Proyecto Nº: 03-03232

Tipo: C

EFECTO DE TRANSICIONES DE FASE SOBRE LA DIFUSION SUPERFICIAL COLECTIVA

Area: Ciencias Físicas y Matemáticas
Duración: 1 año
Institución beneficiaria: Universidad Nacional de San Luis

Investigador responsable: Dr. Félix Daniel Nieto
T.E.: +54-652-25109 /+54-652-23789 int. 128
FAX: +54-652-30224
e-mail: fnieto@unsl.edu.ar

Descripción técnica del proyecto

1- Introducción

El fenómeno conocido como difusión superficial, que estudia la movilidad de átomos adsorbidos, es uno de los procesos, que ocurren en la superficie de un sólido, que más ha sido investigado en las últimas décadas [1-4]. El creciente interés en el área deriva de su importancia para entender tanto una variada cantidad de aplicaciones tecnológicas, donde la difusión superficial juega un rol esencial, tales como separación de gases, corrosión y catálisis heterogénea, por nombrar sólo unos pocos ejemplos, como aspectos teóricos fundamentales que hacen a la ciencia básica [5-15]. En este último caso, el movimiento colectivo de átomos adsorbidos es clave para el entendimiento de procesos físicos y químicos tales como adsorción, desorción, reacción, reconstrucción, etc. donde la difusión superficial puede ser el efecto controlante de tales procesos.

En los últimos años, se han realizado un gran número de intentos para describir tanto los mecanismos microscópicos de la migración de átomos sobre superficies homogéneas y heterogéneas, como la influencia que las interacciones entre los átomos adsorbidos tienen sobre su movilidad. El desarrollo y mejora de técnicas y poderosos equipos experimentales para el análisis superficial a escala atómica ha incrementado notablemente nuestro conocimiento acerca de la topografía energética superficial y de la naturaleza de los desplazamientos de los átomos adsorbidos. Estudios sistemáticos al respecto han estimulado el desarrollo de modelos atómicos con un alto grado de refinamiento capaces de incluir la topografía energética en la descripción estadística y de especular sobre la forma en que los átomos migran en las superficies de los sólidos.

La difusión superficial es un proceso donde están involucradas muchas partículas. La solución exacta que permita determinar la dependencia con el cubrimiento o con la temperatura de los coeficientes de difusión es posible sólo para unos pocos casos excepcionales, (por ejemplo, partículas no interactuantes difundiendo en una superficie homogénea). Sin embargo, para situaciones más reales no es posible calcular expresiones exactas y, tanto las técnicas de

simulación de Monte Carlo [13,14,16-22] como las de dinámica molecular [23-28] han mostrado ser armas muy poderosas para estudiar la difusión superficial en el marco del esquema de gas de red.

El presente proyecto está dedicado a un tópico relacionado directamente con el entendimiento del proceso de difusión superficial: el comportamiento de los coeficientes de difusión en las cercanías de una transición de fase de tipo continuo.

2- Antecedentes

En trabajos realizados con anterioridad se ha abordado el estudio sistemático del efecto producido por transiciones de fase continuas sobre la movilidad de las partículas adsorbidas desde dos perspectivas diferentes. En ambos casos considerados se ha analizado el comportamiento difusivo en el caso más simple donde partículas repulsivamente interactuantes difunden sobre una superficie homogénea.

2.1 Estudio de la difusión colectiva a través de cálculos de grupo de renormalización en el espacio real. Comparación con datos de Monte Carlo

Usando un arreglo bidimensional de simetría cuadrada se ha mostrado [29] una solución aproximada del problema empleando las técnicas del grupo de renormalización en el espacio real (RSRG). La precisión de tal método depende fuertemente de la simetría y medida de los bloques usados en la aproximación y de la regla de recursión utilizada. Usando RSRG hemos calculado diferentes cantidades, tales como isotermas de adsorción, susceptibilidad, calor específico, etc. y comparado con los correspondientes resultados obtenidos por Monte Carlo. Las dependencias con el cubrimiento y la temperatura del coeficiente de difusión químico, obtenida con RSRG (líneas sólidas) y MC (símbolos), son mostradas en la Fig 1.

