

003821
29

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO



ESTADOS DE MINIMA ENERGIA EN UNA
RED A TEMPERATURA CERO

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA)
PRESENTA

Jorge Humberto Arce Rincon

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Noviembre de 1990.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE.

Presentación	i
Capítulo I	
La adsorción y los estados base	
I.1 Introducción	1
I.2 Adsorción	2
I.3 Los estados base	11
Capítulo II	
Cálculos iniciales y resultados tentativos	
II.1 Introducción	23
II.2 Enfriamiento con memoria	
II.2.A El método	23
II.2.B Comentarios al enfriamiento	29
II.2.C Resultados	31
II.2.D Conclusiones	35
II.3 La búsqueda numérica	
II.3.A El método	35
II.3.B Resultados	37
II.3.C Conclusiones	39
II.4 Conclusiones del capítulo	39
Capítulo III	
La inspección exhaustiva	
III.1 Introducción	41
III.2 Fundamentos y algoritmo	41

III.3 Resultados	44
III.4 Discusión de los casos 1/q	59
III.5 Discusión de los casos p/q	66
III.6 Conclusiones	70
Capítulo IV	
Comparación con resultados experimentales	
IV.1 Introducción	73
IV.2 Los trabajos de Müller et al.	74
IV.3 Discusión	85
IV.4 Conclusiones	87
Capítulo V	
Conclusiones finales y perspectivas	
V.1 Conclusiones	89
V.2 Perspectivas	92
Apéndice	96
Referencias	107

Capítulo I.

La adsorción y los estados base.

I.1. Introducción.

El objetivo inicial de la investigación que se reporta en esta tesis fue, como hemos señalado en la presentación, realizar un cálculo numérico que permitiera confirmar o descartar, la conjetura que elaboraron Cocho y coautores [Cocho et al. 1986], sobre las configuraciones de energía mínima de partículas en los vértices de una red cuadrada, y que interactúan a través de un potencial repulsivo, monótonicamente decreciente y convexo.

La solución a este problema tiene como una de sus aplicaciones, el análisis de los patrones que forman átomos o moléculas adsorbidos sobre una superficie. En particular los resultados de esta tesis se usaron para discutir la adsorción de potasio y cesio, sobre superficies de metales de transición. La primera sección de este capítulo se ocupará de repasar brevemente algunas características del fenómeno de la adsorción.

La motivación que tuvieron Cocho et al. para desarrollar su trabajo, fue el interés que despertó entre los estudiosos la solución al problema planteado en el primer párrafo -de esta introducción- para un sistema unidimensional. Esta solución fue encontrada independientemente por Pokrovsky y Uimin [Pokrovsky y Uimin 1978] y por Hubbard [Hubbard 1978], y fue a partir de ella que Cocho et al. hacen su conjetura para el sistema de dos dimensiones. Por lo tanto en la segunda parte de este capítulo mostraremos la solución al problema en una dimensión, y explicaremos la propuesta para dos dimensiones.

I.2. Adsorción.

Estudiar las superficies es involucrarse en un área de trabajo privilegiada en la investigación de materiales. Existen varias razones para ello, por una parte se han construido teorías que explican adecuadamente el bulto, y no sucede así para las superficies; por otra parte hay una gran cantidad de procesos y fenómenos superficiales con importancia tecnológica: catálisis, corrosión, revestimiento, juntas de conducción, etc. La importancia que esta área del estado sólido tiene para la industria (y para los militares) ha impulsado el desarrollo de muchas técnicas de análisis, posibles gracias a la creación de las cámaras de alto vacío, que han permitido controlar la pureza de los objetos a estudiar.

Mención especial dentro de los fenómenos asociados a las superficies merece la adsorción, la cual consiste en el enlace de átomos o moléculas con los átomos superficiales de algún material. Este enlace puede deberse a una interacción de van der Waals, provocada por la interacción entre los momentos dipolares instantáneos del átomo o molécula adsorbido -adsorbato- y los momentos inducidos en la superficie. En este tipo de adsorción, la más lábil, interviene una energía de aproximadamente 0.25 eV, y se le llama adsorción física. Los gases nobles sobre gráfita se adsorben de esta manera, y su estudio ha dado lugar a una rica línea de investigación [Shick 1980] [Kosterlitz 1980].

Otros tipos de enlaces son el covalente y el iónico que son más fuertes, un intervalo aproximado de las energías involucradas es de 0.43 eV a 8.4 eV, y los casos de adsorción bajo este tipo de enlace se llaman de adsorción química. El covalente ocurre porque las

funciones de onda del adsorbato y el sustrato se mezclan, compartiéndose los electrones. El enlace iónico se formará cuando existirá una transferencia de carga entre el adsorbato y el sustrato.

Si nuestro conocimiento de los enlaces en la adsorción es poco [Prutton 1987, p. 130], la comprensión que tenemos de la interacción entre los adsorbatos es muy pobre. El efecto de la interacción (en lo sucesivo la palabra interacción se refiere sólo a la que existe entre los adsorbatos) se va notando a medida que la cantidad de átomos que se adsorben en la superficie es mayor, su papel será protagónico en el surgimiento de patrones ordenados y de las distintas fases que forman los adsorbatos en la superficie. A decir de Einstein "el conocimiento de las interacciones entre los adátomos es vital"... "para explicar adecuadamente las características de estos sistemas" (Einstein 1982, p. 276 y 277).

A pesar de lo anterior el panorama es confuso. En una revisión de 1980 [Bauer 1980 p. 306] se mencionan tres tipos de interacciones: la dipolar, que ocurre cuando existe transferencia de electrones entre el sustrato y el adsorbato; la indirecta electrónica, realizada vía los electrones del sustrato; y la elástica, cuyo medio de propagación son los iones de la red del sustrato. Según la revisión antes citada, la interacción dipolar decae como el inverso del cubo de la distancia de separación de los adsorbatos; la indirecta electrónica es oscilatoria, anisotrópica y su decaimiento depende de la distancia (d) entre d^{-7} y d^{-4} ; finalmente la elástica decae como la dipolar, y es anisotrópica en magnitud y signo.

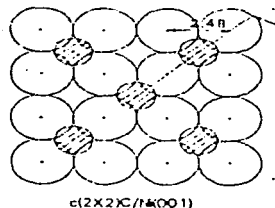


Figura I.1. Patrón de adsorción de oxígeno sobre níquel, en el cual el número de enlaces NiO es máximo. Los círculos grandes corresponden al oxígeno y los pequeños al níquel. (Tomado de Marcus y Jona 1962).

La organización espacial que los adsorbatos tienen entre sí y con respecto al sustrato es un aspecto muy importante de la adsorción. Además del interés académico, varios fenómenos de importancia tecnológica dependerán de esa organización, algunos ejemplos son a) el crecimiento de cristales, donde el depósito del material sobre la cara cristalina y su difusión en la red, depende de la física de los adsorbatos en esa cara; b) catálisis, en este caso además de los aspectos superficiales involucrados en la fabricación del catalizador, algo muy importante es entender el régimen de operación, etapa en la cual puede ocurrir envenenamiento por adsorción, la disposición de las moléculas de veneno será importante para la magnitud del bloqueo del catalizador; c) corrosión, un ejemplo de corrosión donde es dramática la importancia de la organización espacial es la

oxidación del níquel, en este caso se ha mostrado que la formación de estructuras $c(2 \times 2)$ por los oxígenos (ver figura I.1), influye fuertemente en la formación del óxido [Reindl et al. 1989], pues en esta estructura se enlaza el máximo número de oxígenos a cada átomo de níquel, situación que se vuelve energéticamente favorable al existir una ganancia asociada a los enlaces NiO.

La organización espacial de los adsorbatos en la superficie puede dar lugar a fases sólidas, líquidas y gaseosas [Kosterlitz 1980], las primeras se pueden clasificar en conmensurables e inconmensurables. Las conmensurables corresponden a la situación en que el cociente de las distancias de la red del sustrato y la superred del adsorbato forman un racional, las inconmensurables son

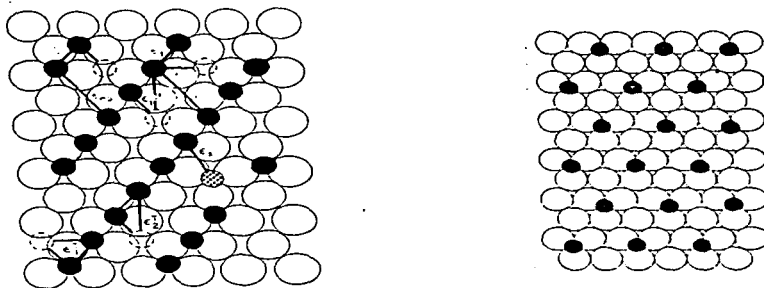


Figura I.2. Patrones de adsorción para las redes rectangular a (centrada rectangular) y triangular b. La primera corresponde a adsorción de oxígeno sobre la cara (110) del volframo, la segunda a oxígenos sobre la cara (111) del níquel. (Tomado de Roelofs 1982).

aquellas en que el cociente antes citado es un irracional. Un ejemplo de arreglos conmensurables en la red cuadrada lo tenemos en la figura I.1, arreglos semejantes para las redes rectangular y triangular pueden verse en la figura I.2.

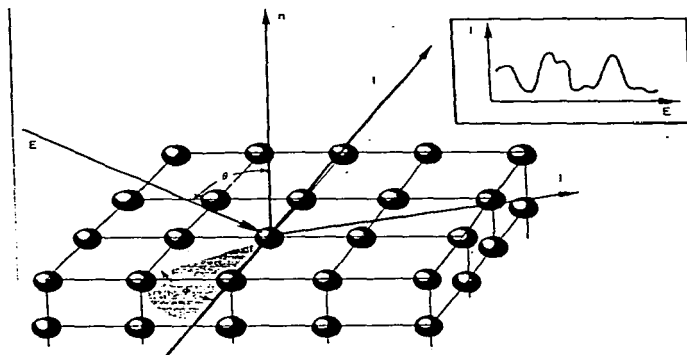


Figura I.3 Esquema que ilustra la dispersión de electrones provocada por los átomos superficiales. El haz incidente está marcado con E y los dispersados como I, n denota la normal a la superficie. En la esquina superior derecha está insertado un diagrama de intensidad contra energía, cuyo análisis ayuda a inferir las distancias entre los distintos constituyentes de la superficie. (Tomado de Estrup 1975).

Los reportes sobre estructuras regulares son muchos, una compilación realizada en 1987 [Maclaren et al., 1987] menciona -aproximadamente- 284 casos, la gran mayoría de los cuales corresponden a coberturas 1 y $1/2$. Patrones para coberturas más largas pueden darse cuando la interacción es de largo alcance, como en el caso dipolar, y la adsorción se realiza a una temperatura lo suficientemente baja para que la agitación no rompa el ordenamiento, y suficientemente alta para que la difusión permita la evolución hacia la configuración de equilibrio. Los

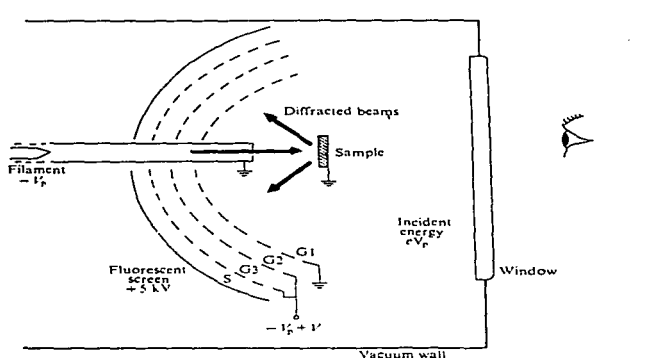


Figura I. 4. Representación de un aparato de difracción de electrones de baja energía. Las rejillas sirven para eliminar los electrones provenientes de colisiones inelásticas y mejorar la detección. (Tomado de Frutton 1987).

patrones experimentales que se discutirán en el capítulo IV se consiguieron bajo las condiciones antes mencionadas.

Los ordenamientos atómicos de las superficies pueden estudiarse por diferentes técnicas, una muy popular es la difracción de electrones de baja energía, cuyas siglas en inglés son LEED. El bulto del material es usualmente estudiado con difracción de rayos X, técnica que aprovecha la interacción de la radiación con los átomos de la red, esta radiación una vez dispersada puede interferir constructivamente, dependiendo de la distribución de los átomos, la dirección de los haces y la longitud de onda de la radiación. Las mismas ideas subyacen al funcionamiento de LEED, utilizándose electrones de baja energía porque son los que interactúan con los átomos de las primeras capas del material. Un diagrama de la dispersión en la superficie se muestra en la figura I.3.

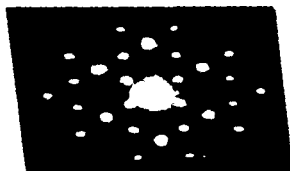
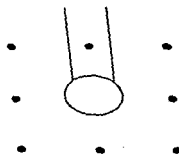
El dispositivo experimental se ha representado en la figura I.4, consiste básicamente de un cañón de electrones, un pantalla fluorescente para detectar los haces difractados, y una serie de rejillas que permiten absorber los electrones que fueron dispersados inelásticamente y mejorar la detección. Los patrones de difracción que se observan son del tipo de los mostrados en la figura I.5, y de ellos se puede inferir el ordenamiento de la superficie.

Otra información que se recoge de los experimentos de LEED, es la evolución de la intensidad de los distintos haces a partir de cambios en la energía del haz incidente; aunque muy difícil de interpretar, esta información se utiliza para encontrar la posición y el tipo de los átomos superficiales.

La realización de experimentos de LEED para un sistema a diferentes condiciones de cobertura y temperatura, permite



(a)



(b)

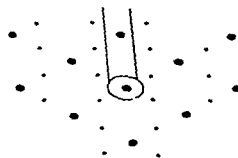


Figura I.5. Patrones de difracción de electrones de baja energía. El primero, a se obtuvo con la cara (100) del cobre. El segundo b corresponde a la adsorción de oxígeno sobre la cara (110) del wolframio. (Tomado de Fruton 1987).

construir su diagrama de fases. La figura I.6 muestra un diagrama para adsorción de hidrógeno sobre la cara (100) del paladio, en esta figura además del diagrama se encuentran las curvas de intensidad que sirvieron para construirlo.

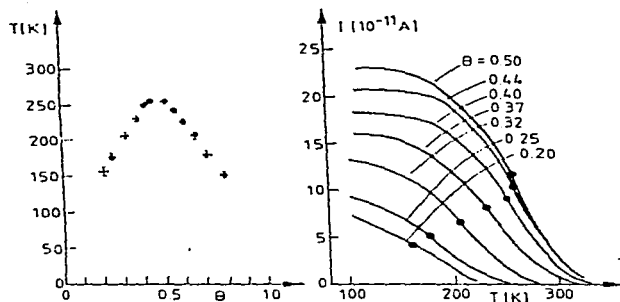


Figura 1.6. A la izquierda puede verse el diagrama de fases para la adsorción de hidrógeno sobre la cara (100) de paladio, al interior de la curva predominaría el patrón $c(2 \times 2)$ de los hidrógenos y afuera de ella los adsorbatos se desordenarían. A la derecha se reportan las curvas de intensidad contra temperatura de donde se obtuvo el diagrama, los círculos llenos marcan los puntos de inflexión de las curvas, que corresponden a la transición orden-desorden.

La construcción del mapa de las fases puede ser útil para inferir aspectos microscópicos de la asociación, como las interacciones y el enlace; para ello uno de los recursos es la simulación del diagrama de fases, que puede hacerse a partir de varios procedimientos, que usan modelos de la interacción y/o el enlace. Uno de los procedimientos más populares es la simulación con cálculos de Monte Carlo. El esquema de trabajo es plantear el

hamiltoniano asociado al modelo propuesto, y efectuar cálculos de Monte Carlo que permitan obtener -a partir de evaluaciones estadísticas de las cantidades microscópicas- los parámetros de orden para distintas coberturas y temperaturas. La comparación entre el diagrama de fases así obtenido, con el reportado por los experimentales permite ir refinando el modelo en pasos sucesivos. Cuando ambos diagramas se parecen, se considera que el modelo microscópico refleja adecuadamente al sistema real. En el capítulo IV se podrá ver un ejemplo de este proceso para la interacción dipolar.

I.3. Los estados base.

La formación de las diferentes fases de los adsorbatos, es producto de una interrelación compleja entre enlace, interacción, difusión y temperatura. Una forma de reducir esa complejidad sería reducirse a los estados base, de esa manera nos limitaríamos a fases donde el papel principal correspondería a enlace e interacción. La búsqueda de las configuraciones de mínima energía de los adsorbatos podría tener el interés antes expuesto, pero también podríamos abocarnos a ella desde una perspectiva puramente físico-matemática: dado un sistema complejo, con muchos elementos e interacciones entre ellos ¿cuál es la disposición de los elementos que hace mínima la energía?. La respuesta a la pregunta anterior, para cierta clase de sistemas en una dimensión fue encontrada simultáneamente por Pokrovsky y Uimin [Pokrovsky y Uimin 1978] y por Hubbard [Hubbard 1978]; como esta solución es el antecedente inmediato de la conjetura de Cocho et al. que intentamos probar en esta tesis, la revisaremos a continuación.

La enunciación precisa de la pregunta que se respondió para una dimensión es la siguiente: si colocamos sobre una red cuadrada unidimensional, partículas que interactúan con un potencial repulsivo, monótonicamente decreciente, con segunda derivada mayor que cero en todos sus puntos, que decae más rápido que $1/r$ cuando r tiende a infinito, con una proporción de m partículas a n sitios disponibles en la red ¿cuál es la configuración de las partículas que hace mínima la energía?

Podemos escribir la expresión para la energía de este sistema como

$$E = 1/N \sum_{i,j} V(|x_i - x_j|), \quad (I.1)$$

donde más que hablar de la energía total, lo hacemos sobre la densidad de energía, pues N es el número de partículas. Las posiciones de las partículas se señalan como x_i y x_j y no se permite doble ocupación, V es la ley del potencial. La primera pregunta que nos hacemos es sobre la convergencia de esta expresión, para lo cual podemos acudir al criterio de Cauchy, que establece la convergencia si los sumandos son positivos, monótonicamente decrecientes y van a cero más rápidamente que el inverso de la distancia [Arfken 1970, p. 242], como la función V cumple estas tres condiciones la serie es convergente.

Podemos ahora descomponer la expresión de la energía en las contribuciones correspondientes a cada orden de vecindad

$$E = \sum_i E_i, \quad (I.2)$$

donde $i=1$ correspondería a la contribución de los primeros vecinos, $i=2$ a segundos, y así sucesivamente. Para encontrar la solución al problema iremos revisando los distintos órdenes de vecindad.

Para primeros vecinos la configuración de las partículas en el mínimo sólo involucra dos tipos de distancias, que corresponden a los naturales inmediatamente menor y mayor al inverso de la cobertura (se denomina cobertura al cociente del número de partículas entre la cantidad de sitios disponibles, usualmente se indica con la letra θ); a menos que el inverso de la cobertura corresponda directamente a un natural, situación en que la única distancia entre primeros vecinos será igual a este natural. Para comprobar todo lo antes expuesto, supongamos una cobertura cuyo inverso no es un natural, y supongamos también que la expresión de la energía mínima involucra muchas otras distancias

$$E_i = \sum_i u(x_i) v(x_i). \quad (I.3)$$

La condición de buscar el mínimo para una cobertura dada, nos obliga a que la suma total de las distancias entre los primeros vecinos, dividida entre el número de partículas, sea el inverso de la cobertura. Esta condición se puede escribir como

$$1/n \sum_i u(x_i) x_i = 1/\theta. \quad (I.4)$$

que visto de otra manera es una suerte de promedio entre las distancias de los primeros vecinos, y para que resulte igual a $1/\theta$ tiene que incluir distancias menores y mayores a este valor.

