

23
24

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE CIENCIAS

Comportamiento asintótico de la energía de sistemas de partículas bajo interacción dipolar colocadas sobre una red.

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
FÍSICO

P R E S E N T A:

ALEJANDRO LÓPEZ VARGAS

Director de tesis: Dr. Jorge Humberto Arce Rincón

México, D.F.



1996

FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:
"Comportamiento asintótico de la energía de sistemas de partículas bajo interacción
dipolar colocadas sobre una red"

realizado por LOPEZ VARGAS ALEJANDRO

con número de cuenta 8532501-0 , pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

DR. JORGE HUMBERTO ARCE RINCON

Propietario

DR. ALIPIO GUSTAVO CALLES MARTINEZ

Propietario

DR. GERMINAL COCHO GIL

Suplente

M. EN C. JOSE GUZMAN MENDOZA

Suplente

DR. GUILLERMO RAMIREZ SANTIAGO

Consejo Departamental de Física

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA
Coordinador de Licenciatura

A mi madre por todo el cariño que me ha dado.
Felipa Vargas Pacheco.

A mi padre por el apoyo que me ha brindado.
Leonardo López García.

En memoria de Martín Soto, compañero, amigo,
hermano.

A mis hermanos y hermanas por la confianza
que siempre han tenido en mí.

Leonardo
Esperanza
Andrés
Guadalupe
Rosa
Rubén
Juana
Angela

A Vic por su ayuda, entusiasmo y
compañía durante tantas horas de
trabajo.

Agradecimientos:

Quiero agradecer de manera muy especial al Dr. Jorge Humberto Arce Ricón por su ayuda, dedicación y paciencia en la realización de ésta tesis.

A la Dra. Hortensia González por las asesorías para la realización de figuras y gráficas.

Al Dr. Alipio Gustavo Calles Martínez por permitirnos usar su equipo de cómputo.

Al H. Jurado por sus valiosos comentarios.

Índice

Capítulo I.

Introducción.

I.1. Presentación.....	1
I.2. Catálisis.....	3
I.3. Adsorción.....	6
I.4. Cristales.....	9

Capítulo II.

Método. "Inspección Exhaustiva".

II.1. Introducción.....	22
II.2. Definiciones previas.....	22
II.3. Algoritmo que genera todas las posibles mallas.....	25
II.4. Cálculo de todas las posibles combinaciones.....	30
II.5. Cálculo de la energía y eliminación de mallas iguales.....	32

Capítulo III.

Resultados.

III.1. Introducción.....	35
III.2. Configuraciones de mínima energía.....	38

III.3. Número total de "fallas".....	47
III.4. Promedios de la energía.....	52
III.5. Incrementos de la energía.....	60
III.6. Desviaciones de los incrementos.....	66

Capítulo IV.

Discusión y conclusiones.

IV.1 Introducción.....	71
IV.2 Tendencia asintótica.....	71
IV.3 Aproximación continua vs aproximación discontinua.....	78
IV.4 Conclusiones.....	83
Referencias.....	86

Capítulo I

Introducción

I.1 Presentación.

La adición de pequeñas cantidades de elementos alcalinos sobre ciertos catalizadores es de gran importancia industrial, ya que mejora notablemente su eficiencia.

Este fenómeno se ha estudiado teóricamente usando distintos métodos, en particular para investigar los diagramas de fases y los estados base se han usado entre otros procedimientos cálculos de Monte Carlo, Dinámica Molecular e Inspección Exhaustiva. Desde hace varias décadas se ha considerado que la interacción entre los adsorbatos alcalinos es dipolar, y en principio, con alcance infinito. Sin embargo, los procedimientos computacionales antes citados no pueden incorporar el carácter infinito del potencial, aproximándolo de distintas maneras y con diferentes distancias de corte.

Hasta donde sabemos no existe ninguna investigación del efecto de estas aproximaciones, con excepción de una pequeña discusión de Medvedev de 1977, en la cual se menciona, usando para ello sólo una configuración de partículas, que después de tres pasos de red la contribución de las partículas más allá de esta distancia es la misma sin importar la configuración.

En esta tesis nos proponemos explorar la validez de la afirmación anterior, evaluando el error que se introduce al utilizar las aproximaciones que hemos llamado: potencial simplemente truncado y potencial truncado y trasladado. Estas aproximaciones se encuentran en la literatura con distancias de corte de tres, seis y cuarenta pasos de red.

El procedimiento utilizado fue el siguiente: por medio del Método de la Inspección Exhaustiva se generaron conjuntos de arreglos a los cuales se les calculó su energía considerando distancias de corte que van desde unidades hasta el millar en pasos de red. Para cada cobertura y distancia de corte se obtuvo una lista en la que aparecen las configuraciones ordenadas de acuerdo al valor de su energía .

Cuando la distancia de corte es igual a 1000 pasos de red le llamamos caso asintótico. Si se calcula la energía de una configuración utilizando alguna de las dos aproximaciones del potencial con un alcance menor a 1000 pasos de red y ocurre que en esa lista no ocupa el mismo lugar que tiene en el caso asintótico, entonces se considerará como una "falla" para tal potencial. Dependiendo del número de "fallas" que se presentan al utilizar una u otra aproximación se estima la aproximación más conveniente para calcular la energía. De esta manera se tendrá un criterio de comparación entre las dos aproximaciones.

En relación a la conjetura de Medvedev se quiere verificar si después de una distancia de corte la contribución a la energía es independiente de la estructura de la configuración. Lo que se hizo fué calcular los incrementos de la energía al aumentar la distancia de corte, ya que si la conjetura es cierta se tendría que a partir de una distancia de corte los incrementos de la energía serían los mismos para las diferentes configuraciones, y la dispersión entre ellos sería cero.

Con cada una de las aproximaciones se calcularon las desviaciones de los incrementos y se graficaron en papel log-log contra el alcance.

Del análisis de los datos se obtuvieron los siguientes resultados;

- 1) el número de "fallas" es mayor para la aproximación simplemente truncada que para la truncada y trasladada, además a medida que aumenta el alcance las "fallas" decrecen más rápidamente para la aproximación truncada y trasladada.

2) En las gráficas de las desviaciones de los incrementos contra el alcance se observó una relación lineal en escalas logarítmicas. Se hizo un cálculo de mínimos cuadrados con los datos de ambas aproximaciones y se encontró que aunque con valores distintos en las pendientes, ocurre para todos los casos que las desviaciones de los incrementos de la aproximación truncada y trasladada caen más rápidamente con el crecimiento del alcance, que los de la aproximación puramente truncada. De esta forma podemos decir que la conjetura de Mervedev se cumple mejor para el potencial truncado y trasladado.

En lo que resta de éste capítulo se explicarán brevemente algunos conceptos y definiciones que están relacionados con el trabajo desarrollado en esta tesis, tales como: catálisis, adsorción y cristales. En el capítulo II se describe el método de la Inspección Exhaustiva incorporando en él dos aproximaciones para el potencial dipolar. En el capítulo III se presentan los resultados obtenidos y para finalizar en el capítulo IV se hace una breve discusión de los resultados encontrados y se plantean las conclusiones a las que se llegó en este trabajo.

I.2 Catálisis.

La preocupación de los industriales por obtener el mayor número de productos en el menor tiempo posible, ha provocado que se desarrollen métodos de producción más rápidos. Dentro de esta gran tarea en la industria química se han encontrado ciertas sustancias que hacen posible que los procesos de elaboración de los productos deseados se realicen en un tiempo menor.

Las sustancias que cumplen con la propiedad anterior se les llama catalizadores. Más explícitamente un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química y que al término de ésta se recupera totalmente sin cambio alguno [1]. Al fenómeno en general en que intervienen dichas sustancias se le denomina catálisis. En

términos generales, un catalizador funciona poniendo a disposición de los reactivos una trayectoria que requiere una energía de activación más baja para llegar a los productos.

Si bien los catalizadores han tenido su principal aplicación en la transformación del petróleo, su campo de acción es muy extenso. En general, cuando una reacción se lleva a cabo muy lentamente puede ser acelerada por el uso adecuado de algún catalizador. La solución al problema de cuál es el más adecuado, en qué forma y bajo qué condiciones debe operar en una reacción dada, es materia de un conjunto de conocimientos que durante mucho tiempo estuvieron basados en el empirismo y sólo recientemente ha sido reconocido como ciencia: la catálisis.

Adicionalmente, lo que resulta en ocasiones mucho más valioso, es que por la acción del catalizador se obtienen productos que no pueden obtenerse de otra forma. Como la catálisis se presenta en una gran variedad de reacciones y los catalizadores pueden ser desde metales sólidos hasta complejas estructuras orgánicas, podemos dividirla en tres clases:

A) Catálisis homogénea.

La catálisis homogénea tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, sea líquida o gaseosa. Además se tiene un acceso más fácil al mecanismo de reacción y por consecuencia se puede dominar mejor el proceso catalítico correspondiente. Otra ventaja de este tipo de catálisis es la ausencia de efectos de envenenamiento, tan frecuentes en el caso de la catálisis heterogénea, que obliga a tratamientos costosos de eliminación de impurezas. Uno de sus inconvenientes es la dificultad de separar el catalizador del medio reaccionante, lo que presenta un mayor costo que el de los procesos heterogéneos convencionales [2].

B) Catálisis heterogénea.

En la catálisis heterogénea el catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación. Aquí los reactivos y el catalizador se encuentran en diferentes fases, generalmente el catalizador está en fase sólida. Existen, además dos fases y una superficie de contacto, la reacción se lleva a cabo en ésta superficie [2].

C) Catálisis enzimática.

Los catalizadores en este caso son moléculas orgánicas e intervienen en los procesos propios de los seres vivos como son la respiración, la digestión, etc. Estos procesos que ocurren en los seres vivos son catalizados por proteínas conocidas con el nombre de enzimas, de aquí el nombre de catálisis enzimática [2].

Como se ha visto la catálisis es un fenómeno químico. La habilidad de una sustancia para actuar como catalizador en un sistema específico depende de su naturaleza química. En la catálisis heterogénea, por ejemplo, el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador. Por lo tanto para que se lleve a cabo la catálisis debe de existir cierta compatibilidad entre catalizador, reactivos y productos. Para que el fenómeno catalítico ocurra, es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie. Esto significa que la interacción entre el catalizador y el sistema reaccionante ocurre en la superficie del catalizador y no involucra el interior del sólido. Estas condiciones conducen al concepto de adsorción.

I.3 Adsorción.

Imaginemos la superficie de un sólido en contacto con un gas. Dentro del sólido, las partículas (átomos, iones o moléculas) que forman su malla se alternan ordenadamente de acuerdo con su estructura cristalina y sus interacciones están equilibradas. Pero el estado de las partículas que se encuentran en la superficie es otro, sus interacciones no están equilibradas, lo que origina que cada átomo (en la superficie) posea una o más valencias libres; el número y tipo de estas valencias depende de la estructura del sólido.

De lo anterior se deduce que cualquier átomo en la superficie experimenta un conjunto de fuerzas no balanceadas (figura I.1), esta situación conduce al fenómeno de energía libre superficial. Esta energía libre superficial se podría comparar con la tensión superficial de los líquidos, sin embargo tiene mayor fuerza debido a la mayor energía de cohesión de un sólido que de un líquido, y por lo tanto la superficie del sólido "atrae" a las moléculas de la sustancia en fase gaseosa. Como resultado la concentración de esta sustancia en la superficie se hace mayor que en el volumen del gas. Se dice entonces que el gas ha sido adsorbido por la superficie del sólido.

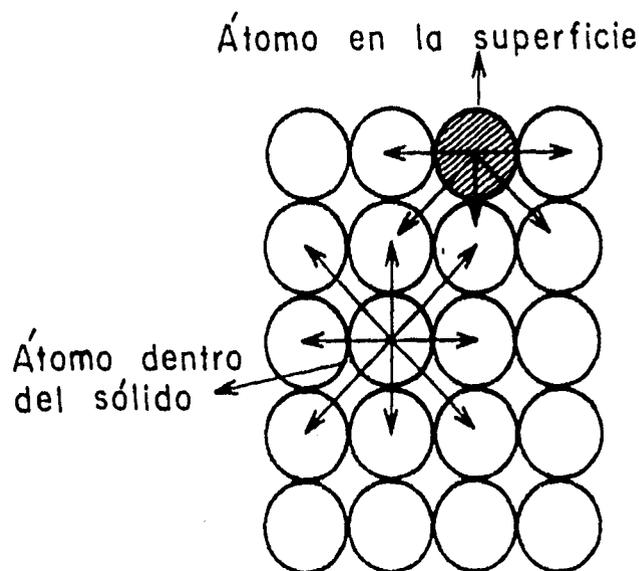


Figura I.1 Representación del balance de fuerzas en la superficie y el interior de un sólido.

De esta manera, la adsorción es una concentración de sustancia en la superficie de separación de las fases (sólida-líquida, sólida-gaseosa, gaseosa-líquida). La sustancia en cuya superficie se produce la adsorción se llama adsorbente o sustrato, y la sustancia extraída del volumen de la fase se llama adsorbato.

El fenómeno de adsorción se divide en dos clases. Esto depende del tipo de las fuerzas que fijan las moléculas, átomos o iones a la superficie, que pueden ser esencialmente físicas o aquéllas en las que ocurren enlaces químicos al producirse la adsorción [3].

