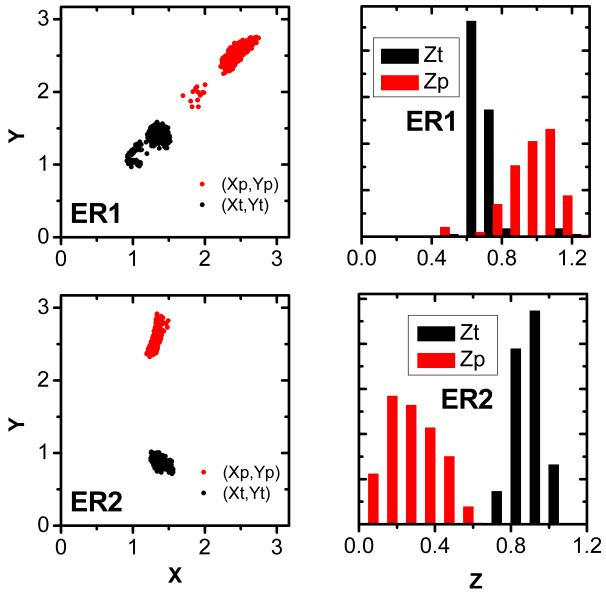

Figura IV.5: Coordenadas (x, y) del proyectil y del átomo adsorbido (izquierda) y sus correspondientes alturas (derecha) en el primer rebote del proyectil para los mecanismos ER1 (arriba) y ER2 (abajo). La contribución correspondiente al proyectil (átomo adsorbido) se representa de color rojo (negro). Ver el texto para más detalles.

las mostradas en la Figura IV.4 (izquierda). Para simplificar, en la figura de la izquierda solo mostramos la posición de rebote de los proyectiles con coordenadas iniciales (x_i, y_i) en el octante superior derecho de la celda ocupada. La dinámica de las reacciones ER1 es muy simple: durante el descenso vertical, los proyectiles son desviados lateralmente por la estructura repulsiva del potencial presente sobre el átomo adsorbido (Zp $\sim$ 2,5−3,5 Å, ver Figura II.4) hasta rebotar sobre los átomos de tungsteno que delimitan la celda unidad (Zp $\sim$ 1,0 Å), siendo redirigidos tras el impacto hacia el centro de la celda ocupada. Al rebotar, el proyectil se encuentra más alejado de la superficie que el átomo adsorbido (ver Figura IV.5, derecha). Nótese que tanto las coordenadas iniciales (x_i, y_i) como las coordenadas de rebote del proyectil (x_r, y_r) se encuentran en la diagonal de la celda unidad.

La dinámica de las reacciones ER2 es más difícil de racionalizar. El proyectil se aproxima a la superficie realizando un giro (en el plano 'xy') mientras es redirigido hacia el centro de la celda unidad, donde la reacción tiene lugar. En este caso, al formarse la molécula, el proyectil se encuentra debajo del átomo adsorbido (ver Figura IV.5, derecha). En ambas contribuciones la molécula se forma inmediatamente después del primer rebote del proyectil y escapa rápidamente a la fase gas. El tiempo promedio en la región de fuerte interacción es del orden de 0,1 ps y no varía apreciablemente en el rango de energías de colisión estudiado.

La existencia de una energía umbral para las reacciones de recombinación directa, no había sido reportado con anterioridad al estudiar la recombinación de moléculas diatómicas sobre superficies. La ausencia de reacciones ER para energías menores que

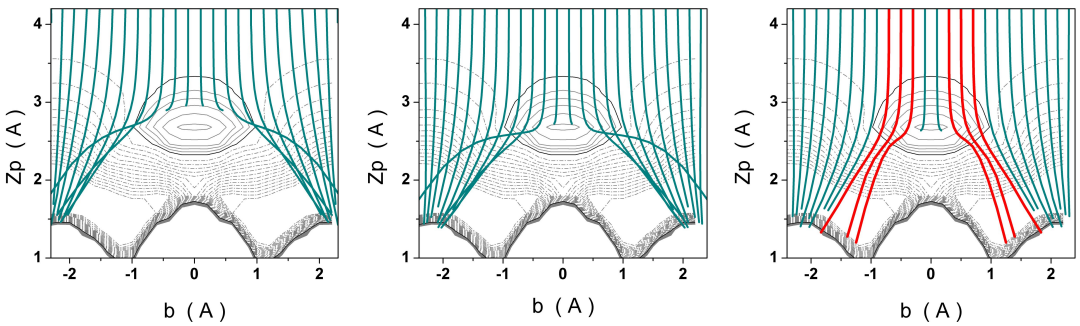

Figura IV.6: Superposición de trayectorias con diferentes parámetros de impacto sobre la representación bi-dimensional de la SEP mostrada en la Figura II.4 para diferentes energías de colisión: 0,1 eV (izquierda), 0,5 eV (centro) y 0,6 eV (derecha). Los parámetros de impacto están distribuidos uniformemente en el plano diagonal. Todas las trayectorias son integradas hasta el primer rebote del proyectil. Las trayectorias en rojo indican las regiones donde las reacciones ER tienen lugar.

0,53 eV es consecuencia de la repulsión N-N en el canal de entrada: una vez deflectados por la estructura repulsiva del potencial presente sobre el átomo adsorbido, el proyectil debe ser redirigido hacia el centro de la celda unidad para que la reacción tenga lugar. Tal dinámica de redirección gobierna la recombinación. En la Figura IV.6 se muestra la superposición de trayectorias iniciadas con diferentes parámetros de impacto —distancia entre el proyectil y el centro de la celda ocupada en el plano 'xy'— sobre el corte 2D de la SEP definido en la Figura II.4. Todas las trayectorias son integradas desde una altura de 8,0 Å hasta su primer rebote sobre la superficie. Tres energías de colisión son consideradas: 0,1 eV (izquierda), 0,5 eV (centro) y 0,6 eV (derecha). Por debajo del umbral (0,1 y 0,5 eV) las trayectorias con pequeños parámetros de impacto (menores que 0,4 Å) se reflejan directamente sobre la zona de potencial repulsivo que "protege" al átomo adsorbido. Los proyectiles con grandes parámetros de impacto (entre 0,4 y 2,2 Å) son atraídos hacia los átomos de W que delimitan la celda ocupada, siendo reflejados de vuelta al vacío o redirigidos hacia las celdas vecinas tras rebotar, resultando imposible de este modo que tengan lugar reacciones de recombinación ER. A medida que aumenta la energía de colisión, la proporción de trayectorias que se reflejan en la estructura repulsiva del potencial sobre el átomo adsorbido disminuye, al igual que la desviación de la propagación z-rectilínea de los átomos incidentes. Una vez superado el umbral, a 0,6 eV, los proyectiles con parámetros de impacto entre 0,3 y 0,8 Å rebotan sobre una pared repulsiva que los redirige hacia el centro de la celda unidad —trayectorias marcadas de rojo en la Figura IV.6, derecha— desencadenando reacciones de recombinación directa. Estas regiones del potencial cercanas a la superficie donde los proyectiles son redirigidos hacia el centro de la celda ocupada, juegan un papel importante en la recombinación ER, pues solo los proyectiles que sean redirigidos en ellas tendrán posibilidades de reaccionar directamente con al átomo adsorbido. El análisis basado en la Figura IV.6 es solo cualitativo, pues el átomo adsorbido se desplaza ligeramente a medida que el proyectil se aproxima a la superficie, como se observa en la Figura IV.5.

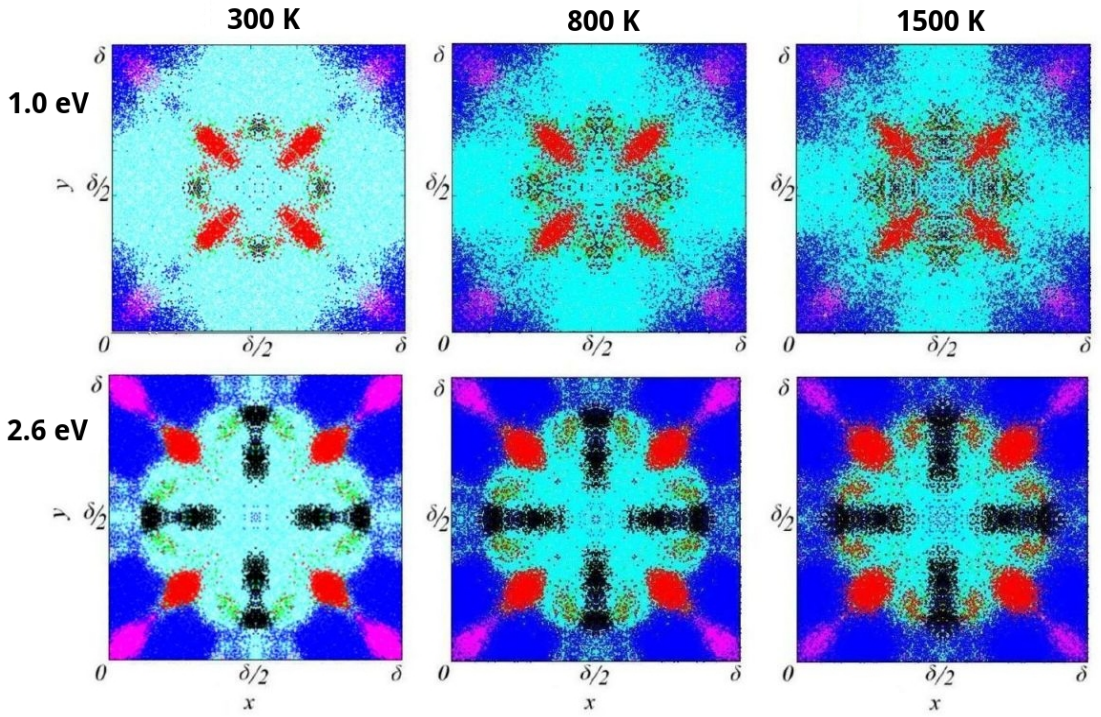

Figura IV.7: Coordenadas iniciales (x_i, y_i) de los átomos incidentes que conducen a los diferentes canales de salida: reflexión (puntos magenta), absorción (puntos negros), formación de HA *enlazados* (puntos cyan) y *metaestables* (puntos azules), *moléculas atrapadas* (puntos verdes) y reacciones ER (puntos rojos) para diferentes energías —1,0 eV (figuras superiores) y 2,6 eV (figuras inferiores)— y temperaturas: 300 K (izquierda), 800 K (centro) y 1500 K (derecha). Cada cuadrado representa la celda unidad en cuyo centro se encuentra inicialmente adsorbido un átomo de nitrógeno. Las distancias están dadas en unidades de $\delta = 3{,}175$ Å.

Debemos señalar que estudios preliminares considerando la incidencia no perpendicular de los proyectiles[58] muestran un umbral en la recombinación ER y funciones de opacidad con patrones similares a los observados en nuestro estudio con incidencia normal. La influencia de la estructura repulsiva del potencial sobre al átomo adsorbido podría jugar entonces un rol importante en la dinámica de recombinación ER en este sistema, sin importar el ángulo de incidencia.

Como hemos visto, en la recombinación ER de moléculas de N_2 juega un papel importante la colisión con la superficie de W antes de reaccionar. Un comportamiento similar ha sido reportado en la recombinación de H_2 y HCl sobre metales.[87,233] Por lo tanto, como la razón entre las masas N/W es apreciable (0,076), la transferencia de energía entre los átomos que se recombinan y el metal durante la colisión podría ser de importancia. Este tema será considerado en la sección siguiente.

§ 1.2. Efecto de la temperatura.

La transferencia de energía al metal, despreciada en la sección anterior, es tomada en cuenta a través del modelo GLO. La Figura IV.7 muestra las funciones de opacidad para energías de 1,0 eV (arriba) y 2,6 eV (abajo) y tres temperaturas diferentes de la

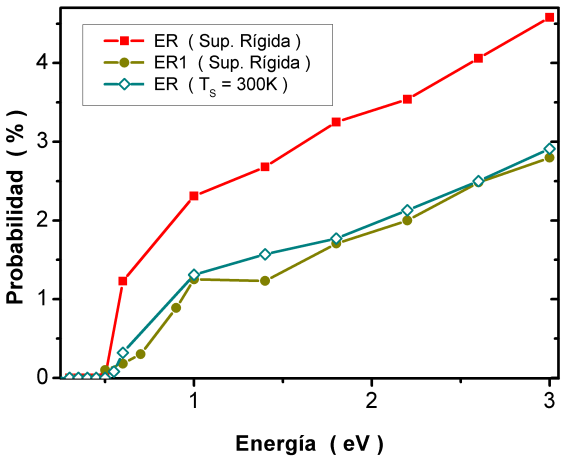

Figura IV.8: Comparación entre la probabilidad ER considerando $T_S = 300\,\mathrm{K}$ (rombos) y la componente ER1 (círculos) de la probabilidad de recombinación ER obtenida al considerar inmóviles los átomos del metal (cuadrados) en función de la energía de colisión.

superficie: 300 K (izquierda), 800 K (centro) y 1500 K (derecha). Los colores representan los diferentes canales de salida según la definición dada en el Capítulo III. La formación de moléculas atrapadas sigue siendo el resultado menos probable de la colisión, mientras que la formación de átomos calientes (*enlazados* + *metaestables*) sigue siendo el proceso ampliamente dominante. En este caso las reflexiones directas son mucho menos frecuentes incluso a altas energías y solo tienen lugar en zonas cercanas a los átomos de tungsteno que delimitan la celda ocupada. Tanto el incremento de la temperatura de la superficie, como de la energía de colisión, favorecen la formación de átomos calientes *metaestables*. Nótese cómo a medida que se incrementa la temperatura del metal, los patrones bien definidos observados al estudiar la superficie rígida se vuelven cada vez más difusos.

La comparación entre la Figura IV.7 (columna izquierda) con su homóloga en el estudio con la superficie rígida (*cf.* Figura IV.1), muestra que la inclusión del intercambio de energía con el substrato introduce cambios en la dinámica de recombinación ER. La contribución ER2 —resultado de una intrincada dinámica de recombinación en zonas cercanas a la superficie— prácticamente desaparece, convirtiéndose principalmente en *moléculas atrapadas* (puntos verdes). Al ser estas trayectorias las que pasan más tiempo en áreas de fuerte interacción, son las que resultan más afectadas cuando se toma en cuenta la disipación de energía al substrato: la contribución ER1 (con una dinámica de recombinación mucho más simple) se sigue observando claramente en las funciones de opacidad. En la Figura IV.8 puede apreciarse cómo a 300 K, la probabilidad de recombinación ER (círculos) coincide con la probabilidad de las reacciones ER1 observada en el estudio con la superficie rígida (rombos) en todo el rango de energías de colisión estudiado, *i.e.*, solo las reacciones ER2 han desaparecido.

En la Figura IV.9 se muestran las probabilidades para todos los canales de salida en función de la energía de colisión, para una temperatura de 300 K. Para facilitar la comparación, los resultados obtenidos al considerar inmóviles los átomos del metal también se muestran en la figura (símbolos vacíos). Nótese cómo al tener en cuenta

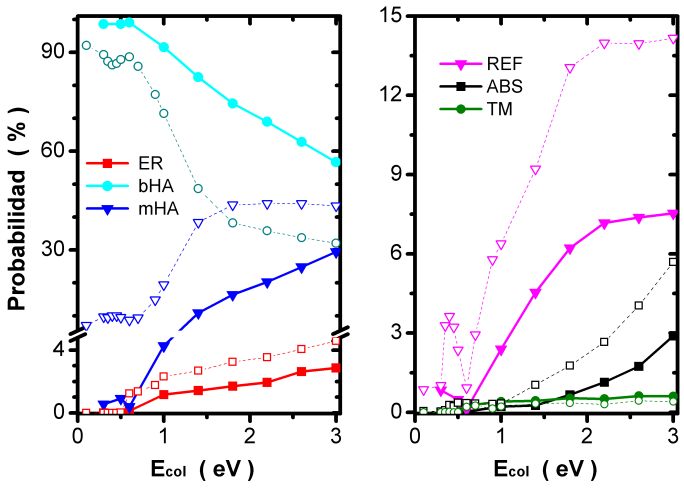

Figura IV.9: Izquierda: Probabilidad de formación de átomos calientes enlazados (bHA, círculos), *metaestables* (mHA, triángulos) y de reacciones ER (cuadrados). Derecha: probabilidad de formación de moléculas (TM, círculos), reflexiones (REF, triángulos) y absorciones (ABS, cuadrados) en función de la energía de los proyectiles.

el intercambio de energía con el substrato, disminuye la probabilidad de formación de átomos calientes *metaestables* y de reflexión directa (mientras la probabilidad de formación de HA *enlazados* aumenta), esto se debe a que parte de la energía disponible para escapar a la fase gas es ahora cedida a la superficie tras el impacto. Las absorciones también disminuyen al pasar del modelo rígido a considerar una superficie móvil, aunque son claramente favorecidas por el aumento de la temperatura de la superficie (ver Figura IV.7), especialmente a altas energías de colisión. La formación de *moléculas atrapadas* sigue teniendo una importancia relativamente menor. En todo el rango de energías de colisión analizado, la formación de átomos calientes sigue siendo el resultado más probable de la colisión. Como se desprende de la figura, el estudio considerando la superficie rígida es capaz de reproducir cualitativamente todo el proceso de colisión (al menos en el rango de temperaturas y energías de colisión analizado).

Como sucede sobre la superficie rígida,[287] al considerar el intercambio de energía con el substrato tampoco se observan reacciones ER al hacer incidir proyectiles perpendicularmente sobre las celdas vecinas, por lo que también en este caso la sección eficaz ER será independiente de la densidad de átomos adsorbidos, y puede ser estimada multiplicando la probabilidad de recombinación ER por el área de la celda unidad. En la Figura IV.10 (izquierda) la sección eficaz de recombinación ER a diferentes temperaturas es comparada con el resultado obtenido al considerar inmóviles los átomos del metal. La sección eficaz ER disminuye significativamente cuando el movimiento de la superficie es tomado en cuenta, como consecuencia de la desaparición de la contribución ER2 (*cf.* Figuras IV.1 y IV.7). Se observa además un ligero incremento en la sección eficaz cuando la temperatura aumenta de 300 a 1500 K. Por el contrario, la probabilidad de formación de HA textitenlazados disminuye al aumentar la temperatura del metal (ver

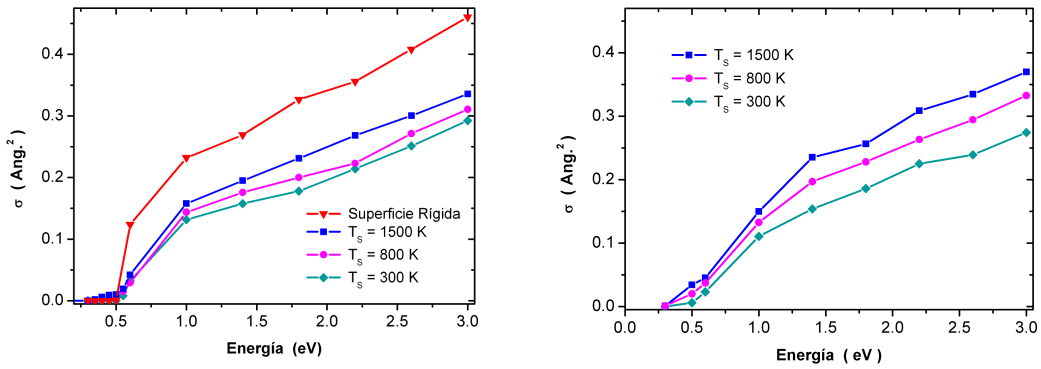

Figura IV.10: Sección eficaz de recombinación Eley–Rideal utilizando como condiciones iniciales del átomo adsorbido su energía de punto cero (izquierda) o distribuciones de Boltzmann en función de la energía de colisión (derecha), para temperaturas de 300 K (rombos), 800 K (círculos) y 1500 K (cuadrados), y considerando inmóviles los átomos del metal (triángulos).