Por debajo de la temperatura crítica, $T<T_c$, las fluctuaciones en la densidad son elevadas comparándolas con las que se obtendrían para temperaturas tales que $T>T_c$ y causan la reducción del coeficiente de difusión químico a medida que el cubrimiento superficial se aproxima a la línea crítica. En efecto, en las líneas críticas el coeficiente de difusión exhibe mínimos, correspondientes a los pequeños máximos de la susceptibilidad. Estos mínimos son claramente visibles para RSRG y han sido mostrados en Ref.[21] para simulaciones de MC.

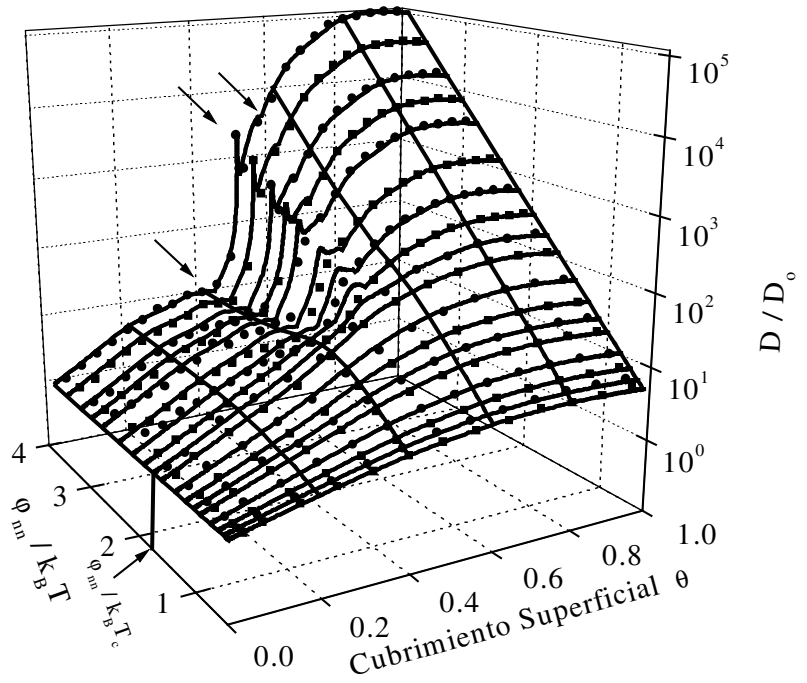

Figura 1: representación del coeficiente de difusión químico, ln D/D^o en función del cubrimiento superficial y la temperatura expresada en unidades de $|\varphi_m|/k_BT$. Líneas sólidas representan cálculos obtenidos mediante RSRG y los símbolos denotan valores de MC. Las flechas en el gráfico señalan las peculiaridades presentadas por D en presencia de una transición de fase continua.

El máximo central que muestra el coeficiente de difusión químico es también una consecuencia del profundo mínimo que se observa en la susceptibilidad isotérmica, χ_T. En la Figura 1 se compilaron un total de 450 puntos de MC. El acuerdo entre MC y RSRG es sorprendentemente bueno en todo el rango de cubrimientos y temperaturas usado. Aún para muy bajas temperaturas ($T \approx 1/3 T_c$) las discrepancias entre las dos metodologías son muy

pequeñas. Sin embargo, en la vecindad del punto crítico a cubrimiento medio existen pequeñas desviaciones entre los resultados reportados por RSRG y MC.

En el presente ítem, hemos investigado las transformaciones de RSRG para una red cuadrada con bloques de diferente medida y simetría. Se ha mostrado que la precisión del método depende fuertemente no sólo del tamaño del bloque sino también de su forma. El cluster que arroja resultados más exactos contiene un total de 17 espines (el máximo que podemos manejar con nuestras disponibilidades computacionales), siendo, en este caso, el mínimo error relativo igual a 0.13% en la determinación de los parámetros de interacción críticos del sistema. Se ha mostrado también que la regla de asignación de la mayoría antiferromagnética conduce a mejores resultados en el dominio antiferromagnético de los parámetros en comparación con la usual regla de la mayoría ferromagnética [29].