Tomemos dos valores cualesquiera de estas distancias, una de la menores s y otra mayor t , tales que

$$s < t+1$$

(I.5)

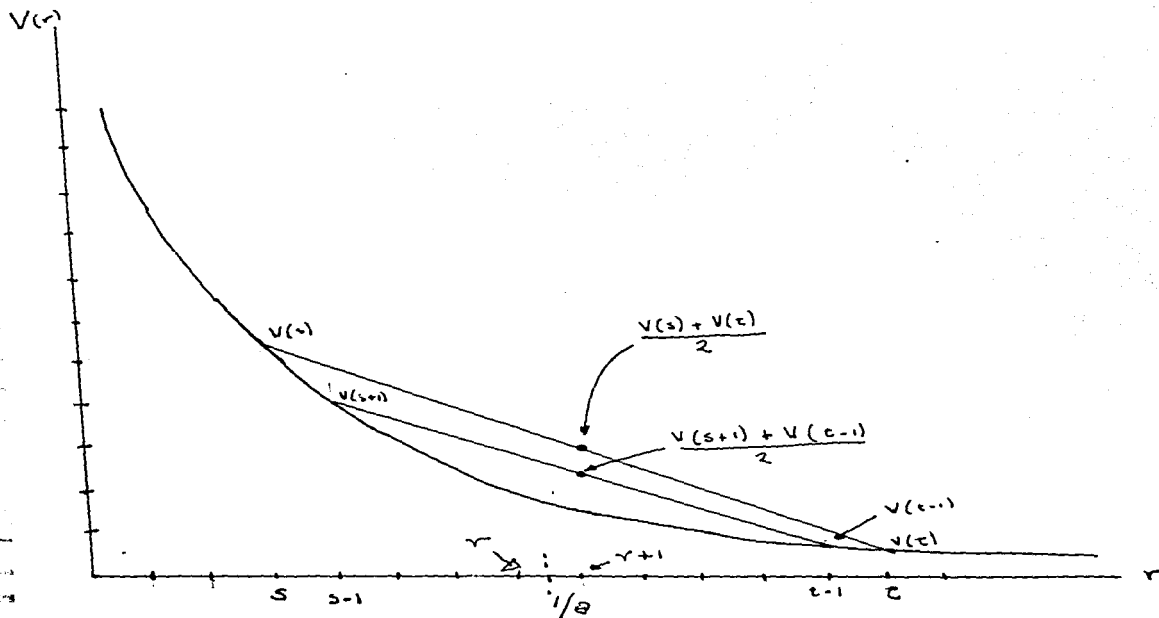


Figura I.7 En esta figura puede observarse directamente que la semisuma de los valores de la energía asociados a los extremos de intervalos anidados, serán consecutivamente menores.

El valor del inverso de la cobertura no se altera si lo reescribimos así

$$\sum_i u'(x_i) + (s+1) + (t-1), \quad (I.6)$$

y la expresión de la energía tomaría la nueva forma

$$E_1' = \sum_i u'(x_i) V(x_i) + V(s+1) + V(t-1), \quad (I.7)$$

que es menor que la energía de donde partimos pues

$$V(s) + V(t) < V(s+1) + V(t-1), \quad (I.8)$$

por la convexidad de la función V , esto puede verse de la figura I.7.

La construcción de la energía E_1' menor que E_1 , que respeta la condición de la cobertura, puede repetirse tomando ahora como energía inicial a E_1' . Aplicaciones sucesivas nos llevarán a quedarnos con dos distancias (r y $r+1$) separadas por la unidad, como esta suma de las distancias debe promediar a $1/\theta$, una de ellas es inmediatamente menor que $1/\theta$ y la otra inmediatamente mayor. No queda otra posibilidad que la menor sea la parte entera de $1/\theta$ (que denotaremos como $[1/\theta]$), y la mayor igual a $[1/\theta]+1$.

Igual discusión que la expuesta en los párrafos anteriores, podemos hacer para el caso en que el inverso de la cobertura es un natural l , con la salvedad que utilizamos directamente la expresión, en diferencias finitas, de la condición de convexidad

$$V(l) < [V(l+1)+V(l-1)]/2,$$

(I.9)

para mostrar que únicamente interviene un tipo de distancia en la expresión de la energía para el mínimo.

Pasemos al caso de segundos vecinos, para el cual la suma de las distancias entre todos los segundos vecinos será igual al doble de la longitud de la red; si dividimos esta suma entre el número de partículas obtendremos el cociente de dos entre la cobertura

$$\sum_{i,j} u(x_i, x_j) (x_i + x_j) = 2/\theta, \quad (I.10)$$

correspondiendo a una expresión para la energía de los segundos vecinos como la siguiente

$$E_2 = \sum_{i,j} u(x_i, x_j) V(x_i + x_j). \quad (I.11)$$

Al igual que sucedió con la expresión para la energía de los primeros vecinos, que fue generada únicamente con dos distancias, en la solución para los segundos vecinos intervienen dos distancias consecutivas $[2/\theta]$ y $[2/\theta]+1$. La demostración de que así sucede sigue la misma línea que la demostración para el caso de primeros vecinos (aprovechar la convexidad), y al igual si $2/\theta$ es un natural, sólo interviene este como distancia de separación.

Para los terceros vecinos, cuartos vecinos y enésimos vecinos se puede aplicar el mismo procedimiento, y siempre tendremos que

las distancias límites serán $[n/\theta]$ y $[n/\theta]+1$, con la advertencia que en algún paso n/θ será un natural k , pues la cobertura es un racional; a partir de ese suceso las siguientes distancias serán repeticiones trasladadas una distancia k de los primeros n pasos.

Veamos ahora cual es exactamente la serie de distancias entre las partículas, para ello construimos el siguiente esquema:

	cobertura θ
separación entre primeros vecinos	$[1/\theta] < 1/\theta < [1/\theta]+1$
segundos vecinos	$[2/\theta] < 2/\theta < [2/\theta]+1$
terceros vecinos	$[3/\theta] < 3/\theta < [3/\theta]+1$
.	.
.	.
.	.
.	.
enesimos vecinos	$n/\theta = k$
$n=1$	$k + [1/\theta] < n+1/\theta < k+1 + [1/\theta]$

Para colocar las partículas en las posiciones en que la energía es mínima, sólo hay que poner su primer vecino a distancia $[1/\theta]$ (o $1/\theta+1$), el segundo a distancia $[2/\theta]$ (o $2/\theta+1$), etc.; por ejemplo si la cobertura fuera $7/47$, las columnas de distancias vecinales serían:

primeros vecinos	$6 < 47/7 < 7$
	$7 \downarrow \qquad \qquad \downarrow 7$
segundos vecinos	$13 < (2 \times 47) / 7 < 14$
	$7 \downarrow \qquad \qquad \downarrow 7$
terceros vecinos	$20 < (3 \times 47) / 7 < 21$
	$6 \downarrow \qquad \qquad \downarrow 6$
cuartos vecinos	$25 < (4 \times 47) / 7 < 27$

	7↓	↓7
quintos vecinos	33<(5x47)/7<34	
	7↓	↓7
sextos vecinos	40<(6x47)/7<41	
	7x	x 6
y séptimos		47.

En estas columnas hemos marcado como un número junto a una flecha el incremento de distancia que se da entre un orden de vecindad y el siguiente. Usando estas distancias entre los vecinos consecutivos, el arreglo de partículas se puede representar de la siguiente forma

$$\bullet 6 \cdot 7 \cdot 7 \cdot 6 \cdot 7 \cdot 7 \cdot 7 \cdot 6 \cdot 7 \cdot 7 \cdot \quad (I.12)$$

donde los números representan los espaciamentos entre vecinos cercanos.

Para dos dimensiones no existe una solución a este problema rigurosamente demostrada. Pokrovsky y Uimin [Pokrovsky y Uimin 1978] proponen una solución para coberturas del tipo $1/q$, con q un natural e interacción dipolar. Cocho et al. [Cocho et al. 1986] a partir de este tipo de soluciones construyen las de coberturas p/q (con p un natural menor que q y primos relativos), dando argumentos de plausibilidad. Empecemos por revisar la solución a $1/q$.

La pieza esencial del procedimiento, y al mismo tiempo su limitación en cuanto a la generalidad del resultado, es proponer que la red de los sitios (o red del sustrato) se cubrirá con una superred de partículas que formarán figuras de igual tamaño y forma, y que el área de cada una de estas figuras será igual al inverso de la cobertura.

Suponiendo que los vectores base de la red de sitios son α y β , y los vectores base de la superred de partículas son a y b , podemos expresar los segundos como $a=K\alpha+L\beta$ y $b=M\alpha+N\beta$. Como la celda elemental tiene que ser un paralelogramo, pues en el plano sólo existen cinco tipos de redes de Bravais y todas son alguna forma de paralelogramo, el área normalizada de la celda de la superred es $KN-LM$, que de acuerdo a la hipótesis de Pokrovsky y Uimin es igual al inverso de la cobertura. Esta manera de expresar el inverso de la cobertura

$$1/\theta = KN - LM, \quad (I.13)$$

es la que (cada la dificultad de hacer un estudio analítico del problema) se aprovecha, para evaluar numéricamente la energía correspondientes a las distintas parejas de vectores a y b que cumplen con la cobertura, y extraer la pareja que tiene la menor energía.

En el trabajo de Cocho et al. se utiliza la misma idea para obtener las configuraciones de mínima energía en la red cuadrada, para coberturas entre $1/2$ y $1/10$, obteniéndose las configuraciones de la figura I.8. La contribución esencial de estos autores parte de advertir que las soluciones de coberturas consecutivas tienen un lado de las misma longitud, esto permite formar tiras con celdas correspondientes a $1/n$ y $1/n+1$. Para coberturas $1/4$ y $1/5$ hemos dibujado el patron resultante en la figura I.11.

Trasladando estas "tiras" es posible llenar el plano. Esto viene a ser como construir una solución para el plano a partir de una solución lineal. En el ejemplo tenemos que la celda elemental

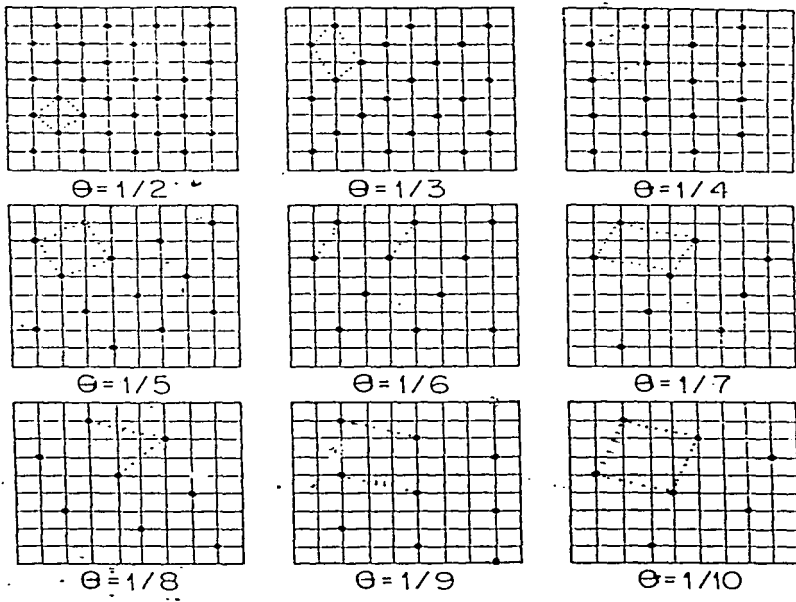


Figura I. 8. Configuraciones de mínima energía conjeturadas por Cocho et al. para partículas en la red cuadrada. El potencial de interacción es repulsivo. Hemos marcado con líneas punteadas celdas mínimas para cada cobertura, notese que las consecutivas tienen lados de la misma longitud.

de $1/4$ tiene una carga por cuatro espacios, y la de $1/5$ una carga por cinco espacios, la celda compuesta por ambas tiene dos cargas por nueve espacios, y por lo tanto corresponde a una cobertura de $2/9$, intermedia a $1/4$ y $1/5$.

$$1/4 < 2/9 < 1/5.$$

(I.14)

Cualquier cobertura racional entre $1/4$ y $1/5$ puede obtenerse combinando una cantidad finita de estas coberturas extremas, pero ¿cuál es el arreglo de estas celdas que minimiza la energía para la cobertura intermedia dada?. Es en este punto donde Cocho et al. hacen su segunda propuesta importante: el ordenamiento de celdas de uno y otro tipo, debe seguir la secuencia de las distancias que se obtienen para la solución de esa cobertura en el caso

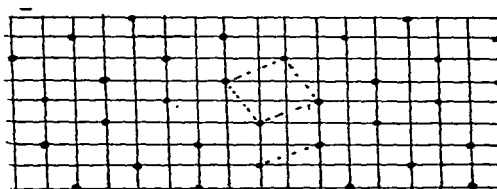


Figura I.9. Al juntar las celdas asociadas a los patrones de coberturas $1/4$ y $1/5$, y trasladarlas llenando el plano, obtenemos una estructura de cobertura $2/9$.

unidimensional. Si deseáramos la configuración de mínima energía para la cobertura $7/47$, debemos colocar las celdas mínimas de $1/8$ y $1/7$ -tomadas de la figura I.8- en la secuencia de la relación (I.12) y trasladar esta tira en dirección perpendicular llenando el plano.

En síntesis las conjeturas de Cocho et al. al respecto de este problema son: a) los patrones de partículas que minimizan la energía en la red cuadrada están -para coberturas de $1/2$ a $1/10$ - en la figura I.8; b) las soluciones de coberturas consecutivas tienen un lado en común; c) la solución para coberturas p/q se obtienen juntando por su lado común a las celdas solución de los dos inversos de los naturales que limitan a p/q ; y d) las soluciones serán la traslación de estas soluciones unidimensionales.

El objetivo de esta tesis es confrontar estas conjeturas numéricamente.

Capítulo II.

Cálculos iniciales y resultados tentativos.

II.1. Introducción.

En el siguiente capítulo discutiremos un método exhaustivo para atacar el problema que nos ocupa, este método permite -en principio y para un área dada- encontrar exactamente la configuración de partículas que hace mínima la energía, a temperatura cero y con una cobertura e interacción establecidas. Sin embargo, antes de llegar a ese método, se hicieron algunos cálculos que sin ser del todo rigurosos, mostraron que los estados base en la red cuadrada tienen una riqueza mayor que la sospechada por autores anteriores.

Hemos bautizado a estos métodos como el "enfriamiento con memoria" y la búsqueda numérica". A continuación los explicaremos, mostrando sus resultados y criticándolos, con el ánimo de documentarlos, para su utilización posterior en el problema que nos ocupa o algún otro.

II.2 Enfriamiento con memoria.

II.2.A. El método.

La conjetura que estamos intentado verificar (ver final del capítulo anterior) se refiere a un sistema de muchos elementos, que pueden interaccionar de manera compleja, y del cual buscamos su configuración de mínima energía. Una primera propuesta de solución a este problema sería la iterativa, que consiste en partir de alguna configuración -por ejemplo establecida al azar- y proponer un cambio en el estado de alguno de sus elementos, en

este caso podemos proponer un cambio de posición de alguna de las partículas, si baja la energía con este movimiento lo aceptamos, y buscamos provocar otro cambio en el sistema. El método iterativo consistirá en repetir el procedimiento antes descrito hasta encontrar el estado base. Sin embargo, este algoritmo lleva al sistema a una configuración que no coincide con el estado base, y donde no es posible efectuar movimientos elementales que bajen la energía, esto es, nuestro sistema queda atrapado en un estado metaestable o mínimo local; visto en términos "paisajistas" tendríamos que estaría colocado en un valle, rodeado por barreras correspondientes a configuraciones de energía alta. Para salir de este atrapamiento debemos sacudir al sistema introduciendo fluctuaciones.

La estructuración de un método que utilice la idea antes expuesta (introducir fluctuaciones para salir de los atrapamientos), ha sido discutida por varios autores [Khachartuyan et al. 1979-1986] [Kirkpatrick et al. 1983] que se han interesado por la potencialidad que puede tener para resolver problemas de optimización muy complicados. En nuestro caso llegamos a un algoritmo que intenta simular el enfriamiento lento del sistema, simulación a la que se agrega un criterio que indica cuando el resultado obtenido se tomará como correcto.

Para la construcción de este procedimiento nos inspiramos en los dos últimos trabajos de Khchartuyan et al., en los cuales se propuso la utilización de cálculos de Monte Carlo a temperatura baja, para encontrar el mínimo de funciones de muchas variables, en particular estos autores mostraron que esta idea da buenos resultados par encontrar la estructura de una molécula: la

prolina-L. Ellos desde sus primeros trabajos insistieron en la utilidad de aplicar conceptos de la mecánica estadística a problemas de optimización de muchas variables.

Sin embargo la expresión más acabada de un algoritmo que imite el enfriamiento lento, usando Monte Carlo, es el recocido simulado [Mezard et al. 1987], el cual se basa en la observación de que el estado de materiales a baja temperatura se obtiene recociendo, esto es, fundiendo el material y enfriándolo lentamente, con especial cuidado cerca de la temperatura de cristalización, de no hacerse así el material presenta muchos defectos, circunstancia que correspondería al atrapamiento metaestable.

La simulación del procedimiento anterior, en los términos de Mezard et al. consiste en los siguientes pasos:

- 1.-Se toma una configuración inicial.
- 2.-Se da una temperatura inicial.
- 3.-Se realizan M pasos de Monte Carlo a esa temperatura.
- 4.-Se baja la temperatura y se regresa a 3, hasta llegar a una temperatura final.

Los parámetros que hay que definir para realizar este método son: a) una serie de temperaturas, y b) la cantidad de pasos de Monte Carlo correspondiente a cada temperatura. Para encontrar el mínimo se procede por tanteo, inicialmente efectuando recocidos que nos permitan ubicar la temperatura de cristalización, y después utilizando esta información para recocer más lentamente, esto es, con una subdivisión más fina del intervalo de temperaturas cercano a la cristalización.

Una ventaja adicional de usar los Monte Carlos para modelar

los recocidos, es poder utilizar los conceptos de la mecánica estadística para analizar la evolución de los sistema al simular el enfriamiento. Es posible probar [Binder 1979] que el algoritmo de Monte Carlo produce -en general- despues de un cierto número de corridas a una temperatura, una distribución de las configuraciones de acuerdo a la siguiente función:

$$P(C) = \exp(-\beta E(C)) / \sum_c \exp(\beta E(C)), \quad (II.1)$$

donde "C" indica la configuración y el denominador corresponde a la función de partición

$$Z = \sum_c \exp(-\beta E(c)). \quad (II.2)$$

A partir de esa última es posible definir las energías libres y promedio, así como el calor específico:

$$F(T) = -\ln Z / \beta, \quad \langle E(T) \rangle = F(T) + TS \quad \text{y} \quad C(T) = d/dt \langle E(T) \rangle, \quad (II.3)$$

esta última cantidad es importante, pues un valor alto de ella indica cambios en el ordenamiento del sistema, de tal manera que la zona de temperaturas en que ocurre esto debe estudiarse más lentamente.

Es importante observar que este algoritmo de recocido no cuenta con ningún criterio que indique que ya se llegó al estado de mínima energía. Es probable que la ausencia de este criterio, se deba a que el recocido simulado fue motivado por el estudio de los vidrios de espin, sistema con un alto grado de frustacion y

que tienen una gran densidad de mínimos degenerados, más que un mínimo con muchas simetrías.