Figura IV.7). A bajas temperaturas, la superficie solo recibe energía de los átomos de nitrógeno, provocando una máxima disipación de energía hacia el substrato. A medida que la temperatura de la superficie aumenta, el intercambio de energía entre los átomos de nitrógeno y el metal disminuye y tiene lugar en ambas direcciones: si la temperatura de la superficie es suficientemente elevada, los átomos que se recombinan pueden incluso recibir energía del metal antes de escapar a la fase gas. Un análisis detallado del intercambio de energía con el substrato durante la recombinación ER, es presentado en el siguiente capítulo.

En los resultados mostrados en esta sección, las condiciones iniciales del átomo de nitrógeno adsorbido han sido generadas teniendo en cuenta su energía de punto cero. Sin embargo, al igual que en el estudio considerando fijos los átomos del metal, las condiciones iniciales del átomo adsorbido no juegan un papel importante en la dinámica de recombinación. En la Figura IV.10 (derecha) se muestra la sección eficaz de recombinación ER calculada empleando como condiciones iniciales para el átomo adsorbido distribuciones de Boltzmann a la temperatura de la superficie. Nótese que los resultados son cualitativamente similares.

§ 2. Sumario

La dinámica de las reacciones ER y el proceso de formación de HA es analizada en detalle considerando inmóviles los átomos del metal, o que oscilan a una temperatura determinada. El estudio se lleva a cabo para $E_{col} \leq 3{,}0\,\text{eV}$ y $T_S \leq 1500\,\text{K}$. Sobre la superficie rígida, la probabilidad de reacción ER puede ser separada en dos contribuciones (ER1 y ER2) que exhiben un comportamiento diferente en su dinámica de recombinación. La contribución ER1 (con una dinámica de recombinación más simple) es la más importante, pues define cualitativamente la dependencia de P_{ER} con la energía cinética inicial del átomo incidente. Las trayectorias ER1 descienden en el plano per-

pendicular a la superficie que contiene la diagonal de la celda unidad, siendo desviadas lateralmente por la estructura repulsiva del potencial presente sobre el átomo adsorbido para rebotar sobre el átomo de tungsteno más cercano. Las trayectorias ER2 no pueden ser restringidas a un plano durante su descenso, siendo el resultado de una intrincada dinámica de recombinación en zonas cercanas a la superficie. Al permanecer más tiempo en las áreas de fuerte interacción, prácticamente desaparecen cuando se toma en cuenta la disipación de energía al substrato, convirtiéndose principalmente en *moléculas atrapadas*. Como la probabilidad de recombinación ER es nula al incidir proyectiles fuera de la celda ocupada, la sección eficaz ER será independiente de la densidad de átomos adsorbidos y puede ser estimada multiplicando P_{ER} por el área de la celda unidad.

En todos los casos, la probabilidad de formación de átomos calientes *metaestables* o *enlazados* (ya sea por la transferencia de energía al átomo adsorbido y/o a los átomos del metal) es más de un orden de magnitud superior a la probabilidad de recombinación ER, reforzando la idea de que en general, la recombinación molecular sobre metales tiene lugar a través del mecanismo Átomos Calientes. La sección eficaz de recombinación ER calculada disminuye al considerar el intercambio de energía con el substrato y aumenta con la temperatura de la superficie, resultando siempre menor que $0{,}5\,\text{Å}^2$ para todas las energías y temperaturas consideradas. Tal resultado es similar a lo observado al estudiar la recombinación ER de moléculas de hidrógeno sobre metales. La formación de *moléculas atrapadas* es un proceso de una importancia relativamente menor en este sistema.

A pesar de la existencia de caminos de reacción no activados, un significativo umbral (de 0,53 eV) es observado para las recombinaciones directas. Esta característica, que hasta donde sabemos no había sido reportada con anterioridad al estudiar la recombinación de moléculas diatómicas sobre superficies metálicas, está estrechamente relacionada a la existencia de una zona de potencial repulsivo sobre el átomo adsorbido, cuya influencia resulta decisiva en la dinámica de recombinación a bajas energías para este sistema. Nuestros resultados sugieren que el umbral es producto de la combinación entre la repulsión N-N en el canal de entrada y la fuerte atracción del proyectil hacia los átomos de tungsteno que delimitan la celda unidad. A energías por debajo del umbral, los proyectiles son desviados (o rebotan directamente) al atravesar la zona de potencial repulsivo que "protege" al átomo adsorbido, siendo incapaces de encontrar los caminos que conducen a la recombinación molecular. A medida que aumenta la energía de colisión, la proporción de trayectorias que se reflejan en la zona de potencial repulsivo disminuye, al igual que la desviación de la propagación z-rectilínea de los proyectiles, permitiéndoles reaccionar directamente tras rebotar sobre la superficie.

La colisión entre el átomo incidente y la superficie antes de formarse la molécula juega un papel importante en la dinámica de recombinación, sin embargo, cuando la temperatura de la superficie es tomada en cuenta, a través del modelo GLO, la reactividad no es significativamente afectada. Por lo que el modelo rígido resulta suficiente

para realizar una descripción cualitativamente acertada de la dinámica de recombinación ER. Las condiciones iniciales del átomo adsorbido tampoco afectan cualitativamente la dinámica de recombinación.

Los resultados presentados en este capítulo se encuentran reportados en las siguientes publicaciones:

- E. Quintas-Sánchez, L. Martin-Gondre, P. Larrégaray, C. Crespos, J. Rubayo-Soneira y J-C. Rayez, *"Dinámica Eley–Rideal vs. átomos-calientes en la recombinación de nitrógeno sobre W(100)"*, *Revista Cubana de Física* **27**(2B), 244–250 (2010).
- L. Barrios-Herrera, E. Quintas-Sánchez, L. Martin-Gondre, C. Crespos, P. Larrégaray, J. Rubayo-Soneira y J-C Rayez, *"Sección eficaz Eley–Rideal en la recombinación de nitrógeno sobre tungsteno (100)"*, *Revista Cubana de Física* **28**(1), 61–65 (2011).
- E. Quintas-Sánchez, P. Larrégaray, C. Crespos, L. Martin-Gondre, J. Rubayo-Soneira y J-C. Rayez, *"Dynamical reaction pathways in Eley–Rideal recombination of Nitrogen from W(100)"*, *The Journal of Chemical Physics* **137**, 064709 (2012).

CAPÍTULO V

EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA RECOMBINACIÓN ELEY–RIDEAL

Contenidos

§ 1. Resultados y discusión. 66

§ 1.1. Interpretación de la transferencia de energía empleando un modelo simple de colisiones binarias 73

§ 2. Sumario 77

En este capítulo, se analiza la influencia del intercambio de energía con el substrato en la recombinación ER, y más específicamente en las características de las moléculas de N_2 formadas —sobre W(100)— para diferentes temperaturas de la superficie (T = 300, 800, y 1500 K). El estudio se lleva a cabo para dos energías de colisión diferentes, representativas de las colisiones a energías medias (1,0 eV) y altas (2,6 eV) cuando se considera la sección eficaz ER en función de la energía de colisión obtenida en el capítulo anterior. Las simulaciones son además realizadas para dos casos límites: (*i*) considerando inmóviles los átomos del metal (modelo rígido) y (*ii*) considerando una superficie a $T \to 0$ K (modelo a temperatura cero). Por supuesto, el caso $T \to 0$ K carece de sentido físico, pues —como ya mencionamos— la superficie de W(100) sin reconstrucciones existe solo para temperaturas superiores a 200 K. Las simulaciones con el modelo rígido y a temperatura cero, son realizadas solo para obtener elementos que faciliten la interpretación de los resultados de las simulaciones a T = 300, 800 y 1500 K. Inicialmente se discute el aspecto energético de las reacciones ER, luego, en la Sección § 1.1, estudiamos el intercambio de energía durante el impacto entre el proyectil y la superficie con ayuda de un modelo simple de colisiones binarias.

§ 1. Resultados y discusión.

En la Tabla V.1, se resumen los resultados de los estudios realizados. Las secciones eficaces de los diferentes canales de salida, definidos en el Capítulo III, son representadas en función de la energía de colisión y para diferentes temperaturas de la superficie.

Tabla V.1: Secciones eficaces de los distintos canales de salida (en Å^2) a energías de colisión $E_{col} = 1{,}0$, y 2,6 eV, para diferentes temperaturas del substrato ($T = 300$, 800 y 1500 K) y para los modelos rígido y a temperatura cero

$E_{col} = 1{,}0$ eV	σ_{ER}	σ_{REF}	σ_{bHA}	σ_{mHA}
superficie rígida	0.23	0.64	7.18	1.94
0 K	0.12	0.24	9.20	0.43
300 K	0.13	0.24	9.18	0.45
800 K	0.14	0.25	9.06	0.52
1500 K	0.16	0.25	8.89	0.67
$E_{col} = 2{,}6$ eV				
superficie rígida	0.41	1.40	3.39	4.39
0 K	0.26	0.74	6.31	2.50
300 K	0.25	0.72	6.25	2.57
800 K	0.27	0.69	6.15	2.64
1500 K	0.30	0.66	6.10	2.67

Como señalábamos en el capítulo anterior, los mecanismos de formación de HA dominan la dinámica en todos los casos. La sección eficaz de formación de HA *enlazados* (σ_{bHA}) aumenta al salir del modelo rígido (contrario a lo que sucede con la sección eficaz de formación de HA *metaestables*: σ_{mHA}), resaltando la importancia del intercambio de energía no solo con el átomo previamente adsorbido, sino además con los átomos del metal. Primeramente σ_{bHA} aumenta, al cambiar de superficie rígida a $T \to 0$ K, para luego disminuir lentamente a medida que aumenta la temperatura de la superficie, pero resultando siempre superior a la sección eficaz obtenida con la superficie rígida. El intercambio de energía entre el átomo incidente y el substrato favorece la formación de átomos calientes *enlazados*: el proyectil resulta atrapado más fácilmente si transfiere energía al metal. Como analizaremos en detalle en la próxima sección, el átomo de nitrógeno que proviene de la fase gas experimenta un potencial fuertemente atractivo a medida que se acerca a la superficie, del cual le será difícil escapar, especialmente cuando una parte de su energía inicial es transferida a la superficie. Por una razón similar, la sección eficaz de formación de HA *metastables* decrece cuando se toma en cuenta el intercambio de energía con el substrato. Nótese cómo una parte importante de las trayectorias mHA del modelo rígido se vuelve bHA sobre la superficie móvil. Como era de esperar, la sección eficaz de reflexión directa también disminuye sobre la superficie móvil.

En cuanto al proceso de recombinación ER, su sección eficaz permanece pequeña en todo el rango de temperaturas analizado, siendo siempre menor que 0,16 Å^2 para $E_{col} = 1{,}0$ eV (y menor que 0,30 Å^2 para $E_{col} = 2{,}6$ eV) cuando la superficie no es rígida. El intercambio de energía con la superficie claramente cancela muchas de la reacciones

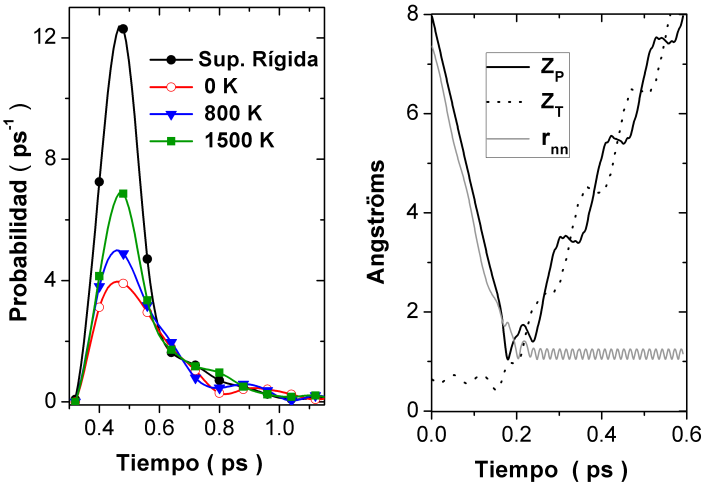

Figura V.1: Izquierda: distribución de los tiempos de integración de las trayectorias que conducen a una recombinación ER para diferentes temperaturas de la superficie. Derecha: Evolución temporal de una trayectoria ER típica. La altura de ambos átomos de nitrógeno (proyectil: Z_P y átomo adsorbido: Z_T) y la distancia interatómica (r_{nn}) son graficadas en función del tiempo de integración. La energía de colisión es 1,0 eV.

directas y la sección eficaz ER primero disminuye (prácticamente a la mitad) al pasar de superficie rígida a $T \to 0\,\mathrm{K}$, y luego aumenta con la temperatura del metal. Este efecto de la temperatura puede ser interpretado, como se propone en la Sección § 1.1, estimando el intercambio de energía durante el impacto entre el proyectil y la superficie con ayuda de un modelo simple de colisiones binarias (similar al bien conocido modelo de Baule[288]).

En lo adelante, la discusión se centra en la dinámica de recombinación ER y la influencia de la temperatura de la superficie sobre la misma. En la Figura V.1 (izquierda), se observa la distribución de los tiempos de reacción de las trayectorias que conducen a una recombinación ER (definidos como el tiempo total transcurrido desde el inicio de la trayectoria, hasta que la molécula de N_2 se encuentra a una altura de 8,0 Å sobre la superficie) para diferentes temperaturas del substrato (T = 800 y 1500 K) y para los modelos rígido y a temperatura cero. Las curvas han sido normalizadas de modo tal que el área bajo cada una de ellas es igual a la sección eficaz de recombinación ER reportada en la Tabla V.1. El tiempo en que tienen lugar las reacciones es solo unas décimas de picosegundo. El tiempo de interacción entre los dos átomos de nitrógeno y la superficie en una trayectoria ER es aun más pequeño, alrededor de 100 fs (ver Figura V.1, derecha, donde se muestra la evolución de una trayectoria ER típica), y no varía apreciablemente con la temperatura de la superficie. En la parte derecha de la Figura V.1 se observa la evolución de la distancia entre los átomos de nitrógeno (r_{nn}) durante la trayectoria. Nótese cómo la molécula de N_2 se forma justo después del primer rebote del proyectil e inmediatamente escapa al vacío. La inmensa mayoría de las trayectorias ER se han alejado del metal tan solo 0,5 ps después de haber comenzado la integración. Este tiempo es muy similar al tiempo de reflexión directa observado al estudiar proyectiles

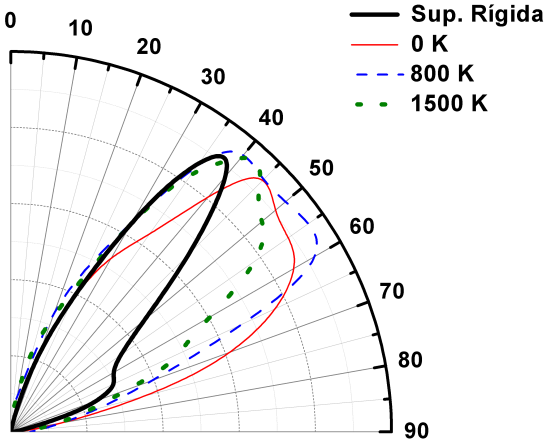

Figura V.2: Distribución angular de las moléculas de N_2 formadas para diferentes temperaturas de la superficie y una energía de colisión $E_{col} = 1{,}0\,\text{eV}$. Los ángulos se miden con respecto a la normal a la superficie.

impactando sobre una superficie sin átomos adsorbidos (0,4 ps). Como se aprecia en la figura, la influencia del movimiento de la superficie en los tiempos de reacción ER es significativa cuando pasamos del modelo rígido a considerar la temperatura del substrato. La proporción de trayectorias con tiempos de integración pequeños disminuye, mientras las de tiempos de integración mayores permanece prácticamente constante. Cuando aumenta la temperatura, la importancia relativa de las trayectorias reactivas más rápidas (0,5 ps) aumenta con respecto a las trayectorias más lentas (alrededor de 0,9 ps). Como discutimos en el capítulo anterior, al considerar el movimiento de la superficie todas las reacciones ER exhiben esencialmente el mismo mecanismo (ER1). La diferencia en los tiempos de reacción puede estar relacionada con dos factores: (*i*) diferencias en los ángulos de salida de las moléculas formadas, (*ii*) diferencias en la energía cinética de sus centros de masa. Efectivamente, una molécula cuyo centro de masa se aleja de la superficie en dirección casi perpendicular al metal, alcanzará los 8,0 Å de altura más rápido que una molécula que se aleje rasante a la superficie. Adicionalmente, una pérdida en la energía cinética del centro de masa conducirá a un incremento en el tiempo de escape.

La Figura V.2 muestra la distribución de ángulos de salida de las moléculas de N_2 formadas para diferentes temperaturas de la superficie, según se indica en la leyenda. Cada distribución está normalizada a la unidad. Como se observa, las distribuciones se extienden a *grosso modo* entre 30 y 70 grados. La distribución angular obtenida al considerar inmóviles los átomos del metal, también se muestra con fines interpretativos. Cuando la temperatura aumenta de cero a 1500 K, las distribuciones angulares se modifican lentamente, observándose un corrimiento hacia ángulos menores (más próximos a la normal a la superficie) que las acerca a la obtenida considerando la superficie rígida, la cual se concentra alrededor de los 38 grados.

En la Figura V.3, se observa la distribución de energía cinética del centro de masa de la molécula, $P(K_{CM})$, para diferentes temperaturas del substrato: $T \to 0\,\text{K}$ (arriba), $T = 800\,\text{K}$ (centro), y $T = 1500\,\text{K}$ (abajo). Las curvas están reescaladas de modo tal que el máximo del ajuste sea 1 en cada caso (las líneas son solo para guiar la vista).

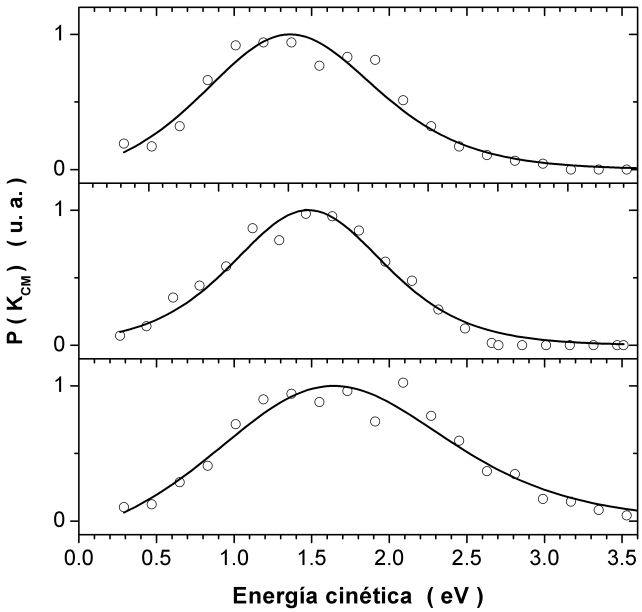

Figura V.3: Distribución de la energía cinética del centro de masa (K_{CM}) de las moléculas de N_2 formadas. Los resultados se muestran para diferentes temperaturas del substrato: $T \to 0\,\mathrm{K}$ (arriba), $T = 800\,\mathrm{K}$ (centro), y $T = 1500\,\mathrm{K}$ (abajo). Las líneas son dibujadas solo para guiar la vista.