A) Adsorción química.

Si una molécula con afinidad hacia las valencias libres de los átomos de la superficie del adsorbente, se acerca lo suficiente, se producirá un rearrreglo electrónico en el sistema tal como se observa en una reacción química. El resultado es la fijación de la molécula en la superficie a través de una adsorción química o quimisorción.

B) Adsorción física.

La otra forma de adsorción es la que ocurre por fuerzas de Van der Waals entre un átomo o una molécula y la superficie. En este caso no existe rearrreglo electrónico en el sistema y sólo las fuerzas de atracción electrostáticas o atracciones dipolares son puestas en juego. A éste tipo de interacción que ocurre sin modificación alguna de la molécula se le ha llamado adsorción física o menos frecuentemente, fisisorción.

A continuación se presentan las características de cada tipo de adsorción [4].

Características de la adsorción química.

- 1) El calor de adsorción es superior a 20 kcal/mol.
- 2) La adsorción se produce a elevadas temperaturas.
- 3) La cantidad de adsorbatos enlazados a la superficie depende de la afinidad entre el gas y el sustrato.
- 4) La adsorción química requiere del suministro de una cierta cantidad de energía para iniciar el proceso (energía de activación).
- 5) Hay especificidad, sólo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.
- 6) Hay una interacción de los estados electrónicos del adsorbato (gas) y del adsorbente (sólido), lo que se traduce en la formación de un verdadero enlace químico.

Características de la adsorción física.

- 1) El calor de adsorción es inferior a 10 kcal/mol.
- 2) La adsorción sólo es apreciable a temperaturas inferiores a la ebullición de la sustancia que se adsorbe.
- 3) Los incrementos en la cantidad de sustancia adsorbida, son más amplios a medida que se amplían los incrementos de la presión del gas que se adsorbe.
- 4) La cantidad de adsorción sobre la superficie depende más de la sustancia que se adsorbe que del adsorbente.
- 5) No se aprecia energía de activación en el proceso de adsorción.

Para que una reacción de catálisis heterogénea tenga lugar se requiere que la partícula (átomo, molécula o ión) sea primero quimisorbida en la superficie del sólido catalítico. Si dos moléculas van a reaccionar, al menos una de ellas debe de estar quimisorbida.

Cuando se lleva a cabo la quimisorción las moléculas del adsorbato van ocupando ciertos lugares disponibles del sustrato. De esta manera el sustrato proporcionará un número determinado de sitios en los cuales los adsorbatos pueden ser adsorbidos. Del número de sitios disponibles en el sustrato y de la cantidad de sustancia adsorbida, se define el concepto de cobertura, dada por el cociente de las cantidades anteriores como:

$$\text{cobertura} = p / q = \Theta,$$

donde p es el número de sitios ocupados por el adsorbato y q representa el número de sitios disponibles en el sustrato.

Algunos fenómenos catalíticos que tiene lugar en los procesos industriales, son realizados sobre superficies que cumplen con cierta periodicidad en su estructura, es decir, sobre sustancias cristalinas. Ahora pasaremos a describir algunas de las propiedades y características de los cristales.

I.4 Cristales.

Las sustancias sólidas se clasifican con frecuencias en cristalinas o amorfas. Un sólido cristalino es aquel en que las unidades estructurales que lo constituyen se disponen según una configuración geométrica definida y característica de la sustancia. Las amorfas aunque poseen muchas propiedades de un sólido no muestran un agrupamiento configuracional definido.[5]

Un cristal es un sólido compuesto por átomos arreglados en un patrón periódico tridimensional. Este patrón periódico debe extenderse sobre un intervalo grande en relación a la unidad de periodicidad. La rama de la ciencia que estudia la geometría, propiedades y estructura de las sustancias cristalinas es la cristalografía.

Un estudio adecuado de la estructura interna de un cristal proporciona toda la información sobre la distribución espacial de las partículas que lo constituyen (moléculas, átomos o iones). Para describir esta distribución podemos representar a estas partículas con

puntos e ilustrar sus posiciones relativas en el espacio. A ésta representación se le llama retícula espacial.

El número máximo de tipos de ordenación, que pueden crear una distribución de puntos capaz de repetirse, en la que cada punto tiene a su alrededor puntos idénticos, se aprecia en las ordenaciones bidimensionales de la figura I.2 donde se observa que sólo son posibles cinco ordenaciones fundamentales.

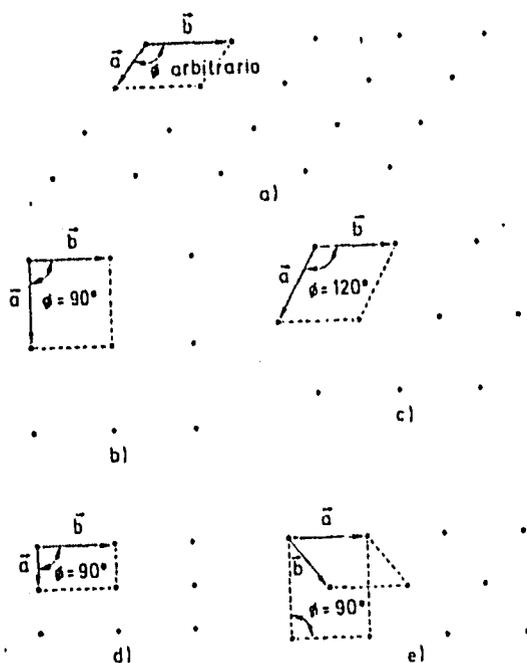


Figura I.2 Las cinco redes bidimensionales de Bravais: a) Oblicua; b) cuadrada; c) hexagonal; d) rectangular y e) rectangular centrada.

infinito de celdillas unidad, cada una en contacto con sus vecinos más próximos, y todas similarmente orientadas en el espacio (figura I.4). Una clasificación de los cristales es por medio de su celdilla unidad. El tipo más sencillo de celda unidad es aquella que posee puntos de la red sólo en sus vértices y se denominan celdas elementales simples (figura I.5a). Se pueden dibujar celdas elementales que representan la misma simetría que la red y que

De la misma forma, A. Bravais demostró que sólo podían construirse 14 tipos diferentes de redes tridimensionales. Las unidades de éstas redes que por repetición en tres direcciones formarían el cristal se muestran en la figura I.3. Cualquier ordenación tridimensional, como es un cristal ideal, debe tener una estructura interna que corresponde a una de las 14 redes de Bravais.[6]

La unidad más pequeña representativa de un cristal se llama celdilla unidad. Se puede considerar que el cristal consiste de un número

contiene otros puntos de ésta, bien en el interior de la celda, dando lugar a las celdas elementales centradas en el cuerpo (figura I.5b), o bien un punto sobre la cara, para dar lugar a la celda elemental centrada en la cara (figura I.5c).

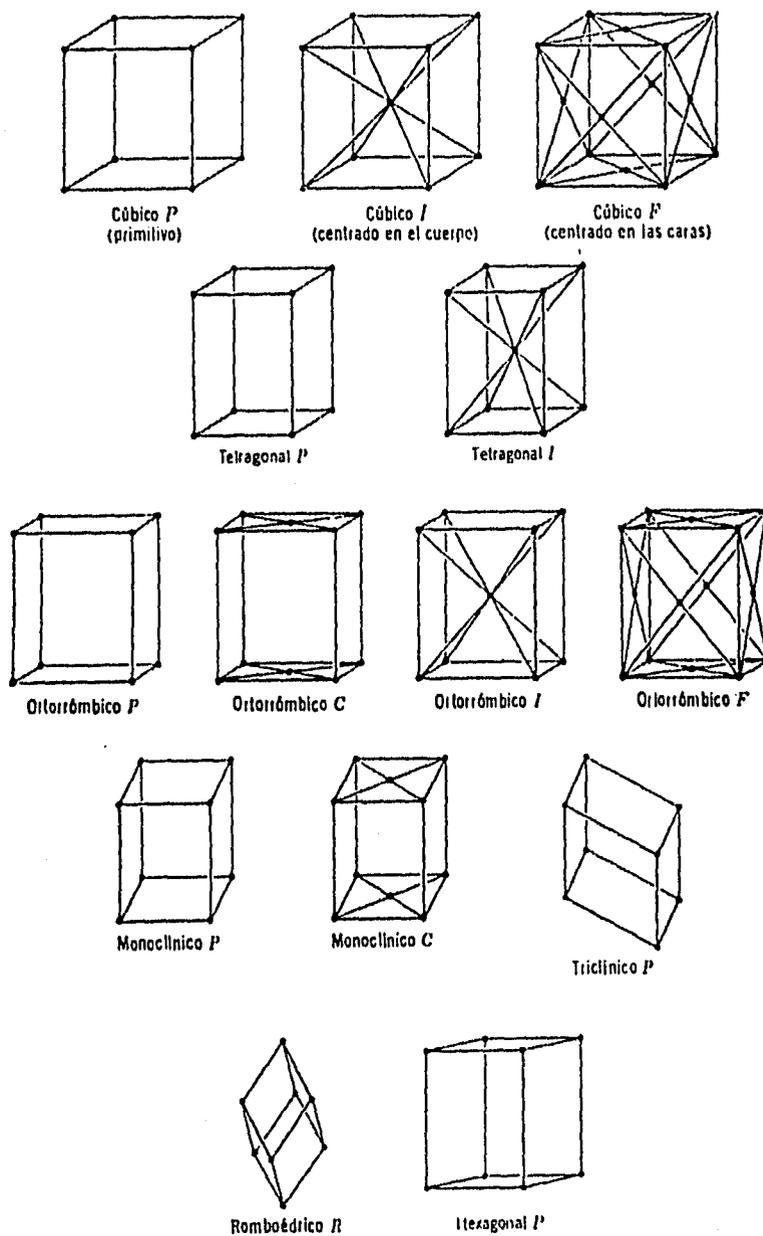


Figura I.3 Celdas elementales representativas de las catorce redes de Bravais.

Con la ayuda de tres vectores x , y , z apropiadamente elegidos, se genera una red tridimensional mediante la siguiente relación: $R = a x + b y + c z$ donde R representa un punto cualquiera de la red y a , b , c son números que pertenecen al conjunto de los enteros. Estos vectores generalmente se eligen de tal manera que forman los ejes del cristal (figura I.6). De esta manera el paralelepípedo formado por ellos corresponde a la celda unidad de dicho cristal.

Las diferentes caras de un cristal pueden ser representadas por planos, éstos a su vez pueden ser representados por tres números llamados índices de Miller, que se obtienen de la siguiente forma:

- a) se encuentran las intersecciones del plano con los ejes cristalográficos x , y , z .
- b) se toman los valores recíprocos de estos números y se reducen a los tres enteros que estén en la misma relación. Los números resultantes se encierran entre paréntesis: (hkl) .

En la figura I.7 se muestra un ejemplo de los índices de Miller.

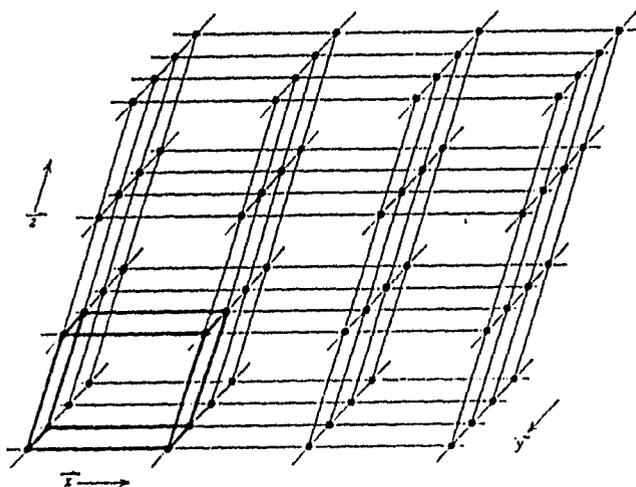


Figura I.4 Representación de la celda unidad en un cristal.

Como se explicó anteriormente, en la superficie de un cristal es posible adsorber átomos, éstos pueden ser adsorbidos en los sitios específicos de la superficie del cristal. En la literatura se mencionan tres tipos de sitios en los cuales la adsorción puede tener lugar: 1) sitio puente, 2) sitio tope y 3) sitio hoyo [7], los cuales se muestran en la figura I.8. Estos serán algunos de los sitios disponibles para adsorber una partícula y el conjunto de todos ellos tomando en cuenta solamente los de un tipo, se representan mediante una de las redes de Bravais bidimensionales.