En el problema que nos ocupa lo esencial es encontrar el mínimo absoluto de la energía del sistema, de tal manera que es necesario dar un criterio que nos indique -más allá de volumen de corridas realizadas- el grado de confianza que se puede tener en el resultado obtenido. En el enfriamiento con memoria se da un criterio para terminar de efectuar corridas. Podemos decir que lo esencial del enfriamiento con memoria es un recocido simulado. Sin embargo como no tuvimos referencia de esta técnica, no se hizo el análisis de las corridas con los conceptos de la mecánica estadística, lo cual hubiese sido de gran utilidad para reducir los tiempos de cómputo, y crear confianza en los resultados. A continuación paso a explicar el enfriamiento con memoria.

Dado que deseamos encontrar la configuración de mínima energía correspondiente a la cobertura $1/q$, construimos una celda de qxq donde se colocaran q partículas, además para resolver la discontinuidad que significa el borde de la celda imponemos condiciones periódicas a la frontera, de tal manera que la simulación se realiza en un toro. Una vez modelado nuestro sistema, investigamos el orden de sus energías típicas, información que nos permite definir dos temperaturas: T_i y T_f (temperatura inicial y temperatura final) que deben corresponder a temperaturas muy altas y muy bajas del sistema y que serán los extremos de la escalera de temperaturas en que se correrán los Monte Carlos.

Después de realizada la subdivisión del intervalo de temperaturas, se asigna un número M de pasos de Monte Carlo

Globales (MCG) a cada temperatura de la serie o escalera de temperaturas.

El paso de MCG es un conjunto de qxq pasos elementales de Monte Carlo, que combina la idea de tomar al azar los puntos dentro de la celda, con la seguridad de recorrerlos todos. Se realiza de la siguiente forma:

- 1.-Se toma al azar un punto de la celda de qxq .
- 2.-Se trazan dos líneas paralelas a las fronteras de la celda, que la subdividen en cuatro subceldas.
- 3.-Se recorren cada una de estas subceldas de manera ordenada. Cada que se encuentra una partícula se realiza un paso de Monte Carlo ordinario. Este paso consiste en evaluar la energía del sistema (E_i), realizar un movimiento de la partícula y evaluar nuevamente la energía (E_f). Si la energía baja, esto es, si la diferencia $\Delta E = E_i - E_f$ es menor que cero, se acepta el cambio de posición. En caso contrario se toma al azar un número en el intervalo $[0,1]$, y si este número es menor que $\exp(-\beta\Delta E)$ se acepta el cambio, de otra manera se permanece en la configuración anterior.

Una vez que hemos establecido los parámetros y mecanismos anteriores, podemos describir más claramente el enfriamiento con memoria:

- 1) Se da una configuración al azar y se crea una variable en la computadora que puede llamarse EM (energía mínima) la cual inicialmente tiene un valor muy alto.
- 2) Se realizan M pasos de MCG a la temperatura más alta (T_i),

midiendo despues de cada MCG la energía del sistema y comparándola con EM, cada vez que la energía del sistema es menor que EM se substituye el valor de EM por el de la energía.

3) Al terminar las M pasos de MCG se pregunta si hubo decrementos en EM, con respecto a su valor al iniciar el grupo de M pasos de MCG. En caso de ocurrir así se realiza otro grupo de M corridas de MCG a la misma temperatura, en caso contrario el siguiente bloque de M pasos se efectua a la temperatura siguiente de la serie. Para ambos casos se toma como la configuración inicial del bloque, la última visitada en el bloque anterior.

4) Se repite lo descrito en el inciso 3) hasta llegar a la temperatura T_f .

5) Al llegar a T_f se comparan el valor en EM y el valor de la energía del sistema en la última configuración visitada, de ser iguales se toma el resultado como correcto, de no suceder así se cambian los parametros de la simulación , ya sea haciendo una subdivisión más fina del intervalo de temperaturas y/o aumentando el número de pasos de MCG por corrida.

II.2.B Comentarios al enfriamiento con memoria.

De la descripción anterior se puede notar que el enfriamiento con memoria es en cuanto a su proceso esencial un recocido simulado. Al igual que en este algoritmo, el enfriamiento es un grupo de cálculos de Monte Carlo que se realiza en una serie de temperaturas descendentes. Quizá la diferencia principal reside que en el enfriamiento nos aseguramos (y esa es una de las razones de que el programa

sea lento) de que el estado al que se llega con el enfriamiento es el de menor energía en toda la simulación. En cambio en el recocido hay una actitud de estudiar cada corrida con el fin de mejorar la siguiente, esto en el enfriamiento se hacia a fuerza de tiempo de cálculo.

Por otra parte en el recocido se busca una de las soluciones óptimas del problema, en el enfriamiento se pretende encontrar el mínimo absoluto del sistema. Es a la luz de este objetivo y en el marco del problema bajo estudio, que se pueden hacer varias otras críticas a este enfoque:

- 1.-La celda en que se realiza la simulación es pequeña, para algunos casos muy pequeña.
- 2.-La forma de la celda puede estar constriñiendo la forma de la solución a encontrar.
- 3.-El procedimiento no asegura termalización a cada temperatura. Puede estar ocurriendo para algunos casos que se este simulando un enfriamiento rápido.

A pesar de lo anterior el enfriamiento con memoria nos permitió encontrar para algunas coberturas, configuraciones de menor energía que las propuestas por autores anteriores. Además debemos mencionar que los resultados obtenidos por este método, coinciden en su mayoría con los conseguidos por la inspección exhaustiva (procedimiento que se explica en el capítulo III), lo cual constituye una indicación de que este tipo de recocido puede tener ventajas poco obvias y que un análisis profundo podrian sacar a la luz.

II.2.C Resultados

El enfriamiento con memoria se aplicó a la interacción dipolar, con un alcance de siete pasos de red; y a coberturas de $1/2$ a $1/20$. Se obtuvieron tres tipos de configuraciones: a) aquellas cuya celda mínima es un paralelogramo, para la mayoría de las coberturas se encontraron soluciones de estas, que coinciden con las conjeturadas por Cocho et al; b) para la cobertura $1/7$ se obtuvo en la celda de 7×7 una configuración irregular para de menor energía que la propuesta por Pasha et al, al realizar la simulación en una celda de 14×14 se encontró una nueva configuración, que se forma por la combinación de las celdas solución de $1/6$ y $1/8$ (ver figura II.1), y que en una celda de 7×7 no puede formarse porque no es consistente con las

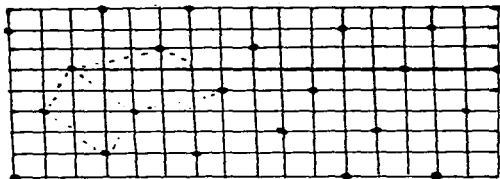


Figura II.1 Configuración de energía mínima correspondiente a cobertura $1/7$, se forma por combinación de las celdas de energía mínima correspondientes a las coberturas $1/6$ y $1/8$, mismas que se indica mediante líneas punteadas.

condiciones a la frontera; c) configuraciones irregulares, para cada una de ellas es posible mostrar que se obtiene una solución de menor energía, si se combinan los paralelogramos solución de las coberturas inmediatamente mayor y menor, por ejemplo la solución de $1/19$ es la combinación de las soluciones de $1/18$ y $1/20$. Todos los resultados se reportan en la tabla II.1.

Lo novedoso de la solución a cobertura $1/7$, nos impulso a investigar la estabilidad del tipo de configuración encontrada, frente a cambios en la rapidez de caída de la interacción, explorando para $\mathcal{E} = \epsilon r^{-n}$ los exponentes $n=2, 4, 6, 8$ y 10 . En todos los casos encontramos como configuraciones de mínima energía las antes descritas.

Tabla II.1

Interaccion dipolar

Resultados de aplicar el enfriamiento con memoria a la red cuadrada, suponiendo una interaccion dipolar entre las partículas con un alcance de siete pasos de red. El signo positivo (+) indica coincidencia entre la última energía visitada, al final de la simulación, y la energía más baja encontrada a lo largo de toda ella, para los resultados de la columna izquierda son iguales a los de Cocho et al. con excepción del correspondiente a cobertura 1/7, este y otros resultados se señalan con una 'n' porque son nuevos, el signo de interrogación (?) indica que no hubo coincidencia entre la energía mínima encontrada a lo largo de la simulación y la del estado congelado; y un asterisco indica configuración irregular. Es importante anotar que para estas últimas coberturas -1/17 y 1/19- se calculó la energía de un patron del tipo de 1/7, que combine las celdas solución de las coberturas adyacentes, encontrandose energía menor que en las configuraciones irregulares. Los patrones correspondientes pueden verse en las figuras I.8, II.1 y II.2.

Cobertura		No de pasos de MC	Cobertura		No de pasos de MC
1/3	+	120	1/11	+n	2 200
1/4	+	160	1/12	+n	2 400
1/5	+	200	1/13	+n	6 500
2/5	+	600	1/14	?n	28 000
1/6	+	4 200	1/15	+n	3 600
1/7(2/14)	+n	58 800	1/16	+n	8 000
2/7	+	9 800	1/17	*	
1/8	+	1 920	1/18	+n	18 000
1/9	+	2 160	1/19	*	
1/10	+	14 000	1/20	+n	20 000

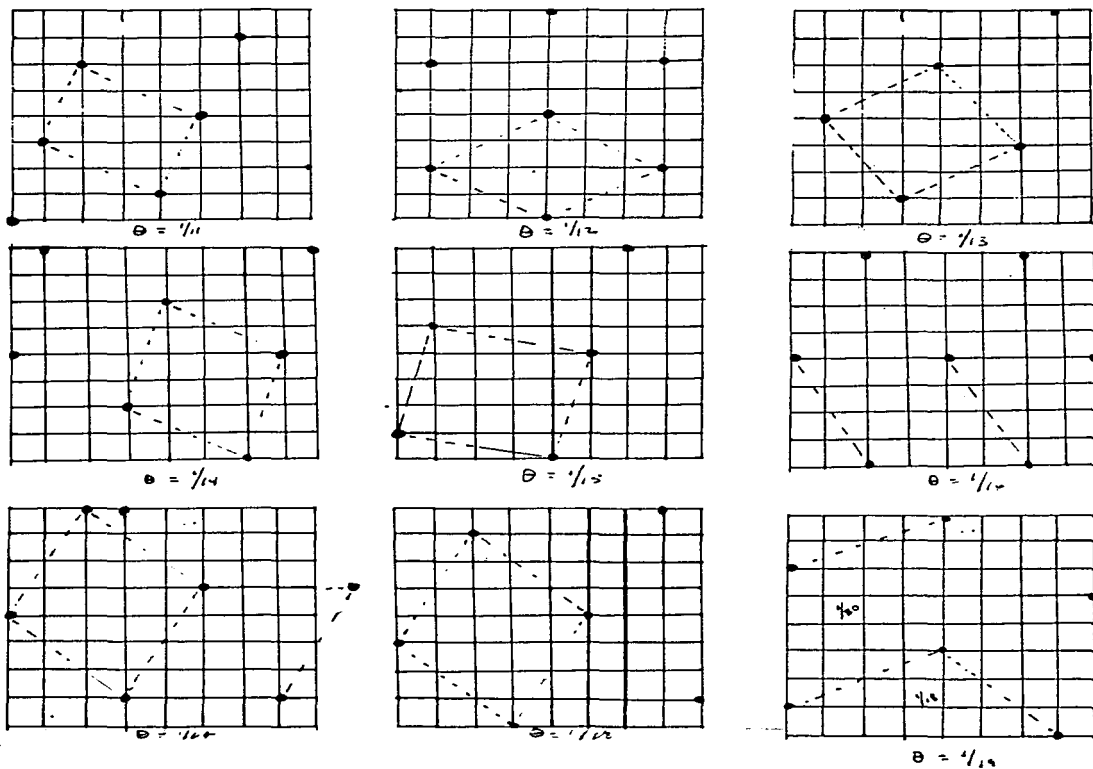


Figura II.2 Patrones obtenidos para coberturas de $1/11$ a $1/20$. Las coberturas $1/17$ y $1/19$ fueron comprobadas con la búsqueda numérica.

II.2.D. Conclusiones

Las conclusiones de aplicar el enfriamiento con memoria al caso dipolar -que deben tomarse bajo las limitaciones discutidas en II.2.B- son las siguientes:

- 1.-La hipótesis bajo la cual propusieron Pokrovsky et al. y Cocho et al., los estados base para cobertura $1/q$ no se cumple siempre. Esta hipótesis era que las partículas formarían una superred cuya celda mínima tendría área igual a q .
- 2.-Cuando la solución se forma por la combinación de dos tipos de paralelogramos, estos a su vez son soluciones de otras coberturas, y pueden juntarse porque tiene -cada uno de ellos- un lado de igual longitud.
- 3.-De los puntos anteriores se desprende que ya se trate de un tipo u otro de solución, esta es formada por los paralelogramos de área inversa a la cobertura.
- 4.-En todos los casos las soluciones están formadas por hileras de paralelogramos, esto es, que la propuesta de Cocho et al. de que las soluciones de dos dimensiones serían "pilas" de soluciones de una dimensión seguirían siendo válidas.

Ahora bien, como la certeza en estas conclusiones se encuentra limitada, propongo a continuación un método de búsqueda, que en el marco de ciertas hipótesis confronta los resultados del enfriamiento con memoria.

II.3. La búsqueda numérica.

II.3.A El método.

La búsqueda numérica ha sido diseñada como un método que

permita tener resultados acerca de las configuraciones de Mínima energía por cálculos no probabilísticos; se basa en dos hipótesis (tomadas del conjunto de conclusiones del capítulo anterior).

- 1.-Las soluciones están formadas por paralelogramos de área q para cobertura $1/q$, o por combinaciones de estos.
- 2.-Las soluciones por combinación son posibles porque los paralelogramos tienen un lado en común.

Si consideramos válidas estas hipótesis, podemos hacer una búsqueda exhaustiva para cada cobertura del paralelogramo de área q que hace mínima la energía. Una vez listados estos paralelogramos, se agrupan todos en conjuntos clasificados de acuerdo a sus lados comunes, se calcula la energía de sus combinaciones y la cobertura a que corresponden. En los casos en que la energía de la combinación sea menor a la del paralelogramo único, la primera será la solución.

Un enfoque de este tipo no sólo nos permitirá extender los resultados, sino también complementarlos y confrontarlos. Esto es posible gracias a dos características, la primera es que el emparejamiento de los paralelogramos nos permite probar varios tipos de combinaciones entre ellos, siendo los dos casos extremos que los paralelogramos se separen en dos fases, o que se combinen formando la celda de menor área posible; estos son los dos casos que hemos probado. La segunda característica que da potencia este a enfoque, es que podemos jugar más fácilmente con los alcances de la interacción, lo cual permite comprobar la solidez de los resultados de la simulación de enfriamiento con respecto al crecimiento del alcance de la interacción.

El programa construido selecciona los paralelogramos que producen las configuraciones de menor energía correspondientes a cada cobertura, y los agrupa por parejas con lado común (o de la misma longitud). Coloca sobre la red cuadrada las combinaciones a que da lugar cada pareja y se llena con ella una matriz. Cálcula la energía correspondiente, se evalúa también la energía de una combinación de fases separadas, indicando para cada caso la menor energía de las tres.

Debemos hacer notar que además de la capacidad de considerar cualquier tipo de interacción y cualquier alcance también se puede estudiar la adsorción en otras redes, en el Apendice B está reportado el resultado de aplicar la búsqueda numérica a la red triangular.

II.3.B Resultados.

Antes de pasar a mostrar y discutir los resultados de aplicar la búsqueda numérica a la interacción dipolar, queremos anotar que este método tiene además de las limitaciones de las hipótesis en que se basa, dos más: no es capaz de considerar combinaciones de más de dos paralelogramos y no considera las combinaciones de los paralelogramos consigo mismo. De tal manera que si las configuraciones que hacen mínima la energía tienen este tipo de combinaciones esta búsqueda numérica no es capaz de encontrarlos.

Hemos condensado los resultados en la tabla II.2, como puede verse, además de un alcance de siete pasos de red, consideramos también alcances de cinco, nueve, once y trece pasos de red, con el objeto de investigar la variabilidad de

los resultados con el alcance.

Tabla II.2
Interacción dipolar alcance variable.

La notación utilizada es la siguiente: un signo positivo (+) indica coincidencia con las configuraciones obtenidas en el enfriamiento con memoria (para 1/17 y 1/19 con las conjeturas), uno negativo (-) un resultado distinto; se señaló con una "u" si la configuración esta formada por un sólo tipo de paralelogramo, un "fs" corresponde a fases separadas y "p" a parejas (resultados tipo 1/7).

alcance	5	7	9	11	13
cobertura					
1/2	+u	+u	+u	+u	+u
1/3	+u	+u	+u	+u	+u
1/4	+u	+u	+u	+u	+u
1/5	+u	+u	+u	+u	+u
1/6	+u	+u	+u	+u	+u
1/7	+p	+p	+p	+p	+p
1/8	+u	+u	+u	+u	+u
1/9	-p	+u	+u	+u	+u
1/10	-fs	+u	+u	+u	+u
1/11	+u	+u	+u	+u	+u
1/12	-fs	-p	+u	+u	+u
1/13	+u	+u	-p	+u	-fs
1/14	-fs	-p	+u	+u	+u
1/15	-p	+u	+u	+u	+u
1/16	-u	+u	-p	+u	+u
1/17	-fs	-fs	-u	+p	-u
1/18	-p	+u	-u	-p	-u
1/19	-p	+p	-p	+p	+p
1/20	-u	+u	-u	+u	+u

II.3.C. Conclusiones.

La observación más inmediata que se puede hacer con respecto a la tabla II.2 es que los resultados dependen del radio de acción de la interacción. También puede notarse que esta dependencia se reduce a medida que nos movemos hacia los alcances grande y las coberturas mayores.

Esta conclusión es importante, pues de una parte nos obliga a tomar con cuidado las aseveraciones sobre el problema en general (y no sólo este problema, sino todos los modelos en adsorción que tiene interacciones con alcance finito) que pueden hacerse, esto es, en cada caso estamos concluyendo sólo sobre una interacción con determinado alcance.

También se confirman los resultados para alcance de siete pasos de red antes calculados con el enfriamiento con memoria, en particular las propuestas de que las coberturas $1/13$, $1/17$ y $1/19$ tienen soluciones compuestas resultaron validadas.

II.4 Conclusiones del capítulo.

Tanto el enfriamiento con memoria como la búsqueda numérica nos han mostrado que la afirmación de Pokrovsky et al.: "las partículas formarán una superred de celdas de área q ", no es completamente cierta. El enfriamiento con memoria mostró que para cobertura $1/7$, la configuración de mínima energía no corresponde a un patrón de un solo paralelogramo sino a la combinación de las soluciones de las coberturas de $1/6$ y $1/8$. La búsqueda numérica además de confirmar este resultado, mostró que para ciertos alcances e interacciones las configuraciones correspondientes a otras coberturas tienen el

mismo comportamiento.

Sin embargo, a pesar de que sabemos que tenemos una mayor riqueza de resultados en este problema, los métodos de cálculo tienen limitaciones. En el caso de la simulación de enfriamiento, no sabemos si la coincidencia entre el mínimo en la energía encontrada a lo largo de la simulación y la encontrada en la última temperatura de la serie indica el mínimo absoluto. En cuanto a la búsqueda numérica nos constringe a soluciones que sean un sólo tipo de paralelogramos o combinaciones de dos de ellos.

En el próximo capítulo expondremos un método más confiable que consiste en evaluar para cada cobertura todas las configuraciones posibles en un área dada. Podemos adelantar que la mayoría de las configuraciones aquí obtenidas se verán confirmadas, resultando algunas nuevas, y lo importante es que se estudiarán casos de cobertura del tipo p/q .

Capítulo III.

La inspección exhaustiva.

III.1. Introducción.

