

FLUCTUACIONES ESPACIALES Y ÓRDENES ANÓMALOS DE REACCIÓN EN PROCESOS REACTIVOS SUPERFICIALES QUE INCLUYEN LA DESORCIÓN COOPERATIVA COMPLETA

P.Córdoba-Torres¹, R.P.Nogueira² y V.Fairén¹

(1) Departamento de Física Matemática y Fluidos, UNED, 28040 Madrid, España

(2) UPR 15 of CNRS, "Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques", Université Pierre et Marie Curie, C.P. 133, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

(Email: pcordova@dfmf.uned.es. FAX: (+34)913987628)

Anomalías en las tasas de reacción con respecto a la predicción de la aproximación de Campo Medio (MFA) han sido observadas en numerosos procesos reactivos sobre superficies. Tal es el caso, por ejemplo, del mecanismo de evolución del hidrógeno (HER) sobre superficies de silicio obtenidas durante la epitaxia en fase de vapor (VPE) de semiconductores o en procesos electroquímicos sobre electrodos, con órdenes de reacción que varían entre 2 y 1, tomando incluso valores fraccionarios. En este trabajo presentamos un análisis numérico y teórico [1,2] de este fenómeno mediante el estudio de un mecanismo de reacción que contempla una desorción cooperativa completa (CFD): $A + A \xrightarrow{k_3} S + S$, con orden de reacción γ , acoplada a una reacción de adsorción $S \xrightarrow{k_1} A$ y a una desorción monomolecular $A \xrightarrow{k_2} S$, donde A representa la especie adsorbida y S el sustrato. Las propiedades del estado estacionario de este proceso son analizadas en 1 y 2D en ausencia de difusión para enfatizar la influencia de la cinética química sobre los resultados obtenidos. Simulaciones de Monte Carlo muestran que la distribución espacial de los adsorbatos es heterogénea. Dependiendo de los valores de todas las constantes de reacción del esquema se observan tres casos principales: 1) agregación local de las partículas, inesperada para la CFD y que da lugar a órdenes de reacción $\gamma < 2$ (valor de la MFA) y tasas de reacción mayores de las esperadas; 2) dispersión local, con $\gamma > 2$ y tasas más lentas; 3) distribución homogénea, donde se recuperan las predicciones de la MFA $\gamma = 2$. El problema es abordado teóricamente en 1D mediante una aproximación analítica para la vecindad activa de A, recuperando la cinética de orden fraccionario de la CFD y las correlaciones espaciales obtenidas en las simulaciones.

[1] P.Córdoba-Torres et al. J. Electroanal. Chem. **560**, 25 (2003).

[2] P.Córdoba-Torres et al. Phys. Rev. E **70**, 061108 (2004).