Un corrimiento de alrededor de 0,3 eV hacia energías mayores es observado cuando la temperatura aumenta de cero a 1500 K. A medida que la temperatura de la superficie aumenta, los átomos incidentes parecen transferir menos energía al substrato, escapando la molécula formada con una mayor energía de traslación y un menor ángulo de salida, lo que conduce en promedio a tiempos de reacción más pequeños.

Con el objetivo de profundizar aun más en el estudio de la influencia de la temperatura del substrato en la recombinación ER, resulta importante analizar el aspecto energético de la reacción. En la naturaleza, las reacciones ER son generalmente exotérmicas, por lo que las moléculas formadas a través de recombinaciones directas se caracterizan por estar altamente excitadas. En la Figura V.4 se muestra una representación esquemática de la energía potencial de un sistema formado por dos átomos en interacción con una superficie. Q_A representa la energía de adsorción de un átomo y D la energía de enlace de la molécula en el vacío. El cero del potencial corresponde a la configuración en que los átomos se encuentran infinitamente alejados de la superficie e infinitamente alejados entre sí. En nuestro sistema $Q_A = 7{,}37\,\mathrm{eV}$ y $D = 9{,}9\,\mathrm{eV}$, por lo que la recombinación ER de N_2 sobre W(100) será exotérmica por 2,54 eV. Como consecuencia —considerando la superficie rígida— la máxima energía disponible para la molécula formada al ocurrir la recombinación (E_T^{MAX}), será 2,54 eV, más la energía de punto cero del átomo adsorbido ($\simeq 0.06$ eV), más la energía cinética inicial del proyectil: E_{col} ($E_T^{MAX} = 3{,}6\,\mathrm{eV}$ para $E_{col} = 1{,}0\,\mathrm{eV}$ y $E_T^{MAX} = 5{,}2\,\mathrm{eV}$ para $E_{col} = 2{,}6\,\mathrm{eV}$). Durante la recombinación ER, una parte de E_T^{MAX} será transferida a los grados de libertad traslacionales o ro-vibracionales de la molécula formada y el resto a la superficie. Este mecanismo de distribución de la energía disponible, es uno de los aspectos más discutidos e importantes de la recombinación molecular sobre superficies.

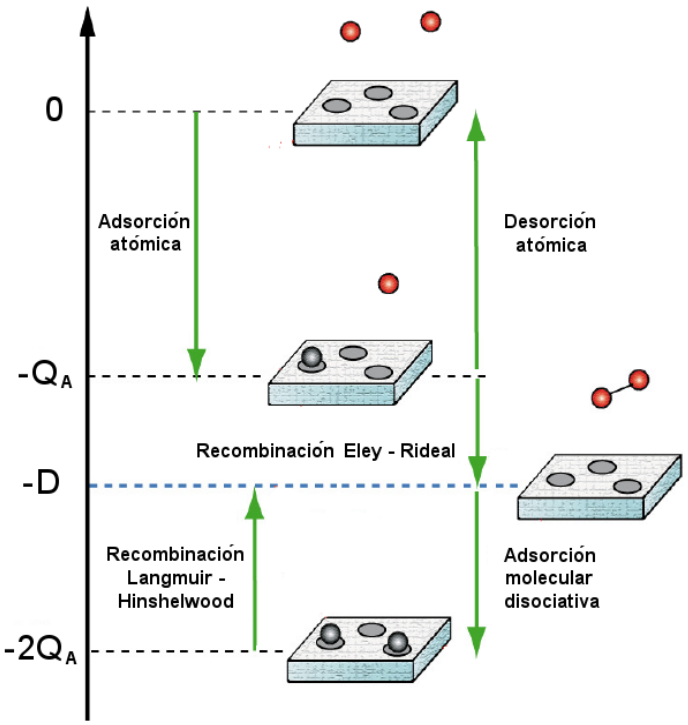

Figura V.4: Energía potencial de un sistema compuesto de dos átomos en interacción con una superficie. Los círculos rojos representan átomos en la fase gas, los círculos grises representan átomos adsorbidos. Las flechas representan algunos de los mecanismos elementales de interés en la interfaz gas-superficie. La figura ha sido tomada de la Ref. [32].

Una caracterización completa de la distribución de energía en las reacciones de recombinación molecular, requiere la medición de los estados internos de las moléculas formadas en la vecindad de la superficie. Debido a dificultades técnicas, esto ha sido posible solo para un número reducido de reacciones en experimentos de haces moleculares,[289] pero no para la formación de N_2 sobre tungsteno u otros substratos. A diferencia de los experimentos, la distribución de energía entre los productos de la reacción puede ser explorada en detalle en las simulaciones de dinámica molecular. A continuación, discutiremos con más detalle este aspecto de la recombinación de N_2 sobre W(100).

La distribución de la energía total final de las moléculas formadas (E_T, suma de la energía rotacional, vibracional y de traslación de la molécula) para diferentes temperaturas de la superficie se muestra en la Figura V.5. Nuevamente las distribuciones han sido normalizadas de modo tal que el área bajo cada curva corresponde al valor de la sección eficaz reportado en la Tabla V.1. La mayor parte de la energía disponible (representada como una línea vertical que señala el valor obtenido considerando la superficie rígida) es transferida a la molécula. Cuando $T \to 0\,\mathrm{K}$, el espectro energético consiste en un único pico* centrado alrededor de 2,7 eV (75 % de la energía máxima disponible) para $E_{col} = 1{,}0\,\mathrm{eV}$ y de 4,0 eV (77 % de la energía máxima disponible) para $E_{col} = 2{,}6\,\mathrm{eV}$. Para temperaturas superiores, y sin importar la energía cinética inicial

*Un segundo pico cercano a la energía mínima disponible (la mayor parte de la energía disponible ha sido transferida al substrato) ha sido observado al estudiar la recombinación de H_2 sobre Ni(100),[86] y ha sido asociado con recombinaciones HA donde el proyectil pasa un tiempo relativamente grande interactuando con la superficie antes de reaccionar.

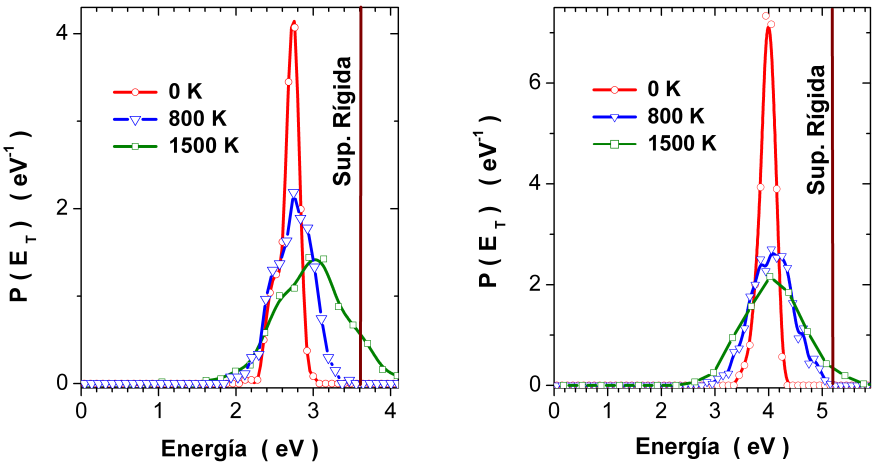

Figura V.5: Distribución de la energía final de las moléculas de nitrógeno formadas, E_T (rotación + vibración + traslación), para diferentes energías de colisión: 1,0 eV (izqueirda) y 2,6 eV (derecha), y para diferentes temperaturas de la superficie. La energía máxima disponible, E_T^{MAX}, se indica en cada gráfico con una línea vertical que señala el valor obtenido en el modelo rígido. Las líneas son dibujadas solo para guiar la vista.

Tabla V.2: Características energéticas de las reacciones ER en función de la temperatura. Todas las energías están dadas en eV.

	1eV			2.6eV		
Temp. (K)	$\langle \Delta E \rangle$	$\langle K_{CM} \rangle$	$\langle E_{VJ} \rangle$	$\langle \Delta E \rangle$	$\langle K_{CM} \rangle$	$\langle E_{VJ} \rangle$
superficie rígida	–	2.39	1.2	–	3.11	2.07
0	0.91	1.39	1.29	1.23	1.78	2.18
300	0.86	1.56	1.17	1.20	1.81	2.18
800	0.81	1.60	1.18	1.13	1.99	2.07
1500	0.61	1.76	1.22	1.09	2.05	2.05

de los proyectiles, el espectro energético de las moléculas formadas se desplaza hacia valores mayores de energía (al aumentar la temperatura de cero a 1500 K, el corrimiento es de alrededor de 0,3 eV para $E_{col} = 1{,}0$ eV y de 0,1 eV para $E_{col} = 2{,}6$ eV) y se hace más ancha. A una temperatura de 1500 K, se observan moléculas con más energía que la predicha por el modelo rígido, implicando que en estos casos ha sido tomada energía de la superficie.

La fracción de la energía máxima disponible que ha sido transferida a la superficie durante el proceso de recombinación, puede ser evaluada calculando el valor medio de $\Delta E = E_T^{MAX} - E_T$, como se reporta en la Tabla V.2. La energía cinética media, $\langle K_{CM} \rangle$, y la energía ro-vibracional media de las moléculas formadas, $\langle E_{VJ} \rangle$, también son reportadas en la Tabla V.2 para diferentes valores de temperatura. Los resultados obtenidos al considerar inmóviles los átomos del metal también se presentan. Como se puede apreciar, la energía media disipada al substrato (inexistente por razones obvias en el estudio con la superficie rígida) decrece con la temperatura de la superficie y se incrementa con la energía cinética del átomo incidente. A medida que aumenta la energía de colisión,

la cantidad de energía disipada al substrato se vuelve menos sensible a la temperatura de la superficie. La disminución observada en $\langle \Delta E \rangle$ con la temperatura (0,3 eV para $E_{col} = 1{,}0$ eV y 0,14 eV para $E_{col} = 2{,}6$ eV), coincide con el corrimiento observado en la energía total de la molécula de N_2 formada cuando aumenta la temperatura del metal (ver Figura V.5).

La energía cinética media de las moléculas formadas disminuye significativamente cuando el intercambio de energía con el substrato es tomado en cuenta, y se incrementa con la temperatura de la superficie (ver Figura V.3). La fracción de la energía total de la molécula que representa la energía cinética de su centro de masa puede ser evaluada por el parámetro: $f_{KE} = \langle K_{CM} \rangle / (E_T^{MAX} - \langle \Delta E \rangle)$. Al considerar inmóviles los átomos del metal, f_{KE} es igual a 0,66 para $E_{col} = 1{,}0$ eV, y 0,60 para $E_{col} = 2{,}6$ eV, resaltando el hecho de que la mayor parte de la energía disponible se transforma en energía cinética de las moléculas formadas. Cuando el intercambio de energía entre los átomos de nitrógeno y el substrato es tomado en cuenta, la distribución entre energía cinética e interna en las moléculas formadas (vibracional más rotacional) es más balanceada. Para $E_{col} = 1{,}0$ eV, f_{KE} varía de 0,52 a 0,59, y para $E_{col} = 2{,}6$ eV, f_{KE} varía de 0,45 a 0,50 cuando la temperatura de la superficie aumenta de cero a 1500 K.

La disminución de la energía cinética media de las moléculas de N_2 cuando el intercambio de energía es tomado en cuenta, corresponde aproximadamente con el valor de la energía media disipada al substrato en cada caso (ver Tabla V.2). Sugiriendo que la energía media ro-vibracional debe ser independiente de la temperatura. Los resultados de la simulación confirman este punto, pues la variación de $\langle E_{VJ} \rangle$ con respecto al estudio con la superficie rígida es siempre menor que 7,5 % para $E_{col} = 1{,}0$ eV y que 5,3 % para $E_{col} = 2{,}6$ eV. Por otra parte, la variación de $\langle E_{VJ} \rangle$ con la temperatura no sigue un comportamiento monótono como el resto de los observables analizados. Como veremos a continuación, estas variaciones no conducen a cambios significativos en la distribuciones ro-vibracionales de las moléculas formadas. Esto es consistente con la observación experimental, en otros sistemas, de que la energía interna de las moléculas formadas a través del mecanismo de recombinación ER no cambia con la temperatura de la superficie, a diferencia de lo que ocurre en las reacciones de recombinación LH.[73]

Para culminar el análisis energético, en la Figura V.6 se muestra la distribución de estados rotacionales y vibracionales de las moléculas de N_2 formadas para diferentes temperaturas de la superficie. Cada distribución ha sido normalizada a la unidad. Como habíamos mencionado, el efecto de la temperatura en las distribuciones ro-vibracionales es prácticamente despreciable, especialmente a bajas energías. Al igual que en estudios experimentales[72,74,160] y cuasi-clásicos[80,81] de la recombinación de HD sobre Cu(111), nuestra simulación de la recombinación ER de moléculas de N_2 sobre W(100) exhibe productos con una gran excitación ro-vibracional. Un comportamiento diferente fue observado al estudiar la recombinación de HD sobre Ni(100),[83,86,90] donde la excitación interna de los productos es en comparación menor.

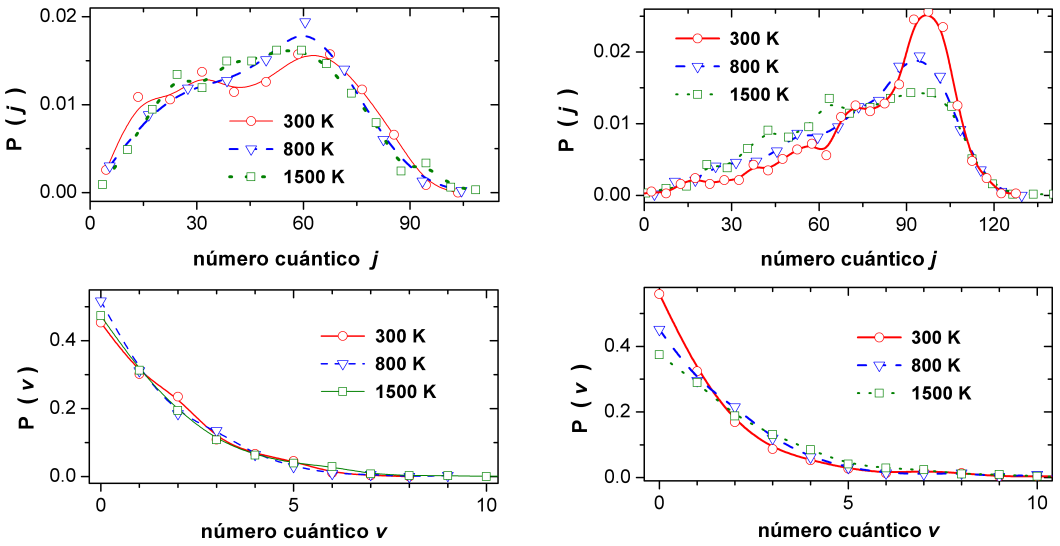

Figura V.6: Distribuciones rotacionales (arriba) y vibracionales (abajo) de las moléculas de N_2 formadas con energías de colisión de 1,0 eV (izquierda) y 2,6 eV (derecha), y para diferentes temperaturas de la superficie. Cada distribución ha sido normalizada a 1. Las líneas son dibujadas solo para guiar la vista.

§ 1.1. Interpretación de la transferencia de energía empleando un modelo simple de colisiones binarias

Excepto la excitación interna de las moléculas de N_2 formadas, el intercambio de energía con la superficie modifica considerablemente todos los observables de la dinámica ER analizados en la sección anterior, especialmente la sección eficaz. Este efecto ya había sido observado (aunque un orden de magnitud inferior a nuestros resultados) para el sistema H+H/Ni(100).[83,86,90] La Figura V.7 muestra la energía cinética media del átomo incidente (calculada realizando un promedio por todas las trayectorias ER) en función del tiempo de integración, para una energía de colisión de 1,0 eV y diferentes temperaturas de la superficie. El potencial fuertemente atractivo N-W provoca que el proyectil acelere al acercarse a la superficie, ganando más de 2,0 eV de energía cinética antes de rebotar sobre el metal alrededor de $t = 0{,}17$ ps. Después de la colisión, la velocidad del proyectil disminuye, debido en parte a que, como vimos en la sección anterior, una fracción significativa de su energía ha sido transferida a la superficie. Resulta interesante el hecho de que la cantidad de energía cedida a la superficie durante la formación de la molécula (ΔE) puede ser evaluada empleando un simple modelo de colisiones binarias.[90,290] Dicho modelo se basa en el bien conocido modelo de Baule,[288] al cual le es adicionado un término proporcional a la temperatura:

$$\Delta E = \frac{4\mu}{(1+\mu)^2}(E^*_{col} - k_B T) \ , \qquad \text{(V.1)}$$

donde ΔE es la energía transferida en la colisión entre un cuerpo ligero de masa m (en nuestro caso m tomará el valor de la masa de un átomo de nitrógeno) y un cuerpo

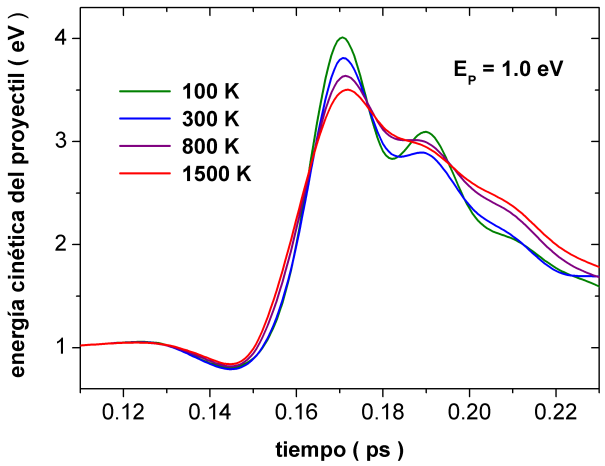

Figura V.7: Energía cinética media del átomo incidente en función del tiempo de integración para diferentes temperaturas de la superficie y una energía de colisión de 1,0 eV.