En las páginas anteriores hemos intentado mostrar algunas respuestas al problema de encontrar la configuración de mínima energía de partículas que interaccionan entre sí con un potencial convexo, y que se encuentran (adsorbidas) en los vértices de una red cuadrada a temperatura cero. Los resultados discutidos en el capítulo anterior muestran que existe una riqueza mayor en este problema que la sospechada por lo autores que iniciaron su estudio. Sin embargo, el objetivo inicial de esta tesis no se ha logrado, pues los procedimientos utilizados tienen limitaciones, discutidas en el capítulo anterior, que no permiten asegurar que las configuraciones obtenidas corresponden a los mínimos absolutos. En este capítulo mostraremos un método que nos permite asegurar, dentro de los límites de nuestra capacidad de cálculo, que las configuraciones que se encuentren utilizándolo, corresponden a los mínimos absolutos.

III.2. La inspección exhaustiva: fundamentos y algoritmo.

El procedimiento que discutiremos tiene su antecedente en parte del último cálculo discutido en el capítulo anterior. En la búsqueda numérica el primer paso consiste en ubicar para una cobertura $1/q$ dada, el paralelogramo de área q que hace mínima la energía, esto es, se construye un algoritmo que va encontrando todos los paralelogramos posibles, consistentes con la cobertura dada, midiendo su energía y seleccionando la menor. La

configuración conseguida de esta forma, corresponde al mínimo absoluto cuando se pide también la máxima homogeneidad en la solución. En la inspección exhaustiva relajaremos esta última condición, permitiendo 'fluctuaciones' en la densidad dentro de un área de estudio, pero revisando todos los casos posibles dentro de esta área.

La única hipótesis que nos hace falta en estas circunstancias, es que la configuración correspondiente al mínimo absoluto sea periódica, diperiodica para ser exactos. Siendo así, la celda base tendrá la forma de un paralelogramo, cuyos lados podemos representar por los vectores v_1 y v_2

$$v_1 = (x_1, y_1) \quad \text{y} \quad v_2 = (x_2, y_2). \quad (\text{III.1})$$

El área de este paralelogramo puede obtenerse a partir de la fórmula

$$A = x_1 y_2 - x_2 y_1. \quad (\text{III.2})$$

De tal manera que para estudiar la cobertura $1/A$, sólo tenemos que calcular las energías correspondientes a todos los cuartetos de coordenadas x_1, y_1, x_2, y_2 cuyo producto evaluado con la fórmula (III.2) nos de A . Para estudiar la cobertura $2/A$, a cada uno de los paralelogramos encontrados con el procedimiento anterior, lo decoramos con una partícula que puede tomar todas las posiciones posibles (todos los vértices internos) dentro del paralelogramo. En general para estudiar la cobertura B/A , a cada uno de los paralelogramos de área A , le permitimos $B-1$ partículas internas

que toman todas las posiciones posibles. Con cada caso así producido evaluamos la energía. Nos quedamos con el arreglo de menor energía.

Visto de otra forma, si deseamos estudiar la cobertura $1/2$, podemos empezar con un análisis de todos los paralelogramos de área 2. Pero también podemos estudiar todos los de área 4, decorando cada uno de los paralelogramos resultantes con una partícula, que toma a su interior todas las posiciones posibles. La solución obtenida con esta última búsqueda tendrá una validez más general que la inmediatamente anterior, pues hemos analizado todos los casos posibles de cobertura $1/2$ en un área de 4. Si deseamos tener un resultado válido para un área qn , debemos estudiar todos los cuadrángulos de área qn , decorados con $n-1$ partículas.

Desde luego entre mayor sea el área que deseamos estudiar, mayor será la cantidad de paralelogramos a revisar, y considerablemente mayor el número de casos producto de las combinaciones de las posiciones internas de las partículas, por lo tanto aunque el cálculo es exhaustivo, nos encontramos limitados por la capacidad de cómputo disponible.

Para llevar adelante esta propuesta se construyeron tres programas que describiremos a grandes rasgos. El primero que llamamos "buscacuadrángulos", evalúa todos los posibles cuartetos de coordenadas x_1, y_1, x_2, y_2 tales que sus valores están entre q y $-q$; cuando encuentra un conjunto de coordenadas que cumplen con la relación

$$q = x_1 y_2 - x_2 y_1.$$

evalúa las longitudes de los vectores v_1 y v_2 , así como el ángulo entre ellos. Si las longitudes fueron encontradas anteriormente, así como el ángulo o su complementario, se elimina el cuarteto de coordenadas pues corresponde a un paralelogramo ya enlistado, en caso contrario el grupo de datos (coordenadas, longitudes, y ángulo) se agrega a los resultados.

El segundo programa 'puntosinternos' asocia a las coordenadas, la lista de los puntos internos del paralelogramo. El resultado de estos dos programas es un lista de datos sobre todos los paralelogramos de área q , que luego pueden utilizarse para estudiar cualquier cobertura del tipo p/q .

El programa pesado se llama: 'exhaustivo'. Aquí una vez definida la cobertura, área y el tipo de potencial a estudiar, se construye una matriz para evaluar la energía de cualquier configuración posible, se van leyendo los datos generados por 'puntosinternos', y para cada caso de estos se construye cada una de las configuraciones internas posibles (que dependerán de la cantidad de vértices internos y de los puntos con los que se debe decorar), y se llena una matriz del tamaño necesario a cada caso, se mide la energía de cada posibilidad interna y se va seleccionando la configuración correspondiente a la menor energía. Fue en este programa donde mayor cuidado se tuvo para efectuar una correcta optimización que garantizara que ningún caso dejara de ser evaluado.

III.³ Resultados.

Con el programa antes descrito se estudiaron las coberturas

del tipo $1/q$, con q de 2 a 10, así como las coberturas $2/5$, $2/7$ y $2/9$. El área hasta donde se llevó el cálculo dependió de la cobertura en estudio: a) para q entre 2 y 8 se consiguieron estudiar las configuraciones hasta área $4q$, b) para las coberturas $1/9$ y $1/10$ se hicieron 10 cálculos hasta área 27 y 20 respectivamente, y c) las coberturas p/q se estudiaron tan sólo en q y $2q$ unidades de área.

Se hizo también un estudio más amplio de los potenciales, pues se agregaron al dipolar, además de las partes repulsivas de los potenciales Lennard-Jones y Van der Waals, interacciones con una rapidez de caída intermedia, esto es, se analizaron potenciales del tipo $1/r^n$ con $n=2, 3, 4, 5, 6, 7, 9$, y 12. Los alcances que se dieron a estos potenciales fueron desde 2 pasos de red (tercer vecino) hasta 13 pasos de red, en un afán de aclarar la dependencia de los resultados con el radio de acción del potencial. Los alcances considerados fueron exactamente 2, $\sqrt{5}$, $\sqrt{8}$, 3, 4, 5, 7, 9, y 13. En suma se estudiaron 56 potenciales y 12 coberturas.

Hemos agrupado los resultados por cobertura, dando lugar a doce tablas, donde las columnas corresponden a los alcances y los renglones al exponente de la interacción o rapidez de caída.

La notación empleada en las primeras nueve tablas es la siguiente: un signo positivo (+) indica que el resultado coincide con los obtenidos por el enfriamiento con memoria y/o la búsqueda numérica (que además con excepción del caso $1/7$ coinciden con las conjeturas de Cocho et al), un tache (x) indica una configuración 'anómala', resultado que explicaremos más adelante; también hay una notación de literales, la letra 'n' corresponde al resultado

Tabla III.1
Cobertura 1/2

alcance en pasos de red	2	$\sqrt{5}$	$\sqrt{5}$	3	4	5	7	9	13
interacción r^{-n}									
n									
2	x	+	+	+	+	+	+	+	+
3	+	+	+	+	+	+	+	+	+
4	+	+	+	+	+	+	+	+	+
5	+	+	+	+	+	+	+	+	+
6	+	+	+	+	+	+	+	+	+
7	+	+	+	+	+	+	+	+	+
9	+	+	+	+	+	+	+	+	+
12	+	+	+	+	+	+	+	+	+

En esta tabla hemos introducido la siguiente notación: el signo positivo (+) indica que a la interacción y alcance correspondiente la configuración coincidió con las encontradas por el enfriamiento con memoria (y la búsqueda numérica). El tache (x) señala la aparición de una configuración "anómala", resultado que se explica en el texto.

Tabla III.2
Cobertura 1/3

alcance en pasos de red	2	$\sqrt{5}$	$\sqrt{8}$	3	4	5	7	9	13
interacción r^{-n}									
n									
2	+	x	x	x	+	+	x	x	+
3	+	+	x	x	+	+	+	+	+
4	+	+	+	x	+	+	+	+	=
5	+	+	+	x	+	+	+	+	+
6	+	+	+	+	+	+	+	+	+
7	+	+	+	+	+	+	+	+	+
9	+	+	+	+	+	+	+	+	+
12	+	+	+	+	+	+	+	+	+

En esta tabla hemos introducido la siguiente notación: el signo positivo (+) indica que a la interacción y alcance correspondiente la configuración coincidió con las encontradas por el enfriamiento con memoria (y la búsqueda numérica). El tache (x) señala la aparición de una configuración 'anómala', resultado que se explica en el texto.

Tabla III.3

Cobertura 1/4

alcance en pasos de red	2	$\sqrt{5}$	$\sqrt{8}$	3	4	5	7	9	13
interacción r^{-n}									
n									
2	x	x	x	x	x	+	x	x	x
3	+	x	+	+	x	+	+	+	+
4	+	x	+	+	+	+	+	+	+
5	+	x	+	+	+	+	+	+	+
6	+	+	+	+	+	+	+	+	+
7	+	+	+	+	+	+	+	+	+
9	+	+	+	+	+	+	+	+	+
12	+	+	+	+	+	+	+	+	+

En esta tabla hemos introducido la siguiente notación: el signo positivo (+) indica que a la interacción y alcance correspondiente la configuración coincidió con las encontradas por el enfriamiento con memoria (y la búsqueda numérica). El tache (x) señala la aparición de una configuración "anómala", resultado que se explica en el texto.

Tabla III.4

Cobertura 1/5

alcance en pasos de red	2	$\sqrt{5}$	$\sqrt{8}$	3	4	5	7	9	13
interacción r^{-n}									
n									
2	+	x	+	+	x	x	+	+	+
3	+	x	+	+	x	x	+	+	+
4	+	+	+	+	+	+	+	+	+
5	+	+	+	+	+	+	+	+	+
6	+	+	+	+	+	+	+	+	+
7	+	+	+	+	+	+	+	+	+
9	+	+	+	+	+	+	+	+	+
12	+	+	+	+	+	+	+	+	+

En esta tabla hemos introducido la siguiente notación: el signo positivo (+) indica que a la interacción y alcance correspondiente la configuración coincidió con las encontradas por el enfriamiento con memoria (y la búsqueda numérica). El tache (x) señala la aparición de una configuración "anómala", resultado que se explica en el texto.

Tabla III.5

Cobertura 1/6

alcance en pasos de red	2	$\sqrt{5}$	$\sqrt{8}$	3	4	5	7	9	13
interacción r^{-n}									
n									
2	D	D	D	x	+	b	c	x	d
3	D	D	D	x	+	b	c	c	d
4	D	D	D	x	+	b	c	c	d
5	D	D	D	x	b	b	c	b	+
6	D	D	D	b	x	b	b	b	+
7	D	D	D	x	+	b	b	+	+
9	D	D	D	D	+	b	+	+	+
12	D	D	D	D	+	b	+	+	+

En esta tabla hemos introducido la siguiente notación: el signo positivo (+) indica que a la interacción y alcance correspondiente la configuración coincidió con las encontradas por el enfriamiento con memoria (y la búsqueda numérica). El tache (x) señala la aparición de una configuración "anómala", resultado que se explica en el texto. Las letras b c y d se refieren a una serie de configuraciones nuevas que pueden verse en la figura III.6

III.6.

Tabla III.6
Cobertura 17

alcance en pasos de red	2	$\sqrt{5}$	$\sqrt{8}$	3	4	5	7	9	13
interaccion r^{-n}									
n									
2	D	+	x	x	x	x	x	+	+
3	D	+	x	x	x	x	+	+	+
4	D	+	x	x	x	x	+	+	+
5	D	+	+	+	+	+	+	+	+
6	D	+	+	+	+	+	+	+	+
7	D	+	+	+	+	+	+	+	+
9	D	+	+	+	+	+	+	+	+
12	D	+	+	+	+	+	+	+	+

En esta tabla hemos introducido la siguiente notación: el signo positivo (+) indica que a la interacción y alcance correspondiente la configuración coincidió con las encontradas por el enfriamiento con memoria (y la búsqueda numérica). El tache (x) señala la aparición de una configuración "anómala", resultado que se explica en el texto.

Tabla III.7

Cobertura $1/8$

alcance en pasos de red	2	$\sqrt{5}$	$\sqrt{8}$	3	4	5	7	9	13
interacción r^{-n}									
n									
2			x	+	x	+	x	x	x
3			+	+	x	+	x	+	+
4			+	+	+	+	+	+	+
5			+	+	+	+	+	+	+
6			+	+	+	+	+	+	+
7			+	+	+	+	+	+	+
9			+	+	+	+	+	+	+
12			+	+	+	+	+	+	+

En esta tabla hemos introducido la siguiente notación: el signo positivo (+) indica que a la interacción y alcance correspondiente la configuración coincidió con las encontradas por el enfriamiento con memoria (y la búsqueda numérica). El tache (x) señala la aparición de una configuración "anómala", resultado que se explica en el texto.

Tabla III.8

Cobertura 1/9

alcance en pasos de red	2	$\sqrt{5}$	$\sqrt{8}$	3	4	5	7	9	13
interacción r^{-n}									
n									
2				x	x	x	x	x	e
3				x	x	x	+	x	e
4				x	x	+	+	e	e
5				x	x	+	+	+	+
6				x	x	e	+	e	e
7				x	+	+	+	+	+
9				x	+	+	+	+	+
12				+	+	+	+	+	+

En esta tabla hemos introducido la siguiente notación: el signo positivo (+) indica que a la interacción y alcance correspondiente la configuración coincidió con las encontradas por el enfriamiento con memoria (y la búsqueda numérica). El tache (x) señala la aparición de una configuración "anómala", resultado que se explica en el texto. La letra b indica una configuración de combinación que puede verse en la figura III.7.

Tabla III.9

Cobertura 1/10

alcance en pasos de red	2	$\sqrt{5}$	$\sqrt{8}$	3	4	5	7	9	13
interaccion r^{-n}									
n									
2				+	x	x	+	x	+
3				+	+	x	+	+	+
4				+	+	x	+	+	+
5				+	+	x	+	+	+
6				+	+	+	+	+	+
7				+	+	+	+	+	+
9				+	+	+	+	+	+
12				+	+	+	+	+	+

En esta tabla hemos introducido la siguiente notación: el signo positivo (+) indica que a la interacción y alcance correspondiente la configuración coincidió con las encontradas por el enfriamiento con memoria (y la búsqueda numérica). El tache (x) señala la aparición de una configuración 'anómala', resultado que se explica en el texto.

para $1/7$ que hemos reseñado en el capítulo anterior y las letras 'b', 'c' y 'd' están asignadas a nuevas configuraciones para la cobertura $1/8$ que encontramos, y finalmente la letra 'e' quedó asignada a una nueva configuración para $1/9$.

En todas las tablas hemos reservado la letra D para indicar que el caso en que más de una configuración hacen mínima la energía.

En las siguientes tres tablas la notación varía con respecto a la anterior ya que representan los resultados de estudiar coberturas del tipo p/q que son ligeramente más complejas. En este caso además del procedimiento de cálculo reseñado, hicimos una comparación de las energías resultantes con la energía correspondiente a la coexistencia de fases, cada una de ellas (las coexistencias) formadas por las fases cuya combinación produce la cobertura bajo estudio; por ejemplo en el caso de cobertura $2/5$, evaluamos la energía de reunir una fase de paralelogramos de cobertura $1/2$ con paralelogramos de cobertura $1/3$.

La notación utilizada es la siguiente: la letra 'D' corresponde a la coincidencia entre las energías de la configuración encontrada vía la inspección exhaustiva y la coexistencia de fases; la letra 'J' corresponde a encontrar el mínimo de la energía en la coexistencia de fases; la letra 'G' corresponde al caso de un resultado que coincide con el anast de 'Cocho et al; finalmente la letra 'O' indica que la configuración obtenida es nueva, para el caso $2/9$ se encontró una configuración muy bonita, ya que su estructura combina en dos direcciones los paralelogramos correspondientes a $1/4$ y $1/5$ que la constituyen.

Tabla III.10
Cobertura $2/\sqrt{5}$

alcance en pasos de red	2	$\sqrt{5}$	$\sqrt{8}$	3	4	5	7	9	13
interacción r^{-n}									
n									
2	D	O	O	O	G	O	O	G	O
3	D	O	O	O	G	O	O	G	O
4	D	O	O	O	G	O	G	G	G
5	D	O	G	O	G	G	G	G	G
7	D	D	G	G	G	G	G	G	G
9	D	D	G	G	G	G	G	G	G
12	D	D	G	G	G	G	G	G	G

En esta tabla hemos introducido la siguiente notación: la *D* indica que las energías de la coexistencia de fases y la combinación de dos celdas son degeneradas, la *O* indica una nueva configuración, y la *G* la configuración conjeturada por Cocho et al. Las configuraciones correspondientes a *O* y *G* pueden verse en la figura III.9.

Tabla III.11

Cobertura 2/7

alcance en pasos de red	2	$\sqrt{5}$	$\sqrt{8}$	3	4	5	7	9	13
interacción r^{-n}									
n									
2	D	J	G	O	J	O	O	G	G
3	D	J	G	G	G	G	G	G	G
4	D	J	G	G	G	G	G	G	G
5	D	J	G	G	G	G	G	G	G
7	D	J	G	G	G	G	G	G	G
9	D	J	G	G	G	G	G	G	G
12	D	D	G	G	G	G	G	G	G

En esta tabla hemos introducido la siguiente notación: la *D* indica que las energías de la coexistencia de fases y la combinación de dos celdas son degeneradas, la *J* indica que la configuración de mínima energía correspondió a la coexistencia de fases, la *O* indica una nueva configuración, y la *G* la configuración conjeturada por Cocho et al., figura II.10.

Tabla III.12

Cobertura $2/\theta$

alcance en pasos de red	2	$\sqrt{5}$	$\sqrt{8}$	3	4	5	7	9	13
interaccion r^{-n}									
n									
2	D	O	O	O	O	O	O	O	O
3	D	J	D	D	O	O	O	O	O
4	D	J	D	D	O	O	O	O	O
5	D	J	D	D	O	O	O	O	O
7	D	D	D	D	O	O	O	O	O
9	D	D	D	D	O	O	O	O	O
12	D	D	D	D	O	O	O	O	O

En esta tabla hemos introducido la siguiente notación: la *D* indica que las energías de la coexistencia de fases y la combinación de dos celdas son degeneradas, la *J* indica que la configuración de mínima energía correspondió a la coexistencia de fases, y la *O* indica una nueva configuración, figura III.11.

III.4. Discusión de los casos $1/q$.

Empezaremos este apartado explicando en que consisten los resultados que hemos llamado anómalos, el primero de ellos aparece en la tabla II.1 correspondiente a cobertura $1/2$, y se encontro a una interacción del tipo $1/r^2$ con un alcance de 2 pasos de red (tercer vecino), de hecho es el único resultado anómalo de la tabla. En la figura II.1 hemos dibujado esta configuración (figura III.1 a) y la configuración de las otras interacciones (figura III.1 b). También hemos trazado en ambas configuraciones una línea punteada, centrada en una partícula, que indica el radio de acción de la interacción.