Una red de Bravais bidimensional esta representada por dos vectores que constituyen la celda unidad, esta celda tiene la forma de un paralelogramo y al repetirse genera toda la red, como se muestra en la figura I.9. En general, las redes pueden cumplir con ciertas operaciones de simetría. Se define como un grupo puntual de la red a una colección de operaciones de simetría que aplicadas a un punto de la red dejan a esta invariable. A continuación se enuncian algunas de estas operaciones de simetría:

1) Operación de identidad, 2) operación de traslación, 3) operación de inversión, 4) operación de rotación y 5) operación de reflexión. Algunas de estas operaciones se muestran en la figura I.10.[8]

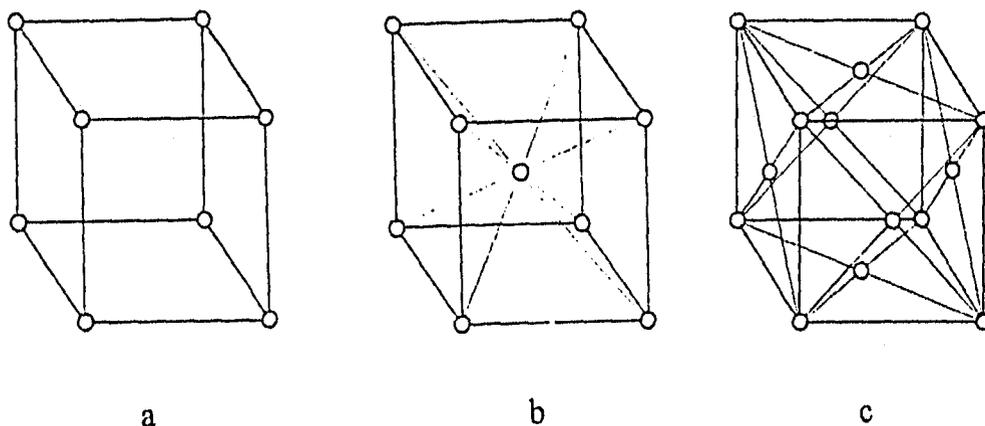


Figura I.5 Tipos de celdilla unidad, a) elemental simple; b) centrada en el cuerpo y c) centrada en las caras.

La adsorción de átomos en la superficie de un cristal, se debe al enlace entre los átomos del sustrato y del adsorbato. Los principales tipos de enlaces son: el covalente, el iónico y el metálico. A continuación explicaremos brevemente cada uno de ellos:

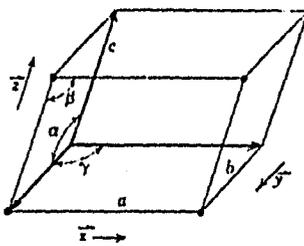


Figura L6 Vectores básicos a lo largo de los ejes cristalográficos.

El enlace covalente, es un enlace fuerte, esta formado generalmente por dos electrones, uno de cada átomo que participa en el enlace. Los electrones que forman el enlace tienden a estar parcialmente localizados en la región entre los dos átomos unidos por el enlace. Los espines de los dos electrones en el enlace son antiparalelos.

El enlace iónico. Ciertos átomos al unirse a otros, presentan la tendencia a perder o ganar electrones, transformándose al hacerlo en iones negativos o positivos, por ejemplo, el enlace entre los átomos de potasio y cloro, se realiza cuando el potasio al perder un electrón y el cloro al ganarlo y transformándose en iones, se atraen por sus cargas contrarias con una fuerza electrostática que da lugar al enlace iónico.

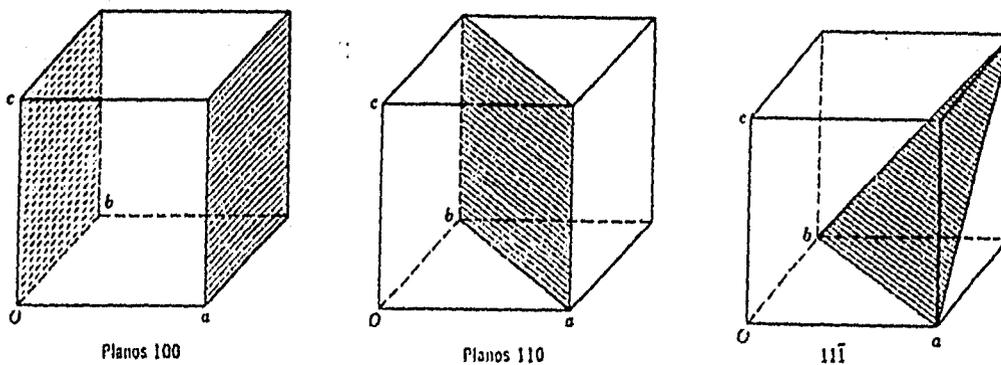


Figura L7 Ejemplos de los índices de Miller en una celda cúbica.

Enlace metálico. En este enlace se supone que el adsorbato comparte electrones con todos los iones de sustrato.

Hasta éste momento, sólo se han considerado las interacciones que ocurren entre los átomos del sustrato y los del adsorbato. Sin embargo, cuando la adsorción tiene lugar, también hay interacciones de tipo adsorbato-adsorbato que influyen en gran medida en la forma en que estos se ordenan en el sustrato. Esta interacción, ha sido estudiada desde hace tiempo. En la literatura se mencionan tres tipos de interacciones que pueden existir entre los adsorbatos.[9]

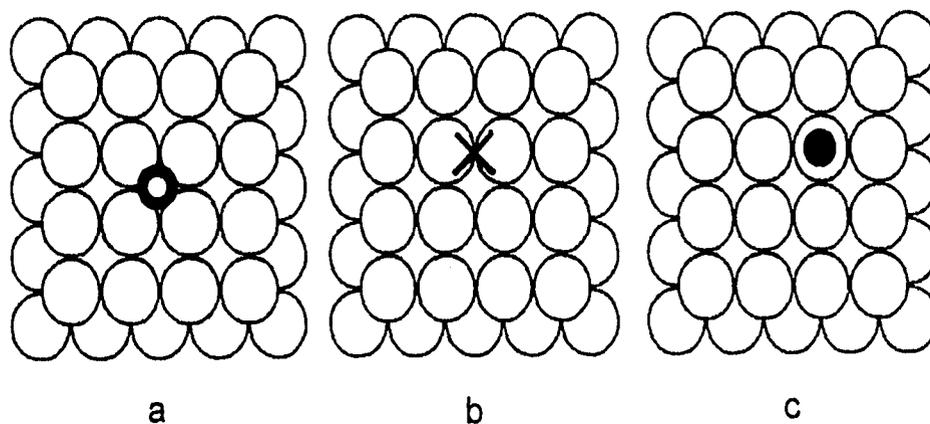


figura 1.8 Diferentes tipos de sitios de adsorción en una superficie fcc(100); a) sitio hoyo, representado por el círculo remarcado; b) sitio puente, el cual se muestra con una cruz y c) sitio tope, esquematizado por un círculo negro.

1) La dipolar, ocurre cuando hay una transferencia de electrones entre el sustrato y el adsorbato, esta interacción decae como el inverso del cubo de la distancia de separación entre los adsorbatos.

2) La indirecta electrónica, se realiza vía los electrones del sustrato, esta interacción es oscilatoria, anisotrópica y su decaimiento depende de la distancia entre los adsorbatos (d) entre d^{-7} y d^{-1} .

3) La elástica, cuyo medio de propagación son los iones de la red del sustrato, esta interacción decae como la dipolar, y es anisotrópica en magnitud y signo.

Uno de los principales métodos que se han utilizado para estudiar y entender la forma en que los adsorbatos se ordenan en el sustrato y obtener información sobre la interacción adsorbato-adsorbato es la difracción de electrones de baja energía, cuyas siglas en inglés son LEED. En términos generales, el principio con el cual trabaja el LEED es el mismo que el de la difracción de rayos x, sólo que al ser electrones de baja energía, estos interactúan sólo con la superficie del material estudiado, por lo tanto al analizar los patrones de difracción se puede obtener información de la forma en que los adsorbatos están ordenados en el sustrato y de la interacción que existe entre ellos. Un esquema del dispositivo del LEED se muestra en la figura I.11.

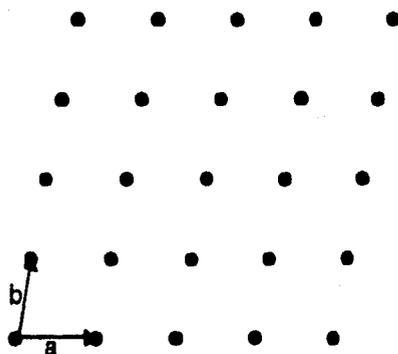


Figura I.9. Vectores a y b que generan una red de Bravais en dos dimensiones.

El dispositivo experimental consiste básicamente de un cañón de electrones, una pantalla fluorescente para detectar los haces difractados y una serie de rejillas que absorben los electrones que fueron dispersados inelásticamente al incidir sobre la superficie. Los patrones de difracción que se observan son como los de la figura I.12, y de ellos se puede inferir el ordenamiento de los adsorbatos en la superficie del sustrato.

Pese a lo anterior existe una intensa discusión sobre la naturaleza exacta del origen de la interacción entre los adsorbatos alcalinos en una superficie metálica [10], existiendo principalmente dos puntos de vista:

1) La tradicional que explica esta interacción como resultado de la pérdida parcial o total del electrón de valencia del átomo alcalino, que por estar débilmente enlazado es transferido fácilmente a la superficie metálica [11].

2) En un enfoque más reciente se considera que le efecto de la superficie sólo consiste en polarizar el adsorbato alcalino[12].

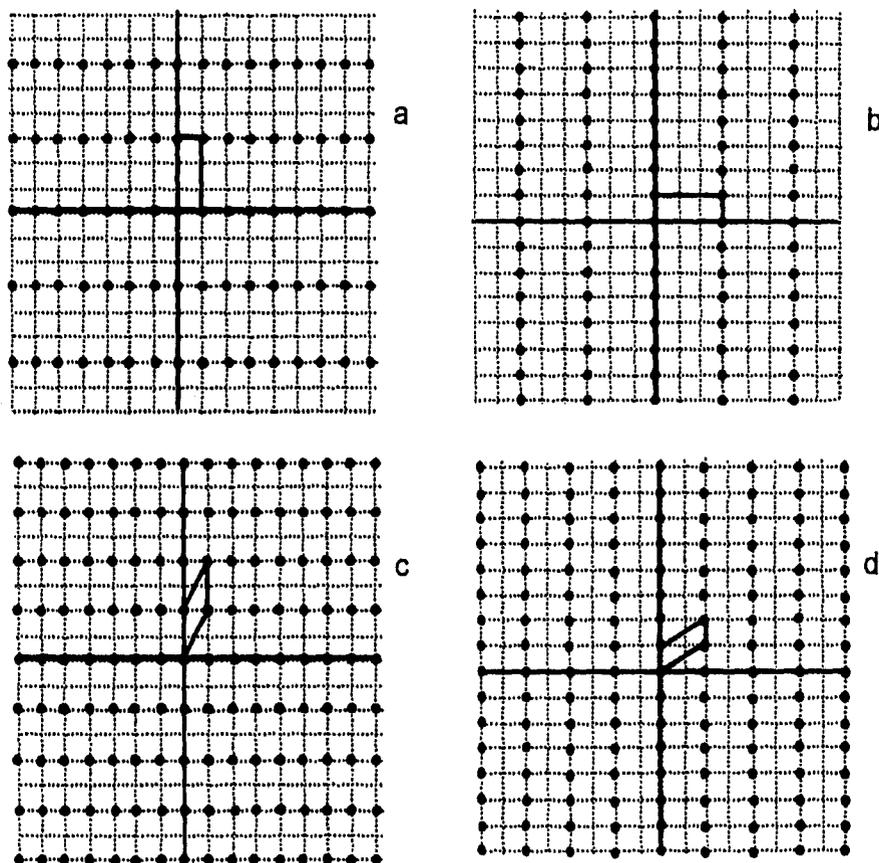


Figura L10 Ejemplos de operaciones de simetría: las mallas a) y b) son iguales después de una rotación de 90° a una de ellas; la c) y d) son iguales pero reflejadas sobre la identidad.

Sin embargo, hay un consenso en que se forman dipolos perpendiculares a la superficie [13] y la interacción entre los adsorbatos resulta de largo alcance, lo cual provoca dificultades al momento de calcular sus diagramas de fases o de buscar los estados de mínima energía para bajas temperaturas.