Usando el método RSRG hemos explorado los diagramas de fase de (a) una red antiferromagnética de simetría cuadrada sometida a un campo magnético externo y (b) un gas de red con partículas adsorbidas que interactúan con energías repulsivas. Las temperaturas, campo magnético, cubrimiento a T=0 y los índices críticos coinciden en buena aproximación con los valores de estos parámetros, existentes en la literatura. Hemos calculado las isotermas de adsorción a diferentes temperaturas con el fin de obtener el factor termodinámico que aquí ha sido presentado a través de la función susceptibilidad. También se ha evaluado la dependencia en cubrimiento y temperatura de la función de correlación de pares de sitios vecinos vacíos que, junto con las cantidades antes mencionadas, permite una determinación del coeficiente de difusión químico, cuyas peculiaridades frente a una transición de fase continua han sido enfatizadas.

Todas estas cantidades han sido comparadas con las correspondientes simulaciones de MC. El acuerdo entre ambas metodologías es sorprendentemente bueno y podemos concluir que ambas muestran ser eficaces en la descripción y caracterización de las propiedades termodinámicas y cinéticas de sistemas con partículas fuertemente interactuantes.

2.2 Análsis de escaleo finito de los coeficientes de difusión colectivos en las cercanías de una transición de fase de segundo orden.

En los últimos años han aparecido en la literatura una gran cantidad de estudios que aumentan nuestro conocimiento sobre el movimiento colectivo de átomos adsorbidos en la vecindad de una transición de fase crítica o continua. El énfasis de dichos trabajos ha sido puesto mayoritariamente en describir las particularidades del coeficiente de difusión químico cerca de los puntos críticos [21,30]. Resultados obtenidos mediante simulaciones de Monte Carlo en una red cuadrada con interacciones repulsivas (también se han obtenidos interesantes conclusiones en redes hexagonales [21]) entre vecinos próximos indican que la transición induce efectos que están localizados en una región muy estrecha en torno a los puntos críticos.

Sin embargo, aún en los últimos años, no se han dedicado esfuerzos comparables para investigar el comportamiento de los coeficientes de difusión traza y de saltos en las cercanías de una transición continua. Trabajos muy recientes [31-34] se dedican a ese importante punto utilizando simulaciones de Monte Carlo (de acuerdo al esquema mostrado en Ref.[35-37]). Para este propósito se ha analizado la dependencia de ambos coeficientes con la temperatura y se ha estudiado el efecto que la medida finita del sistema produce sobre las peculiaridades que los mismos presentan y como debe ser predicho el comportamiento de los mismos en el límite termodinámico.

Hemos trabajado con una superficie homogénea de tamaño LxL, donde las partículas adsorbidas difunden con una interacción de tipo adsorbato-adsorbato de características repulsivas. Este sistema exhibe una estructura ordenada c(2x2) por debajo de la temperatura crítica T_c=0.567φ_m/k_BT [21]. Para la obtención de los valores de la simulación hemos utilizado un algoritmo totalmente paralelizado adaptado para correr en la Cray T3E (LC672-128) operada por la comunidad Max-Planck que posee el grupo de trabajo del Dr. Christian Uebing en Düsseldorf, Alemania.

En todos los casos que se discuten en Ref.[31-34] se trabaja con arreglos de geometría cuadrada de tamaño característico L y condiciones de borde periódicas y para un cubrimiento de adsorbato fijo dado por $\theta = 0.5$.

En la Fig.2 focalizamos nuestra atención en una región muy pequeña de temperaturas muy próxima a la de la transición de fase orden-desorden. Es interesante remarcar, y bastante obvio de la observación de la figura, que existe una significativa dependencia del coeficiente de difusión traza con la medida del sistema en este rango de temperaturas. También debe notarse que tal relación con L desaparece para $\varphi_{NN}/k_BT < 1.5$ y $\varphi_{NN}/k_BT > 2.1$. Para un dado valor de T dentro de este rango D_t, se incrementa conforme lo hace el tamaño del sistema. Es importande destacar también que los datos de difusión de la Fig.2 representan verdaderos estados de equilibrio del sistema para una dada medida del mismo L y una temperatura fija T.