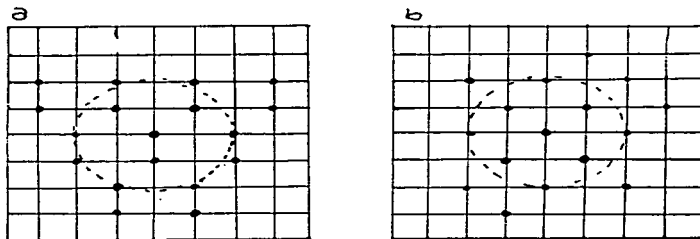


Figura III.1 Configuraciones anómala a y regular b para cobertura $1/2$. La primera se encontró para una interacción coulombiana con un alcance de dos pasos de red. Obsérvese que en a se incluyen menos veces que en b, pero que son mas cercanos.

A continuación presentamos una pequeña tabla (tabla III.13) donde se muestra para ambas configuraciones, la ocupación de los distintos ordenes de vecindad, así como la contribución a la energía de cada uno de ellos para tres interacciones.

Tabla III.13

Comparación entre las energías por vecindades y totales para la configuración anómala (figura III.1 a), y la configuración regular (figura III.1 b).

	Figura III.1 a				Figura III.1 b			
	#de ocupación $r^{-2}r^{-3}r^{-4}$				#de ocupación $r^{-2}r^{-3}r^{-4}$			
primer vecino	1	1	1	1	0	0	0	0
segundo vecino	2	1	.7	.5	4	2	1.4	1
tercer vecino	2	.5	.25	.125	4	1	.5	.25
.....								
totales	5	2.5	1.95	1.62	8	3	1.92	1.5

Los datos anteriores (tabla III.13) muestran la característica esencial de las configuraciones anómalas: incluyen un menor número de vecinos que las configuraciones regulares, en la figura III.1 a hay cinco vecinos dentro del radio de la interacción y en la figura III.1 b hay ocho, sin embargo para que esto ocurra se incluyen vecinos más cercanos: en la configuración anómala hay un vecino cercano y en la regular no hay ninguno de estos. Lo anterior puede suceder porque la interacción (en este caso la coulombiana) donde aparece la configuración anómala tiene una caída suave, y basta un incremento en la rapidez de caída de la interacción para que los vecinos cercanos aumenten su costo en

energía, como puede advertirse comparando los totales en la energía entre ambas configuraciones para las interacciones $1/r^3$ y $1/r^4$.

También puede observarse en este caso que un pequeño crecimiento en el alcance de la interacción -en este caso al cuarto vecino- incrementa fuertemente el número de partículas incluidas en la interacción, de tal manera que los aumentos en el radio de la interacción también eliminan la configuración anómala como la configuración de energía mínima.

A continuación mostramos configuraciones anómalas aparecidas en cobertura $1/3$. La primera corresponde a una interacción con un radio de $\sqrt{3}$ y que se encuentra para $1/r^2$ y $1/r^3$. Pueden verse en la figura III.2. En la configuración anómala (figura III.2 a) tenemos interacción con seis vecinos y en la configuración regular (figura III.2 b) con ocho.

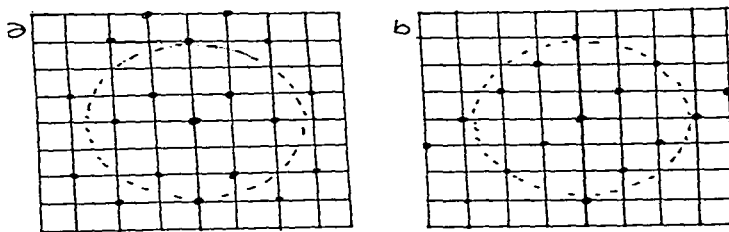


Figura III.2. Configuraciones para cobertura $1/3$. A la izquierda tenemos una anómala que corresponde a un alcance de $\sqrt{3}$ e interacciones r^{-2} y r^{-3} , observese que tiene 6 vecinos contra 8 de la regular b.

El siguiente caso corresponde a un alcance de tres pasos de red e interacciones $1/r^2$, $1/r^3$ y $1/r^4$. Lo ilustramos en la figura III.3, donde nuevamente hemos representado con un círculo el alcance de la interacción; como puede observarse en la configuración anómala tenemos una interacción con siete vecinos y en la regular con doce.

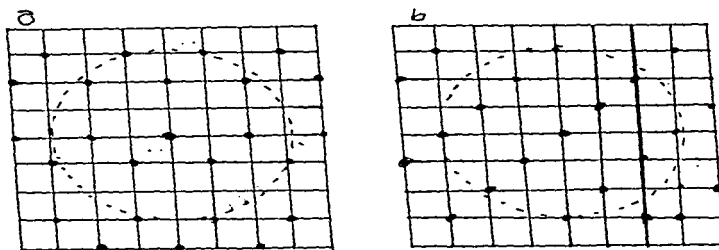


Figura III.3 La configuración anómala a incluye 7 vecinos dentro del radio de acción de la interacción, la regular b 12. Si hacemos crecer ligeramente la interacción los números de vecinos serán respectivamente 13 y 12.

Hasta donde hemos analizado, las configuraciones anómalas se caracterizan por interactuar con menos partículas que las regulares, parece ocurrir como un efecto de borde provocado por la coincidencia entre el radio de la interacción y alguna longitud típica de la configuración regular. Esta conjetura es más obvia si estudiamos, a medida que aumenta el alcance, la evolución de las configuraciones correspondientes a cobertura $1/2$ con interacción

$1/r^2$. Si el alcance es cero podremos colocar las partículas en cualquier punto, obteniendo el mismo valor de la energía: cero; si el alcance de la interacción va a un paso de red, la configuración se ordena en la regular (figura III.4) con energía cero.

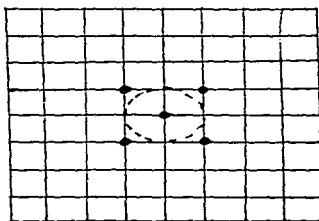


Figura III.4 Ordenamiento para cobertura $1/2$ cuando el radio de acción de la interacción es un paso de red.

Al pasar el alcance a $\sqrt{2}$ pasos de red, vamos a tener coincidencia entre el alcance de la interacción y las distancias de los primeros vecinos de la configuración regular. En la figura III.5 damos la configuración regular en a y la anómala en b. Un cálculo simple nos permite advertir que la energía de ambas configuraciones es la misma. Haciendo un nuevo incremento en el alcance de la interacción a dos pasos de red, caemos en el caso de la figura III.1 explicado páginas atrás, situación en la que posteriores incrementos en el alcance de la interacción dejará como el mínimo la configuración regular.

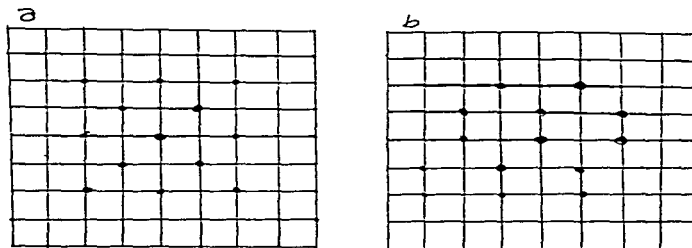


Figura III.5 Ordenamientos para la regular a. y la anómala b, en cobertura $1/2$.

El surgimiento de las configuraciones anómalas puede deberse a un efecto de borde, y también puede notarse de un estudio cuidadoso de las tablas. En cobertura $1/3$ (tabla III.2) tenemos configuraciones anómalas en la interacción coulombiana, pero estas se "profundizan" hacia interacciones de caída más rápida para alcances $\sqrt{8}$ y 3; para cobertura $1/4$, las anómalas entran para alcance $\sqrt{5}$ y 4; para $\theta=1/5$ aparecen anómalas en $\sqrt{5}$, 4 y 5. La cobertura $1/6$ es lo suficientemente interesante como para discutirla de manera especial más adelante, a coberturas $1/7$, $1/8$ y $1/9$ las anómalas entran (lo más lejos) a 5, 7 y 9 pasos de red; (la cobertura $1/10$ no muestra este efecto, pero puede deberse a que no se estudio en un área suficientemente grande) de tal manera que tenemos asociado a un crecimiento en el tamaño de la celda (que ocurre con la disminución de la cobertura) un aumento de las distancias a que llegan las coberturas anómalas.

En general, para las nueve coberturas del tipo $1/q$ estudiadas, las configuraciones eran: o las encontradas en el capítulo II o las anómalas, y como hemos recién discutido estas últimas son más bien un artificio provocado por el tipo de cálculo empleado. En cambio la cobertura $1/6$ mostró algunas nuevas

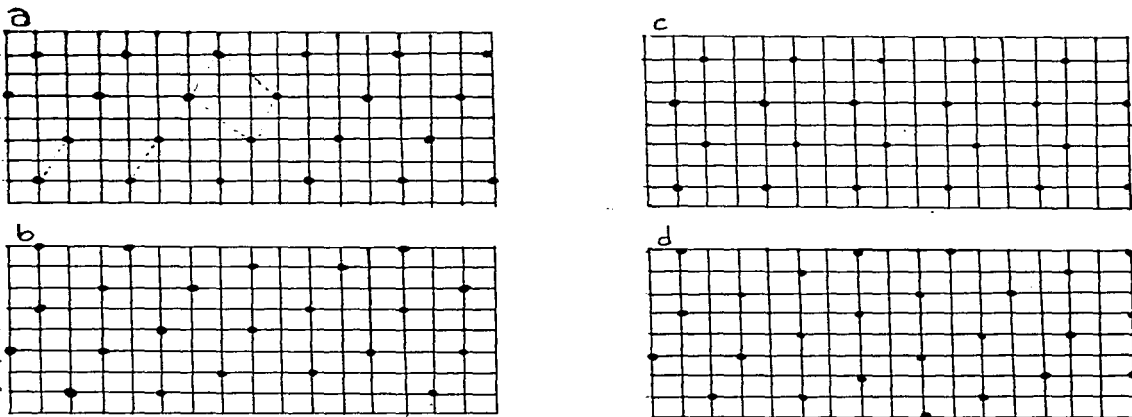


Figura III.6 Configuraciones de energía mínima encontradas para cobertura $1/6$. a corresponde a un corte de 4 pasos de red en la interacción, b a cinco pasos de red, c se encontró con alcances de 7 y 9, y d a 13 pasos de red. Notese que las configuraciones b, c y d se obtienen de distintas combinaciones de las celdas delineadas con puntos en a.

configuraciones interesantes, en la tabla III.5 estas configuraciones están indicadas como b, c y d. En la figura III.6 hemos representado estas configuraciones además de la conjeturada por Cocho et al dibujada en la figura III.6 a. También hemos indicado, en esta última configuración, con líneas punteadas dos de las celdas que por traslación pueden construir la configuración total.

Lo interesante resulta al observar que las configuraciones b, c y d son distintas combinaciones de las dos celdas punteadas en la figura III.6 a. Un fenómeno semejante aparece a cobertura $1/9$ a un alcance de trece pasos de red (figura III.7).

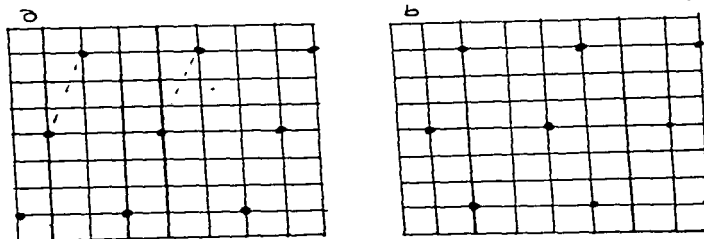


Figura III.7 En a tenemos la configuración regular de $1/9$, le hemos marcado las dos celdas que combinadas dan el patrón de b.

III.5. Discusión de los casos p/q .

Las coberturas estudiadas para este caso fueron tres : $2/5$, $2/7$ y $2/9$, y también en ellas encontramos nuevos resultados. Lo primero que se puede observar para los tres casos es la

degeneración existente para los alcances cortos; esta degeneración consiste en la igualdad de las energías de las configuraciones encontradas por el cálculo y la coexistencia de fases.

Examinando directamente ambas configuraciones para el caso $\theta=2/5$ puede entenderse este fenómeno. En la figura III.8 hemos representado en a la configuración de combinación, en b la configuración de cobertura $1/2$ y en c la configuración de cobertura $1/3$, estas dos últimas porque serían las fases cuya coexistencia produciría una cobertura $2/5$.

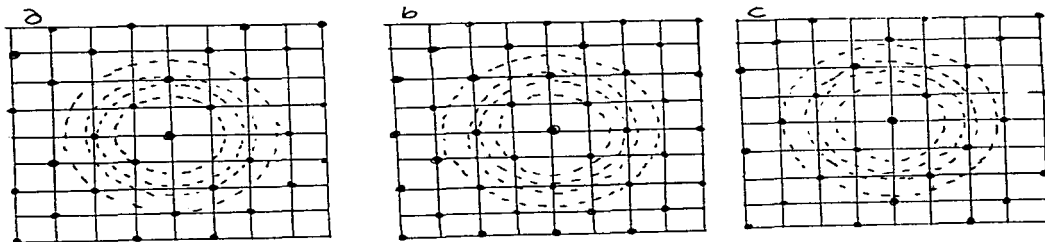


Figura III.8 En esta figura tenemos tres patrones, en a el de $2/5$, en b el de $1/2$ y en c el de $1/3$. Los radios de los círculos son $\sqrt{2}$, 2, $\sqrt{3}$ y $\sqrt{3}$. En la tabla III.14 se muestra que la igualdad del número de vecinos se rompe hasta el alcance $\sqrt{8}$.

Hemos tomado una partícula cualesquiera en las tres configuraciones (por simetría todas las partículas son equivalentes), trazado círculos de radio $\sqrt{2}$, $2\sqrt{3}$ y $\sqrt{8}$ y calculado el número de vecinos con los que se interactúa en cada caso. Los datos están expuestos en la tabla III.14.

Como puede verse la configuración de combinación y la de coexistencia tienen el mismo número de vecinos para cada alcance hasta 5, de manera que para estos tres alcances ambas configuraciones son degeneradas en la energía. La degeneración se rompe a favor de la combinación hasta alcance $\sqrt{8}$. Un fenómeno semejante a este ocurre en los demás casos de degeneración.

Tabla III.14

Poblaciones de las distintas vecindades de los patrones de la figura III.8.

alcance	combinación	cobertura $1/\sqrt{2}$	cobertura $1/\sqrt{3}$	coexistencia
2	3	4	2	3
2	2	4	0	2
5	2	0	4	2
8	2	4	2	3

Esta característica de la degeneración para alcances cortos es común a las tres tablas que estamos estudiando, en otros aspectos cada una de las coberturas se comporta de manera un poco distinta, en la tabla correspondiente a $2/\sqrt{3}$ vemos una dominancia

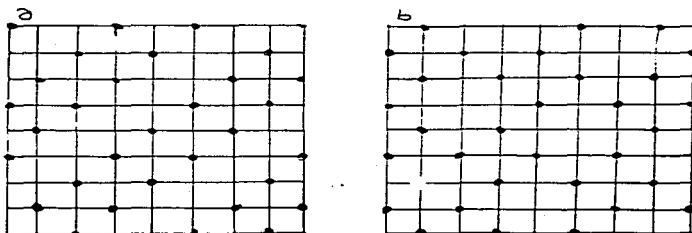


Figura III.9 Configuraciones para cobertura 2/5. La a es la conjeturada por Cocho et al y que aparece para la mayoría de las interacciones.

de la configuración de combinación conjeturada por Cocho et al, sobre todo hacia las interacciones de caída rápida y/o largas. También aparece una especie de configuración de transición. Ambas fueron representadas en la figura III.9.

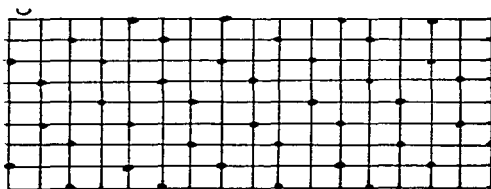


Figura III.10 Configuración dominante para cobertura 2/7.

En la tabla correspondiente a cobertura $2/7$ también hay una tendencia a la configuración de combinación, con el crecimiento del alcance y/o el aumento en la rapidez de caída de la interacción, pero la transición pasa por zonas donde domina la coexistencia de fases o algún otro tipo de configuración.

Esta tendencia de las configuraciones de combinación parece perderse en la cobertura $2/9$. En esta cobertura la zona de degeneración alcanza hasta tres pasos de red, pero después de ella se pasa al patrón de la figura III.11. En esta figura parecería que se ha roto con el empalme de celdas correspondientes a las coberturas $1/4$ y $1/8$, sin embargo una observación más cuidadosa de esta configuración muestra que en ella se multiplicaron estos empalmes, tal como he recalcado en la figura III.11 al marcar los bordes de las celdas, donde se nota que cada celda de $1/8$ se encuentra rodeada por celdas de $1/4$ y viceversa.

III.6. Conclusiones.

Dos son las conclusiones esenciales que podemos obtener de los resultados antes expuestos y su discusión, la primera concierne a las conjeturas de Cocho et al sobre las soluciones del problema que nos ocupa, que paso a recordar: encontrar las configuraciones de energiamínima de partículas que interactúan con un potencial repulsivo, monotonícamente decreciente y convexo; estas conjeturas resultaron fundamentalmente correctas, aunque se mostró: que existe una mayor riqueza de resultados, y que el potencial a partir del cual son válidas es el dúplex. Daba noticia que las nuevas configuraciones encontradas (para $1/8$, $1/7$, $1/9$ y $2/9$) son realizaciones más ricas, más complejas, de la idea básica de Cocho

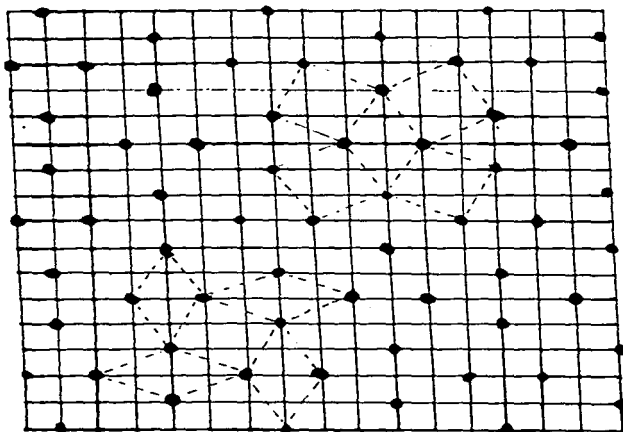


Figura III.11 Hermoso patrón para $2/D$. Notease que el acople de las celdas de $1/4$ y $1/5$ se da en dos direcciones, esto se debe a que las celdas tienen todos sus lados iguales. Comparese con la figura I.D que era la conjeturada por Cocho et al.

et al. de juntar las celdas -obtenidas para algunas coberturas- por sus lados comunes.

La otra conclusión importante que podemos sacar, es que se debe tener mucho cuidado con el corte del alcance de la interacción. En el caso de las coberturas $1/q$ este corte provocó las configuraciones anómalas, en el caso de coberturas del tipo p/q produce degeneración. Esto puede ser importante para simulaciones de diagramas de fases por método de Monte Carlo, en los cuales se proponen en la mayoría de los casos alcances cortos como modelo de interacción.

Capítulo IV.

Comparación con resultados experimentales.

IV.1. Introducción.

La comparación de los resultados teóricos descritos en el capítulo anterior con resultados experimentales referidos en la literatura no resultó fácil. para dar un ejemplo de esta dificultad puede observarse que de las 284 superficies reportadas en el Surface Crystallographic Information Service de 1987 [MacLaren et al., 1987], 102 corresponden a sustratos que se pueden modelar como redes cuadradas. y en la inmensa mayoría de estos los adsorbatos están en cobertura 1 o $1/2$, sólo cuatro tienen coberturas menores: dos de $1/3$ y dos de $1/5$. Afortunadamente existen los trabajos de Müller et al. [Müller et al., 1982-1989], realizados por un grupo de investigadores alemanes que a partir del estudio de la reconstrucción de superficies por efecto de adsorción, se han interesado en la aparición de estructuras de adsorbatos a coberturas bajas. El sistema que han estudiado es la adsorción de elementos alcalinos en la superficie de metales de transición. han obtenido superestructuras para varias de estas superficies, y aquellas en que la adsorción se realiza en los llamados sitios "hoyos" coinciden con nuestros resultados.