Los diagramas de fase se pueden construir realizando experimentos de LEED para un sistema en diferentes condiciones de cobertura y temperatura. La construcción del mapa

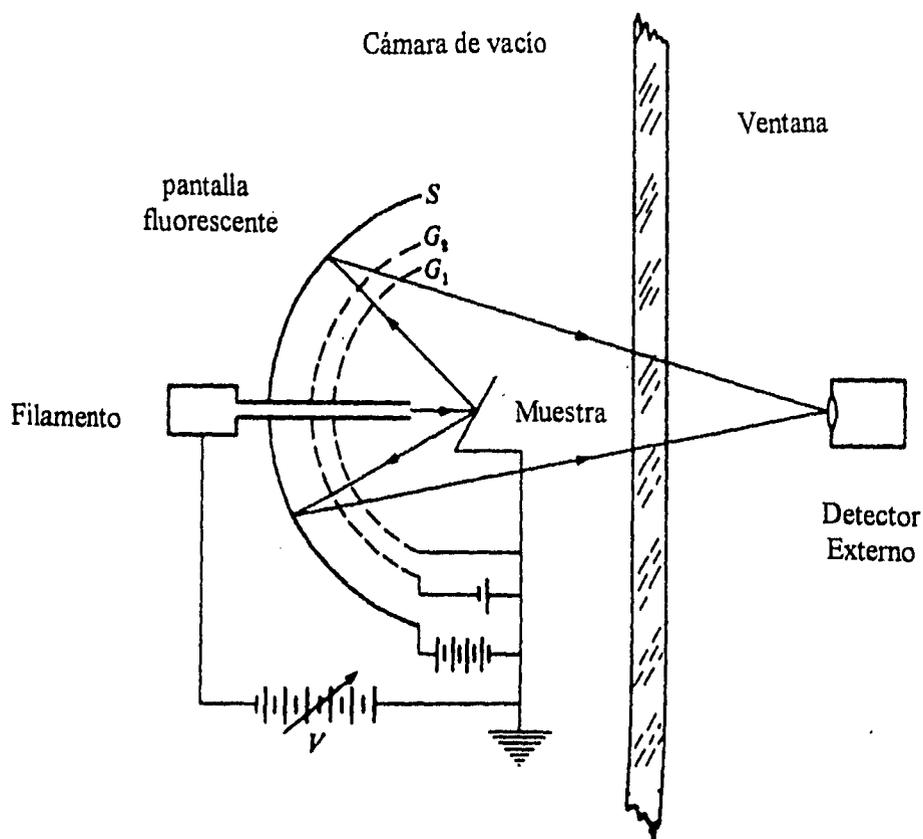


Figura L11 Esquema del equipo de LEED para observar los patrones de difracción. La pantalla S y las rejillas G_1 y G_2 son secciones esféricas con centro en el punto donde el rayo de electrones incidente choca con la superficie de la muestra.

de las fases puede ser útil para inferir aspectos de la adsorción, como es la interacción, para ello uno de los recursos es la simulación del diagrama de fases, que puede hacerse a partir de

varios procedimientos, que proponen algún modelo de la interacción. Entre estos procedimientos podemos citar la simulación con cálculos de Monte Carlo. [14]

En la mayoría de los modelos se considera que la interacción entre los adsorbatos es de tipo dipolar, es decir, va como $1/r^3$ donde r es la distancia entre los adsorbatos. Sin embargo, todos los métodos han tenido que hacer alguna aproximación del potencial dipolar, la cual generalmente consiste en un truncamiento de la interacción hasta alguna distancia de corte.

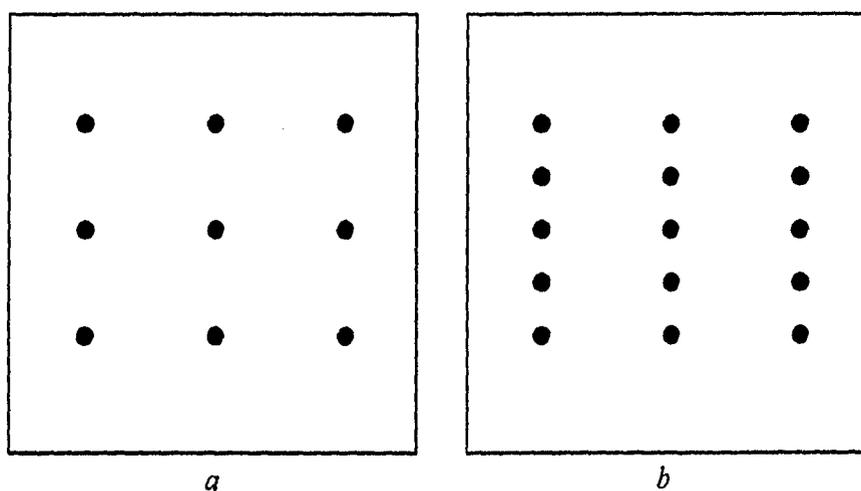


Figura L12 Diagrama del patrón de difracción de a) Ni(100) y b) Na en Ni(100).

En esta tesis el método con el que se trabajó fue el de la Inspección Exhaustiva [15], en los primeros trabajos realizados con este procedimiento además de realizar un corte en la interacción se realizó una traslación del cero del potencial en $1/r_c^3$, corrigiendo la contribución hasta infinito como $3\Theta / r_c$. Este tipo de interacción se introdujo porque en el estudio de configuraciones de mínima energía para sistemas unidimensionales se conocía la conveniencia de trabajar con potenciales continuos y cóncavos [16], de manera que se usó este procedimiento en sistemas bidimensionales para eliminar la discontinuidad que aparece en la distancia de corte.

Hasta donde tenemos conocimiento no ha habido una discusión detallada de los tipos de aproximación que pueden hacerse a la interacción dipolar, es decir no se ha hecho una comparación sistemática de los resultados obtenidos con cada aproximación para determinar cual es mejor. Lo único que conocemos es un artículo publicado por Medvedev [17], en el cual se analizan algunas configuraciones de la cobertura 1/4 en la red bcc(110) tomando un alcance entre dos y diez pasos de red. Además considera que la contribución a la energía de las partículas que se encuentran después de tres pasos de red no depende del ordenamiento de éstas, lo que permite aproximar su contribución tomando una distribución continua de ellas.

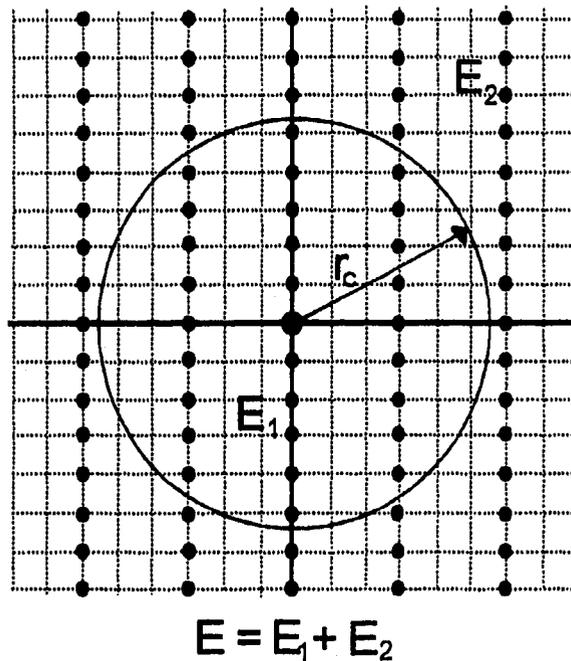


Figura L.13 Cálculo de la energía E según Medvedev. La contribución a la energía de las partículas dentro del radio r_c es $E_1 = \sum \mu^2 / r_i^3$ y la contribución de las partículas que se encuentran fuera del círculo de radio r_c es E_2 que se calcula por medio de una integral considerando que la distribución de las partículas es continua después de r_c .

De lo anterior se considera que la energía de un cierto arreglo esta dado por:

$$E = E_1 + E_2$$

donde E_1 es la energía de las partículas que se encuentran dentro del círculo de radio r_c que representa la distancia de corte. Esta energía se calcula como una sumatoria dada por:

$$E_1 = \sum \mu^2/r_i^3$$

con r_i menor que r_c , y la sumatoria de la energía E_2 de los átomos restantes es remplazada por una integral, ya que como se dijo anteriormente se considera que su distribución es continua, este proceso se muestra en la figura I.13. Esta afirmación tiene consecuencias importantes si se hacen cálculos de Monte Carlo, pues la probabilidad de transición entre los distintos arreglos depende de la diferencia de sus energías, de tal manera que si la contribución a la energía de las partículas más allá de la distancia de corte no depende de su distribución específica, no es necesario calcular esta contribución pues será eliminada al momento de tomar la diferencia de energías para el factor de Boltzman.

En esta tesis lo que se realizó fue un estudio sistemático de las aproximaciones para el potencial de interacción entre los adsorbatos. Estos potenciales fueron la aproximación troncada y trasladada y la simplemente troncada. De esta confrontación se obtuvo que la primera de ellas resultó ser mejor que la segunda. Además queremos ver que tan cierta es la propuesta hecha por Medvedev, de aproximar como continua la distribución de las partículas que se encuentran a una distancia mayor a la distancia de corte.

Capítulo II

Método: “Inspección Exhaustiva”

II.1 Introducción

Como se mencionó en el resumen anterior, el procedimiento que se empleó para el estudio de las configuraciones que se obtienen cuando los átomos alcalinos son adsorbidos en la superficie de un metal, fue el de Inspección Exhaustiva. En este capítulo se dará una breve explicación de como trabaja este procedimiento para encontrar las configuraciones de mínima energía de partículas que interaccionan entre sí con un potencial dipolar repulsivo colocadas en una red.

Para explicar como es el procedimiento con el cual trabaja la Inspección Exhaustiva, se ha dividido en cuatro secciones que son: a) generación de todas las posibles mallas y decoraciones b) búsqueda de todas las combinaciones posibles para una cobertura dada c) cálculo de la energía de cada arreglo obtenido y d) eliminación de arreglos iguales. Para el desarrollo de este método fue necesario obtener ciertos resultados y definir algunos conceptos los cuales se presentan a continuación.

II.2 Definiciones previas.

Una de las definiciones utilizadas en este trabajo fue el de malla o red, en esta tesis se utilizaran indistintamente una u otra. Una malla se puede visualizar como un conjunto de puntos en un plano, tales que al pararse en cualquiera de ellos, la descripción de sus alrededores es exactamente igual a la de cualquier otro punto de la malla. Con la ayuda de dos vectores $V_1 = (x_1, y_1)$ y $V_2 = (x_2, y_2)$ se puede generar todo el conjunto de puntos, si los vectores se escogen de tal forma que los puntos de la malla sean una combinación lineal

de aquellos, es decir, si R es un punto cualquiera de la malla existen dos enteros a y b tales que:

$$R = a V_1 + b V_2, \quad (II.1)$$

a V_1 y V_2 se les llama vectores generadores de la malla.

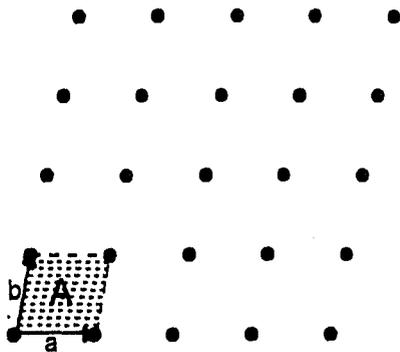


Figura II.1 Vectores a y b generadores de la malla y el área (A) de la celda es la representada por la región sombreada.

Una característica importante asociada a cada malla es el área del paralelogramo formado por los vectores generadores (figura II.1). Esta área la podemos calcular efectuando el producto cruz entre V_1 y V_2 donde $V_1 = x_1 u + y_1 \omega$ y $V_2 = x_2 u + y_2 \omega$. Aquí u y ω son vectores generadores de la red de sitios en el sustrato y además son unitarios, entonces:

$$\text{área} = A = | V_1 \times V_2 | = | (x_1 y_2 - x_2 y_1) (u \times \omega) | \quad (II.2)$$

Es importante mencionar que el área de una celda unidad, es decir la de los puntos generados por V_1 y V_2 , es igual al número de lugares disponibles en ella para que los átomos sean adsorbidos.

Un aspecto importante de este trabajo es saber cuando dos mallas son iguales. Se dice que dos mallas son iguales cuando cada punto de una se encuentra en la otra e inversamente. Además dos mallas serán iguales si es posible obtener una de la otra a través de rotaciones, reflexiones o traslaciones [8], un ejemplo se muestra en la figura II.2.

La definición de cobertura es muy importante debido a que la formación de las configuraciones depende en gran medida de ella. En esta definición es necesario saber el

número q de sitios en los cuales los átomos pueden ser adsorbidos, y el número p de átomos adsorbidos:

$$\text{Cobertura} = \Theta = p/q \quad (\text{II.3})$$

donde p y q deben reducirse hasta que sean primos relativos. Así por ejemplo se tendrá una cobertura de $1/3$ si en una celda de área tres se coloca una partícula en uno de sus vértices, ver figura II.3a. Sin embargo, también se obtendrá una cobertura de $1/3$ si se toma una celda de área 6 con dos partículas colocadas en ella, figura II.3b. De esta forma se puede seguir obteniendo una cobertura de $1/3$ aumentando el área de la celda y el número de partículas colocadas en ella.

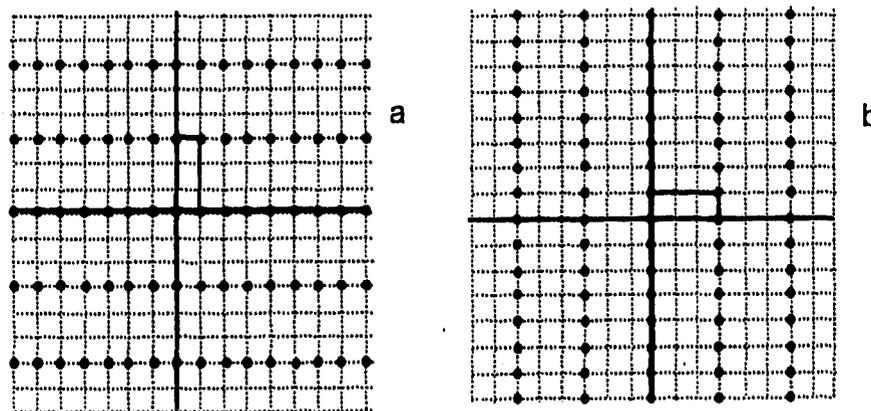


Figura II.2 La malla (a) se obtiene de la (b) a través de una rotación de 90° .