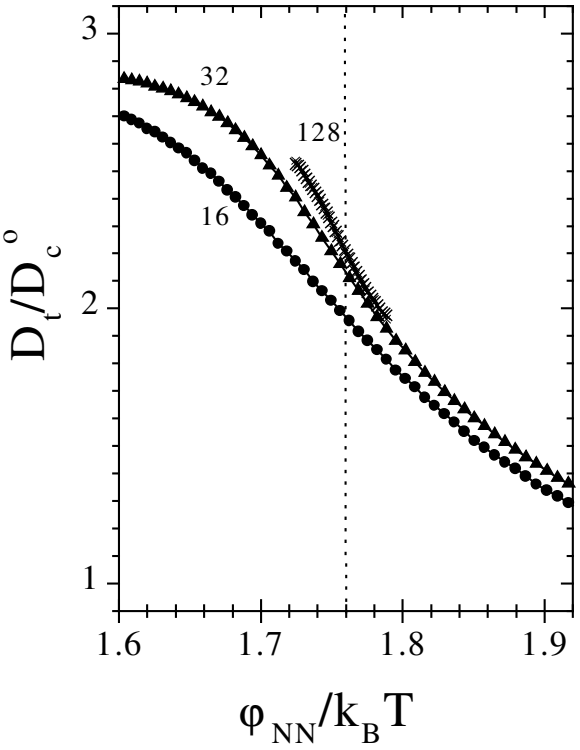

Figura 2: Coeficiente de difusión traza en un intervalo muy estrecho de temperaturas y para diferentes tamaños de la red. Por claridad sólo se muestran tres casos, L=16,32 y 128. La línea punteada vertical muestra la temperatura crítica φ_{NN}/k_BT =1.76.

La figura también muestra que el coeficiente de difusión traza es una función suave de la temperatura (aparte de alguna dispersión estadística de los datos, especialmente para redes de gran tamaño) y no exhibe anomalías como cúspides o máximos. Sin embargo, $D_t(T)$ muestra un punto singular: un punto de inflexión, donde la función cambia la concavidad. Este hecho singular nos permitirá definir una temperatura crítica del sistema de tamaño L para el valor de temperatura donde se produce el punto de inflexión en el coeficiente de difusión traza. En efecto, se observa claramente que $|dD_t/d(\varphi_{nn}/k_BT)|$ presenta un máximo con las siguientes características: (1) para redes pequeñas tenemos un pico ancho para la derivada, pero, a medida que se incrementa la dimensión del sistema, el máximo se hace más y más agudo; (2) a medida que crece L aumenta la altura del máximo y; (3) la posición del máximo se aproxima a la temperatura crítica conforme se incrementa la dimensión del sistema, L.

Para describir el comportamiento de medida finita de los coeficientes de difusión traza y de salto (cuyo comportamiento de escaleo es similar al mostrado por D_t), suponemos que los mismos respetan una ley de escaleo en la forma usual [38]:

$$D_i = L^{-\frac{\sigma_i}{\nu}} \tilde{D}_i\left(L^{\frac{1}{\nu}}\varepsilon\right),$$

donde el subíndice i representará alternativamente t o J de acuerdo a si hablamos del coeficiente de difusión traza o de saltos, respectivamente; σ_i será el correspondiente exponente de punto crítico relacionado con el coeficiente de difusión D_i, mientras que $\tilde{D}_i$ es su función de escaleo. ε representa la temperatura reducida y ν es el exponente de punto crítico de la longitud de correlación, ξ.

Consecuentemente, el comportamiento de escaleo de la derivada $\left|\left(\partial D_i/\partial\left(T^{-1}\right)\right)\right|$ debería estar dado por [38]:

$$\left|\frac{\partial D_i}{\partial\left(\varphi_{nn}/k_B T\right)}\right|_{max} \propto L^{\frac{1-\sigma_i}{\nu}}.$$

En la Figura 3 reportamos el valor del máximo de la derivada en función del tamaño del sistema, L en una gráfica log-log. De acuerdo a la teoría de

escaleo finito esto nos permitirá determinar el valor de los exponentes de punto crítico σ_i de la pendiente de la recta obtenida en la Fig.3. Debe notarse que los datos de la Fig. 3 están muy bien correlacionados con una recta en todos los casos. Podemos concluir que la dependencia de escaleo finita de los coeficientes de difusión traza y de salto puede ser descripta por los exponentes de punto crítico $\sigma_t = 0.66 \pm 0.03$ y $\sigma_J = 0.58 \pm 0.04$, respectivamente [31-34].