En la siguiente sección repasaremos brevemente el sistema experimental, el dispositivo de estudio, y los resultados experimentales y teóricos de este grupo. Las secciones posteriores son de discusión y conclusiones. Las secciones posteriores

IV.2. Los trabajos de Müller et al..

La adsorción de elementos alcalinos sobre superficies de metales de transición, se ha estudiado desde hace mucho tiempo, por las propiedades de las superficies así tratadas como cátodos de alta emisión. Esto se debe a la propiedad que tienen los átomos alcalinos, de reducir la función de trabajo de las superficies metálicas. En la figura IV.1 puede verse para sodio adsorbido sobre la cara (100) del níquel, la evolución de la función de

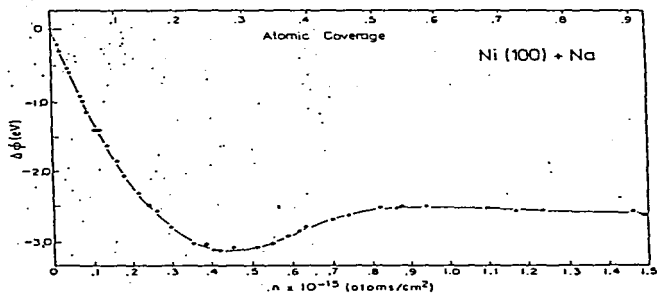


Figura IV.1 Evolución de la función de trabajo de sodio adsorbido sobre la cara (100) del níquel. La curva tiene una primera parte en que cae casi linealmente, reduciendo después su velocidad de caída hasta pasar a incrementarse.

trabajo con el crecimiento de la cobertura, hay en la evolución dos partes: de cobertura cero a aproximadamente 0.15, la gráfica decae de manera casi lineal, en la segunda parte el decaimiento es más lento hasta llegar a convertirse en un crecimiento.

Tal forma de la función de trabajo se explicaría por lo fácilmente que pierde el electrón de valencia el átomo alcalino, cediéndolo a la superficie metálica cuando el átomo es adsorbido. Esta ionización provocaría un decremento local de la función de trabajo en zonas cercanas al adsorbato [Bonzel 1987]. Mientras la cobertura es baja -primera parte de la gráfica de la figura IV.1- la caída de la función de trabajo sería directamente proporcional al área influida por los adsorbatos. Al aumentar la densidad de adsorbatos se provocaría un regreso de los electrones de valencia hacia el adsorbato, que se reflejaría en el cambio de comportamiento de la función de trabajo, que amortigua su decremento y eventualmente se incrementa.

Lo importante para nosotros es que la ionización provocaría la formación de dipolos, uno de cuyos extremos sería la carga positiva del adsorbato, y el otro su carga imagen en la superficie metálica. Los dipolos interactúan entre sí como el inverso del cubo de la distancia que los separa, y lo más importante: su interacción es de largo alcance. Por todo lo anterior tendremos en estas superficies la formación de patrones para coberturas bajas, aproximadamente hexagonales.

El dispositivo experimental, que se describe en los varios artículos de Müller et al., consiste de una cámara de alto vacío con un equipo de LEED y otro de espectroscopía Auger, un cristal del sustrato y una fuente del alcalino. El cristal del sustrato

con un 99.99% de pureza, es bombardeado por un haz de iones de argón durante 30 minutos, y luego calentado a 1300K, cuando las medidas de espectroscopía Auger señalan que no hay contaminación detectable se enfría a aproximadamente 100 o 120K. Esta última maniobra es importante pues permitirá la formación de patrones a cobertura baja al reducirse la agitación térmica. El cesio es introducido por un tubo dirigido hacia la muestra, y cuenta con un interruptor para controlar el haz; aunque es importante indicar que no hay un verdadero control de la cobertura producida en la superficie metálica, la cobertura se infiere del análisis de los patrones de LEED, que el equipo colocado dentro de la cámara permite ir observando y grabando.

Son cinco los reportes producidos por el grupo de Müller para este sistema; el más interesante es el penúltimo [Besold et al., 1987] por la construcción que hacen del diagrama de fases del Cs/Rh(100) y su simulación por Monte Carlo. En el primer trabajo [Müller et al., 1982] se estudió el efecto que sufren superficies de iridio, platino y oro bajo la adsorción de cesio. Análisis que fue motivado porque las superficies de ciertos materiales pierden la estructura del bulto debido a la reorganización de los enlaces libres que quedan al descubierta, esta reconstrucción desaparece cuando se adsorbe algún otro elemento en dicha superficie. En los casos que estos autores estudiaron no hubo regreso a la estructura del bulto, y además se detecto entre los diferentes patrones de los adsorbatos uno correspondiente a cobertura 1/4 (figura IV.2.a). Nótese que este patrón coincide con nuestros resultados para dicha cobertura.

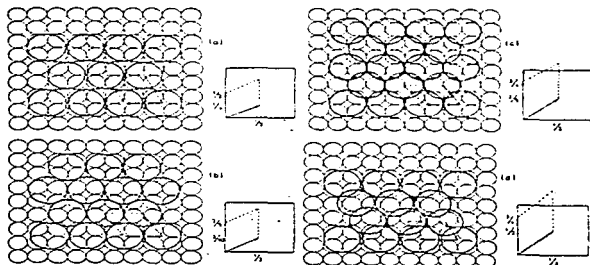
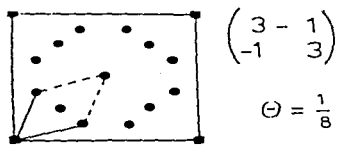
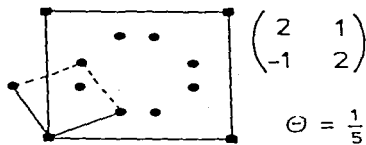
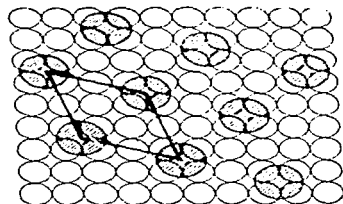


Figura IV.2 Patrones formados durante la adsorción de cesio sobre la cara (100) del iridio. El único donde se respeta el registro es a, el cual coincide con nuestro resultado para cobertura $1/4$. (Tomado de Muller et al., 1982).

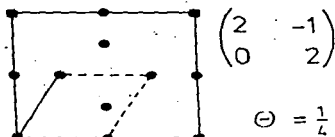
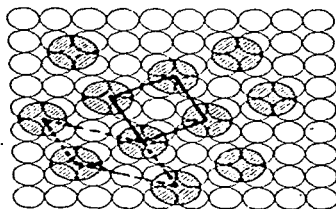
En su segundo trabajo [Heinz et al., 1985] estos autores reportan la adsorción de potasio sobre la cara (100) de iridio, la diferencia con el estudio anterior es que el protocolo experimental se centra en la búsqueda de las superestructuras que forman los adsorbatos, y pasa a segundo plano el problema de la reconstrucción de la superficie del sustrato. En la figura IV.3 hemos reproducido los patrones de difracción obtenidos y su interpretación, las superestructuras se han construido bajo dos supuestos, que la adsorción se realiza de preferencia en los sitios hoyos, y que la densidad sobre la superficie crece linealmente con el tiempo de exposición al potasio. La última



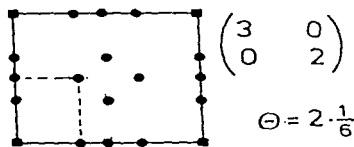
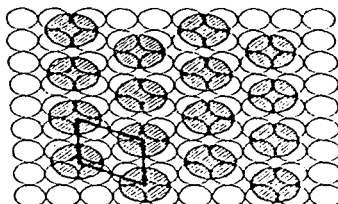
$c(2\sqrt{2} \times 4\sqrt{2}) R 45^\circ$



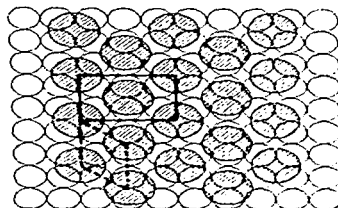
$(\sqrt{5} \times \sqrt{5}) R \arctan \frac{1}{2}$



$c(4 \times 2)$



(3×2)



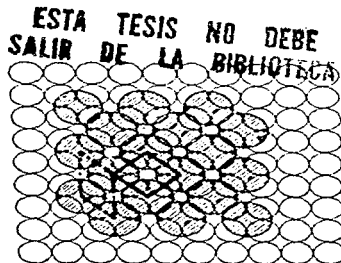
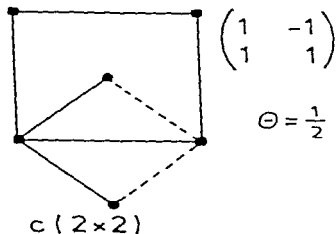


Figura IV.3 Patrones de adsorción de potasio sobre la cara (100) del iridio. Los cuatro coberturas donde el enlace ocurre sólo en un tipo de sitio, coinciden con nuestros resultados. (Tomado de Heinz et al., 1985).

hipótesis es particularmente importante para inferir el patrón de $1/3$, que de otra manera podría interpretarse como un patrón de $2/6$. Esta superestructura es la única que no coincide con nuestros resultados, y se debe a que hay adsorción en los sitios "puente", sitios que se encuentran entre dos átomos del sustrato y que no fueron tomados en cuenta en nuestros cálculos. Es importante observar que no reportan superestructuras entre las coberturas $1/8$ y $1/5$.

El siguiente trabajo de este grupo se realiza para la adsorción de cesio sobre la cara (100) de rodio [Heinz et al., 1987] [Besold et al., 1987], la diferencia con respecto al sistema anterior consiste en los tamaños del cesio y el potasio, pues el último es menor y puede adsorberse hasta cobertura $1/2$, lo cual no pasa con el cesio. Los patrones de adsorción resultantes

pueden verse en la figura IV.4. Se repiten en lo esencial los resultados de potasio sobre iridio, y tenemos coincidencia con los

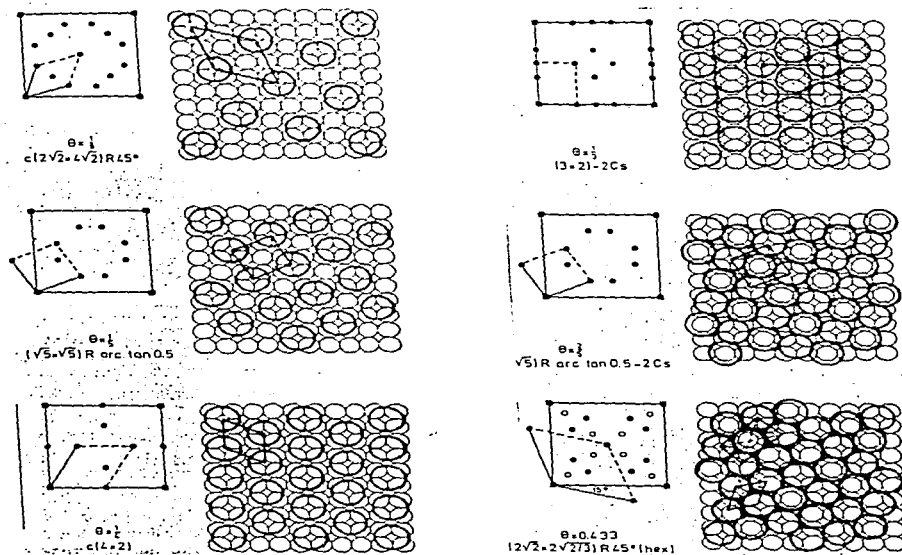


Figura IV.4 Patrones de adsorción de cesio sobre rodio (100). NOTese que hay ausencia de estructuras para coberturas $1/6$ y $1/7$, al igual que sucede en la figura anterior. (Tomado de Besold et al., 1987)

patrones donde la adsorción se realiza en los sitios hoyo. Nuevamente no se reportan patrones para coberturas $1/6$ y $1/7$. La importancia de este trabajo radica, en que se construyó el diagrama

de fases experimental del sistema -mismo que reproducimos en la figura IV.5 - a partir de medir la intensidad de los puntos de difracción, ubicando las líneas de transición con los puntos de inflexión de las gráficas de intensidad contra temperatura (ver figura IV.6).

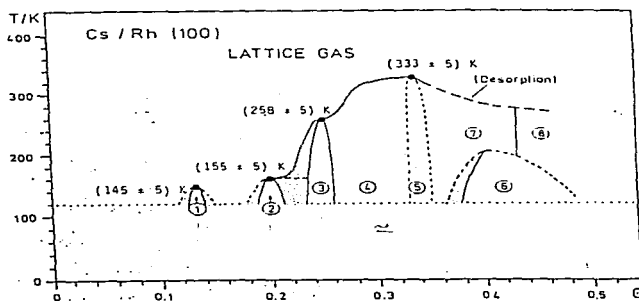


Figura IV.5 Diagrama de fases experimental para la adsorción de cesio sobre la cara (100) del radio. Los números 1, 2, 3, y 5 indican zonas con las estructuras de $1/8$, $1/5$, $1/4$ y $1/3$ de la figura IV.4. La zona 4 corresponde a mezcla de las celdas de cobertura $1/4$ y $1/3$. Las zonas 6, 7 y 8 indican superestructuras donde no se respeta el registro. Las zonas sombreadas son regiones de coexistencia de diferentes fases. (Tomado de Besold et al., 1987).

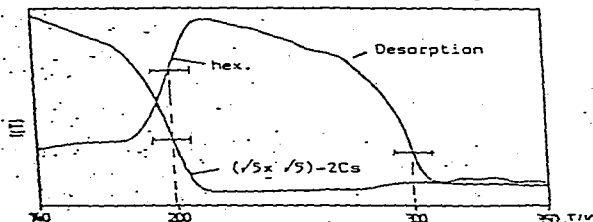


Figura IV.6 Curvas de intensidad contra temperatura para dos fases del diagrama IV.5. El punto de inflexión señala la frontera de fase.

En este diagrama se señaló la ocurrencia de las diferentes superestructuras, las zonas sombreadas corresponden a coexistencia entre las diferentes fases, y algo interesante es la zona numerada como 4 que indica transición entre los patrones de $1/4$ y de $1/3$. También se reportan en el artículo de 1987 [Besold et al., 1987] un par de cálculos, que pasaremos a comentar después de mencionar el último trabajo experimental de este grupo. El último artículo publicado [Von Eggeling et al., 1989] se ocupa -entre otras cosas- en dilucidar el sitio de adsorción del cesio en el rodio para la superestructura de cobertura $1/4$ (ver figura IV.4); para ello se hizo un análisis muy cuidadoso de las intensidades y se realizaron los cálculos necesarios para discriminar entre los distintos sitios

de adsorción posibles (ver figura IV.7), concluyéndose que el

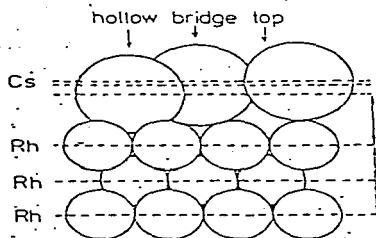


Figura IV.7 Los tres posibles sitios de enlace. (Tomado de Von Eggeling et al., 1989).

enlace ocurre en el sitio hoyo. Gracias a este trabajo es posible interpretar con mayor seguridad los patrones de LEED, que hemos estado discutiendo.

Pasemos a comentar el trabajo teórico de Müller et al. [Besold et al., 1987]. su intención fue mostrar que los adsorbatos interactúan dipolarmente. Inicialmente se intentó simular el diagrama de fases, para lo cual se modeló el sistema con una interacción: a) dipolar, esto es que depende como el inverso del cubo de la separación entre los adsorbatos; b) independiente de la cobertura; c) por parejas, despreciando la interacción de terceros vecinos; y d) con alcance hasta el tercer vecino, de manera que la

configuración de $1/8$ queda fuera de la simulación.

Esta última hipótesis se considero al advertir que un par de teóricos japoneses [Kaburagi, 1978] [Kanamori y Kaburagi, 1983], habian estudiado las configuraciones sobre la red cuadrada de partículas que interaccionan hasta el tercer vecino. Para el caso de interacción repulsiva y con rapidez de caída mayor a la coulombiana, sus configuraciones de energía mínima predicen los patrones de $1/2$, $1/4$ y $1/8$ de Müller et al.. Es importante anotar que estos teóricos indican que es muy difícil de extender su método de cálculo más alla del tercer vecino.

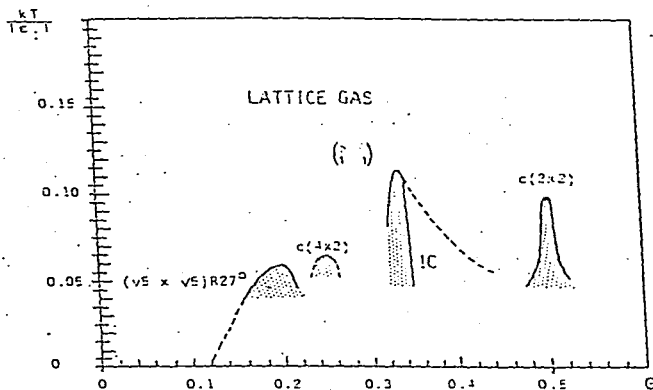


Figura IV.8 Diagrama de fases obtenida mediante cálculos de Monte Carlo, para interacción dipolar con un alcance hasta el tercer vecino.

Comparese con el diagrama de la figura IV.5. (Tomado de Goodli et al. 1977)

El diagrama obtenido de la simulación de Monte Carlo de Müller et al., lo hemos reproducido en la figura IV.8, como puede verse recupera pocas características del diagrama experimental (figura IV.5), y en cuanto a las superestructuras únicamente encuentra las de cobertura $1/4$ y $1/8$.

Después de esta dificultad, el grupo de Müller realizó cálculos de campo promedio, modificando el modelo a partir de considerar enlace en los sitio puente y tope (ver figura IV.7) y dando un tamaño a los adsorbatos de acuerdo con el radio del cesio y el potasio. Obtuvieron todas las superestructuras, pero perdieron alguna semejanza con el diagrama de fases experimental.

La conclusión final de sus resultados con el campo promedio es que la interacción dipolar explica la serie de superestructuras encontradas.

IV.3. Discusión.

La existencia de estos resultados experimentales es de la mayor importancia para nuestro trabajo, pues muestra que hay condiciones en que aparecen las superestructuras que hemos predicho. Las superestructuras coincidentes con las nuestras son las correspondientes a coberturas $1/2$, $1/4$, $1/8$ y $1/8$, y es importante anotar que la nuestra es la primera predicción teórica de la configuración a $1/8$. No se coincide con la superestructura de $1/3$ porque para el sistema experimental ocurre adsorción en los sitios puente. Y como hemos enfatizado no se reportan patrones para coberturas $1/6$ y $1/7$. Todo lo cual constituye un rasgo de lo más interesante. Si contemplamos el diagrama de fases experimental, observamos que en esta region se reporta desorden, por otra parte los

resultados de la inspección exhaustiva muestran que tanto para $1/6$ como para $1/7$ los patrones son más complicados que los obtenidos para las coberturas restantes. En el caso de $1/7$ la celda mínima es formada por la combinación de las celdas correspondientes a $1/6$ y $1/8$, para $1/6$ la configuración depende del alcance de la interacción y puede tener una forma aún más complicada que en $1/7$.