En general, una de las partículas siempre se coloca en uno de los vértices de la celda unidad y las restantes, si las hay, se colocaran dentro del paralelogramo en los sitios disponibles donde puede ocurrir la adsorción. A estas partículas que se colocan dentro del paralelogramo se les llama decoraciones; por lo tanto, si se tiene una cobertura p/q con $p > 1$ se obtendrán $(p-1)$ decoraciones. Como la posición de estas decoraciones no se pueden expresar como una combinación lineal de los vectores generadores V_1 y V_2 de la malla, se

necesitan $p-1$ vectores V_d para representar la posición de las decoraciones, esto es cada vector representará la posición de una decoración.

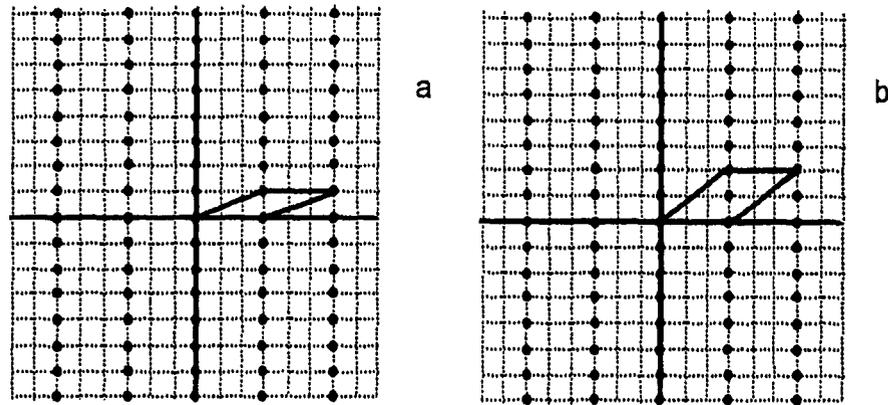


Figura II.3 Para generar mallas con cobertura $1/3$ se puede hacer a través de paralelogramos con a) área 3 y b) área 6, colocando una partícula en el primer caso y dos en el segundo.

De todo lo expuesto anteriormente, se puede decir que una configuración en particular esta caracterizada por los vectores V_1 y V_2 que generan la malla y que determinan el área A de la celda unidad y n vectores que representan a las decoraciones, donde $n < A$. Entonces la cobertura para esta configuración será $\Theta = (n + 1)/A$ que se expresa como p/q donde p y q son primos relativos, figura II.4.

II.3 Algoritmo que genera todas las posibles mallas.

Todas las posibles mallas se generan de la siguiente forma: para un área determinada A , se tienen que encontrar todas las posibles coordenadas de los vectores generadores $V_1 = (x_1, y_1)$ y $V_2 = (x_2, y_2)$ de las mallas, que cumplan con la siguiente relación:

$$A = |x_1 y_2 - x_2 y_1| \quad (II.4)$$

Debido a lo anterior, el problema consiste en encontrar todas las parejas de coordenadas que cumplan con la relación (II.4). Este conjunto puede ser demasiado grande, sin embargo como sólo nos interesan las que sean distintas , se pueden restringir los valores de las coordenadas de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 x_1 &= 0 \\
 0 \leq y_1 &\leq A \\
 0 \leq x_2 &\leq A \\
 0 \leq y_2 &\leq A
 \end{aligned}
 \tag{II.5}$$

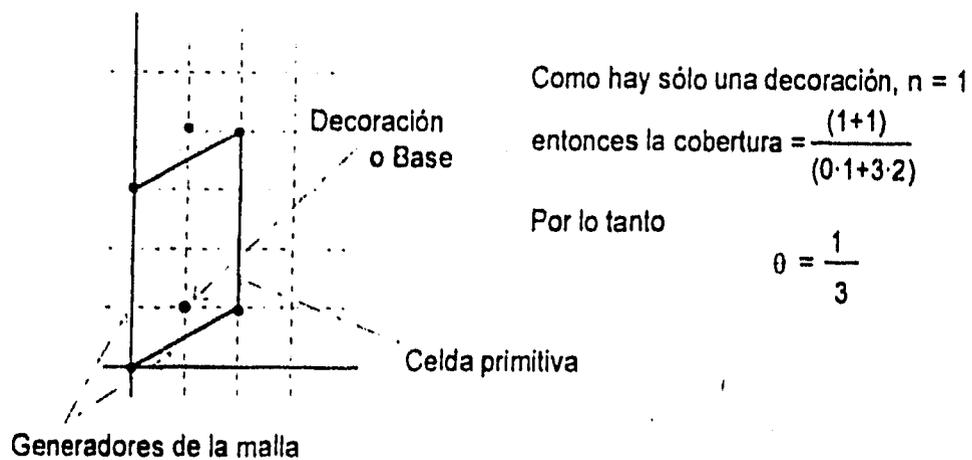


Figura II.4 Elementos para caracterizar una malla: los vectores generadores son (0,3) y (2,1) y el de la decoración (1,1), y como sólo hay una decoración se obtiene una cobertura de 1/3.

Lo anterior es posible , porque para cada malla de área A se pueden dar distintas representaciones, como lo muestran las figuras II.5, además cualquier malla de área A tiene una representación que cumple con las condiciones (II.5) como se puede ver en la figura II.6, para demostrarlo se necesitan algunas propiedades y definiciones que se enuncian a continuación.

a) Se construirá un conjunto P formado por todas las primeras coordenadas de los elementos que pertenecen a una malla M . Es decir, si (x, y) pertenece a M entonces x pertenece a P de la siguiente forma:

$$P = \{ x \in \mathbb{Z} \mid \exists y \in \mathbb{Z} \text{ y } (x, y) \in M \} \quad (\text{II.6})$$

b) Para una malla M se construye un conjunto Q formado por todos los enteros y tales que $(0, y)$ pertenece a M . El conjunto Q lo representaremos como:

$$Q = \{ y \in \mathbb{Z} \mid (0, y) \in M \} \quad (\text{II.7})$$

c) para los conjuntos P y Q se toman a X_0 y Y_0 como:

$$X_0 = \min_{x \neq 0 \in P} \{ |x| \} \quad \text{y} \quad Y_0 = \min_{y \neq 0 \in Q} \{ |y| \} \quad (\text{II.8})$$

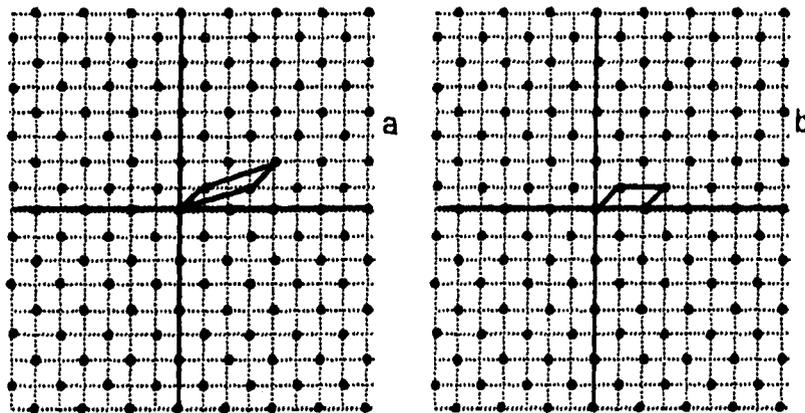


Figura II.5 Las mallas (a) y (b) son iguales pero tienen distintas representaciones.

De estas definiciones se puede deducir que todo elemento x del conjunto P se puede expresar como $x = K X_0$ con K entero.

Demostración: supongamos que existe x en P que no cumple con ser de la forma KX_0 entonces $x = KX_0 + r$, donde debido al teorema del residuo para enteros, se tiene que $r > 0$ y $r < X_0$. Pero como P es cerrado frente a la multiplicación y a la suma, propiedad

heredada directamente de M , $r = x - K X_0$ pertenece a P , y es menor a X_0 que es una contradicción. La demostración para Y_0 del conjunto Q es similar.

De estas propiedades se demuestra que toda malla generada por $V_1 = (x_1, y_1)$ y $V_2 = (x_2, y_2)$ puede ser generada por otros de la forma:

$$V_1' = (0, y_1') \text{ y } V_2' = (x_2', y_2') \quad (\text{II.9})$$

Para demostrarlo se toma una malla M generada por $V_1 = (x_1, y_1)$ y $V_2 = (x_2, y_2)$, se toma (x, y) cualquier elemento de M , hay que demostrar que este último se puede generar por una base $V_1' = (0, y_1')$ y $V_2' = (x_2', y_2')$. Si a la pareja (x, y) se le resta el vector $K(X_0, b)$ donde b es tal que (X_0, b) pertenece a M , K es la constante que cumple con $x = K X_0$ tenemos que:

$$(x, y) - K(X_0, b) = (0, a) \quad (\text{II.10})$$

donde $a = y - Kb$. Como la pareja $(0, a)$ pertenece a M , por ser combinación lineal de elementos de M , existe L tal que $a = L y_0$ y por lo tanto:

$$(x, y) = K(X_0, b) + L(0, y_0) \quad (\text{II.11})$$

esto implica que toda malla se puede generar a partir de los vectores $(0, y_0)$ y (X_0, b) Q.E.D.

Con los resultados obtenidos es posible mostrar que cualquier malla M generada por los vectores $V_1 = (x_1, y_1)$ y $V_2 = (x_2, y_2)$ tales que alguna de sus coordenadas x_1, y_1, x_2 o y_2 es mayor que el área asociada a M se puede generar con dos vectores $V_1' = (x_1', y_1')$ y $V_2' = (x_2', y_2')$ tales que sus cuatro coordenadas sean menores que el área asociada. Para demostrarlo se usa que siempre es posible encontrar unos vectores que generen la malla M , de la forma:

$$V_1' = (0, y_1') \text{ y } V_2' = (x_2', y_2'), \quad (\text{II.12})$$

donde el área asociada es $A = |x_2' * y_1'|$, por lo tanto $x_2', y_1' \leq A$ y siempre es posible tomar $y_2' = (K y_1' + a)$ con $a < y_1'$ así:

$$-K(0, y_1') + (x_2', y_2') = (x_2', a) \quad (\text{II.13})$$

donde (x_2', a) es un vector que pertenece a la malla, y como el área asociada a $(0, y_1')$ y (x_2', a) es la misma, estos vectores generan a M y todas sus coordenadas son menores que el área. Q.E.D.

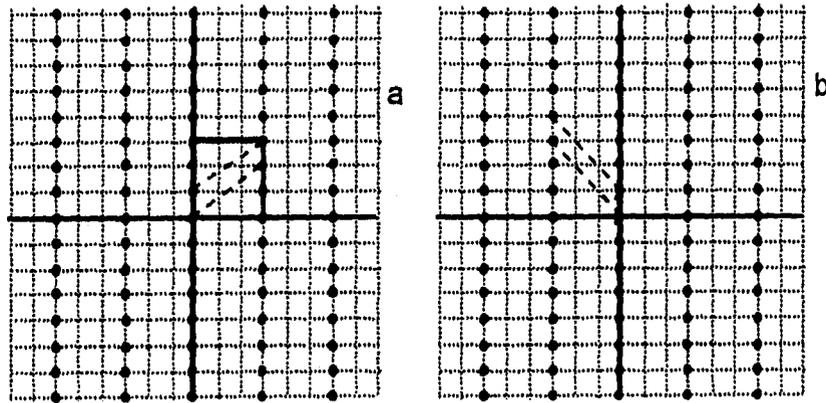


Figura II.6 Toda malla (b) tiene una representación (a) que cumple con las condiciones II.5.

Las posibles combinaciones de las coordenadas que cumplen con (II.5) son $(A + 1)^3$ de las que se necesita revisar si cumplen la relación (II.4) y entre estas escoger aquellas que sean distintas entre sí.

Además dos mallas M y M' son iguales si una se obtiene de la otra a través de una transformación σ , esta transformación puede ser, como ya se mencionó anteriormente, una reflexión, rotación, traslación o reflexión y deslizamiento.

Para terminar con esta sección, hay que mencionar que los vectores que cumplen con las condiciones (II.4) y (II.5) son un número reducido comparado con el número de ellos si no se tuvieran en cuenta tales condiciones, por ejemplo, cuando se estudian las configuraciones con área 20, se tendrían que estudiar 9,261 pero con el método anterior sólo se tienen que estudiar 15.

II.4 Cálculo de todas las posibles combinaciones.

Si se desea estudiar el número de combinaciones posibles para una malla hay que conocer el área A de la celda unidad y el número de partículas que se colocaran en ella. Por ejemplo para estudiar la cobertura $1/3$, se puede hacer tomando una malla de área 6 con una decoración, que puede ocupar cinco sitios diferentes dentro del paralelogramo que forman los vectores generadores de la malla, en este caso hay cinco posibles combinaciones (figura II.7), o se puede tomar un área de 9 con dos decoraciones y hacer todas las posibles combinaciones para colocar dos decoraciones en 8 lugares, en este caso habrá 28 combinaciones posibles. Siguiendo el proceso de aumentar el área y el número de partículas adecuadamente se puede obtener una cobertura de $1/3$.

En general, para obtener el número de combinaciones posibles para una cobertura p/q , cuando el área de la celda unidad es A , se deben de calcular las combinaciones de $(p-1)$ en $(A-1)$. Se toma $(p-1)$ porque una de las partículas siempre se coloca en el origen, es decir en uno de los vértices del paralelogramo.

De todas estas combinaciones puede resultar que algunas de ellas sean iguales, ya sea directamente o bajo alguna de las transformaciones mencionadas anteriormente.