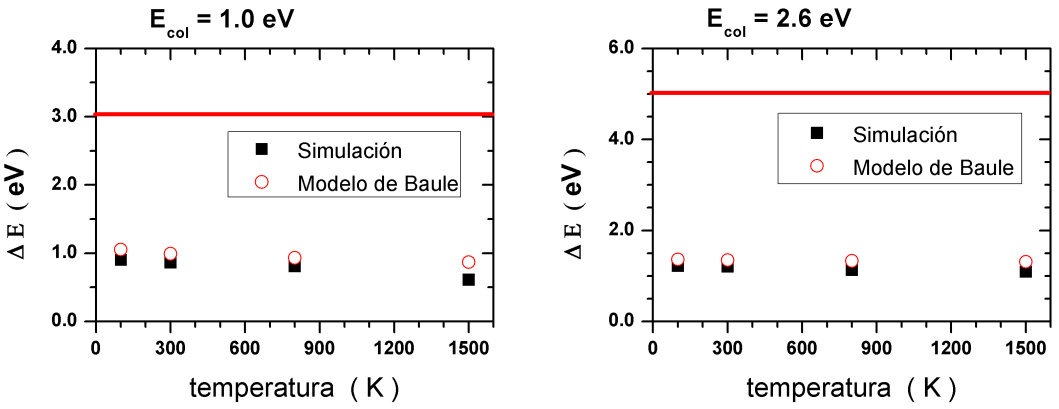

Figura V.8: Comparación entre la transferencia de energía a la superficie calculada empleando un modelo de Baule modificado (círculos) y los resultados de la simulación clásica (cuadrados). La línea roja indica la máxima energía disponible para la molécula formada en el caso del modelo rígido.

pesado de masa M (en nuestro caso un átomo de tungsteno), μ está definido como la razón $\mu = m/M$. E^*_{col} representa la energía cinética del cuerpo de masa m justo antes de la colisión. Usando la información obtenida de las simulaciones clásicas (ver Figura V.7) puede ser determinado el valor de E^*_{col} para cada temperatura de la superficie y con él la energía que será transferida al substrato de acuerdo al modelo de Baule modificado.

Como se aprecia en la Figura V.8, la comparación entre el intercambio de energía calculado empleando el modelo de Baule modificado y los resultados de la simulación clásica es excelente. La transferencia de energía al substrato durante la formación de la molécula de N_2 puede ser interpretada razonablemente como un proceso que involucra una única colisión entre el átomo de nitrógeno incidente y un átomo de W de la superficie. El término dependiente de la temperatura en la ecuación V.1, $\Delta_T = 4\mu k_B T/(1+\mu)^2$, no juega un papel importante, pues solo tomará valores inferiores a $\Delta_T = 34\,\text{meV}$ para temperaturas menores que $T = 1500\,\text{K}$. Como consecuencia, la variación de la energía transferida al metal con la temperatura observada en la sección anterior, se debe solo

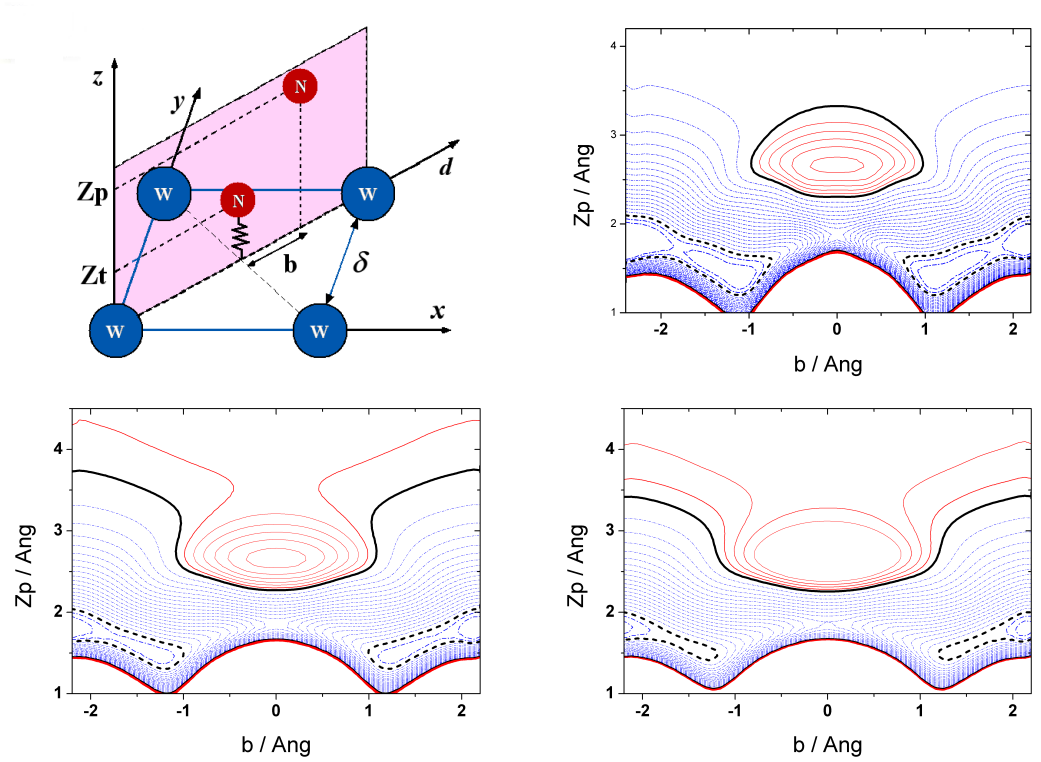

Figura V.9: Abajo: cortes 2D del potencial de interacción en el plano diagonal (Z_p, b) promediados térmicamente para $T = 800$ (izquierda) y 1500 K (derecha). Arriba: Sistema de coordenadas y celda unidad (izquierda) y potencial real no promediado (derecha). La línea negra indica el cero del potencial (con un átomo de nitrógeno adsorbido sobre la superficie y el otro infinitamente alejado del metal). Líneas continuas (discontinuas) representan valores de energía positivos (negativos) separados por 0,1 eV (0,2 eV.). $\delta = 3{,}175$ Å. La linea discontinua resaltada señala la región más atractiva del potencial. Ver el texto para más detalles.

al hecho de que el proyectil es en promedio más acelerado a medida que se aproxima a la superficie para $T \to 0\,\mathrm{K}$, que a $T = 1500\,\mathrm{K}$. Este resultado resulta enigmático, pues la influencia de la oscilación de los átomos de la superficie en la atracción que ejerce el metal sobre los átomos incidentes no es trivial.

En el capítulo anterior discutimos cómo al considerar el movimiento de la superficie, la mayor parte de las trayectorias ER evolucionan inicialmente en el plano perpendicular a la superficie que contiene la diagonal de la celda ocupada (ver Figura V.9, arriba a la izquierda). Generalmente, el proyectil es primero desviado por la estructura repulsiva existente sobre el átomo adsorbido hacia una región del potencial fuertemente atractiva, que acelera al átomo incidente en dirección al átomo de tungsteno que delimita la celda ocupada. Al rebotar, el proyectil es redirigido hacia el centro de la celda unidad, donde tiene lugar la recombinación molecular. Como se puede apreciar en la Figura V.7, la energía cinética promedio de los proyectiles primero disminuye ligeramente alrededor de $t = 0{,}14\,\mathrm{ps}$ (a medida que el proyectil atraviesa la zona de potencial repulsivo), luego, la parte atractiva del potencial conduce a un gran incremento de su energía cinética hasta $t = 0{,}17\,\mathrm{ps}$. En ese momento la colisión entre el átomo de nitrógeno y la superficie tiene lugar, y como consecuencia, la energía cinética media disminuye. Con el objetivo

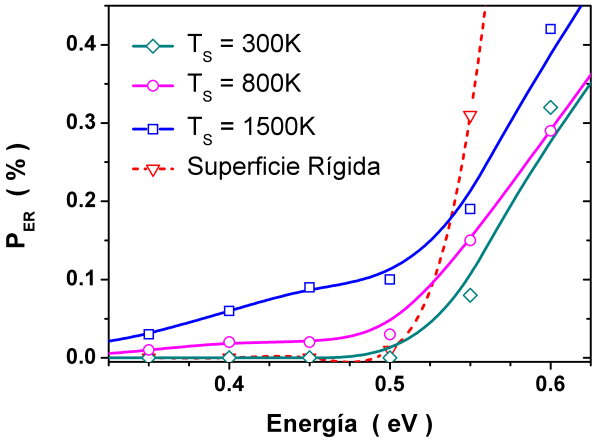

Figura V.10: Probabilidad de recombinación Eley–Rideal a bajas energías de colisión, para temperaturas de 300 K (rombos), 800 K (círculos) y 1500 K (cuadrados), y considerando inmóviles los átomos del metal (triángulos).

de comprender la influencia de la temperatura de la superficie en la aceleración que experimenta el proyectil en el canal de entrada, cortes 2D del potencial de interacción en el plano diagonal (Z_p, b) fueron promediados térmicamente (empleando una distribución de Boltzmann para la posición del substrato) para diferentes temperaturas de la superficie. Los resultados obtenidos se muestran en la parte inferior de la Figura V.9 para $T = 800$ (izquierda) y 1500 K (derecha). Para ayudar en la comparación, el potencial real no promediado también se muestra en la figura. La altura de la estructura repulsiva en el potencial sobre el átomo adsorbido disminuye lentamente con el aumento de la temperatura cuando promediamos térmicamente el potencial. Esta observación es consistente con la ligera disminución de la energía cinética media con la temperatura observado cuando los proyectiles atraviesan la zona de potencial repulsivo a $t = 0{,}14$ ps en la Figura V.7. La parte atractiva del potencial promedio que experimenta el proyectil (marcada con línea discontinua en la Figura V.9) es ligeramente menos atractiva a medida que aumenta la temperatura de la superficie, por lo que el átomo incidente será menos acelerado a mayores temperaturas. De acuerdo al modelo de Baule modificado, una disminución en la energía cinética media del proyectil en el momento del choque conduce a una disminución en la energía transferida al substrato. Y menos energía transferida a la superficie significa más energía disponible para la molécula formada. De modo general, analizando la dependencia de la energía cedida al metal con la temperatura de la superficie, resulta más fácil comprender por qué para todos los observables estudiados el aumento de temperatura de cero a 1500 K se caracteriza por un corrimiento en la dirección a los resultados obtenidos considerando inmóviles los átomos del metal (donde el intercambio de energía tiende a cero).

En la Figura V.10 se observa la variación de la energía umbral observada en la recombinación directa para diferentes temperaturas del substrato ($T_S = 300$, 800 y 1500 K). Los resultados obtenidos considerando inmóviles los átomos del metal también aparecen representados (línea discontinua). El efecto de la temperatura de la superficie en la topología de las interacciones en el canal de entrada ER, permite comprender por qué el umbral observado en las reacciones directas disminuye ligeramente al aumentar

la temperatura de la superficie (*cf.* Figura V.10): a medida que decrece la altura de la estructura repulsiva en el potencial sobre el átomo adsorbido y el canal de entrada se vuelve cada vez menos atractivo, disminuyen los efectos dinámicos que, como hemos discutido, son sus responsables directos.

§ 2. Sumario

En este capítulo se analiza en detalle el aspecto energético de la recombinación de moléculas de N_2 sobre W(100), centrando el análisis en la influencia del intercambio de energía con el substrato en la dinámica de reacción ER y las características de las moléculas de N_2 formadas. El estudio se lleva a cabo para dos energías de colisión representativas (1,0 eV y 2,6 eV) y diferentes temperaturas de la superficie ($T = 300, 800$, y 1500 K). El movimiento de los átomos del substrato es tomado en cuenta a través del modelo GLO. Con fines interpretativos, también se realizan simulaciones considerando inmóviles los átomos del metal y considerando una superficie a $T \to 0$ K.

A pesar de que la molécula formada se lleva la mayor parte de la energía disponible, una cantidad significativa de energía es transferida a la superficie durante el proceso de recombinación (un comportamiento similar es observado en el sistema H+H/Ni(100)[86]), por lo que las secciones eficaces de recombinación ER, de reflexión directa y de formación de átomos calientes *metaestables* disminuyen considerablemente al pasar del modelo rígido a considerar el movimiento de la superficie. Por el contrario, la formación de átomos calientes *enlazados* es favorecida por el movimiento del substrato. La proporción de trayectorias con tiempos de reacción pequeños también se ve disminuida si consideramos el movimiento del substrato, esto se debe a que la oscilación de la superficie favorece la formación de moléculas con menor energía de traslación y ángulos de salida más alejados de la normal a la superficie. De modo general, los observables analizados (secciones eficaces de los diferentes canales de salida, tiempos de reacción, energía cedida a la superficie, energía total y cinética de las moléculas formadas y su distribución angular final) son afectados al incluir el intercambio de energía con el substrato, luego los resultados se vuelven a acercar a los obtenidos en el modelo rígido a medida que se incrementa la temperatura de la superficie. Las moléculas de N_2 formadas se caracterizan por una gran excitación interna, siendo este el único observable que resulta prácticamente independiente del movimiento del substrato.

El uso de un simple modelo de colisiones binarias para evaluar la energía media transferida al metal (en función de la energía cinética del proyectil en el momento de la colisión y la temperatura de la superficie) aporta elementos para comprender por qué el intercambio de energía con la superficie varía con la temperatura. El análisis de cortes 2D del potencial en el canal de entrada ER promediados térmicamente, revelan que el proyectil es cada vez menos acelerado a medida que aumenta la amplitud de las oscilaciones de los átomos del substrato, explicando por qué la energía media disipada

disminuye con el aumento de la temperatura del metal. Debido a que la mayor parte de la energía disipada proviene de la energía de traslación de la molécula, la distribución de estados ro-vibracionales no varía significativamente con la temperatura de la superficie. Este resultado también ha sido observado en el sistema H+H/Ni(100),[83,86,90] pero existe una diferencia importante: en el sistema N+N/W(100) la excitación interna de los productos es en comparación muy superior.

Los resultados presentados en este capítulo se encuentran reportados en la publicación:

- E. Quintas-Sánchez, C. Crespos, P. Larrégaray, J-C. Rayez, L. Martin-Gondre y J. Rubayo-Soneira, *"Surface temperature effect on the dynamics of N_2 Eley–Rideal recombination on W(100)"*, *The Journal of Chemical Physics* **138**, 024706 (2013).

CAPÍTULO VI

INFLUENCIA DE LA SIMETRÍA DE LA SUPERFICIE EN LA RECOMBINACIÓN ELEY–RIDEAL

Contenidos

§ 1. Resultados y discusión **80**

§ 2. Sumario **88**

Existen numerosos factores que influyen en la reactividad química de un gas sobre una superficie, incluyendo su temperatura y presión.[291] Pero existe una característica intrínseca de la superficie metálica que puede jugar un rol importante en su actividad química: la estructura de la superficie del cristal. Un ejemplo emblemático podemos encontrarlo en los estudios de la dispersión de moléculas de nitrógeno sobre superficies de hierro y tungsteno. La probabilidad de disociación de moléculas de N_2 sobre hierro cambia en órdenes de magnitud dependiendo de la simetría de la superficie del metal, disminuyendo de Fe(111) a Fe(100), a Fe(110).[292] En el caso de la disociación de moléculas de N_2 sobre tungsteno a bajas energías de colisión ($E_{col} < 100meV$) se observa una dependencia similar con la estructura de la superficie:[41–45,51,55–57] mientras la probabilidad de disociación es considerable sobre W(100),[44,45] resulta dos órdenes de magnitud inferior en la superficie W(110).[43] Esta sorprendente diferencia, explicada recientemente,[51] se debe a la topología de la SEP en el canal de entrada, a grandes distancias de la superficie ($Z \sim 3{,}25$ Å).

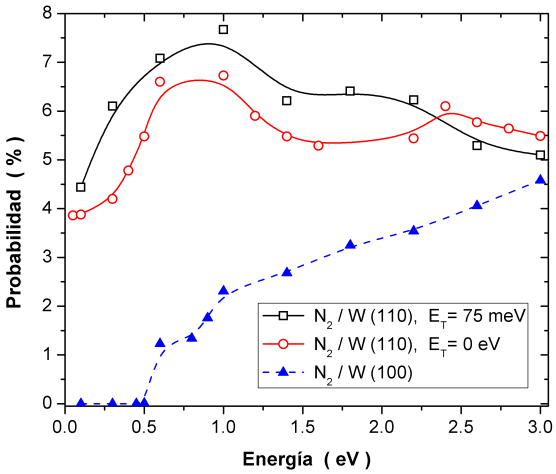

Figura VI.1: Probabilidad de recombinación ER en función de la energía de colisión obtenida sobre W(100) (línea discontinua) y sobre W(110) (líneas continuas) considerando el átomo adsorbido en reposo (círculos) o que oscila con su energía de punto cero (cuadrados) en el momento inicial. Las líneas constituyen solo una guía para la vista.

Como se evidencia en los estudios experimentales de la recombinación de moléculas de hidrógeno sobre metales realizados por Küppers *et al.*[293–299] y Winkler *et al.*[300–303] la recombinación molecular también puede depender fuertemente de la simetría de la superficie. Küppers, por ejemplo, estudia experimentalmente la reacción H(D)+D(H)/metal, y ajustando la velocidad de formación de H_2, HD y D_2 a modelos cinéticos, observa variaciones significativas en los diferentes cortes cristalográficos de Pt(111,110,100)[294–297] y Cu(111,100).[298,299]

En los capítulos anteriores hemos analizado en detalle la dinámica de recombinación ER de N_2 sobre W(100). Para lograr una visión más general de la recombinación ER de moléculas de nitrógeno sobre superficies de tungsteno, en este capítulo estudiamos la recombinación ER de N_2 sobre W(110), analizando la influencia de la simetría de la superficie del metal en las recombinaciones directas.

§ 1. Resultados y discusión

Siguiendo el razonamiento de los capítulos anteriores, primeramente estudiamos la recombinación considerando inmóviles los átomos del metal, intentando racionalizar comportamientos y mecanismos elementales. Luego analizamos el intercambio de energía con el substrato empleando el modelo GLO.

En la Figura VI.1, se compara la probabilidad de recombinación ER de N_2 sobre W(100) calculada en el Capítulo IV (línea discontinua) con los resultados obtenidos sobre la superficie de W(110) (línea continua) considerando el átomo adsorbido en reposo o que oscila con su energía de punto cero ($E_T = 75\,meV$) en el momento inicial. Existen varias características importantes que resaltar en la figura: (*i*) al igual que sobre W(100), las condiciones iniciales del átomo adsorbido no afectan cualitativamente los resultados obtenidos al estudiar la recombinación sobre W(110), aunque debemos señalar que las diferencias cuantitativas son mayores en este caso (*cf.* Figura IV.3); (*ii*) de modo

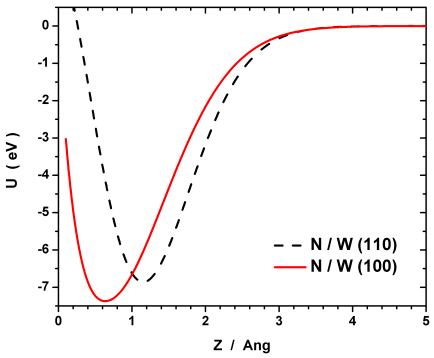

Figura VI.2: Corte del potencial átomo-superficie en función de la coordenada Z. Las coordenadas X e Y se encuentran fijas en el centro de la celda unidad. El cero del potencial corresponde al átomo de nitrógeno infinitamente alejado de la superficie.