Otra característica experimental que resulta interesante, pero oscura, es la transición entre las diferentes coberturas encontradas. En el experimento de potasio sobre iridio se menciona que la transición es una mezcla microscópica de las estructuras entre las que se efectúa, sin embargo en cesio sobre rodio el efecto parece circunscribirse a la zona entre las coberturas $1/4$ y $1/3$. Aclarar este punto es muy importante, pues de acuerdo con nuestros resultados si la transición se diera por mezcla microscópica aleatoria, el alcance de la interacción sería de dos pasos de red (tercer vecino) y entonces no se podría explicar la aparición del ordenamiento de los adsorbatos con una cobertura de $1/8$. Si el radio de la interacción es más largo, como parece indicar la existencia del patrón de $1/8$, nuestros resultados señalan que deben existir también patrones para coberturas intermedias a las estudiadas, en particular la de $2/9$ y las de $1/6$ y $1/7$. La razón de no encontrarlas puede ser que la temperatura sea demasiado alta para permitir esos ordenamientos, o que no se examinó con suficiente cuidado la región intermedia a las coberturas estudiadas.

Finalmente, refiriendonos a la conclusión principal del artículo de 1987 de Müller et al.: "la interacción repulsiva dipolar explica la secuencia de superestructuras observadas", considero que debe ser tomada con cuidado. Parecería que el conjunto de resultados tanto

experimentales como teóricos confirman que la interacción en cuestión es dipolar. pero debe advertirse que si bien la serie de superestructuras son consistentes con la interacción dipolar no son exclusivas de ésta. No hay razón, ni en los trabajos de Kanamori y Kaburagi, ni en los nuestros que permita distinguir entre sí las superestructuras producidas por distintas interacciones, siempre y cuando decaigan igual o más rápidamente que la dipolar, y dado que la simulación realizada por Müller et al. con método de Monte Carlo fallo, no contamos con ninguna comprobación de que la interacción entre los adsorbatos de estos experimentos sea dipolar.

Será necesario un mayor trabajo tanto teórico como experimental para aclarar la forma de los potenciales de interacción entre los adsorbatos, en este caso considero que un primera línea de acción sería realizar la simulación del diagrama de fases, utilizando un potencial dipolar de alcance más largo, pues como vimos en el capítulo anterior el corte brusco en el alcance de la interacción provoca configuraciones con poco sentido físico, que pueden estar viciando la simulación.

IV.4. Conclusiones.

Es una circunstancia afortunada la realización de los experimentos de Müller et al. en que estudian la adsorción de alcalinos sobre metal, ya que sus resultados permitieron comprobar parte de las configuraciones encontradas teóricamente. Es una circunstancia afortunada, pues nuestra investigación no fue planteada pensando en algún arreglo experimental, sino como una extensión a dos dimensiones del trabajo de Pokrovsky y Uimin.

Como puede verse de las figuras reproducidas en este capítulo,

cuatro de las doce superestructuras encontradas en nuestros cálculos tienen su contraparte experimental. Las configuraciones coincidentes corresponden a coberturas $1/2$, $1/4$, $1/5$ y $1/8$. No tenemos coincidencia para $1/3$ y $2/5$, casos para los cuales los adsorbatos ocupan sitios puente en la red que no pueden ser descritos por nuestros cálculos, esto también se aplicaría a $2/7$. En $1/6$ y $1/7$, no existe contradicción con los resultados experimentales, puesto que no encontraron configuraciones para esta coberturas, lo que puede explicarse como consecuencia del mayor grado de complejidad de las superestructuras correspondientes a esas coberturas. Finalmente predecimos superestructuras en coberturas todavía no estudiadas como $1/9$ y $1/10$.

En cuanto a la comparación con otros métodos teóricos, somos capaces de calcular interacciones de mayor alcance que las consideradas por Kanamori y Kaburagi, y predecimos la configuración de $1/8$ que tampoco pudo ser tomada en cuenta por el campo promedio de Muller et al. De paso damos una posible explicación a las dificultades de este último grupo con la simulación del diagrama de fases por método de Monte Carlo, al advertir que el corte brusco en el alcance de la interacción produce configuracione anómalas que pueden viciar los cálculos.

Conclusiones finales y perspectivas.

V.1. Conclusiones.

El problema que provocó la investigación reportada en esta tesis, fue validar mediante un cálculo numérico las conjeturas de Cocho et al., con respecto a las configuraciones de mínima energía para partículas situadas en los vértices de una red cuadrada, y que interactúan vía un potencial repulsivo, decreciente monotónicamente y convexo. Cocho et al. se plantearon el problema como una continuación de la versión unidimensional, resuelta analíticamente por Pokrovsky y Uimin.

En el curso de resolver el problema hemos desarrollado diversos métodos de solución: el enfriamiento con memoria, la búsqueda numérica y la inspección exhaustiva. El más acabado y en cuyos resultados podemos apoyarnos para concluir esta tesis, es la inspección exhaustiva, y consiste en examinar todas las configuraciones correspondientes a una cobertura, un potencial de interacción y un área dada. Este método tiene como hipótesis de trabajo que la configuración de mínima energía tiene una estructura diperiódica, y como se puede escoger en dos direcciones para su periodicidad, las celdas cuya repetición llenaran el plano se pueden tomar como paralelogramos.

El algoritmo de trabajo se construye a partir de este último hecho: se revisan, para áreas sucesivamente más grandes, todos los paralelogramos consistentes con un área dada, y se permiten todos los ordenamientos posibles al interior de los paralelogramos, calculando para cada ordenamiento la energía correspondiente. Tal revisión nos permite encontrar la configuración de menor energía

hasta un área dada. El algoritmo tienen la ventaja de permitir cualquier tipo de interacción entre las partículas, y la desventaja que el número de casos a revisar crece -hasta donde hemos estudiado- exponencialmente con el tamaño del área bajo estudio.

La conclusión principal que se obtiene de los resultados conseguidos con la inspección exhaustiva, es que las configuraciones de energía mínima dependen del alcance de la interacción, su tendencia general tiene la geometría conjeturada por Cocho et al., tanto en la forma para cobertura $1/q$ (figura I.8), como la propuesta de estructura de las soluciones p/q construidas a partir de combinaciones de las celdas solución de otras coberturas. Las diferencias con esta tendencia general ocurre de dos maneras: a) hay una mayor riqueza de resultados, en particular para las coberturas $1/6$, $1/7$, $1/9$ y $2/9$; y b) aparecen las configuraciones anómalas (ver capítulo III), más como artificios del tipo de cálculo que como estructuras probables físicamente. Es importante también indicar que las conjeturas de Cocho et al., adquiere la validez general que hemos comentado, a partir de interacciones que decaigan igual o más rápido que la interacción dipolar.

La comparación con resultados experimentales y con otros cálculos teóricos fue particularmente satisfactoria. En cuanto a los primeros, porque pudimos ver que los patrones que encontramos tienen realización material. esta realización se dio para la adsorción de elementos alcalinos sobre metales de transición, sistema para el cual se sospecha que el mecanismo de enlace entre los adsorbatos y el sustrato, lleva a una interacción dipolar. Las

configuraciones obtenidas experimentalmente en que se respeta el registro (donde la adsorción ocurre únicamente en un tipo de sitio) para coberturas $1/2$, $1/4$, $1/5$ y $1/8$; coinciden todas con los patrones que encontramos, teniendo además que no existía ningún antecedente teórico para la de $1/8$. No se reportó ningún tipo de configuración para coberturas $1/6$ y $1/7$, y nuestros resultados muestran que las configuraciones para estos casos son más complicadas, cuestión que podría explicar el que no se detecten.

Por otra parte, al comparar con otros trabajos teóricos, podemos decir que al extender nuestro cálculo mucho más allá del tercer vecino, y tomando en cuenta otras 56 formas de potenciales del tipo $1/r^n$, obtenemos dos conclusiones muy importantes, la primera es que la interacción dipolar es una condición necesaria pero no suficiente para el conjunto de superestructuras encontradas por los experimentales. Además, la predicción de la configuración de cobertura $1/8$ para un radio de interacción necesariamente mayor a dos pasos de red, conduce a la existencia de patrones intermedios en la transición entre las distintas coberturas encontradas por Muller et al., en particular encontramos uno correspondiente a cobertura $2/9$, que se caracteriza por incorporar en dos direcciones la forma de solución lineal (ver figura III.11).

Sin embargo la consecuencia más importante de haber comparado con los resultados experimentales, es que han surgido nuevas interrogantes: ¿es posible encontrar a través del estudio de las configuraciones de energía mínima entre los adsorbatos, información acerca de su interacción? ¿cómo se puede estudiar la transición entre las diferentes configuraciones? ¿es posible

incorporar los sitios puente y tope a la inspección exhaustiva? ¿qué otras redes sería interesante estudiar mediante la inspección exhaustiva? ¿cuál es el diagrama de fases teórico que surge de considerar interacción dipolar con mayor alcance que dos pasos de red?.

V.2. Perspectivas.

Las tareas más accesibles que podemos emprender a partir de la realización de esta tesis parten de las preguntas con que terminamos la sección anterior. Nos parece que resulta factible repetir los cálculos para la red triangular, e incorporar al

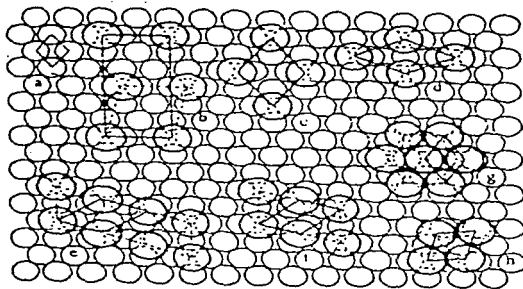


Figura V.1 Patrones de adsorción de sodio sobre la cara (110) del tungsteno. a cobertura 1, b cobertura 1/6, c cobertura 1/4, d cobertura 1/3, e f g y h patrones fuera de registro.

cálculo lo sitios puentes y topes; más difícil será construir el diagrama de fases de interacción dipolar con alcance largo.

Puede ser interesante realizar la inspección exhaustiva para la red triangular, porque permitiría comparar los resultados que se obtuviesen con otros resultados experimentales y teóricos. En particular existen reportados patrones de adsorción de sodio sobre la cara (110) del tungsteno [Medvedev et al., 1970], donde aparece la secuencia de superestructuras correspondientes a coberturas $1/6$, $1/4$, $1/3$, $3/8$ y $2/5$ (ver figura V.1); Kanamori y Kaburagi intentaron explicar estos patrones, así como la ausencia de patrón a $1/5$, a través de introducir correcciones a la interacción dipolar [Kanamori y Kaburagi, 1977]. Si examinamos los resultados para red triangular reportados en el apéndice A, encontramos que para cobertura $1/5$ la configuración se compone de las celdas solución de $1/4$ y $1/6$, al igual que sucedió con $1/7$ para la red cuadrada, de tal manera que si confirmamos el mismo tipo de resultado a través de la inspección exhaustiva, mostraríamos que basta la interacción dipolar para explicar la secuencia de resultados de Medvedev et al., pues la ausencia de estructura de adsorbatos a $1/5$ sería debida a su mayor complejidad.

La consideración de los sitios puente y tope en la red cuadrada -además de los sitios hoyo- puede hacerse a partir de decorar la red cuadrada, tal como se muestra en la figura V.2. El algoritmo de cálculo sería esencialmente el mismo, sólo que para cada cobertura habría que considerar tres tipos de punto fijo: el hoyo, el puente y el tope, evaluándose muchas más combinaciones para cada cobertura, de manera que haría falta un programa de cálculo más rápido. Finalmente hay que observar que Müller et al. no mencionan en ninguno

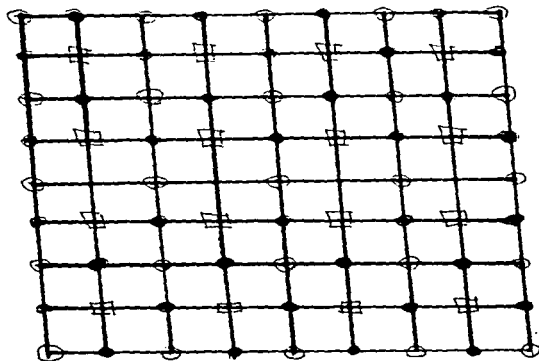


Figura V.2 Descomposición de la red cuadrada para incluir los tres sitios de enlace posible. El círculo vacío representa los sitios hoyo, el círculo lleno los sitios puente y el cuadradito los sitios tope.

ninguno de sus artículos alguna relación entre las energías de enlace de los diferentes sitios, lo que deja dos parámetros sueltos que es necesario acotar.

En cuanto a la simulación del diagrama de fases, lo difícil será concebir algún tipo de parámetro de orden. Una posibilidad será simular la difracción de electrones que sucede en LEED, efectuando una transformada de Fourier de las configuraciones en las configuraciones que va generando el Monte Carlo, existen discusiones teóricas a ese respecto [Lu, 1980] y un antecedente para un sistema muy simple en que sólo aparece la estructura $c(2 \times 2)$ [Doyen et al., 1975], sin embargo en nuestros casos tomar como parámetro de orden

la transformada de Fourier de los distintos estados ordenados puede ser muy complicado, por todos los diferentes arreglos en que pueden darse estos estados.

Por todo lo anterior hay que evaluar con cuidado el grado de dificultad de estos proyectos, para continuar la investigación iniciada en esta tesis.

Apéndice

Configuraciones de energía mínima para la red triangular.

Las configuraciones que a continuación reproducimos, fueron encontradas con el método de la búsqueda numérica (capítulo II), que utiliza la fórmula que relaciona las coordenadas de los lados de un paralelogramo con su área

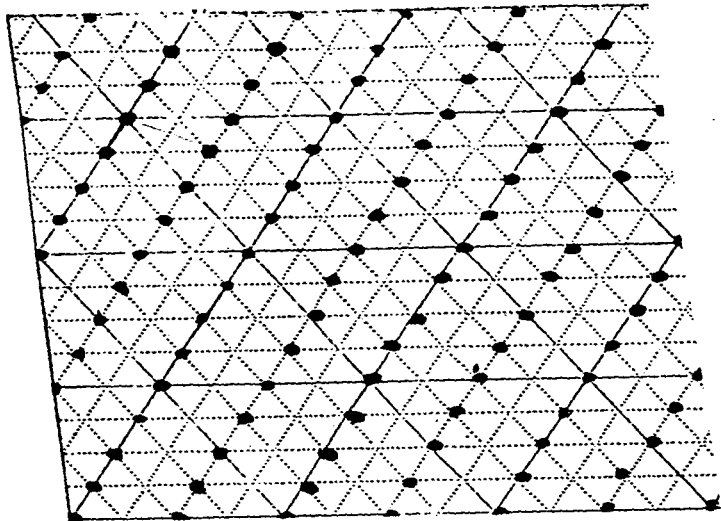
$$\text{área} = x_1 y_2 - x_2 y_1$$

para explorar todos los paralelogramos consistentes con un área (correspondientes a una cobertura) dada, calcular la energía de cada configuración generada por la repetición en el plano de los susodichos paralelogramos, y seleccionar la de menor energía.

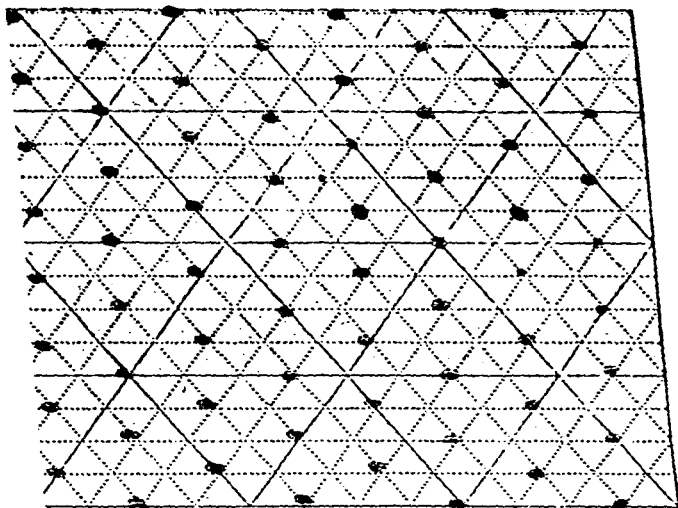
Después se agrupan todos los paralelogramos seleccionados, asociados a coberturas distintas, que tienen lados de igual longitud, para investigar si las configuraciones generadas por estas parejas, o por su coexistencia de fases, cuestan menos energía que las de un sólo tipo de paralelogramo.

En las siguientes páginas únicamente se dibujan los arreglos resultantes de la comparación anterior. Como puede verse cuatro coberturas tuvieron como configuración de energía mínima las de los emparejamientos, las de 1/5 y 1/14 por parejas, la de 1/11 y 1/17 con coexistencia de fases.

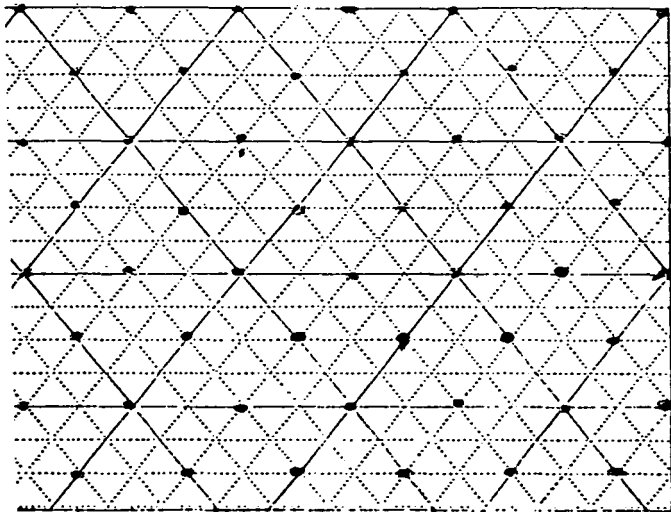
Para confirmar estos resultados hay que aplicarles la inspección exhaustiva.