Para cada una de las mallas generadas por el procedimiento de la sección (II.3) con una cobertura p/q se toman todas las posibles combinaciones de mallas con área q y $(p-1)$ decoraciones, además de las de área $2q$ con $2p-1$ decoraciones y en general las de área nq con $np-1$ decoraciones, donde el valor de n depende del área en que se desee trabajar.

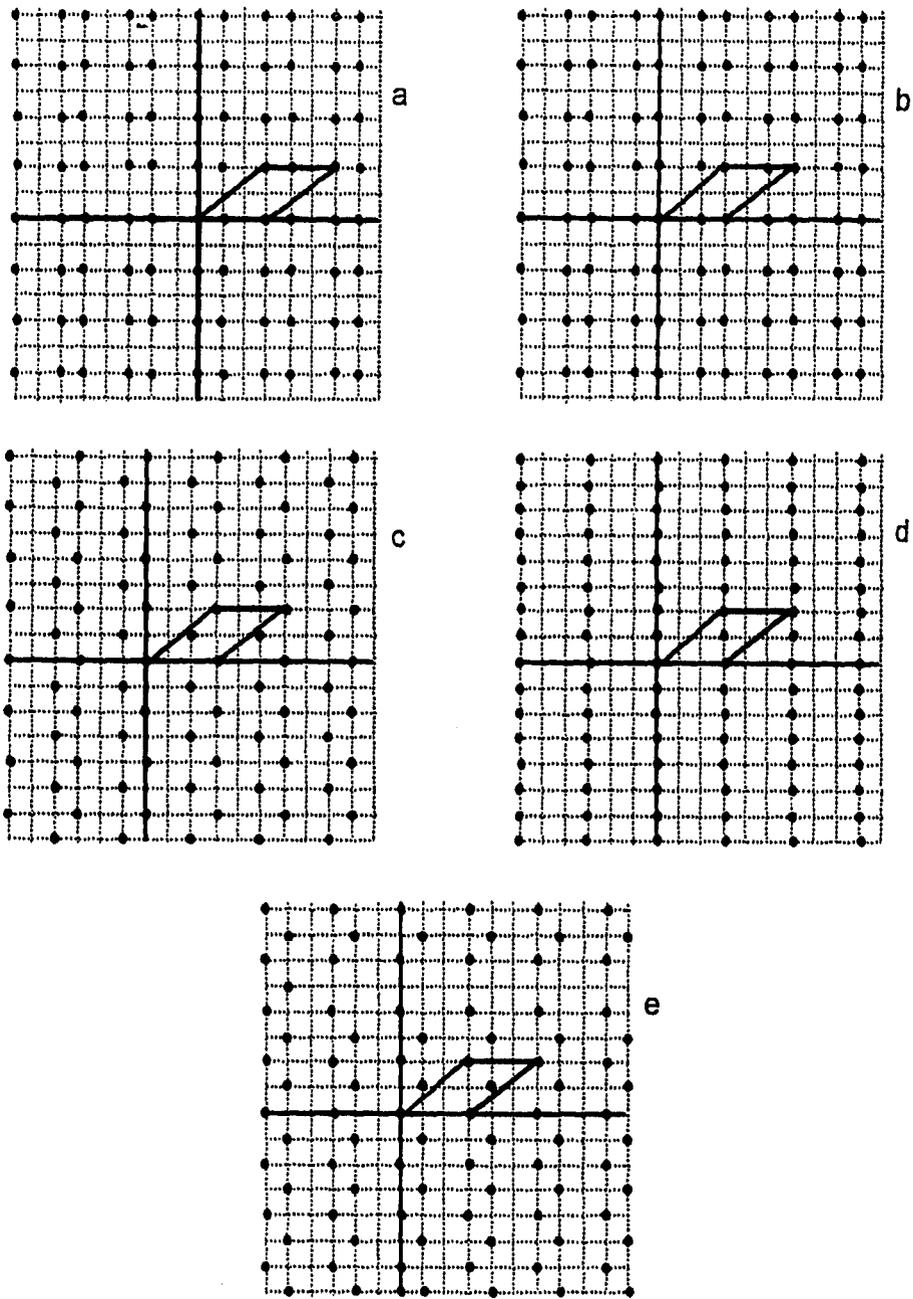


Figura II.7 En una celda de área 6 existen cinco posibles lugares donde colocar la decoración y así obtener cobertura $1/3$.

II.5 Cálculo de la energía y eliminación de mallas iguales.

Tal como se mencionó en el capítulo I se considerará que la interacción entre los adsorbatos es dipolar, esta interacción es de alcance infinito, y con esta característica no puede calcularse numéricamente, razón por la cual es necesario realizar alguna aproximación del potencial. En esta tesis se estudiaron dos:

$$\text{a) aproximación truncada y trasladada} = P_1(r) = \begin{cases} r \leq r_c & 1/r^3 - 1/r_c^3 \\ r > r_c & 0 \end{cases}$$

$$\text{b) aproximación simplemente truncada} = P_2(r) = \begin{cases} r \leq r_c & 1/r^3 \\ r > r_c & 0 \end{cases}$$

donde r es la distancia entre los adsorbatos que interaccionan, r_c representa la distancia de corte que es tal que si $r > r_c$ la interacción entre los adsorbatos se considera igual a cero.

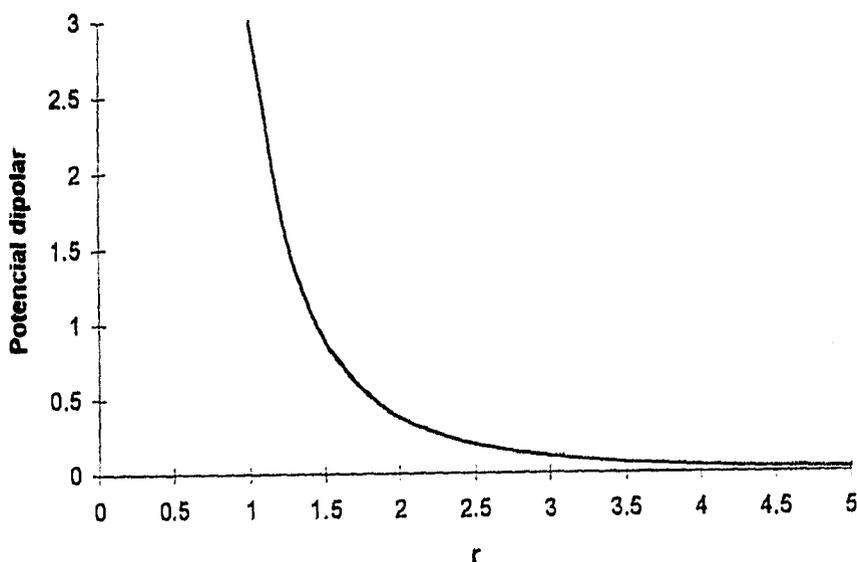


Figura II.8 Gráfica del potencial dipolar

Las gráficas correspondientes al potencial dipolar y a las dos aproximaciones se muestran en las figuras II.8 y II.9 respectivamente.

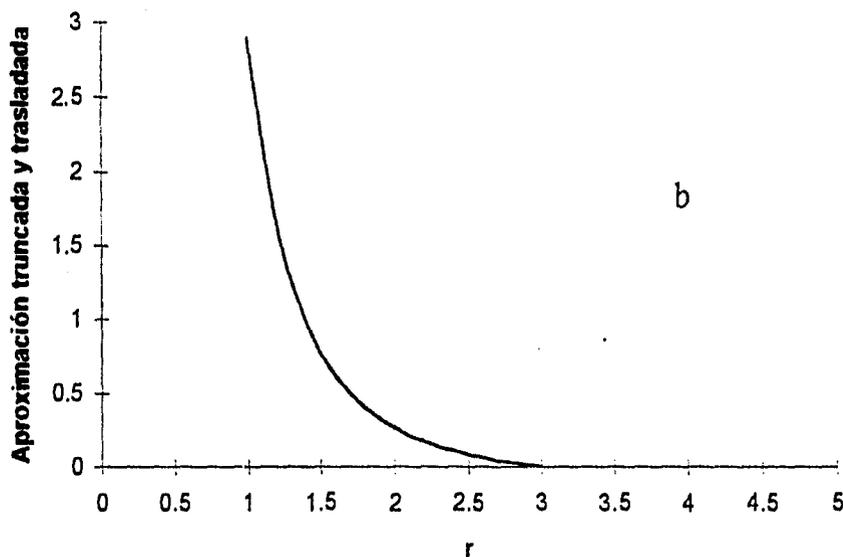
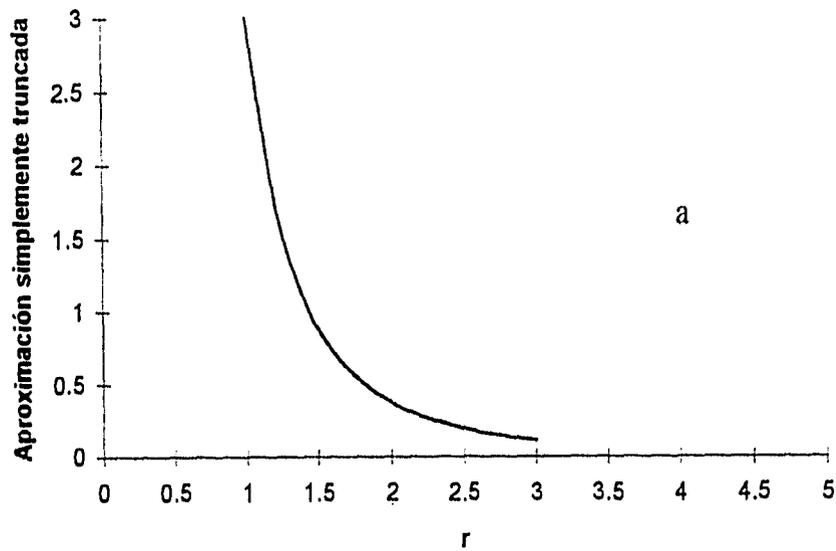


Figura II.9 Gráficas de a) aproximación simplemente truncada a 3 pasos de red y b) aproximación truncada y trasladada, truncada a 3 pasos de red y trasladada en un factor de $3/27$.

Una vez que se calcula la energía de cada configuración, se inicia el proceso de eliminación comparando sólo aquéllas que tienen la misma energía. Esta comparación es necesaria porque dos mallas de energía diferente son diferentes, pero dos mallas con la misma energía no necesariamente son iguales.

La comparación entre las dos mallas con la misma energía, se hace directamente por medio de la definición de igualdad de conjuntos, verificando que los puntos de una malla que están a cierta distancia del origen estén en la otra. A las configuraciones con la misma energía pero que son distintas se les llama configuraciones degeneradas.

El resultado final de todo el proceso es una lista de todas las configuraciones distintas entre sí y ordenadas de acuerdo a su energía, es decir, primero la de menor energía y las de mayor energía después.

De esta forma podemos decir que el método de la Inspección Exhaustiva sirve para encontrar todas las configuraciones de partículas que interaccionan repulsivamente en una red, con una cobertura y un área determinada. En esta tesis el trabajo realizado con la Inspección Exhaustiva nos servirá para generar de manera sistemática conjuntos de arreglos, que adecuadamente analizados nos permitirán mostrar cual de las dos aproximaciones del potencial es más conveniente utilizar para la realización de los cálculos de la energía de las configuraciones.

Capítulo III

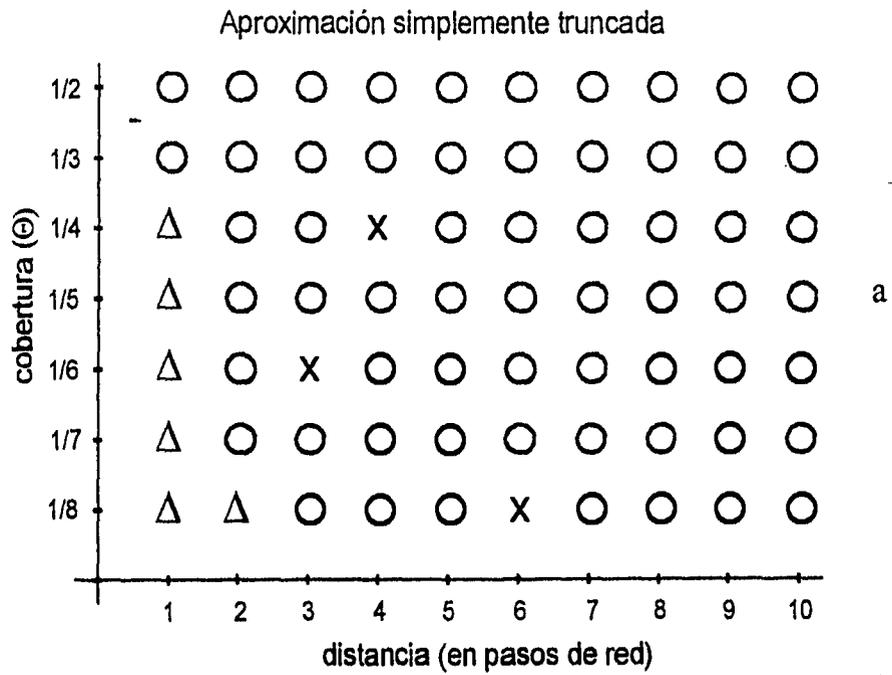
Resultados

III.1 Introducción.