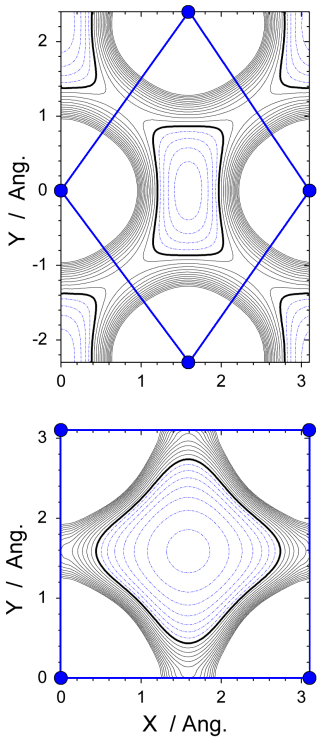

Figura VI.3: Corte del potencial átomo-superficie en el plano 'xy' sobre la superficie de W(110) (arriba) y de W(100) (abajo). La coordenada Z se encuentra fija en la posición de equilibrio sobre cada superficie en el centro de la celda unidad. El cero del potencial corresponde al átomo de nitrógeno infinitamente alejado de la superficie. La separación entre dos curvas de nivel consecutivas es de 0,2 eV. La línea gruesa indica el valor $-5{,}9$ eV y las líneas continuas (discontinuas) representan energías superiores (inferiores) a este valor. Los círculos azules representan los átomos de tungsteno de la primera capa que delimitan la celda unidad.

general la probabilidad de reacciones directas sobre la superficie de W(110) aumenta con respecto a la observada sobre W(100), especialmente a bajas energías de colisión, sin embargo, el comportamiento en ambas superficies se vuelve cada vez más similar a medida que aumenta la energía inicial de los átomos incidentes, nótese además que desaparece el umbral (de 0,53 eV) observado en las recombinaciones directas sobre W(100); (*iii*) la probabilidad de recombinación en la dirección cristalográfica (110) no tiene un comportamiento monótono, oscilando a *grosso modo* entre 3,86 y 7,67 %.

Para intentar comprender las diferencias observadas en la reactividad, comencemos analizando las características de los estados de adsorción atómica en ambas caras del metal. En la Figura VI.2 se muestra un corte de la SEP átomo-superficie en función de la coordenada 'z' sobre la posición más estable sobre el plano 'xy': el centro de la celda unidad. Como se puede apreciar, sobre la superficie de W(110) la posición de equilibrio del átomo adsorbido se encuentra más alejada del metal (1,15 Å *vs.* 0,65 Å)

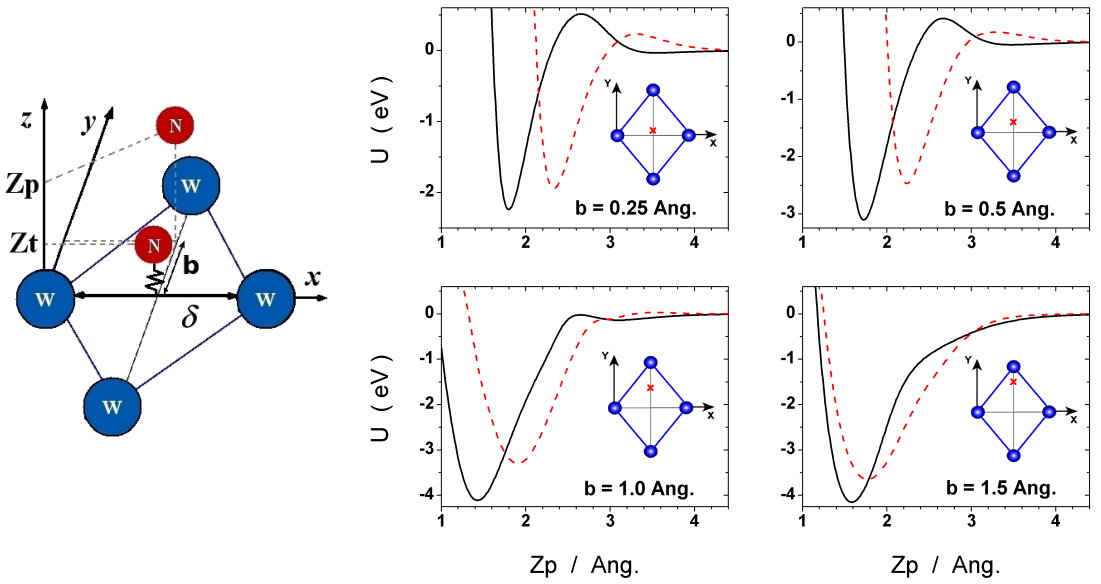

Figura VI.4: Corte del potencial (U *vs.* Zp) para diferentes parámetros de impacto (b) sobre W(100) (líneas continuas) y W(110) (líneas discontinuas). El átomo adsorbido se encuentra fijo en su posición de equilibrio. El cero del potencial corresponde al átomo de nitrógeno infinitamente alejado de la superficie.

y la energía de enlace es menor (6,86 eV *vs.* 7,37 eV). En cuanto a las interacciones en el plano 'xy' (ver Figura VI.3), el sitio de adsorción sobre la superficie de W(110) es menos extenso y profundo, siendo menor la barrera de difusión sobre la superficie en este caso (0,8 eV *vs.* 1,0 eV). Mientras menor es la energía de adsorción, más fácilmente el átomo adsorbido puede romper el enlace con el substrato y formar la molécula de N_2. Un incremento en la reactividad ER a medida que la posición de equilibrio del átomo adsorbido se aleja de la superficie del metal y la fuerza de su enlace con el substrato disminuye, ha sido observado con anterioridad en estudios teóricos de la recombinación de moléculas de H_2 sobre diversos substratos[84] y en la recombinación de H y Cl sobre una superficie de Au(111).[87,89] Un efecto similar es el responsable del incremento de la reactividad con la temperatura de la superficie, reportado al estudiar experimentalmente la reacción de H con halógenos sobre la superficie de semiconductores[304] y el sistema H+Cl/Au(111).[73,305]

En la Figura VI.4, se comparan cortes unidimensionales del potencial (U *vs.* Zp) en el canal de entrada ER para ambas superficies. Como se observa en la representación esquemática mostrada a la izquierda de la figura, el átomo adsorbido se encuentra fijo en su posición de equilibrio, mientras la altura del proyectil (Zp) varía para diferentes parámetros de impacto (b) a lo largo de la diagonal $\sqrt{2}\delta$ (plano $x = \delta/2$), según se indica en cada caso. Nótese cómo sobre W(110) —el átomo adsorbido se encuentra más alejado de la superficie en este caso— el pozo de potencial atractivo resulta menos profundo que en la superficie de W(100) y los átomos incidentes comienzan a ser atraídos hacia el metal a una altura superior. Ambos efectos contribuyen favorablemente al incremen-

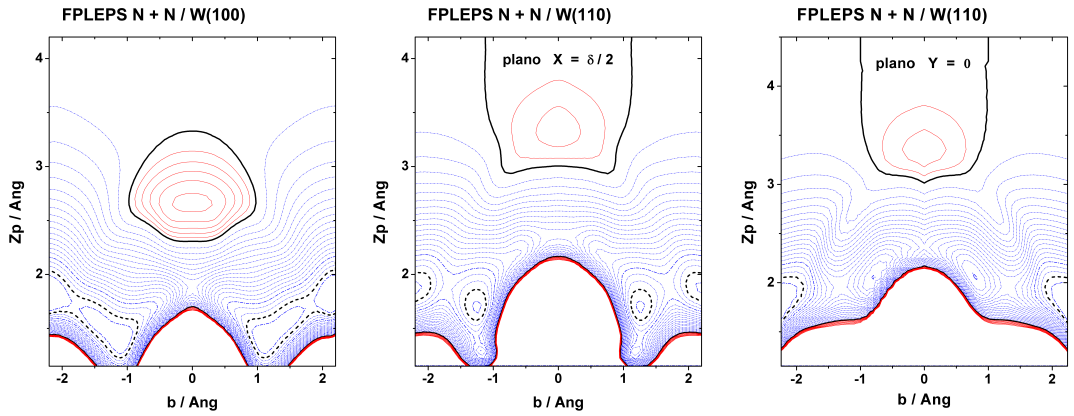

Figura VI.5: Topología del canal de entrada ER en el sistema N_2/W(110). Los cortes 2D del potencial se realizan variando la altura del proyectil (Zp) y el parámetro de impacto (b) en los planos $x = \delta/2$ (centro) y $y = 0$ (derecha). Izquierda: canal de entrada ER en el sistema N_2/W(100). La línea negra continua indica el cero del potencial (con un átomo de nitrógeno adsorbido sobre la superficie y el otro infinitamente alejado del metal). Las líneas continuas (discontinuas) representan valores de energía positivos (negativos) separados por 0,1 eV (0,2 eV). La línea discontinua resaltada, señala la región más atractiva del potencial.

to de la reactividad (especialmente a energías de colisión pequeñas) y su importancia disminuye al aumentar el parámetro de impacto. A medida que la posición del átomo adsorbido se aleja de la superficie, la interacción N-N en el canal de entrada se vuelve más importante con respecto a la interacción N-superficie. Por lo que el proyectil interactúa más intensamente con el átomo adsorbido sin necesidad de debilitar su enlace con el metal, facilitándose por tanto la formación de la molécula. Un comportamiento similar ha sido reportado en el sistema H+Cl/Au(111),[87,89] donde se observa que la reactividad a pequeños parámetros de impacto aumenta considerablemente con la excitación vibracional inicial del átomo de Cl adsorbido, llegando a la conclusión de que mientras la energía vibracional del átomo de Cl aumenta, es más probable encontrarlo a mayores distancias de la superficie y alejándose de esta, lo cual favorece la reacción.

Para tener una idea más general de la topología de las interacciones en el canal de entrada ER, en la Figura VI.5 (centro y derecha) se muestran cortes 2D del potencial variando la altura y el parámetro de impacto del proyectil (ver representación esquemática situada a la izquierda de la Figura VI.4) en los planos perpendiculares a la superficie que cortan las diagonales de la celda ocupada. El átomo adsorbido se encuentra fijo en su posición de equilibrio (Zt=1,15 Å), en el centro de la celda unidad. El parámetro de impacto se mide con respecto al átomo adsorbido. El canal de entrada ER en el sistema N_2/W(100) también se muestra (izquierda) para facilitar la comparación. Nótese cómo en el caso de W(110), la zona de potencial repulsivo sobre el átomo adsorbido se encuentra más alejada de la superficie y su altura disminuye prácticamente a la mitad, lo cual permite a los proyectiles acercarse más fácilmente a la zona de reacción. Como ya habíamos discutido al analizar la Figura VI.4, la atracción hacia el metal disminuye sobre la superficie de W(110) (comparar las regiones más atractivas de cada potencial, resaltadas con linea discontinua en la figura). De modo global, la topología de las inte-

racciones en la diagonal $\sqrt{2}\delta$ de la superficie de W(110) resulta similar a las observadas en el canal de entrada ER sobre W(100). No ocurre lo mismo sobre la diagonal δ (plano $y = 0$), donde incluso a bajas altitudes todas las fuerzas tienden a desplazar al proyectil fuera de la celda ocupada.

Sobre la superficie de W(110), la distancia de equilibrio del átomo de nitrógeno adsorbido respecto al metal es casi el doble que sobre W(100), mientras la altura de la estructura repulsiva del potencial observada en el canal de entrada ER se reduce a la mitad y la energía de adsorción es 0,51 eV menor. Cada una de estas diferencias por sí sola favorece la reactividad, especialmente a bajas energías de colisión, por lo que su combinación explica por qué se observa un incremento notable en la probabilidad de reacción ER sobre la superficie de W(110). Sin embargo, no explica la ausencia de una energía umbral en la recombinación ER como la observada sobre W(100). Como discutimos en el Capítulo IV, la existencia del umbral está estrechamente relacionada a la estructura repulsiva en el potencial sobre el átomo adsorbido, y como hemos visto, dicha barrera disminuye considerablemente pero no desaparece del todo sobre la superficie de W(110). De modo similar a lo observado al estudiar la recombinación ER sobre W(100) (*cf.* Figura V.9), la estructura repulsiva del potencial promedio que atraviesan los proyectiles al descender resulta aun menor que la observada en la Figura VI.5. Como ya analizamos en el capítulo anterior, la altura de la estructura repulsiva en el potencial sobre el átomo adsorbido se reduce apreciablemente con el aumento de la temperatura del substrato y esta reducción trae directamente aparejada un decrecimiento en la energía umbral para la recombinación ER (*cf.* Figura V.10). Sin embargo, aun no queda claro el por qué en la recombinación ER sobre W(110) no observamos un umbral ni siquiera al considerar inmóviles los átomos del metal y colocar inicialmente al átomo adsorbido en su posición de equilibrio sin energía inicial (ver Figura VI.1).

Analicemos más detenidamente la dinámica de recombinación a bajas energías. En la Figura VI.6 se muestra la función de opacidad obtenida para una energía de colisión de 0,1 eV, considerando la superficie rígida y el átomo adsorbido inmóvil en su posición de equilibrio en el momento inicial. Como se explica en el pie de figura, los colores representan los diferentes canales de salida según la definición realizada en el Capítulo III. Nótese que a esta energía no tienen lugar absorciones directas ni se forman átomos calientes *metaestables*. La formación de átomos calientes (*enlazados*, en este caso) sigue siendo el proceso dominante, mientras la formación moléculas atrapadas tiene una importancia superior a la observada sobre W(100). Las reacciones que tienen lugar (zonas rojas) están localizadas principalmente en la diagonal $\sqrt{2}\delta$ (plano $x = \delta/2$).

En parte superior de la Figura VI.7, se observan las condiciones iniciales (x_i, y_i) de los átomos incidentes que conducen a una recombinación directa (izquierda) y sus posiciones (x_r, y_r) en el punto de rebote (derecha). Las posiciones del átomo adsorbido cuando el proyectil cambia por primera vez el sentido de su movimiento también aparecen representadas. Para simplificar, en la figura solo se muestran las coordenadas

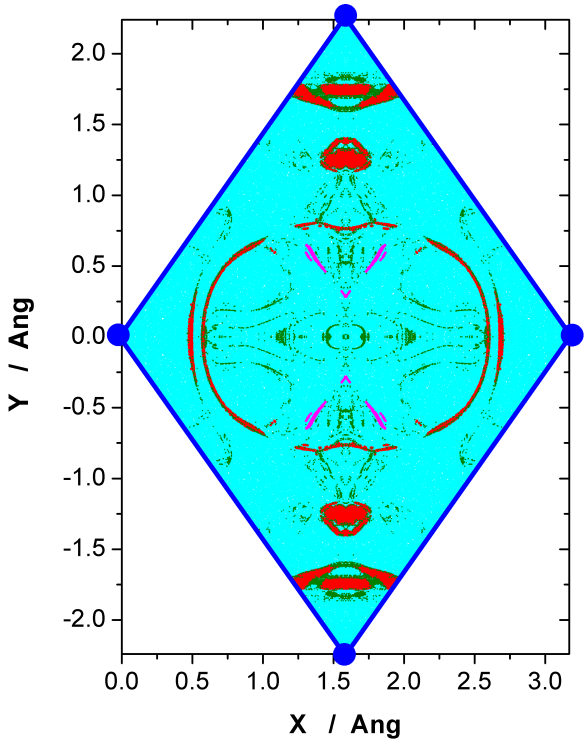

Figura VI.6: Coordenadas iniciales (x_i, y_i) de los átomos incidentes que conducen a los diferentes canales de salida: reflexión (puntos magenta), formación de HA *enlazados* (puntos cyan), *moléculas atrapadas* (puntos verdes) y reacciones ER (puntos rojos) para una energía de colisión de 0,1 eV. Los círculos azules representan los átomos de tungsteno que delimitan la celda unidad, en cuyo centro se encuentra inicialmente adsorbido un átomo de nitrógeno.

iniciales (x_i, y_i) de los proyectiles en el cuadrante superior derecho de la celda unidad y sus correspondientes posiciones de rebote (x_r, y_r). Los átomos de tungsteno que delimitan la celda ocupada, al igual que el átomo de nitrógeno inicialmente adsorbido, aparecen representados por círculos azules y rojos respectivamente. Nótese cómo las coordenadas del átomo adsorbido, inicialmente en el centro de la celda unidad, se desplazan ligeramente a medida que el proyectil se aproxima a la superficie (ver símbolos vacíos en la parte derecha de la figura). En parte inferior de la Figura VI.7, pueden apreciarse las correspondientes alturas del átomo adsorbido (izquierda) y del átomo incidente (derecha) durante el primer rebote del proyectil. Para su racionalización, las reacciones ER pueden ser divididas en este caso en tres contribuciones (ERa, ERb y ERc), cada una de ellas con características diferentes en su dinámica de recombinación. Las coordenadas (x_r, y_r) de las contribuciones ERb y ERc se encuentran situadas alrededor de las diagonales δ (plano $y = 0$) y $\sqrt{2}\delta$ (plano $x = \delta/2$) respectivamente, mientras las trayectorias ERa rebotan a una altura superior a 1,8 Å. Como se aprecia claramente, la contribución ERc resulta la más importante.

Las trayectorias ERa se inician en regiones (x_i, y_i) situadas en el límite de la zona de potencial repulsivo sobre al átomo adsorbido, por lo que descienden sin obstáculos hacia la superficie siendo atraídas en mayor o menor medida hacia el centro de la celda ocupada (ver Figura VI.5), hasta rebotar a alturas entre 2,2 y 2,5 Å. Esta contribución representa un nuevo tipo de reacciones de recombinación, aun más "directas" que las observadas

sobre W(100). Estas reacciones no implican la redirección sobre los átomos del metal al rebotar para formar la molécula: en este caso los proyectiles rebotan directamente sobre el átomo adsorbido. Las características de la interacción átomo-superficie sobre W(110) propician que el átomo adsorbido pueda escapar del metal en este caso.