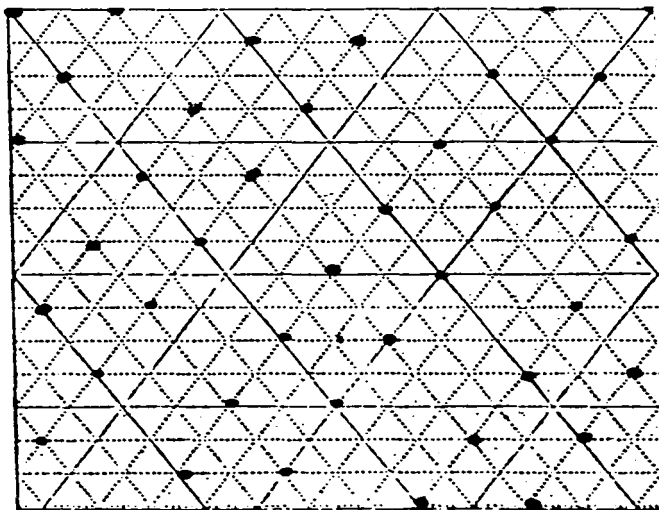
$$\theta = 1/2$$



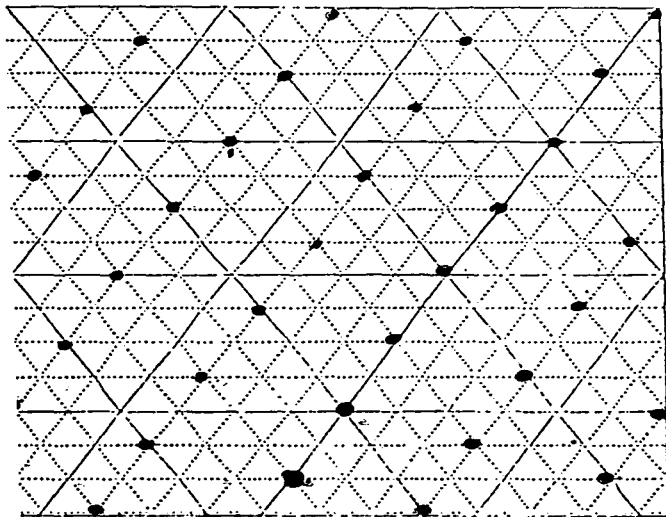
$$\theta = 1/3$$



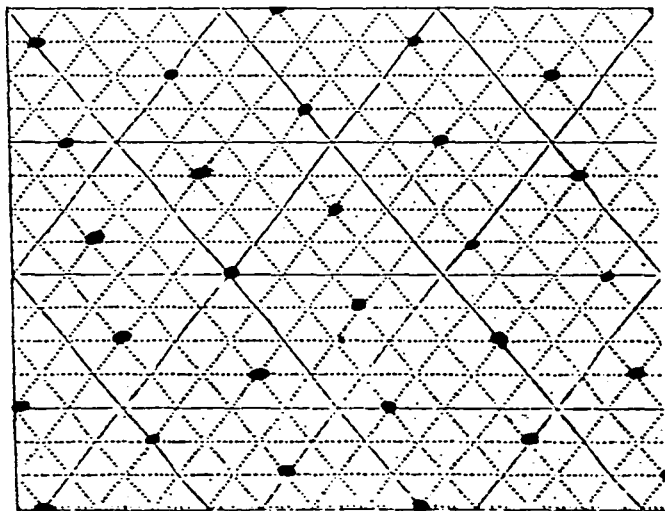
$$\theta = 1/4$$



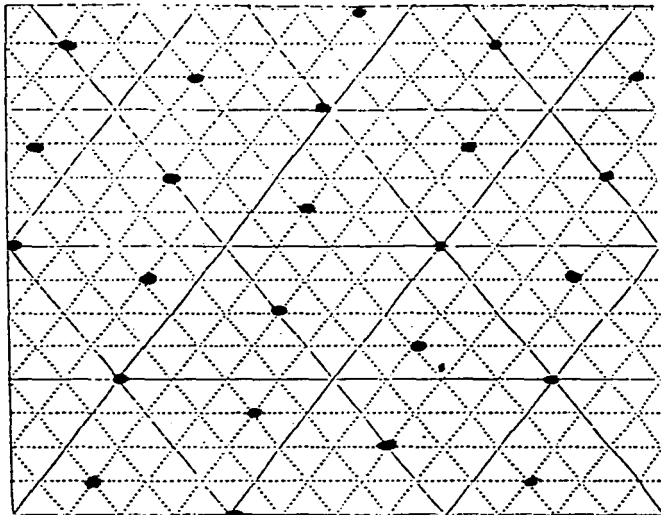
$$\theta = 1/5$$



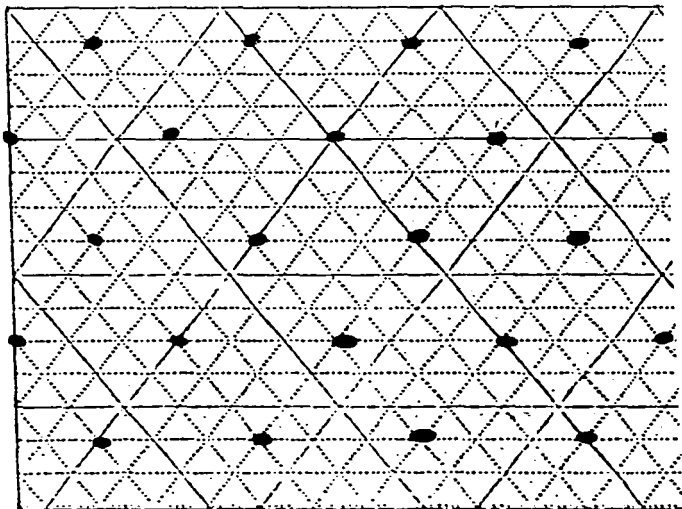
$$\theta = 1/6$$



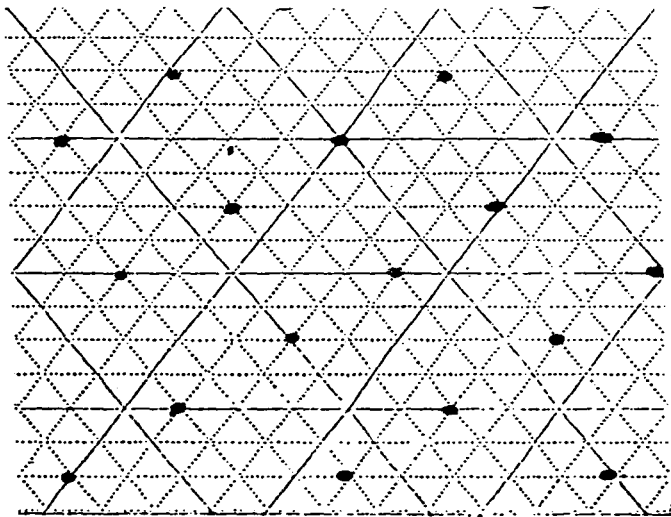
$$\theta = 1/7$$



$$\theta = 1/2$$

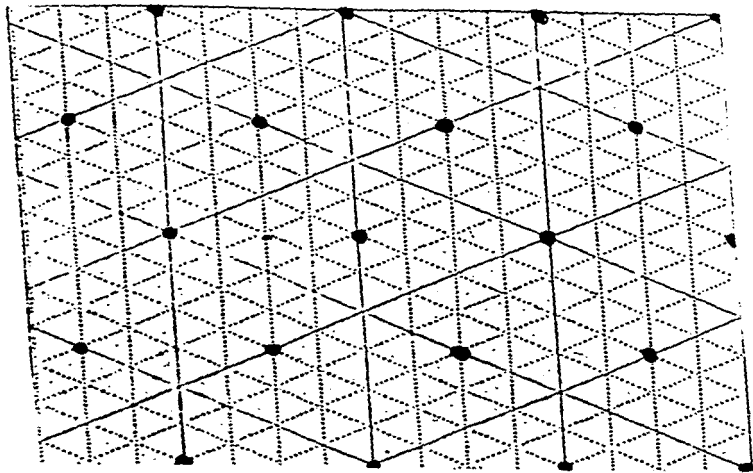


$$\theta = 1/4$$

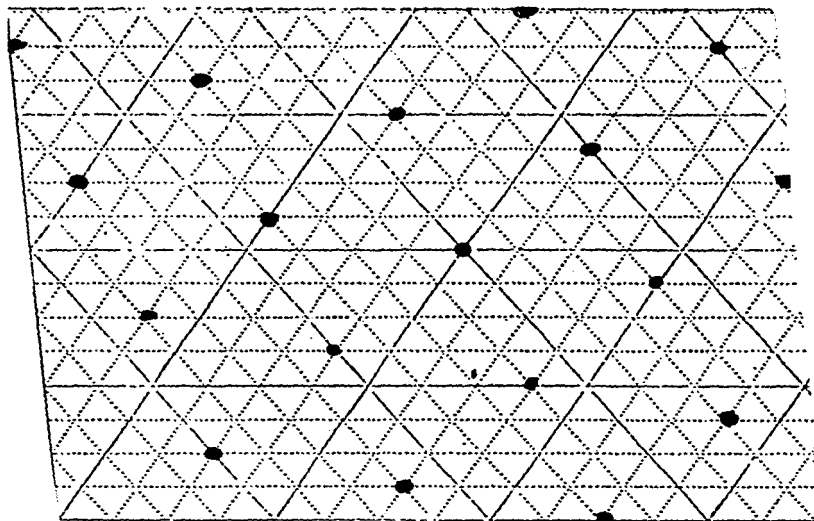


$$\theta = 1/10$$

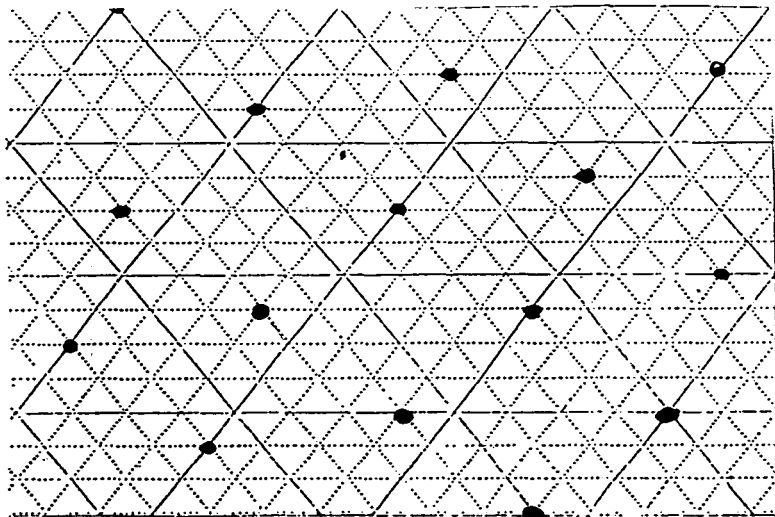
$$\theta = 1/11$$



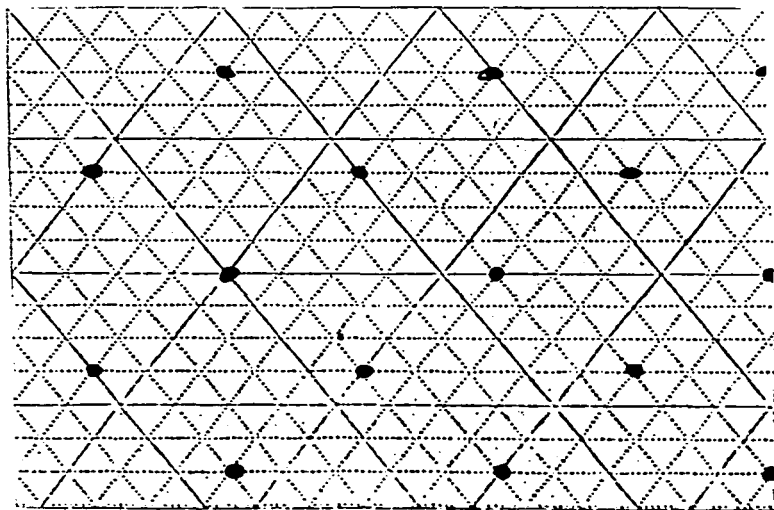
$$\Theta = 1/2$$



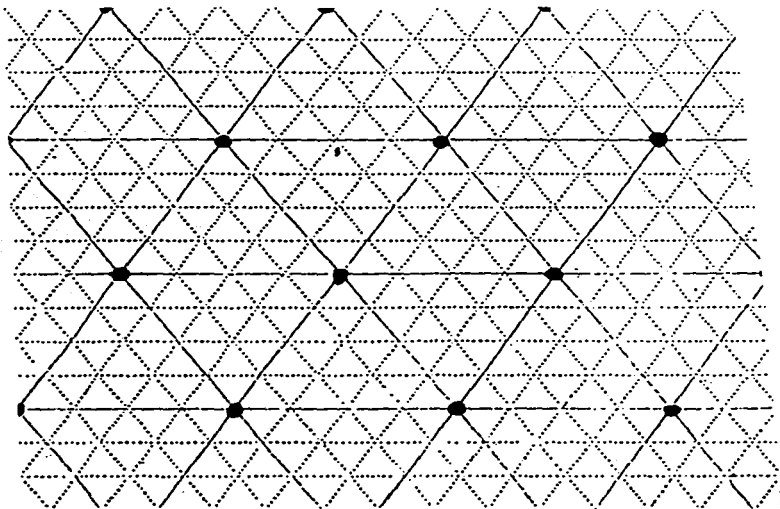
$$\Theta = 1/3$$



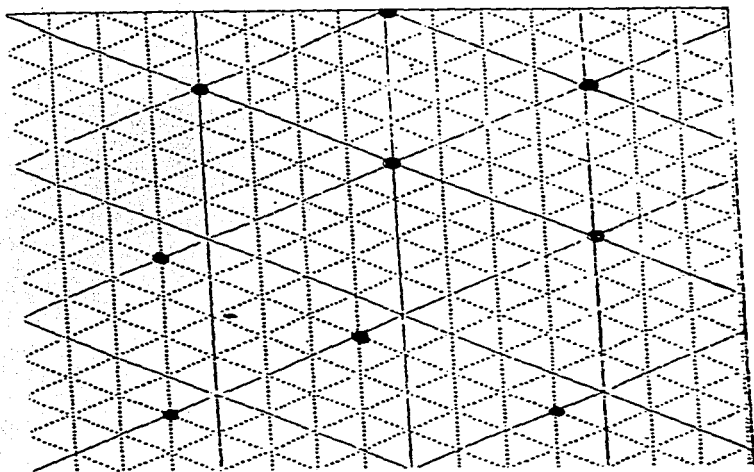
$$\theta = 1/4$$



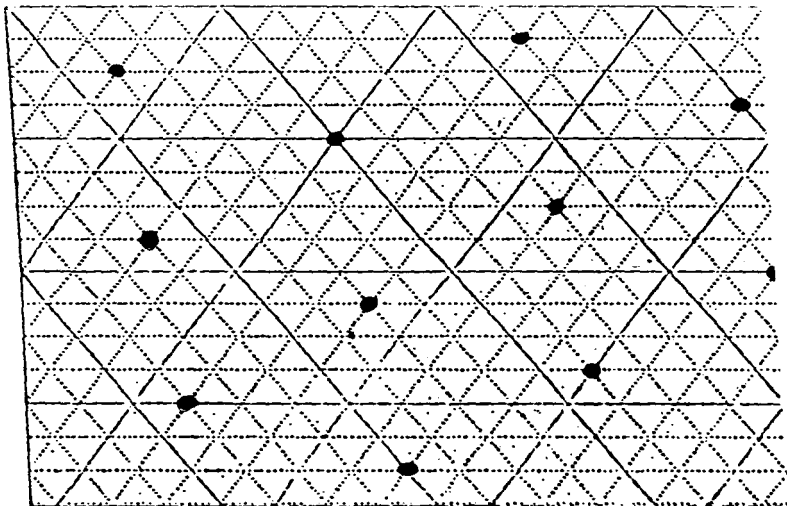
$$\theta = 1/5$$



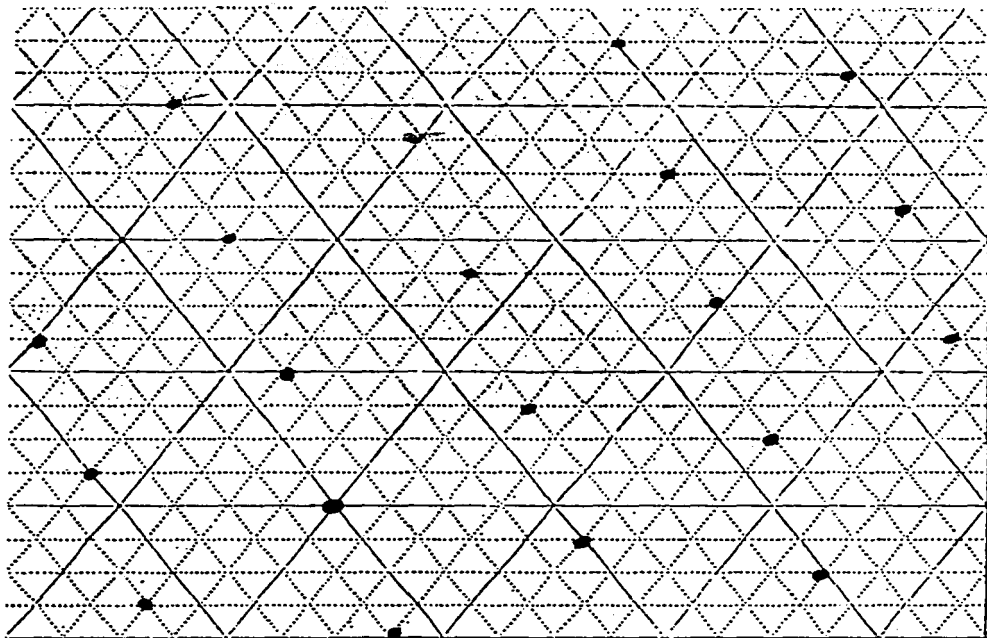
$$\theta = 1/6$$



$$\theta = 1/3$$



$$\theta = \frac{1}{14}$$



$$\theta = 1/20$$

REFERENCIAS.

- Arfken G., Mathematical Methods for Physicist, Academic Press 1970.
- Besold G., Schaffroth Th., Heinz K., Schmidt G. y Muller K.
Surf. Sci. 189/190 (1987) 252.
- Binder K., en Monte Carlo Methods in Statistical Physics, editado por K. Binder, Springer-Verlag 1979.
- Bonzel H.P., Surf. Sci Rep. 8 (1987) 43.
- Cocho G., Pérez-Pascual R. y Rius J.L., Europhys. Lett. 2 (1986) 493.
- Dayen G., Ertl G. y Plancher M., J. Chem. Phys. 62 (1975) 2957.
- Einstein T.L., en Chemistry and Physics of Solid Surface IV, Ed. Vanselow R. y Howe R., Springer-Verlag 1982.
- Estrup P.J., Physics Today, abril de 1975.
- Heinz K., Besold G. y Muller K., Physics of Solid Surface 1987 p. 191, Elsevier 1987.

Heinz K., Hertrich H., Hammer L. y Muller K., Surface Sci. 152/153
(1985) 303.

Hubbard J., Phys. Rev. B 17 (1978) 494.

Kaburagi M. y Kanamori J., J. Phys. Soc. Jap. 43 (1977) 1686.

Kaburagi M., J. Phys Soc. Jap 44 (1978) 54.

Kanamori J. y Kaburagi M., J. Phys Soc. Jap 52 (1983) 4184.

Khachaturyan A.G., Senosuskya SV. y Vainshtein B.K., Sov. Phys.
Cryst. 24 (1979) 519.

Khachartuyan A.G., Semeno S. y Vaeinshtein B.K., Acta Cryst. A37
(1981) 742.

Semenovskaya S.V., Khachaturyan K.A. y Khachartuyan A.G., Acta
Cryst. A41 (1985) 268.

Khachartuyan A.G., J. Math. hys. 27 (1986) 1834.

Kirkpatrick S., Gelatti C.D. y Vecchi M.P., Science 220 (1983) 671.

Kosterlitz J.M., en Phase Transitions in Surface Films, Ed. Dash J.G.
y Ruvalds J., Plenum Press 1980.

Lu T.M., en Orderin in Two Dimensions, Ed. Sinha, Elsevier 1980.

MacLaren J.M., Pendry J.B., Rous P.J., Sladen P.K., Somarji G.A.,
van Hove M.A. y Vvedensky D.D., Surface Crystallographic
Information Service, D. Rudel Publishing Company 1987.

Marcus P.M. y Jona F., Appl. Surf. Sci 11/12 (1982) 20.

Medvedev V.K., Naumovets A.G. y Fedorus A.G., Sov. Phys. Solid
State 12 (1970) 301.

Mezard M., Parisi G. y Virasoro M.A., Spin Glass Theory and
Beyond, World Scientific 1987.

Muller K, Lang E, Endress H. y Heinz K., Appl. Surf Sci. 11/12
(1982) 625.

Pokrovsky V.L. y Uimin G.V., J. Phys. C 11 (1978) 3535.

Pruyton M., Surface Physics, Oxfor, Physics Series 1987.

Reindl S., Pastor G.M. y Benneman N., Surface Sci. 211/212 (1989)
912.

Roelfs L.D., en Chemistry and Physics of Solid Surface IV, Ed.
Vanselow R. y Howe R., Springer-Verlag 1982.

Schick M., en Phase Transitions in Surface Films, editado por J.G.
Dash y J. Ruvals, Plenum Press 1980.