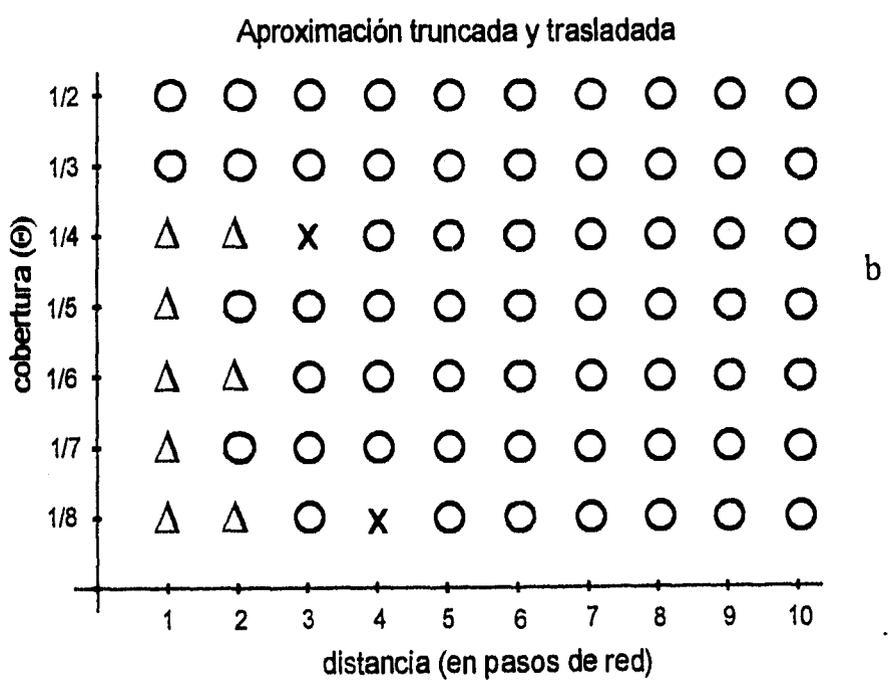
En este capítulo se analizarán los conjuntos de arreglos obtenidos a través del método de la Inspección Exhaustiva, estos conjuntos corresponden a la red cuadrada y las coberturas usadas son de la forma $1/q$ con q de 2 a 8 y el área de las celdas unidad serán de q , $2q$ y $3q$.

Para cada una de las dos aproximaciones del potencial propuestas se calculará la energía de los arreglos para una cobertura, un área y un alcance de 1000 pasos de red. Cuando se haga referencia a estos arreglos se hará diciendo que se trata de los casos asintóticos. De éste cálculo con alcance 1000 se obtendrá una lista ordenada de las configuraciones de acuerdo a su energía.

Posteriormente se calculará la energía de las configuraciones pero ahora considerando los alcances que van de 1 a 15 con incrementos sucesivos de la unidad, de 20 a 100 con incrementos de 10 en 10 y de 100 a 1000 con incrementos de 100 en 100, (de aquí en adelante al referirse a dichos alcances se hará diciendo que los tomamos de 1 a 1000 pasos de red) de ésta forma para cada alcance se obtendrá una lista ordenada de las configuraciones de acuerdo a su energía. Estas nuevas listas se compararán con la del caso asintótico correspondiente y si ocurre que dos configuraciones han intercambiado su posición con respecto al que ocupan en el caso asintótico, se considerará como una "falla" para la aproximación usada. De esta forma se podrá determinar cual de las dos aproximaciones es mejor comparando el número de "fallas" que tienen lugar con cada una de ellas.



a



b

Figura III.1 Diagrama de comparación de las configuraciones de mínima energía (hasta un alcance de 10 pasos de red) con las del caso asintótico; cuando los arreglos coinciden se representa con un círculo, si son distintos con una cruz y en caso de degeneración con un triángulo. Las coberturas consideradas son de la forma $1/q$ con q de 2 a 8 y el área de la celda unidad igual a q .

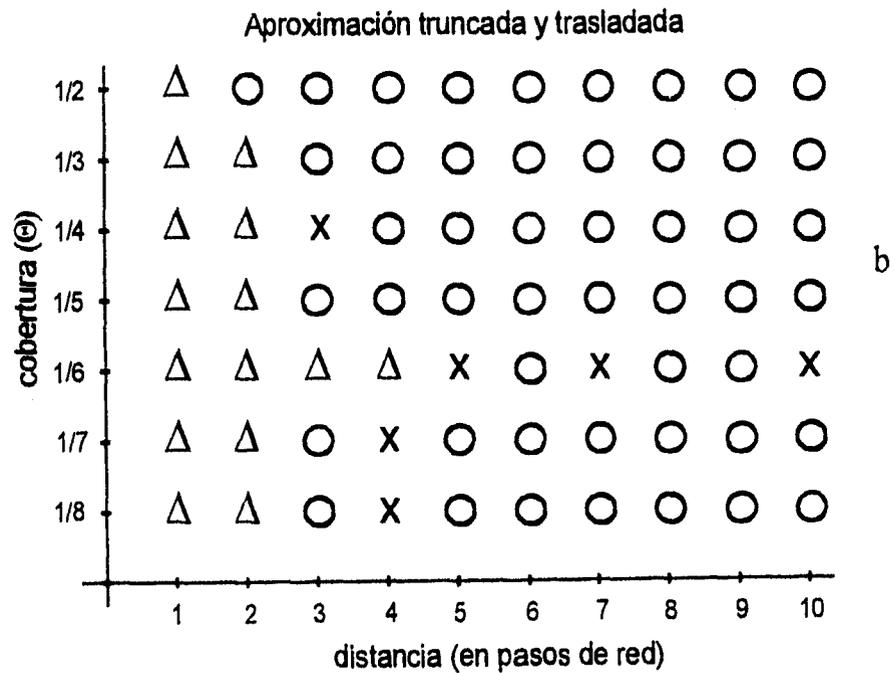
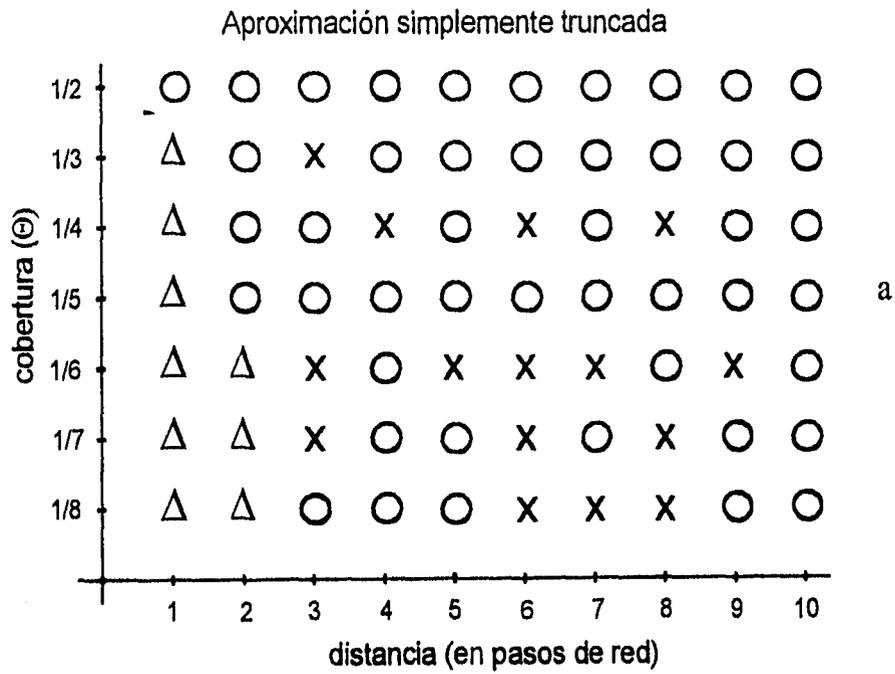


Figura III.2 Diagrama de comparación de las configuraciones de mínima energía (hasta un alcance de 10 pasos de red) con las del caso asintótico; cuando los arreglos coinciden se representa con un círculo, si son distintos con una cruz y en caso de degeneración con un triángulo. Las coberturas consideradas son de la forma $2/2q$ con q de 2 a 8 y el área de la celda unidad igual a dos veces q .

Es importante encontrar cuando ocurren los cambios de posición de las configuraciones, porque para la Inspección Exhaustiva esto constituye una fuente de error ya que se está reportando como la configuración de mínima energía a una que asintóticamente tiene energía mayor y para los cálculos de Monte Carlo esta inversión nos llevaría a tomar con probabilidad igual a uno una transición a un arreglo que tiene mayor energía que la configuración de la que partimos

Para finalizar se estudiará la dependencia, con respecto al alcance, de las desviaciones de los incrementos de las energías, esto para determinar el grado de validez de la conjetura de Medvedev, ya que si ésta conjetura resultara cierta existiría un alcance a partir del cual los incrementos de la energía para todas las configuraciones de una misma cobertura se incrementarían en la misma cantidad ocasionando que la citada desviación fuese cero. Se tratará de demostrar que existe una dependencia con el alcance, y lo que es más importante, que este indicador cae más rápidamente en el caso de la aproximación truncada y trasladada, que en el de la simplemente truncada.

III.2 Configuraciones de mínima energía.

Se inicia la presentación de los resultados mostrando un análisis de las configuraciones de mínima energía obtenidas con el método de la Inspección Exhaustiva, en las cuales se calculó su energía variando el alcance desde uno hasta 1000 pasos de red.

A continuación se muestran las gráficas de los datos obtenidos. La notación utilizada es la siguiente: "O" si la configuración de mínima energía para una cobertura y a un alcance dado, coincide con la configuración obtenida en el caso asintótico, "X" si la configuración de mínima energía para una cobertura y un alcance dado, no es la misma que la obtenida en el caso asintótico y "Δ" si hay más de una configuración con la misma energía mínima, donde a estas configuraciones se les denomina degeneradas.

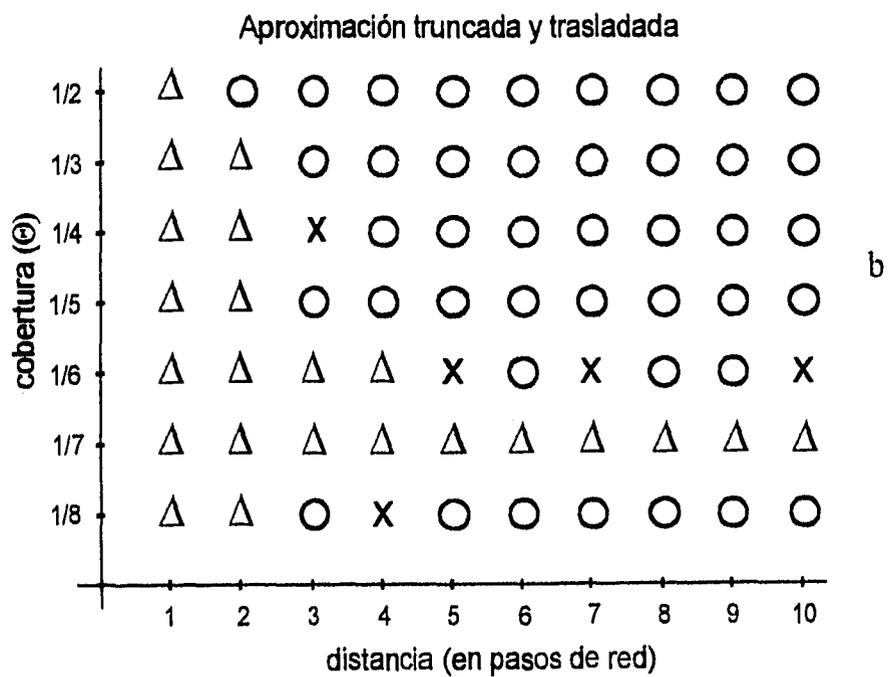
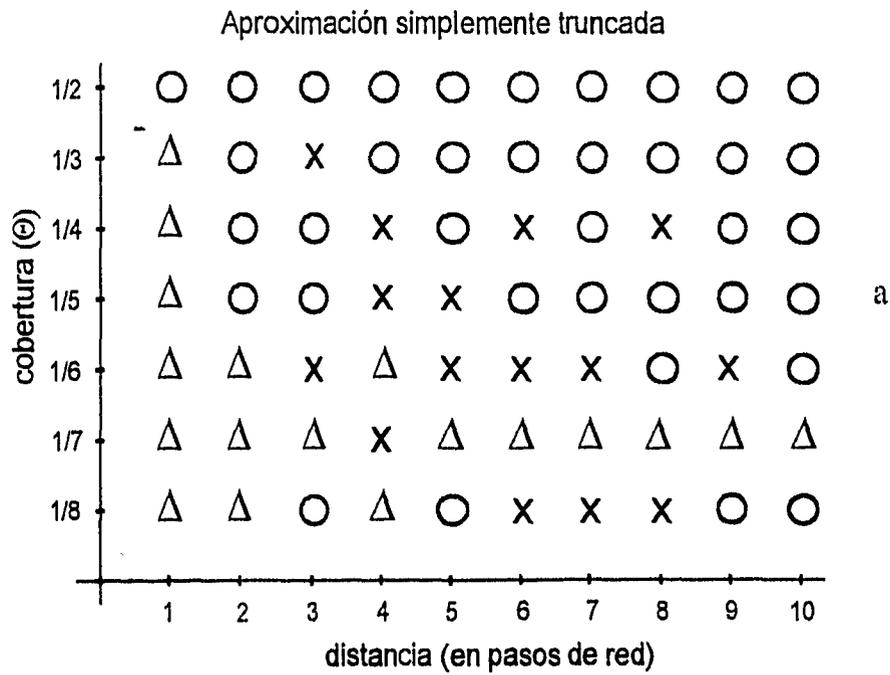


Figura III.3 Diagrama de comparación de las configuraciones de mínima energía (hasta un alcance de 10 pasos de red) con las del caso asintótico; cuando los arreglos coinciden se representa con un círculo, si son distintos con una cruz y en caso de degeneración con un triángulo. Las coberturas consideradas son de la forma $3/3q$ con q de 2 a 8 y el área de la celda unidad igual a tres veces q .