En la Fig.3 hemos incluido el comportamiento de escaleo esperado para el parámetro de orden de la estructura c(2x2), Ψ , y el cumulante, U_L, que permiten determinar los exponentes β y ν ,respectivamente.

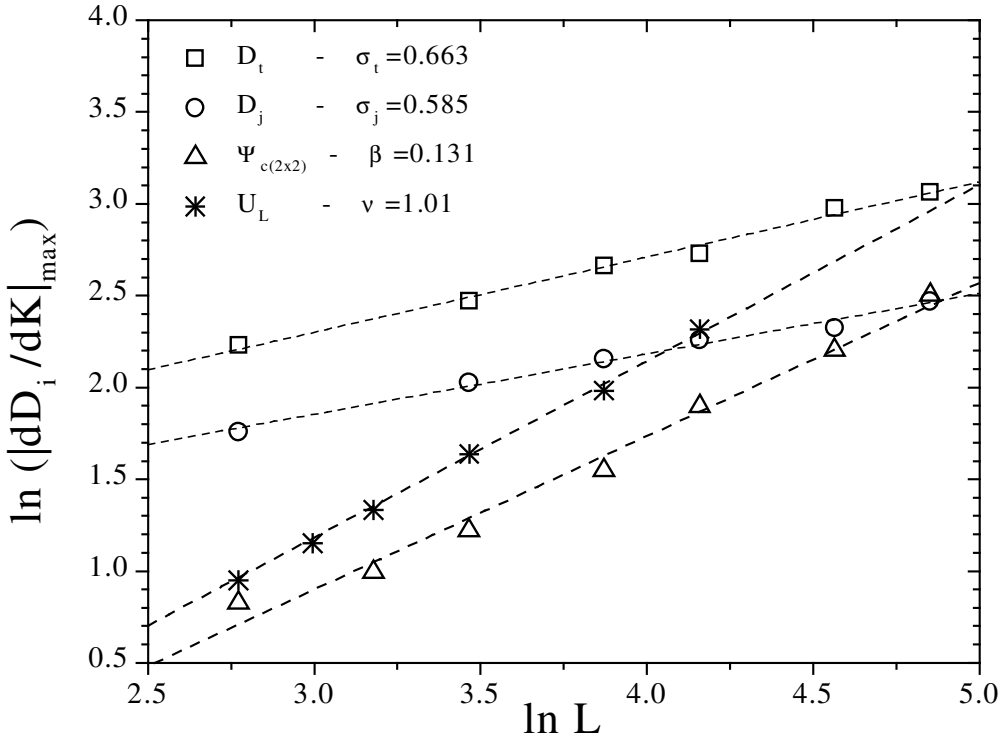

Figura 3: Logaritmo de la derivada de los coeficientes de difusión traza y de salto, del parámetro de orden y del cumulante versus el logaritmo del tamaño del sistema, L. Los puntos representan los máximos para cada medida L. Los cálculos han sido realizados a cubrimiento medio. Las líneas representan un ajuste de mínimos cuadráticos que permiten obtener las pendientes $1/\nu = 0.990$, $(1/\beta)\nu = 0.864$, $(1/\sigma_t)\nu = 0.328$ y $(1/\sigma_J)\nu = 0.409$, y a partir de ellos se puede determinar $\nu = 1.01$, $\beta = 0.131$, $\sigma_t = 0.663$ y $\sigma_J = 0.585$.

En la Figura 4 se muestra la manera de determinar la temperatura crítica del sistema infinito a partir de los datos de escaleo finito mostrados en las gráficas precedentes.