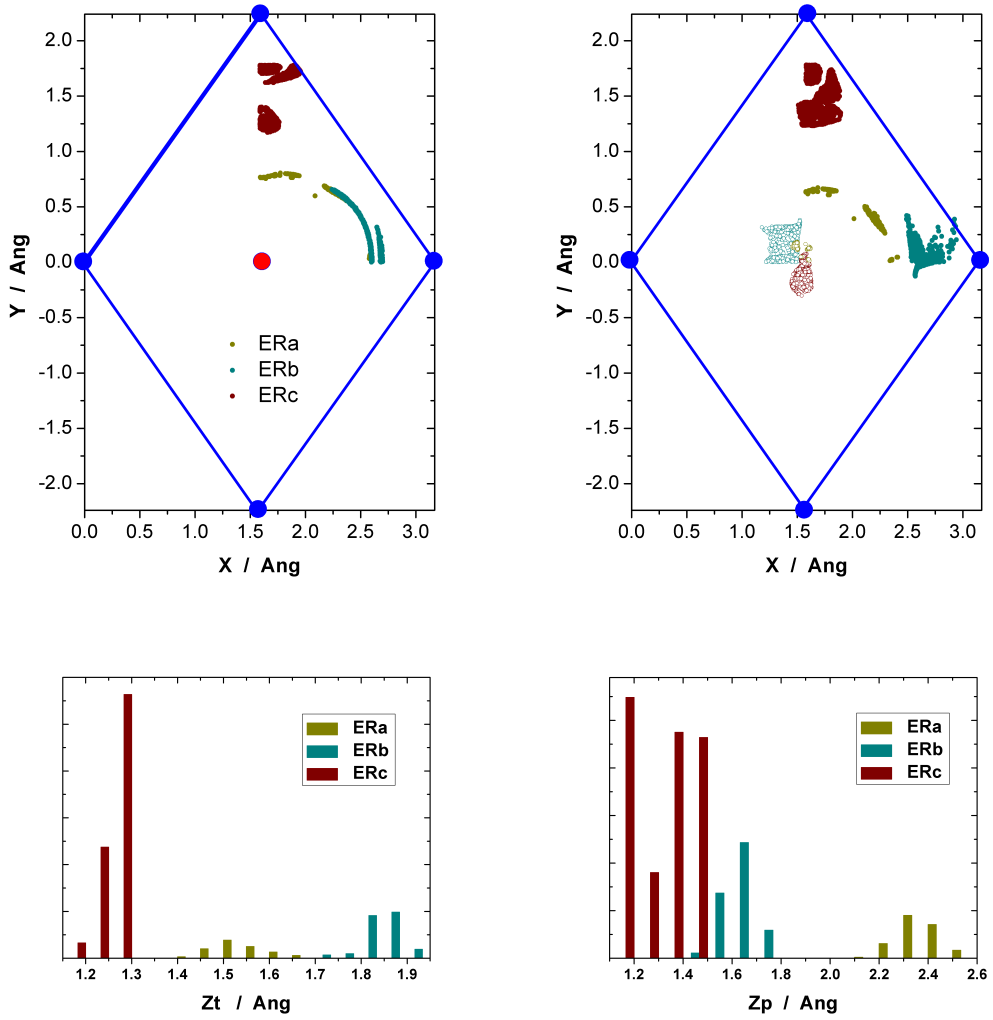

Figura VI.7: Parte superior: coordenadas (x, y) del proyectil (símbolos llenos) y del átomo adsorbido (símbolos vacíos) en el momento inicial (izquierda) y durante el primer rebote del proyectil (derecha) para las trayectorias que conducen a una recombinación ER. Los círculos azules representan los átomos de tungsteno que delimitan la celda ocupada, el círculo rojo representa el átomo de nitrógeno inicialmente adsorbido. Parte inferior: alturas del átomo adsorbido (izquierda) y del átomo incidente (derecha) durante el primer rebote del proyectil. Las reacciones han sido separadas en tres contribuciones: ERa (color amarillo oscuro), ERb (color cyan) y ERc (color vino). Ver el texto para más detalles.

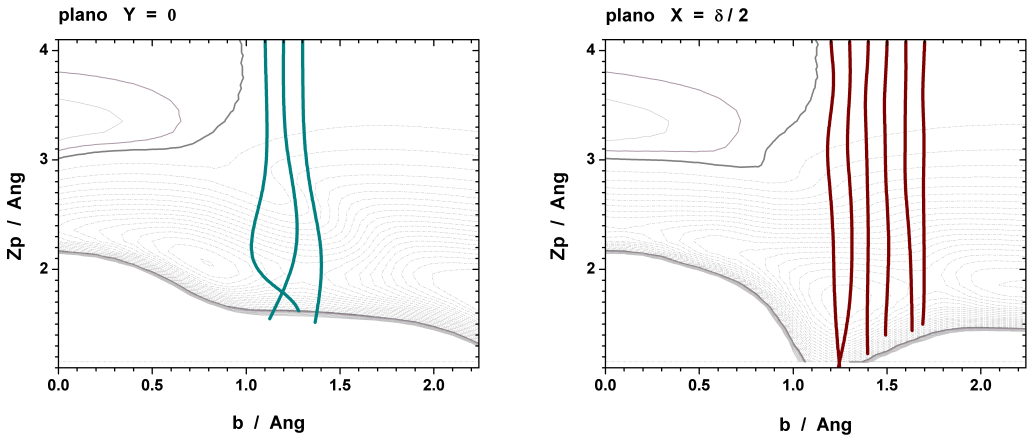

Figura VI.8: Superposición de trayectorias ERb (izquierda) y ERc (derecha) sobre cortes 2D del potencial (Zp,b) en el canal de entrada ER. Todas las trayectorias son integradas hasta el primer rebote del proyectil.

En la Figura VI.8 se superponen trayectorias ERb y ERc sobre los correspondientes cortes 2D del potencial en los planos diagonales representados en la Figura VI.5. Las trayectorias ERc se inician en zonas próximas a la diagonal $\sqrt{2}\delta$, con parámetros de impacto entre 1,25 y 1,80 Å, luego descienden prácticamente sin desviarse hasta rebotar (con el mismo rango de parámetros de impacto) entre 1,15 y 1,45 Å de altura (*cf.* Figura VI.7). Si superponemos estas condiciones de rebote en la Figura VI.5 (centro), donde se representa la topología de las interacciones en plano diagonal $x = \delta/2$, coinciden de manera perfecta con la pared repulsiva observada en zonas cercanas a la superficie —similar a la observada sobre W(100)— que redirecciona las trayectorias hacia la zona de reacción: el centro de la celda unidad. Nótese que estas reacciones son muy similares a la contribución ER1 analizada en el estudio sobre W(100). En cuanto a las trayectorias ERb, estas descienden sin obstáculos hasta su posición de rebote en el plano diagonal $y = 0$ (Zp$\sim 1{,}5 - 1{,}8$ Å y b$\sim 0{,}9 - 1{,}4$ Å) que coincide con una pared repulsiva prácticamente horizontal, atrapando al átomo adsorbido (que para entonces se encuentra a más de 1,8 Å de la superficie) mientras se mueven de vuelta al vacío tras rebotar. No debemos olvidar que el análisis basado en la Figura VI.5 es solo cualitativo, pues como se observa en la Figura VI.7, el átomo adsorbido se desplaza a medida que el proyectil se aproxima a la superficie. Como vimos en el Capítulo II, la estructura repulsiva sobre el átomos adsorbido en el plano diagonal $y = 0$ es más reducida en la FPLEPS que lo que muestran los cálculos DFT, por lo que en una SEP más realista podría desaparecer completamente a bajas energías la reactividad asociada a la contribución ERb. Sin embargo, no sucedería lo mismo con las reacciones ERc, por lo que seguiríamos sin observar un umbral a la recombinación ER en este sistema.

Al cambiar la simetría de la superficie de W(100), sobre W(110) la estructura repulsiva en el potencial sobre al átomo adsorbido se aleja del metal y su altura disminuye, por lo que ahora cubre un área menor de la celda ocupada y de una manera menos eficiente. En adición a esto, el potencial en el canal de entrada ER se vuelve menos

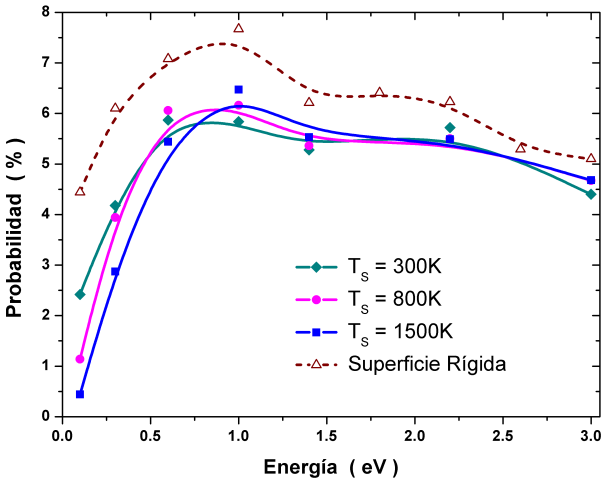

Figura VI.9: Probabilidad de recombinación ER en función de la energía de colisión para diferentes temperaturas de la superficie: $T_S = 300\,\mathrm{K}$ (rombos), $800\,\mathrm{K}$ (círculos) y $1500\,\mathrm{K}$ (cuadrados). Los resultados obtenido al considerar inmóviles los átomos del metal también se muestran (triángulos) para facilitar la comparación. Las líneas constituyen solo una guía para la vista.

atractivo, y el átomo adsorbido, al encontrarse más distante del metal, tiene una energía de enlace menor. La combinación de estos factores provoca que desaparezcan por completo los efectos dinámicos que propiciaban el umbral observado en las reacciones ER sobre W(100). Como se aprecia en la Figura VI.9, al incluir la disipación de energía al substrato la probabilidad de reacción disminuye con respecto al estudio considerando inmóviles los átomos del metal, sin embargo, el modelo rígido es capaz de reproducir cualitativamente la dinámica de recombinación en todo el rango de energías y temperaturas estudiado. La influencia de la temperatura es aun menor que la observada al estudiar la recombinación sobre W(100). Para energías de colisión mayores a 1,0 eV, la probabilidad de reacción ER es completamente independiente de la temperatura del metal.

§ 2. Sumario

La dinámica de las reacciones de recombinación ER es analizada en detalle considerando inmóviles los átomos del metal, o que oscilan a una temperatura determinada. El estudio se lleva a cabo para $E_{col} \leq 3{,}0\,\mathrm{eV}$ y $T_S \leq 1500\,\mathrm{K}$, intentando estudiar el efecto de la simetría de la superficie del metal en las dinámica de recombinación ER. Para ello se compara la probabilidad de reacción calculada en este sistema con la obtenida al analizar la recombinación ER sobre W(100), intentando racionalizar sus diferencias al comparar la dinámica de recombinación sobre ambas superficies. Nuestros resultados sugieren que la simetría de la superficie del metal influye notablemente en la dinámica de recombinación ER de moléculas de N_2 sobre tungsteno.

Sobre la superficie de W(110) rígida, las condiciones iniciales tampoco afectan cualitativamente la dinámica de recombinación, pero la probabilidad de reacción ER aumenta considerablemente en comparación con la obtenida sobre W(100), especialmente a bajas energías de colisión. Las diferencias se deben a que sobre W(110) los átomos adsorbidos

se encuentran más alejados de la superficie y poseen una energía de enlace menor, lo cual favorece la reactividad. Al estar los átomos adsorbidos más alejados del metal, las interacciones N-N en el canal de entrada son más importantes que en la superficie de W(100), por lo que los átomos incidentes son atraídos hacia el metal desde alturas superiores e interactúan más intensamente con el átomo adsorbido sin necesidad de debilitar su enlace con el metal, facilitándose por tanto la formación de la molécula. Por otra parte, mientras menor es la energía de adsorción, más fácilmente el átomo adsorbido puede romper el enlace con el substrato y formar la molécula de N_2. El incremento de la reactividad ER a medida que la posición de equilibrio del átomo adsorbido se aleja de la superficie del metal y la fuerza de su enlace con el substrato disminuye, ha sido observado con anterioridad al estudiar la recombinación ER en otros sistemas.[73,84,87,89,304,305] Este efecto pierde importancia a medida que aumenta la energía cinética inicial de los átomos incidentes, debido a lo cual el comportamiento de la probabilidad de recombinación ER se vuelve cada vez más similar en ambas superficies a medida que aumenta la energía de colisión.

Al comparar la topología de las interacciones en el canal de entrada ER entre ambas superficies, se observan importantes diferencias. Sobre W(110) también existe una zona de potencial repulsivo en el canal de entrada ER, sin embargo, esta se encuentra más alejada de la superficie y su altura disminuye prácticamente a la mitad. Este hecho, combinado con una menor energía de enlace y menos atracción hacia los átomos de tungsteno, provoca que desaparezcan por completo los efectos dinámicos que propiciaban la existencia de una energía umbral en la recombinación ER sobre W(100).

La probabilidad de reacción ER puede ser separada en tres contribuciones (ERa, ERb y ERc) que exhiben un comportamiento diferente en su dinámica de recombinación. La contribución ERc resulta la más importante y tiene características muy similares a la contribución ER1 analizada en el estudio sobre W(100). Las trayectorias ERb y ERc descienden sin grandes desviaciones hasta rebotar sobre la superficie, en zonas repulsivas del potencial situadas sobre los planos perpendiculares que contienen las diagonales de la celda unidad. Las trayectorias ERa, en cambio, representan otra clase de reacciones ER, donde el átomo incidente no colisiona directamente con la superficie antes de formarse la molécula. En este caso los proyectiles rebotan sobre el átomo adsorbido, arrancándolo de la superficie mientras regresan nuevamente a la fase gas.

Al incluir el intercambio de energía con el substrato, la probabilidad de reacción disminuye, como sucede sobre la superficie de W(100). La temperatura de la superficie no juega un papel importante, especialmente a energías superiores a 1,0 eV, por lo que el modelo rígido logra reproducir cualitativamente, al menos en el rango de energías y temperaturas estudiado, la dinámica de recombinación ER de moléculas de N_2 sobre W(110).

CONCLUSIONES GENERALES

A pesar de la importancia del sistema N_2/W como modelo al examinar la reactividad de moléculas pesadas sobre superficies y de existir un renovado interés tecnológico en el mismo, este trabajo constituye el primer estudio sobre la recombinación molecular de N_2 sobre superficies de tungsteno. Empleando el método de trayectorias cuasi-clásicas, hemos estudiado la dispersión (con incidencia normal) de un átomo de nitrógeno sobre otro previamente adsorbido sobre superficies de tungsteno con diferentes direcciones cristalográficas, investigando la influencia de la temperatura del substrato, la simetría de la superficie, y el intercambio de energía con el metal en la dinámica de recombinación molecular. La dinámica de las reacciones ER es analizada en detalle para un amplio rango de energías de colisión, considerando inmóviles los átomos del metal, o que oscilan a una temperatura determinada.

En todo el rango de energías estudiado, sobre la superficie de W(100) la probabilidad de formación de átomos calientes *metaestables* o *enlazados* (ya sea por la transferencia de energía al átomo adsorbido y/o a los átomos del metal) es más de un orden de magnitud superior a la probabilidad de recombinación ER, reforzando la idea de que en general, la recombinación molecular sobre metales tiene lugar a través del mecanismo HA. La sección eficaz de recombinación ER disminuye al considerar el intercambio de energía con el substrato, resultando siempre menor que $0{,}5\,\text{Å}^2$. La molécula formada siempre se lleva la mayor parte de la energía disponible, pero una cantidad significativa de energía es transferida a la superficie durante el proceso de recombinación. Dicha energía puede ser evaluada empleando un simple modelo de colisiones binarias, el cuál permite explicar por qué el intercambio de energía con la superficie varía con la temperatura. Las moléculas de N_2 formadas se caracterizan por tener una gran excitación interna, la cual no varía al incluir el intercambio de energía con el substrato. Debido a que la mayor parte de la energía disipada proviene de la energía de traslación de la molécula, la distribución de estados ro-vibracionales no varía significativamente con la temperatura.

A pesar de la existencia de caminos de reacción no activados, un significativo um-

bral (de 0,53 eV) es observado para las recombinaciones directas. Esta característica, que hasta nuestro conocimiento no había sido reportada con anterioridad al estudiar la recombinación de moléculas diatómicas sobre superficies metálicas, está estrechamente relacionada a la existencia de una estructura repulsiva en el potencial sobre el átomo adsorbido, cuya influencia resulta decisiva en la dinámica a bajas energías para este sistema. El umbral, es producto de la combinación entre la repulsión N-N en el canal de entrada y la fuerte atracción del proyectil hacia los átomos de tungsteno que delimitan la celda unidad. A energías muy bajas los proyectiles son desviados (o rebotan directamente) al atravesar la zona de potencial repulsivo que "protege" al átomo adsorbido, siendo incapaces de encontrar los caminos que conducen a la recombinación molecular. A medida que aumenta la energía de colisión, la proporción de trayectorias que se reflejan en la estructura repulsiva disminuye, al igual que la desviación de la propagación z-rectilínea de los proyectiles, permitiéndoles reaccionar directamente tras rebotar sobre la superficie.

Nuestros resultados sugieren que la simetría de la superficie del metal influye notablemente en la dinámica de recombinación ER de moléculas de N_2 sobre tungsteno. Sobre la superficie de W(110) la probabilidad de reacción ER aumenta considerablemente, especialmente a bajas energías de colisión. Desapareciendo el umbral observado sobre W(100) para las reacciones directas. Las diferencias se deben a que sobre W(110) los átomos adsorbidos se encuentran más alejados de la superficie y poseen una energía de enlace menor, provocando que el potencial sea menos atractivo y que la estructura repulsiva en el potencial sobre al átomo adsorbido sea menor y se encuentre más alejada de la superficie. El incremento de la reactividad ER a medida que la posición de equilibrio del átomo adsorbido se aleja de la superficie del metal y la fuerza de su enlace con el substrato disminuye, ha sido observado con anterioridad al estudiar la recombinación ER en otros sistemas. Este efecto pierde importancia a medida que aumenta la energía cinética inicial de los átomos incidentes, debido a lo cual el comportamiento de la probabilidad de recombinación ER se vuelve cada vez más similar en ambas superficies a medida que aumenta la energía de colisión.

En ambas superficies, la separación de las trayectorias que conducen a reacciones ER en diferentes contribuciones atendiendo a su dinámica de recombinación, permite racionalizar los caminos de reacción, estudiando su evolución con la energía de colisión y la temperatura de la superficie. A pesar de que la colisión entre el átomo incidente y el metal antes de formarse la molécula juega un papel importante, cuando el intercambio de energía con el substrato es tomado en cuenta la reactividad no es significativamente afectada, por lo que el modelo rígido siempre resulta suficiente para realizar una descripción cualitativamente acertada de la dinámica de recombinación ER.

En general, se observan dos tipos de reacciones de recombinación diferentes. En las más comunes, antes de la formación de la molécula el proyectil interactúa fuertemente con la superficie al rebotar sobre ella. Existe además otra clase de reacciones, muy poco

probables y que tienen lugar solo sobre la superficie de W(110), donde el proyectil rebota directamente sobre el átomo adsorbido, arrancándolo de la superficie mientras regresa a la fase gas. Estas últimas, constituyen la muestra más pura de una clásica reacción de recombinación ER.

Nuestra simulación revela un sistema N+N/W con una variada e interesante dinámica de recombinación, donde la presencia de caminos activados sobre la superficie de W(100) no previene la existencia de una energía umbral en la recombinación ER, ni la existencia de una estructura repulsiva en el potencial para pequeños parámetros de impacto en el canal de entrada ER implica un umbral en las reacciones de recombinación directa sobre W(110). Además de las características clásicas de una reacción ER (tiempos de reacción pequeños, distribuciones angulares finales que no están centradas en la normal a la superficie y productos con gran energía interna), la recombinación de moléculas de N_2 sobre tungsteno exhibe muchas de las características observadas al estudiar la recombinación de moléculas de hidrógeno sobre metales: probabilidad de reacción ER muy inferior a la del mecanismo de recombinación HA,[24,93] secciones eficaces ER pequeñas,[80,81,83,85,86,90,93–95] la reactividad ER varía notablemente con la dirección cristalográfica del metal[293–303] y se incrementa a medida que la energía de enlace del átomo adsorbido disminuye,[84] la distribución de estados ro-vibracionales de las moléculas formadas no varía significativamente con la temperatura de la superficie[83,86,90] y una cantidad significativa de energía es transferida al substrato durante el proceso de recombinación.[86] Sin embargo, también posee características únicas, que no habían sido reportadas con anterioridad al estudiar la recombinación de moléculas diatómicas sobre superficies, como la existencia de una energía umbral para las recombinaciones ER sobre la superficie de W(100), estrechamente relacionada a la presencia de una barrera de potencial localizada justo sobre el átomo adsorbido y que lo protege del impacto directo de los proyectiles a bajas energías de colisión.