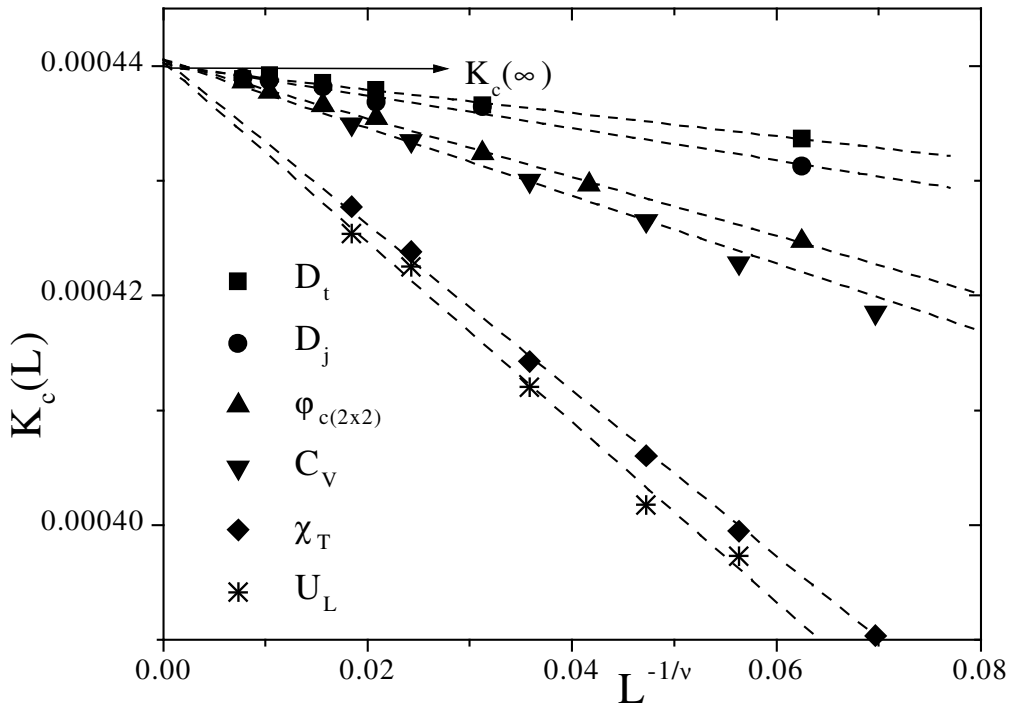

Figura 4: determinación de la temperatura crítica del sistema infinito con los datos obtenidos para el coeficiente de difusión traza y de saltos, el punto de inflexión del parámetro de orden, la susceptibilidad,y el calor específico y el cumulante.

3. Objetivos.

3.1 Objetivos generales del proyecto

De lo expuesto, que revela la experiencia lograda en la temática propuesta para el desarrollo para el presente proyecto, se propone llevar a cabo un estudio sistemático de la influencia de las transiciones de fase en el movimiento colectivo de átomos adsorbidos. El estudio ha realizar surge como una natural extensión de los resultados ya logrados en la temática y que permitirán obtener una descripción más acabada de los comportamientos críticos de los coeficientes de difusión en las cercanías de una transición de fase orden-desorden. Como un resultado lateral inspeccionaremos con un alto grado de detalle las características de las transformaciones de grupo de renormalización en el espacio real y como éstas dependen de la simetria y tamaño del bloque usado y de la regla de recursión seguida por la transformación.

3.2 Objetivos específicos

- Estudio sistemático de los comportamientos críticos de los coeficientes de difusión colectiva en la vecindad de transiciones de fase de segundo orden

  - Determinación de los exponentes de punto crítico en sustratos bidimensionales de geometría hexagonal y triangular a fin de corroborar la universalidad de los exponentes críticos, encontrados en Ref.[31-33], que predice la teoria de escaleo finito.

  - Estudio de escaleo finito de los coeficientes de difusión traza y de salto para sistemas tridimensionales que presentan transiciones de fase continuas. Obtención de los exponentes de punto crítico utilizando técnicas de escaleo finito. Comparación con los obtenidos precedentemente.

  - Estudio de escaleo finito de los coeficientes de difusión colectivo en sistemas bidimensionales que presentan transiciones de fase de diferente universalidad que la analizada en los ítems anteriores (Ising).

  - Determinación de los exponentes de punto crítico de los coeficientes de difusión colectivo en presencia de una transición de fase continua cuando el proceso difusivo está gobernado por diferentes dinámicas de difusión (por ejemplo, la dinámica propuesta por: (1) Gomer [1], (2) Binder [20], (2) Zhdanov [40], etc.). Comparación con los obtenidos en ítems anteriores.

  - Evaluación de los exponentes críticos predichos teóricamente en Ref.[21] para el coeficiente de difusión químico, mediante la utilización de técnicas de escaleo finito. Comparación con datos de la literatura.