Existen varias perspectivas inmediatas y futuras para el trabajo presentado en esta Tesis. Entre otras tareas, nos proponemos:

- Ampliar el estudio de la recombinación ER sobre la superficie de W(110), estudiando en detalle el intercambio de energía con el substrato y la distribución ro-vibracional de las moléculas formadas.
- Desarrollar nuevas SEP FPLEPS para los sistemas H+H/W(100,110), que permitan estudiar de modo más general la recombinación ER sobre metales.
- Estudiar la influencia del ángulo de incidencia de los átomos provenientes de la fase gas en la probabilidad de reacción ER en general, y en el umbral observado en la misma sobre la superficie de W(100) en particular.
- Implementar un modelo que permita tener en cuenta más de dos átomos interactuando con el metal, para poder estudiar el mecanismo HA en función de la densidad de átomos adsorbidos sobre la superficie.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] C. E. Kolb et al., Laboratory studies of atmospheric heterogeneous chemistry, in *Advanced Series in Physical Chemistry: Progress and Problems in Atmospheric Chemistry*, edited by J. R. Barker, World Scientific Publishing: Singapore, 1995.

[2] M. J. Molina, L. T. Molina, and D. M. Golden, J. Phys. Chem. **100**, 12888 (1996).

[3] R. Bianco and J. T. Hynes, Theoretical chemistry for heterogeneus reactions of atmosferic importance. The HCl +$ClONO_2$ reaction on ice, in *Theoretical Methods in Condensed Phase Chemistry*, edited by S. D. Shwartz, Progress in Theoretical Chemistry and Physics, pages 235–245, Kluwer Academic Publishers, 2002.

[4] R. J. Gould and E. E. Salpeter, ApJ **138**, 393 (1963).

[5] G. Winnewisser and E. Herbst, Rep. Prog. Phys. **56**, 1209 (1993).

[6] J. S. Mathis, Pep. Prog. Phys. **56**, 605 (1993).

[7] J. M. Greenberg, Surf. Sci. **500**, 793 (2002).

[8] D. A. Williams and E. Herbst, Surf. Sci. **500**, 823 (2002).

[9] T. E. Madey, R. E. Johnson, and T. M. Orlando, Surf. Sci. **500**, 838 (2002).

[10] S. Cazaux, S. Morisset, M. Spaans, and A. Allouche, Astronomy and Astrophysics **535**, 1 (2011).

[11] G. Federici et al., J. Nucl. Mater **313**, 11 (2003).

[12] A. W. Kleyn, N. J. L. Cardozo, and U. Samm, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 1761 (2006).

[13] J. Krim, Surf. Sci. **500**, 741 (2002).

[14] A. M. Thayer, Chem. Eng. News **March 9**, 27 (1992).

[15] J. M. Thomas and W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, WCH, Weinheim, 1997.

[16] H. Shao, D. C. Langreth, and P. Nordlander, *Low Energy Ion-surface Interactions*, Wiley, New York, 1994.

[17] W. L. Hankey, *Re-entry aerodynamics*, AIAA Education Series, Washington, 1988.

[18] J. D. Anderson, *Hypersonic and High Temperature Gas Dynamics*, McGraw-Hill, New York, 1989.

[19] P. Rini, *Analysis of differential diffusion phenomena in high enthalpy flows, with application to thermal protection material testing in ICP facilities*, PhD thesis, Université Libre de Bruxelles, Bélgica, 2006.

[20] T. Kurotaki, Journal of Japan Society of Fluid Mechanics **22**, 477 (2003).

[21] M. Barbato and C. Bruno, Heterogeneous catalysis: theory models and applications, in *Molecular Physics and Hypersonic Flows*, edited by M. Capitteli, volume 482 of *NATO ASI Series C*, page 139, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1996.

[22] D. E. Rosner and H. H. Feng, J. Chem. Soc. Faraday I **70**, 884 (1974).

[23] D. E. Rosner and R. Cibrian, *AIAA Thermophysiccs Prog. Series in Astronautics and Aeronautics: Heat Transfer with Thermal Control Applications*, MiT Press, Cambridge, Mass., 1975.

[24] B. Halpern and D. E. Rosner, J. Chem. Soc. Far. Trans. , 1883 (1978).

[25] C. D. Scot, *Catalytic recombination of nitrogen and oxygen on high- temperature reusable surface insulation*, 15th AIAA Thermophysics Conference, Snowmass, Colorado, 14-16 July 1980.

[26] C. D. Scot, Wall catalytic recombination and boundary conditions in nonequilibrium hypersonic flows with applications, in *The Second and Third Joint US/Europe Short Course in Hypersonics*, Springer, Colorado Springs, USA and Aachen, Germany, January 1989 and October 1990.

[27] S. C. Park, Journal of Thermophysics and Heat Transfer **7**, 385 (1993).

[28] F. Nasuti, M. Barbato, and C. Bruno, Journal of Thermophysics and Heat Transfer **10**, 131 (1996).

[29] E. J. Jumper, Recombination of oxygen and nitrogen on silica-based thermal protection surfaces: mechanism and implications, in *Molecular Physics and Hypersonic Flows*, edited by M. Capitteli, volume 482 of *NATO ASI Series C*, page 181, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1996.

[30] T. Sekigawa, K. Oguri, J. Kochiyama, and K. Miho, Materials Transations **42**, 825 (2001).

[31] L. Benabdelmoumene, *Vieillissement des matériaux de protection des véhicules spatiaux. Etude du processus dóxydation et des techniques de régénération de leurs propriétés catalytiques*, PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), France, 2007.

[32] L. Martin-Gondre, *Contribution théorique à l'étude de la réactivité élémentaire gaz-surface d'intérêt en rentrée atmosphérique*, PhD thesis, Université Bordeaux 1, France, 2009.

[33] C. T. Rettner, D. J. Auerbach, J. C. Tully, and A. W. Kleyn, J. Chem. Phys. **100**, 13021 (1996).

[34] G. R. Darling and S. Holloway, Rep. Prog. Phys **58**, 1595 (1995).

[35] A. Gross, Surf. Sci. Rep. **32**, 291 (1998).

[36] G. J. Kroes, Prog. Surf. Sci. **60**, 1 (1999).

[37] G. D. Billing, *Molecule Surface Interactions*, John Wiley & Son Inc., New York, 2000.

[38] G. J. Kroes, A. Gross, E. J. Baerends, M. Scheffler, and D. A. McCormack, Acc. Chem. Res. **35**, 193 (2002).

[39] E. Wimmer, J.-R. Hill, P. Gravil, and W. Wolf, Newsletter 34 of the Psi-k Network (1999).

[40] A. Gross, Surf. Sci. **500**, 347 (2002).

[41] P. W. Tamm and L. D. Smith, Surf. Sci. **26**, 286 (1971).

[42] S. W. Singh-Boparail, M. Bowker, and D. A. King, Surf. Sci. **53**, 55 (1975).

[43] H. E. Pfnür, C. T. Rettner, J. Lee, R. J. Madix, and D. J. Auerbach, J. Chem. Phys. **85**, 7452 (1986).

[44] C. T. Rettner, E. K. Schweizer, H. Stein, and D. J. Auerbach, Phys. Rev. Lett. **61**, 986 (1988).

[45] C. T. Rettner, H. Stein, and E. K. Schweizer, J. Chem. Phys. **89**, 3337 (1988).

[46] C. T. Rettner, E. K. Schewizer, and H. Stein, J. Chem. Phys. **93**, 1442 (1990).

[47] A. Kara and A. E. DePristo, J. Chem. Phys. **92**, 5653 (1990).

[48] M. Beutl, K. D. Rendulic, and G. R. Castro, Surf. Sci. **385**, 97 (1997).

[49] G. Volpilhac, H. F. Busnengo, W. Dong, and A. Salin, Surf. Sci. **544**, 329 (2003).

[50] G. Volpilhac and A. Salin, Surf. Sci. **556**, 129 (2004).

[51] M. Alducin, R. Díez-Muiño, H. F. Busnengo, and A. Salin, Phys. Rev. Lett. **97**, 056102 (2006).

[52] M. Alducin, R. Díez-Muiño, H. F. Busnengo, and A. Salin, J. Chem. Phys. **125**, 144705 (2006).

[53] M. Alducin, R. Díez, H. F. Busnengo, and A. Salin, Surf. Sci. **601**, 3726 (2007).

[54] G. Bocan, R. Díez, M. Alducin, and H. F. Busnengo, J. Chem. Phys. **128**, 154704 (2008).

[55] L. Martin-Gondre et al., Chem. Phys. Lett. **471**, 136 (2009).

[56] L. Martin-Gondre et al., J. Chem. Phys. **132**, 204501 (2010).

[57] L. Martin-Gondre et al., Chem. Phys. **367**, 136 (2010).

[58] L. Barrios-Herrera, *Dinámica Eley-Rideal en la recombinación de nitrógeno sobre tungsteno (100)*, Tesis de grado, Instituto superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, La Habana, Cuba, 2010.

[59] R. Petuya, Approche théorique des processus élémentaires gaz-surface, Master's thesis, Université Bordeaux 1, France, 2011.

[60] E. Quintas-Sánchez, Estudio teórico del mecanismo Eley–Rideal en la recombinación de nitrógeno sobre tungsteno(100), Master's thesis, Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, La Habana, Cuba, 2011.

[61] T. Rayment, R. Schlögl, J. M. Thomas, and G. Ertl, Nature **315**, 311 (1985).

[62] K. Honkala et al., Science **307**, 555 (2005).

[63] W. Bohmeyer et al., J. Nucl. Mater. **390-391**, 560 (2009).

[64] F. L. Tabarés et al., Phys. Rev. Lett. **105**, 175006 (2010).

[65] H. Umemoto, T. Funae, and Y. A. Mankelevich, J. Phys. Chem. C **115**, 6748 (2011).

[66] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, 1994.

[67] K. W. Kolasinski, *Surface Science*, Wiley, New York, 2002.

[68] W. H. Weinberg, Kinetics of Surface Reactions, in *Dynamics of Gas Surface Interactions*, edited by C. T. Rettner and M. N. R. Ashfold, chapter 5, pages 171–219, Royal Society of Chemistry, London, 1991.

[69] D. D. Eley and E. K. Rideal, Nature **146**, 401 (1940).

[70] D. D. Eley and E. K. Rideal, Proc. R. Soc. Lond. A **178**, 429 (1941).

[71] D. D. Eley, Proc. R. Soc. Lond. A **178**, 452 (1941).

[72] C. T. Rettner, Phys. Rev. Lett. **69**, 383 (1992).

[73] C. T. Rettner, J. Chem. Phys. **101**, 1529 (1994).

[74] C. T. Rettner, H. A. Michelsen, and D. J. Auerbach, J. Chem. Phys. **102**, 4625 (1995).

[75] B. Jackson and M. Persson, J. Chem. Phys. **96**, 2378 (1992).

[76] B. Jackson and M. Persson, J. Chem. Phys. **103**, 6257 (1995).

[77] M. Persson and B. Jackson, J. Chem. Phys. **102**, 1078 (1995).

[78] S. Caratzoulas, B. Jackson, and M. Persson, J. Chem. Phys. **107**, 6420 (1997).

[79] D. V. Shalashilin and B. Jackson, J. Chem. Phys. **109**, 2856 (1998).

[80] D. V. Shalashilin, B. Jackson, and M. Persson, Faraday Discuss. **110**, 287 (1998).

[81] D. V. Shalashilin, B. Jackson, and M. Persson, J. Chem. Phys. **110**, 11038 (1999).

[82] C. Kalyanaraman, D. Lemoine, and B. Jackson, Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 1351 (1999).

[83] Z. B. Guvenc, X. Sha, and B. Jackson, J. Chem. Phys. **115**, 9018 (2001).

[84] B. Jackson and D. Lemoine, J. Chem. Phys. **114**, 474 (2001).

[85] B. Jackson, X. Sha, and Z. B. Guvenc, J. Chem. Phys. **116**, 2599 (2002).

[86] Z. B. Guvenc, X. Sha, and B. Jackson, J. Phys. Chem. B **106**, 8342 (2002).

[87] D. Lemoine, J. D. Quattrucci, and B. Jackson, Phys. Rev. Lett. **89**, 268302 (2002).

[88] Z. B. Guvenc and D. Guvenc, Surf. Sci. **529**, 11 (2003).

[89] J. G. Quattrucci, B. Jackson, and D. Lemoine, J. Chem. Phys. **118**, 2357 (2003).

[90] R. Martinazzo, S. Assoni, G. Marinoni, and G. F. Tantardini, J. Chem. Phys. **120**, 8761 (2004).

[91] G. Lanzani, R. Martinazzo, G. Materzanini, I. Pino, and G. F. Tantardini, Theor. Chem. Acc. **117**, 805 (2007).

[92] J. Kerwin and B. Jackson, J. Chem. Phys. **128**, 7 (2008).

[93] J. Harris and B. Kasemo, Surf. Sci. **105**, L281 (1981).

[94] T. Kammler, D. Kolovos-Vellianitis, and J. Küppers, Surf. Sci. **406**, 91 (2000).

[95] J. Y. Kim and J. Lee, J. Chem. Phys. **113**, 2856 (2000).

[96] V. Grill, J. Shen, C. Evans, and R. G. Cooks, Review os Scientific Instruments **72**, 3149 (2001).

[97] L. Martina and D. Poltras, J. Vac. Sci. Tech. A **18**, 2619 (2000).

[98] A. Zangwill, *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, 1988.

[99] R. I. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, John Wiley & Son Inc., 1996.

[100] J. I. Priestley, *Experiments On Different Kinds Of Air*, J. Johnson, Londres, 1775.

[101] J. I. Priestley, *Experiments On Different Kinds Of Air and Other Branches of Natural Philosophy*, volume III, Birmingham, 1790, (Available online in Michigan University Library).

[102] M. van Marum, Roelofswaar **3**, 209 (1796).

[103] R. J. Forges, *Martinis van Marum: Life and Work*, H. D. Tjeenk, Haarlem, 1969.

[104] J. J. Berzelius, Jahres-Bericht über die Fortschritte der Physichen Wissenshaften Tübingen **15**, 243 (1836).

[105] J. J. Berzelius, Edinburg New Philos. J. **21**, 223 (1836).

[106] A. Gross, *Theoretical Surface Science: A Microscopic Perspective*, Advanced texts in physics, Springer, 2nd edition, 2009.

[107] H. Davy, Philos. Trans. **107**, 77 (1817).

[108] W. D. Henry, Philos. Trans. **114**, 266 (1824).

[109] M. Dobereiner, Annales de Chimie **24**, 93 (1823).

[110] P. L. DuLong and L. J. Theonard, Annales de Chimie **23**, 440 (1822).

[111] P. L. DuLong and L. J. Theonard, Annales de Chimie **24**, 330 (1823).

[112] M. Faraday, Philos. Trans. **124**, 55 (1834).

[113] J. Robinson, Edinburgh New Philosophical Journal **27**, 155 (1939).

[114] B. Corenwinder, Annales de Chimie et de Phys. **34**, 77 (1852).

[115] H. Debus, Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie **128**, 200 (1863).

[116] M. P. von Wilde, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **7**, 352 (1874).

[117] J. H. Van't Hoff, *Studies of Chemical Dynamics*, reprinted in English by William and Northgate, London, (1871, 1896).

[118] W. Ostwald, Revue Scientifique, Paris **1**, 640 (1902).

[119] P. Sabatier and J. B. Senderens, Comptes Rendus **124**, 1359 (1897).

[120] P. Sabatier, *Catalysis in Organic Chemistry*, Van Nostrand, New York, 1918, (A translation appears in P. A. Emmett, ed., "Catalysis Then and Now", Franklin Publishing, Englewood, NJ, 1965).

[121] G. Ertl and H. J. Freund, Physics Today **52**, 32 (1999).

[122] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **34**, 1310 (1912).

[123] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **35**, 105 (1913).

[124] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **37**, 1139 (1915).

[125] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **38**, 2221 (1916).

[126] I. Langmuir, Metallurg. Chem. Engng. **15**, 468 (1916).

[127] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **39**, 1848 (1917).

[128] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **40**, 1361 (1918).

[129] I. Langmuir, Trans. Faraday Soc. **17**, 607 (1922).

[130] I. Langmuir and K. H. Kingdon, Proc. R. Soc. Lond. A **107**, 61 (1925).

[131] I. Langmuir, Proc. R. Soc. Lond. A **170**, 1 (1939).

[132] C. B. Duke, PNAS **100**, 3858 (2003).

[133] K. D. Rendulic and A. Winkler, Surf. Sci. **299/300**, 261 (1994).

[134] P. Maroni et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 246104 (2005).

[135] J. H. McCreery and G. Wolken, J. Chem. Phys. **63**, 2340 (1975).

[136] J. H. McCreery and G. Wolken, J. Chem. Phys. **67**, 2551 (1977).

[137] E. Ganz, S. K. Theiss, I. Hwang, and J. Golovchenko, Phys. Rev. Lett. **68**, 1567 (1992).

[138] L. Wang, Q. Ge, and G. D. Billing, Surf. Sci. **301**, 353 (1994).

[139] S. A. Arrhenius, Z. Physik. Chem. **28**, 317 (1899).

[140] Clément and Désarnes, Ann. Chim. **59**, 329 (1806).

[141] R. J. Baxter and P. Hu, J. Chem. Phys. **116**, 4379 (2002).

[142] H. W. Thompson and C. N. Hinshelwood, Proc. R. Soc. Lond. A **122**, 610 (1929).

[143] C. N. Hinshelwood, E. A. Moelwyn-Hughes, and A. C. Rolfe, Proc. R. Soc. Lond. A **139**, 521 (1933).

[144] C. H. Gibson and C. N. Hinshelwood, Proc. R. Soc. Lond. A **119**, 591 (1928).

[145] C. N. Hinshelwood and H. W. Thompson, Proc. R. Soc. Lond. A **118**, 170 (1928).

[146] K. Clusius and C. N. Hinshelwood, Nature **125**, 311 (1930).

[147] C. N. Hinshelwood, Ann. Res. London Chem. Soc. **27**, 11 (1930).

[148] D. A. King and D. P. Woodruff, editors, *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysts*, volume I, Elsevier, New York, 1981.

[149] J. R. Anderson and M. Boudart, editors, *Catalysis Science and Technology*, Springer, New York, 1981.

[150] M. J. Cardillo, Physics Today **40**, S13 (1975).

[151] G. Comsa, Surf. Sci. **117**, 77 (1982).

[152] H. J. Robota, Science **155**, 10142 (1985).

[153] G. D. Kubiak, G. O. Sitz, and R. N. Zare, J. Chem. Phys. **83**, 2538 (1985).

[154] R. I. Hall, I. Cadez, M. Landau, F. Pichou, and C. Schermann, Phys. Rev. Lett. **60**, 337 (1988).

[155] P. J. Eenshuistra, J. H. M. Bonnie, J. Los, and H. J. Hopman, Phys. Rev. Lett. **60**, 341 (1988).

[156] K. R. Lykke and B. D. Kay, in *Laser Photoionization and Desorption Surface Analysis Techniques*, edited by N. S. Nogar, volume 1208, page 18, Bellingham, WA, 1990.

[157] C. Schermann, F. Pichou, M. Landau, I. Cadez, and R. I. Hall, J. Chem. Phys. **101**, 8152 (1994).

[158] E. W. Kuipers, A. Vardi, A. Danon, and A. Amirav, Phys. Rev. Lett. **66**, 116 (1991).

[159] S. A. Buntin, J. Chem. Phys. **108**, 1601 (1998).

[160] C. T. Rettner and D. J. Auerbach, Phys. Rev. Lett. **74**, 4551 (1995).

[161] M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Physik **84**, 457 (1927).

[162] M. Head-Gordon, J. Phys. Chem. **100**, 13213 (1996).

[163] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer, Berlin Heilderberg New York, 1990.

[164] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).

[165] E. H. Lieb, Rev. Mod. Phys. **53**, 603 (1981).

[166] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. **71**, 1253 (1999).

[167] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).

[168] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).

[169] K. Capelle, Braz. J. Phys. **34**, 1318 (2006).

[170] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Son Inc., Chichester, 1999.

[171] J. P. Perdew, Phys. Rev. B **33**, 8822 (1986).

[172] A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).

[173] B. Hammer, M. Scheffler, and K. W. Jacobsen, Phys. Rev. Lett. **73**, 1400 (1994).

[174] J. A. White, D. M. Bird, M. C. Payne, and I. Stich, Phys. Rev. Lett. **73**, 1404 (1994).

[175] G. Wiesenekker, G. J. Kroes, E. J. Baerends, and R. C. Mowrey, J. Chem. Phys. **102**, 3873 (1995).

[176] S. Wilke and M. Scheffler, Surf. Sci. **329**, L605 (1995).

[177] A. Eichler, G. Kresse, and J. Hafner, Phys. Rev. Lette **77**, 1119 (1996).

[178] W. Dong and J. Hafner, Phys. Rev. B **56**, 15396 (1997).

[179] J. P. Perdew et al., Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).

[180] J. P. Perdew et al., Phys. Rev. B **48**, 4978 (1993).

[181] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, Phys. Rev. B **54**, 16533 (1996).

[182] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

[183] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Norskov, Phys. Rev. B **59**, 7413 (1999).

[184] M. Persson et al., J. Chem. Phys. **110**, 2240 (1999).

[185] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).

[186] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).

[187] G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).

[188] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schluter, and C. Chiang, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).

[189] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).

[190] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 8861 (1991).

[191] K. Laasonen, R. Car, C. Lee, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **43**, 6796 (1991).

[192] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **47**, 10142 (1993).

[193] A. Fernandez-Ramos, J. A. Miller, S. J. Klippenstein, and D. G. Truhlar, Chem. Rev. **106**, 4518 (2006).

[194] J. Ischtwan and M. A. Collins, J. Chem. Phys. **100** (1994).

[195] M. A. Collins, Theor. Chem. Acc. **108** (2002).

[196] C. Crespos, M. A. Collins, E. Pijper, and G. J. Kroes, Chem. Phys. Lett. **376** (2003).

[197] H. F. Busnengo, A. Salin, and W. Dong, J. Chem. Phys. **112**, 7641 (2000).

[198] G. Kresse, Phys. Rev. B **62** (2000).

[199] R. A. Olsen et al., J. Chem. Phys. **116**, 3841 (2002).

[200] G. C. Schatz, Rev. Mod. Phys. **61**, 669 (1989).

[201] R. N. Porter and M. Karplus, J. Chem. Phys. **40**, 1105 (1964).

[202] M. Karplus, R. N. Porter, and R. D. Sharma, J. Chem. Phys. **43**, 3259 (1965).

[203] F. London, Z. Electrochem **35** (1929).

[204] S. Glasstone, K. J. Laidler, and H. Eyring, *The theory of rate processes: the kinetics of chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena*, McGraw-Hill, New York, 1941.

[205] H. Eyring and M. Polanyi, Z. Phys. Chem. **B12**, 279 (1931).

[206] S. Sato, J. Chem. Phys. **23**, 592 (1955).

[207] S. Sato, J. Chem. Phys. **23**, 2465 (1955).

[208] P. J. Kuntz, E. M. Nemeth, J. C. Polanyi, S. D. Rosner, and C. E. Young, J. Chem. Phys. **44** (1966).

[209] J. C. Polanyi, Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **3**, 471 (1963).

[210] J. C. Polanyi, Acc. Chem. Res. **5**, 161 (1972).

[211] J. T. Muckerman, J. Chem. Phys. **54**, 1155 (1971).

[212] J. T. Muckerman, J. Chem. Phys. **56**, 2297 (1972).

[213] J. T. Muckerman, J. Chem. Phys. **57**, 3388 (1972).

[214] J. H. McCreery and G. Wolken, J. Chem. Phys. **63**, 4072 (1975).

[215] A. R. Gregory, A. Gelb, and R. Silvey, Surf. Sci. **74**, 497 (1975).

[216] G. D. Purvis and G. Wolken, Chem. Phys. Lett. **62**, 42 (1979).

[217] J. H. McCreery and G. Wolken, Chem. Phys. Lett. **39**, 478 (1976).

[218] J. H. McCreery and G. Wolken, J. Chem. Phys. **65**, 1310 (1976).

[219] J. H. McCreery and G. Wolken, J. Chem. Phys. **64**, 2845 (1976).

[220] A. B. Elkowitz, J. H. McCreery, and G. Wolken, Chem. Phys. **17**, 423 (1976).

[221] A. Gelb and M. J. Cardillo, Surf. Sci. **64**, 197 (1977).

[222] V. I. Andeev, T. H. Upton, W. H. Weinberg, and W. A. Goddard, Surf. Sci. **95**, 391 (1980).

[223] J. C. Tully, J. Chem. Phys. **73**, 6333 (1980).

[224] G. F. Tantardini and M. Simonetta, Surf. Sci. **105**, 517 (1981).

[225] G. F. Tantardini and M. Simonetta, Chem. Phys. Lett. **87**, 420 (1982).

[226] B. C. Khanna and S. H. Saha, Chem. Phys. Lett. **95**, 217 (1983).

[227] J. H. Lin and B. J. Garrison, J. Chem. Phys. **80**, 2904 (1984).

[228] J. A. Olson and B. J. Garrison, J. Chem. Phys. **83**, 1392 (1985).

[229] C. Y. Lee and A. E. DePristo, J. Chem. Phys. **85**, 4161 (1986).

[230] C. Y. Lee and A. E. DePristo, J. Chem. Phys. **84**, 485 (1986).

[231] A. Kara and A. E. DePristo, Surf. Sci. **193**, 473 (1987).

[232] T. N. Truong, G. Hancock, and D. G. Truhlar, Surf. Sci. **214**, 523 (1989).

[233] B. Jackson and M. Persson, Surf. Sci. **269**, 195 (1992).

[234] J. Dai and J. Z. H. Zhang, J. Chem. Phys. **102** (1995).

[235] A. Forni, G. Wiesenekker, E. J. Baerends, and G. F. Tantardini, J. Phys: Condens. Matter **7**, 4195 (1995).

[236] M. Somers, S. M. Kingman, E. Pijper, G. J. Kroes, and D. Lemoine, Chem. Phys. Lett. **360** (2002).

[237] C. Díaz et al., Phys. Rev. Lett. **96**, 096102 (2006).

[238] G. J. Kroes, Science **321**, 794 (2008).

[239] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).

[240] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **48**, 13115 (1993).

[241] G. Kresse and J. Furthmuller, Comut. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).

[242] G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).

[243] H.-J. Ernst, E. Hulpke, and J. P. Toennies, Phys. Rev. B **46**, 16081 (1992).

[244] S. Titmuss, A. Wander, and D. A. King, Chem. Rev. **96**, 1291 (1996).

[245] H. F. Busnengo and A. E. Martinez, J. Phys. Chem. C **112**, 5579 (2008).

[246] E. Quintas-Sánchez et al., J. Chem. Phys. **137**, 064709 (2012).

[247] R. Newton, *Scattering Theory of Waves and Particles*, Springer, New York, 2nd edition, 1982.

[248] D. Lemoine, Comput. Phys. Commun. **137**, 415 (2001).

[249] J. A. Fleck, J. R. Morris, and M. D. Feit, Appl. Phys. **10**, 129 (1976).

[250] M. D. Feit, J. A. Fleck, and A. Steiger, J. Comput. Phys. **47**, 412 (1982).

[251] H. Tal-Ezer and R. Kosloff, J. Chem. Phys. **81**, 3967 (1984).

[252] M. Persson and B. Jackson, Chem. Phys. Lett. **237**, 468 (1995).

[253] D. L. Bunker, J. Chem. Phys. **37**, 393 (1962).

[254] D. L. Bunker, J. Chem. Phys. **40**, 1946 (1964).

[255] D. L. Bunker and M. Pattegill, J. Chem. Phys. **48**, 772 (1968).

[256] R. Porter and L. M. Raff, *Dynamics of Molecular Collisions*, Plenum, New York, 1976.

[257] T. D. Sewell and D. L. Thompson, Int. J. Mod. Phys. **11** (1997).

[258] D. G. Truhlar and J. T. Muckerman, *Atom-Molecule Collision Theory: A Guide for the Experimentalist*, Plenum, New York, 1979.

[259] S. A. Adelman, J. Chem. Phys. **71**, 4471 (1979).

[260] J. C. Tully, J. Chem. Phys. **73**, 1975 (1980).

[261] J. C. Polanyi and R. J. Wolf, J. Chem. Phys. **82**, 1555 (1985).

[262] M. Dohle, P. Saalfrank, and T. Uzer, J. Chem. Phys. **108**, 4226 (1998).

[263] M. Dohle and P. Saalfrank, Surf. Sci. **373**, 95 (1997).

[264] H. F. Busnengo, W. Dong, and A. Salin, Phys. Rev. Lett **93**, 236103 (2004).

[265] L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967).

[266] L. Verlet, Phys. Rev. **165**, 201 (1968).

[267] D. Heermann, *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, Springer, Berlin Heilderberg New York, 2nd edition, 1990.

[268] W. L. Hase, *Encyclopedia of Computational Chemistry*, volume 1, John Willey & Sons, Chichester, 1998, pag. 399-402.

[269] S. Morisset, A. Aguillon, M. Sizun, and V. Sidis, Chem. Phys. Lett. **378**, 615 (2003).

[270] S. Morisset, A. Aguillon, M. Sizun, and V. Sidis, J. Phys. Chem. A **108**, 8571 (2004).

[271] S. Morisset, A. Aguillon, M. Sizun, and V. Sidis, J. Chem. Phys. **121**, 6493 (2004).

[272] S. Morisset and A. Allouche, J. Chem. Phys. **129**, 1 (2008).

[273] S. Morisset, Y. Ferro, and A. Allouche, Chem. Phys. Lett. **447**, 225 (2009).

[274] S. Morisset, Y. Ferro, and A. Allouche, J. Chem. Phys. **133**, 1 (2010).

[275] D. Bachellerie et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 2715 (2009).

[276] M. Sizun, D. Bachellerie, A. Aguillon, and V. Sidis, Chem. Phys. Lett. **498**, 32 (2010).

[277] I. Goikoetxea, J. I. Juaristi, M. Alducin, and R. Diez, J. Phys: Condens. Matter **21**, 264007 (2009).

[278] J. I. Juaristi, M. Alducin, R. Diez, H. F. Busnengo, and A. Salin, Phys. Rev. Lett. **100**, 116102 (2008).

[279] J. I. Juaristi, M. Alducin, R. Diez-Muino, H. F. Busnengo, and A. Salin, Phys. Rev. Lett. **102**, 109602 (2009).

[280] A. C. Luntz et al., Phys. Rev. Lett. **102**, 109601 (2009).

[281] L. Martin-Gondre, M. Alducin, G. A. Bocan, R. Díez-Muiño, and J. I. Juaristi, Phys. Rev. Lett. **108**, 096101 (2012).

[282] L. Martin-Gondre, G. A. Bocan, M. Alducin, J. I. Juaristi, and R. Díez-Muiño, Comp. Theo. Chem. doi: 10.1016/j.comptc.2012.03.009 (2012).

[283] H. Nienhaus, Surf. Sci. Rep. **45**, 1 (2002).

[284] Y. Guan, J. T. Muckerman, and T. Uzer, J. Chem. Phys. **93**, 4383 (1990).

[285] H. F. Busnengo, W. Dong, P. Sautet, and A. Salin, Phys. Rev. Lett **87**, 127601 (2001).

[286] H. F. Busnengo, M. A. Di Césare, W. Dong, and A. Salin, Phys. Rev. B **72**, 125411 (2005).

[287] L. Barrios-Herrera, E. Quintas-Sánchez, P. Larrégaray, C. Crespos, and J. Rubayo-Soneira, Rev. Cub. Fis. **28**, 61 (2011).

[288] B. Baule, Ann. Physik **44**, 145 (1914).

[289] J. Libuda and H. Freund, Surf. Sci. Rep. **57**, 157 (2005).

[290] J. Harris, Mechanical Energy Transfer in Particle-Surface Collitions, in *Dynamics of Gas Surface Interactions*, edited by C. T. Rettner and M. N. R. Ashfold, chapter 1, pages 1–46, Royal Society of Chemistry, London, 1991.

[291] D. W. Goodman, J. Phys. Chem. **100**, 13090 (1996).

[292] F. Bozzo, G. Ertl, and M. Weiss, J. Catal. **50**, 519 (1977).

[293] T. Kammler, J. Lee, and J. Küppers, J. Chem. Phys. **106**, 7362 (1997).

[294] T. Kammler, S. Wehner, and J. Küppers, J. Chem. Phys. **109**, 4071 (1998).

[295] S. Wehner and J. Küppers, J. Chem. Phys. **108**, 3353 (1998).

[296] S. Wehner and J. Küppers, Surf. Sci. **411**, 46 (1998).

[297] T. Zecho, B. Brandner, and J. Küppers, Surf. Sci. Lett. **418**, L26 (1998).

[298] T. Kammler and J. Küppers, J. Chem. Phys. **111**, 8115 (1999).

[299] D. Kolovos-Vellianitis, T. Kammler, and J. Küppers, Surf. Sci. **454-456**, 316 (2000).

[300] G. E. Eilmsteiner, W. Walkner, and A. Winkler, Surf. Sci. **352-354**, 263 (1996).

[301] G. E. Eilmsteiner and A. Winkler, Surf. Sci. **366**, 1750 (1996).

[302] J. Boh, G. E. Eilmsteiner, K. D. Rendulic, and A. Winkler, Surf. Sci. **395**, 98 (1998).

[303] H. Poelzl, G. Strohmmeier, and A. Winkler, J. Chem. Phys. **110**, 1154 (1999).

[304] C. C. Cheng, S. R. Lucas, H. Gutleben, W. J. Choyke, and J. T. Yates, J. Am. Chem. Soc. **114**, 1249 (1992).

[305] C. T. Rettner and D. J. Auerbach, Science **263**, 365 (1994).

GLOSARIO

AIMD dinámica molecular *ab initio*. 23

CRP procedimiento de reducción de corrugación. 29

DFT Teoría del Funcional de la Densidad. 3

ER Eley–Rideal. 4

FPLEPS PLEPS flexible. 32

GGA Aproximación del Gradiente Generalizado. 26

GLO osciladores generalizados de Langevin. 44

HA átomos calientes. 5

LDA Aproximación de la Densidad Local. 26

LEPS London–Eyring–Polanyi–Sato. 29

LH Langmuir–Hinshelwood. 4

PLEPS LEPS periódico. 29

PW91 Perdew–Wang 91. 27

RPBE Revised Perdew–Burke–Ernzerhof. 27

SEP superficie de energía potencial. 3

TCC trayectorias cuasi-clásicas. 44

ÍNDICE DE FIGURAS

4. Representación esquemática de la interfaz gas-superficie 3

I.1. Representación esquemática del rol de un catalizador 10
I.2. Procesos elementales en la interfaz gas-superficie 14

II.1. Modelo de *superceldas* 28
II.2. Comparación de los potenciales CRP, PLEPS y FPLEPS 33
II.3. Coordenadas empleadas para describir las interacciones en el sistema N_2/W y simetría de la superficie de tungsteno 34
II.4. Comparación del potencial FPLEPS en el sistema N_2/W(100) con cálculos *ab initio* en el canal de entrada ER 35
II.5. Camino de reacción no activado en la recombinación ER sobre W(100) 36
II.6. Planos perpendiculares a la superficie de W(110) que contienen las diagonales de la celda unidad. 38
II.7. Comparación del potencial FPLEPS en el sistema N_2/W(110) con cálculos *ab initio* en el canal de entrada ER 38

III.1. Modelo GLO 45
III.2. Sistema de coordenadas empleado 48
III.3. Coordenadas iniciales (x_i, y_i) del proyectil 49
III.4. Variación de la probabilidad ER en función del parámetro R_{N_2} 50

IV.1. Función de opacidad para diferentes energías de colisión 53
IV.2. Probabilidad de los diferentes canales de salida en función de la energía de colisión 54
IV.3. Probabilidad de recombinación ER para diferentes condiciones iniciales 55
IV.4. Contribuciones ER 56
IV.5. Coordenadas de los átomos de nitrógeno en el momento inicial y durante el primer rebote del proyectil 57
IV.6. Evolución de trayectorias en el plano diagonal 58
IV.7. Función de opacidad para diferentes temperaturas y energías de colisión 59
IV.8. Comparación entre $P_{ER}(T_S = 300\,K)$ y P_{ER1}(Sup. Rígida) 60
IV.9. Probabilidad de los diferentes canales de salida empleando modelo GLO 61
IV.10. Sección eficaz de recombinación ER para diferentes temperaturas 62

V.1. Distribución de tiempos de reacción y evolución de una trayectoria ER típica . . 67
V.2. Distribución angular de las moléculas formadas 68
V.3. Distribución de la energía cinética del centro de masa de las moléculas formadas 69
V.4. Diagrama de energía potencial: molécula-superficie 70
V.5. Distribución de la energía final de las moléculas formadas 71
V.6. Distribuciones ro-vibracionales de las moléculas formadas 73
V.7. Energía cinética media del átomo incidente en función del tiempo de integración 74
V.8. Comparación de la transferencia de energía al metal calculada empleando un modelo de Baule modificado con los resultados de la simulación clásica 74
V.9. Potencial FPLEPS en el canal de entrada ER promediado térmicamente 75
V.10. Probabilidad de recombinación Eley–Rideal a bajas energías de colisión 76

VI.1. Probabilidad de recombinación ER de moléculas de N_2 sobre W(110) 80
VI.2. Corte (U *vs.* Z) del potencial átomo-superficie 81
VI.3. Corte del potencial átomo-superficie en el plano 'xy'. 81
VI.4. Corte del potencial (U *vs.* Zp) para diferentes parámetros de impacto 82
VI.5. Comparación del canal de entrada ER en los sistemas N_2/W(100) y N_2/W(110) . 83
VI.6. Función de opacidad para una energía de colisión de 0,1 eV 85
VI.7. Coordenadas del proyectil y el átomo adsorbido en el momento inicial y durante el primer rebote 86
VI.8. Trayectorias ERb y ERc sobre cortes 2D del potencial 87
VI.9. Probabilidad de recombinación ER en función de la energía de colisión 88