- Estudio de la difusión colectiva en sistemas que presentan transiciones de fase de segundo orden utilizando técnicas de RSRG y su comparación con datos de simulaciones de Monte Carlo en redes cuadradas, hexagonales y triangulares

4. Resultados esperados

Se espera:

- Del estudio sistemático de los comportamientos críticos de los coeficientes de difusión colectiva en la vecindad de transiciones de fase de segundo orden se obtendrán como resultados
  a) los valores de los exponentes de punto crítico en sistemas bidimensionales con distinta geometría de la cuadrada (donde dicho estudio ha sido realizado por nuestro grupo [31-34]). Comprobación de la universalidad de dichos exponentes.
  b) por primera vez se reportarán los exponentes de punto crítico de los coeficientes de difusión traza y de salto en sistemas tridimensionales.
  c) comparación de los comportamientos críticos para diferentes cinéticas de difusión.
  d) comprobación de la universalidad de las amplitudes de escaleo de acuerdo a lo predicho por la teoría de escaleo finito.
- Determinar con un alto grado de precisión de las temperaturas críticas de la transición de fase y de los exponentes de punto crítico en sistemas bidimensionales de geometría hexagonal y triangular, utilizando técnicas del grupo de renormalización en el espacio real. Visualizar la influencia del tamaño y simetría del cluster utilizado en la transformación de RSRG y de la regla de asignación de las variables de bloque de espines [29]

5. Metodología y plan de trabajo

Se desarrollará una intensa actividad de simulación numérica. Para ello se utilizarán algoritmos de simulación a través de técnicas de Monte Carlo. En el estudio sistemático de los comportamientos críticos de los coeficientes de difusión colectiva en la vecindad de transiciones de fase de segundo orden se utilizarán las técnicas de escaleo finito a fin de obtener los exponentes de punto

crítico y también las temperaturas críticas. La variedad de los estudios propuestos permitirá determinar también la universalidad de las amplitudes de escaleo predichas por la teoría.

Se modelará la difusión colectiva superficial a través de diferentes dinámicas de difusión. Se desarrollarán las formas exactas de las funciones termodinámicas que describen el proceso difusivo. Debido a la imposibilidad de resolver exactamente la energía libre del problema se recurrirá a una aproximación para analizar la dependencia de la energía libre en función del cubrimiento y temperatra. La aproximación elegida es la conocida técnica del grupo de renormalización en el espacio real. Para llevar a cabo un estudio completo de dicha aproximación se analizará como influyen en el grado de aproximación alcanzado el tamaño y geometría de los clusters que definen la transformación como la regla de asignación utilizada. En este último caso se han utilizado dos reglas de asignación para determinar la asignación de las variables de bloque que requiere la transformación de RSRG, a saber: la regla de la mayoría y la regla de la mayoría antiferromagnética [29].

Se utilizarán también simulaciones numéricas en la asamblea gran canónica a fin de obtener la dependencia en temperatura y cubrimiento de las cantidades termodinámicas de interés: tales como las isotermas de adsorción, el factor termodinámico, los calores de adsorción, etc

Se prevee que el tiempo de ejecución del proyecto es adecuado para llevar adelante los objetivos propuestos. Para ello se cuenta al presente con una base sustancial de algoritmos en desarrollo y en ejecución que permite confiar en la obtención de los logros propuestos.

6. Referencias bibliográficas

[1] R. Gomer, Rep. Prog. Phys., 53 (1990) 917.

[2] A.G. Naumovets and Y.S. Vedula, Surf. Sci. Rep. 4 (1985) 365.

[3] G. Zgrablich, en "Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces", W. Rudzinski, W.A. Steele y G. Zgrablich (eds.), Elsevier, (1997).

[4] J.W. Haus and K.W. Kehr, Phys. Rep., 150 (1987) 263-406.

[5] D.A. Reed and G. Ehrlich, Surf. Sci., 102 (1981) 588; 205 (1981) 603.

[6] M. Tringuides and R. Gomer, Surf. Sci. 145 (1984) 121; 166 (1986) 440.

[7] R. Gomer, Surf. Sci., 38 (1973) 373.

[8] J.-R. Chen and R. Gomer, Surf. Sci. 79, (1979) 413.

[9] R. DiFoggio and R. Gomer, Phys. Rev B, 25 (1982) 3490.

[10] S.C. Wang and R. Gomer, J. Chem. Phys., 83 (1985) 4193.

[11] M.E. Tringides and R. Gomer, J. Chem. Phys., 84, (1986) 4049.

[12] G.E. Murch, Phil. Mag. A, 43 (1981) 871.

[13] C. Uebing and R. Gomer, J. Chem. Phys. 95 (1991) 7626; 7636; 7641; 7648.

[14] C. Uebing and R. Gomer, Surf. Sci. 331 (1985) 930.

[15] G. Erhlich and K. Stolt, Ann. Rev. Phys. Chem., 31 (1980) 603.

[16] J.L. Riccardo, M Chade, V. Pereyra and G. Zgrablich, Langmuir, 8 (1992) 1518.

[17] V. Mayagoitia, F. Rojas, V. Pereyra and G. Zgrablich, Surf. Sci., 221 (1989) 394.

[18] V. Mayagoitia, F. Rojas, J.L. Riccardo, V. Pereyra and G. Zgrablich, Phys. Rev. B, 41 (1990) 7150.

[19] F. Bulnes, J.L Riccardo, G. Zgrablich and V. Pereyra, Surf. Sci, 260 (1992) 304.

[20] K.W. Kehr and K. Binder, "Simulation of surface diffusion in lattice-gases and related kinetic phenomena", en Application of the Monte Carlo Method in Statistical Mechanics, K. Binder (ed.), Springer-Verlag, Berlin (1987).

[21] A.V. Myshlyavtsev, A.P. Stepanov, C. Uebing and V.P. Zhdanov, Phys. Rev. B, 52, (1995) 5977.

[22] A. Sadiq and K. Binder, Surf. Sci., 128 (1983) 350.

[23] K. Bobbs and D. Doren, J. Chem. Phys., 97 (1992) 3722).

[24] C. Cohen and Y. Zeiri, Surf. Sci., 274 (1992) 173.

[25] M. Silverberg, J. Chem. Phy. 99 (1993) 9255.

[26] D. Huang, Y. Chen, K.A. Fichtorn, J. Chem. Phys., 101 (1994) 11021.

[27] D. Huang, P.G. Balan, Y. Chen, K.A. Fichtorn, Mol. Sim., 13(1994) 285.

[28] K.A. Fichtorn and P.G. Balan, Surf. Sci., 317 (1994) 37.

[29] A.A. Tarasenko, L. Jastrabik, F. Nieto and C. Uebing. "Adatom diffusion on a square lattice. Comparison of real space renormalization group and Monte Carlo approaches". Enviado para su publicación.

[30] A.A. Tarasenko, L. Jastrabik and C. Uebing, Phys. Rev B, 57 (1998) en prensa.

[31] F. Nieto, A.A. Tarasenko and C. Uebing. "Recent progress in the understanding of surface diffusion: Influence of phase transitions and surface heterogeneities" en Defects and Difusion in Semiconductors: An Annual retrospective, D.J. Fisher (Editor) Defect and Difusion Forum, Trans Tech Publications, Vols. N°162-163 (1998) Pág. 59. ISBN 3-908450-35-7.

[32] F. Nieto and C. Uebing. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 102 (1998) 974.

[33] F. Nieto, A.A. Tarasenko and C. Uebing. Europhysics Letters, 43 (1998) 558-564.

[34] A.A. Tarasenko, F. Nieto and C. Uebing. "Finite size scaling of kinetic quantities". Enviado para su publicación.

[35] F.Nieto and C.Uebing. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 102, Nº2 (1998) 156-163.

[36] F.Nieto and C. Uebing. The European Physical Journal B, 1 (1998) 523-531.

[37] F. Nieto and C. Uebing. Physica A (1998) en prensa.

[38] K. Binder, Rep. Prog. in Phys., 60 (1997) 488.

[39] R. Gomer, Rep. Prog. Phys., 53 (1990) 917.

[40] V.P. Zhdanov, *"Elementary Physicochemical Process on Solid Surfaces"*, Plenum Press, New York, (1991).