Las gráficas se realizaron para las dos aproximaciones del potencial de interacción entre los adsorbatos, que son la aproximación troncada y trasladada y la aproximación simplemente troncada.

Como se ha mencionado anteriormente los cálculos se hicieron hasta un alcance de 1000 pasos de red, sin embargo, sólo hemos graficado los resultados hasta un alcance de 10 pasos de red debido principalmente a dos razones:

- 1) si hiciéramos las gráficas tomando en cuenta los 1000 pasos de red, las gráficas serían de un tamaño muy grande y
- 2) se puede observar que para un alcance mayor a diez pasos de red las configuraciones que no coinciden con las del caso asintótico prácticamente desaparecen.

En las figuras de la III.1 a la III.3 se muestran las gráficas donde se puede apreciar para que cobertura y para cual alcance la configuración encontrada como la de mínima energía no coinciden con la encontrada en el caso asintótico (marcada con una cruz) y cuales sí coinciden (marcadas con un círculo). Estas cuatro gráficas se hicieron para las coberturas $1/q$ con q de 2 a 8 con área igual a q , $2q$ y $3q$. Además, se hizo una gráfica para la aproximación simplemente troncada (izquierda) y una para la aproximación troncada y trasladada (derecha) para observar el comportamiento de las "fallas" que ocurren al usar una u otra aproximación del potencial.

En la figura III.1 se puede apreciar que el comportamiento de las "fallas" es muy similar para ambas aproximaciones del potencial, ya que para la aproximación simplemente troncada hubo tres "fallas", en la cobertura $1/4$ a 4 pasos de red, en $1/6$ a 3 pasos de red y en $1/8$ a 6 pasos de red, mientras que para la aproximación troncada y trasladada hubo dos "fallas" que ocurrieron en la cobertura $1/4$ a 3 pasos de red y en $1/8$ a 4 pasos de red.

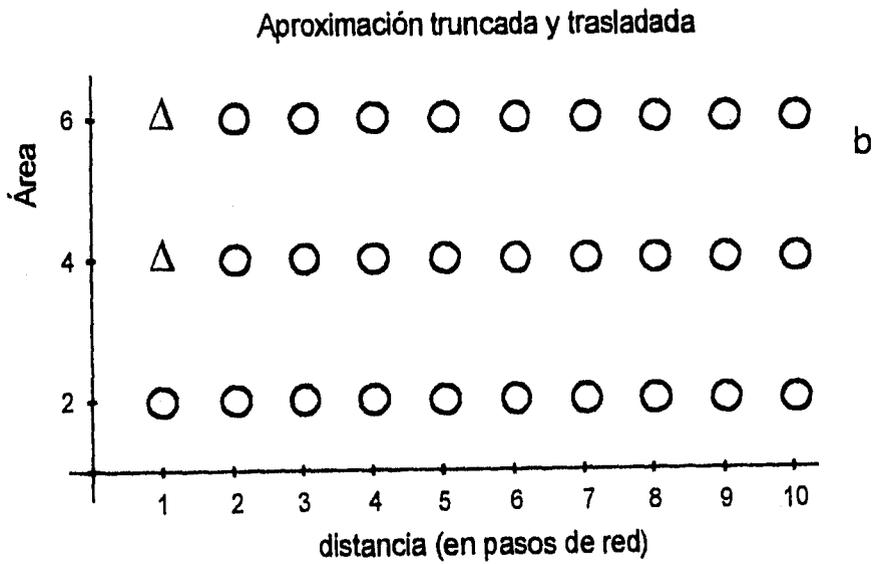
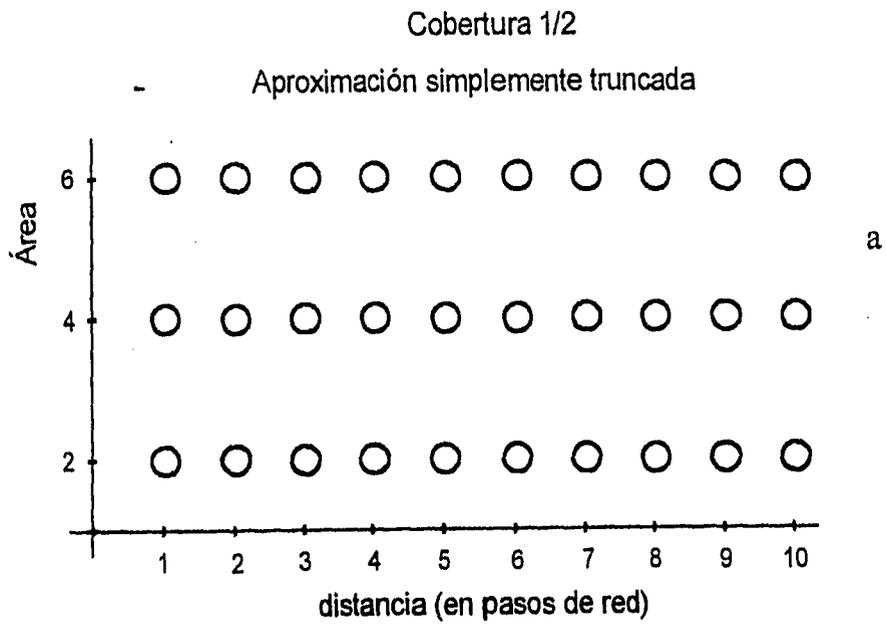
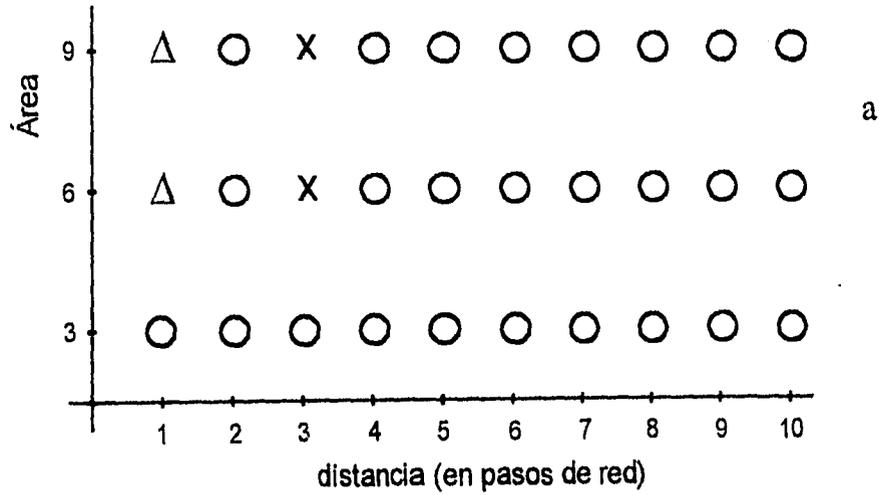


Figura III.4 Diagrama de la cobertura 1/2 variando el área de la celda unidad desde q hasta $3q$ y el alcance de 1 a 10 pasos de red, donde las configuraciones de mínima energía se compararon con las del caso asintótico, se representaron con círculos los arreglos que si coinciden, con cruces aquellos que no coinciden y los casos degenerados con un triángulo.

Cobertura 1/3

Aproximación simplemente truncada



Aproximación truncada y trasladada

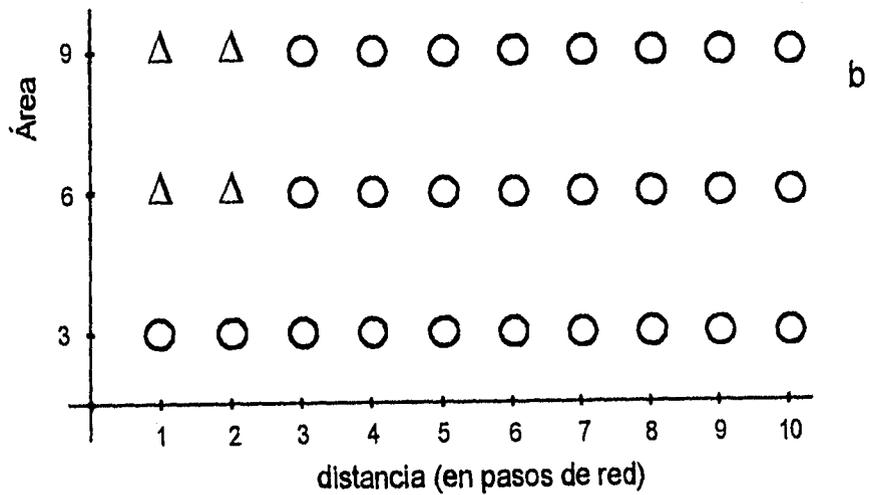


Figura III.5 Diagrama de la cobertura 1/3 variando el área de la celda unidad desde q hasta $3q$ y el alcance de 1 a 10 pasos de red, donde las configuraciones de mínima energía se compararon con las del caso asintótico, se representaron con círculos los arreglos que si coinciden, con cruces aquellos que no coinciden y los casos degenerados con un triángulo.

En la figura III.2 lo que se puede observar es que aumenta el número de coberturas en las que ocurren "fallas", así como el número de "fallas" también aumentó con respecto a lo observado en la figura III.1, esto ocurre para las dos aproximaciones del potencial, sin embargo, aquí el comportamiento de las "fallas" difiere bastante para una y otra aproximación, ya que para la aproximación simplemente truncada el número de "fallas" es bastante mayor (15 fallas) que para la aproximación truncada trasladada (6 fallas), para esta figura se utilizaron coberturas de la forma $1/q$ con q de 2 a 8 y el área de la celda unidad fue de dos veces q .

En la figura III.3 se puede observar que el comportamiento de las "fallas" de 1 a 10 pasos de red, para las coberturas $1/q$ con q de 2 a 8 considerando el área de la celda unidad como $3q$, es similar al observado en la figura III.2. Por ejemplo, en ambas figuras hubo 15 "fallas", además se puede notar que la "distribución" de ellas es muy similar en las gráficas anteriores (III.2 y III.3). De igual forma para la aproximación truncada y trasladada se observa que el número y la distribución de las "fallas" para las coberturas donde el área de la celda unidad se tomó como $2q$ y $3q$ son muy parecidas entre sí.

Al comparar la gráfica obtenida con el simplemente truncado contra la obtenida con la aproximación truncada y trasladada, se observa que en el primero ocurren un mayor número de "fallas" comparadas con el número de estas que ocurren al utilizar la segunda aproximación.

La afirmación anterior puede considerarse como un punto a favor del potencial truncado y trasladado sobre el simplemente truncado, pues lo que nos interesa es "proponer" una aproximación del potencial de interacción entre los adsorbatos con un menor número de errores, tal que al utilizarla se pueda modelar u obtener teóricamente los resultados encontrados por los experimentales.

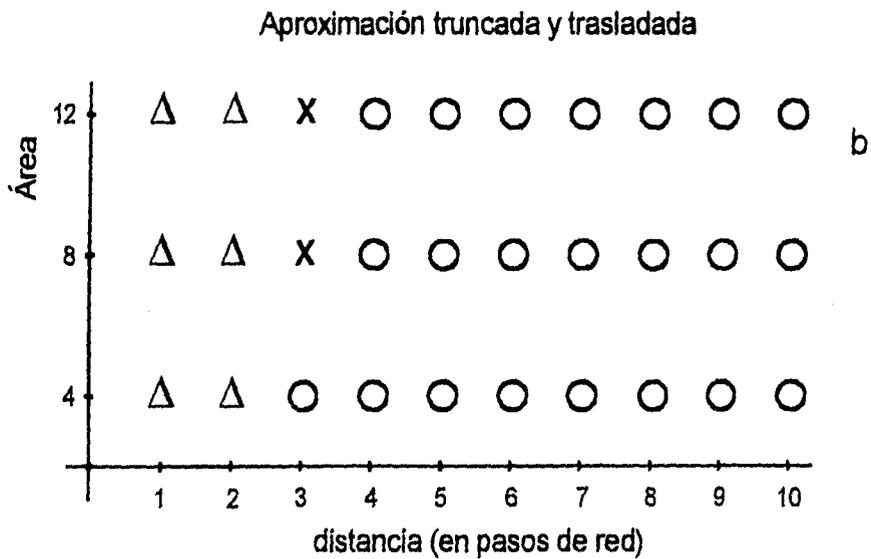
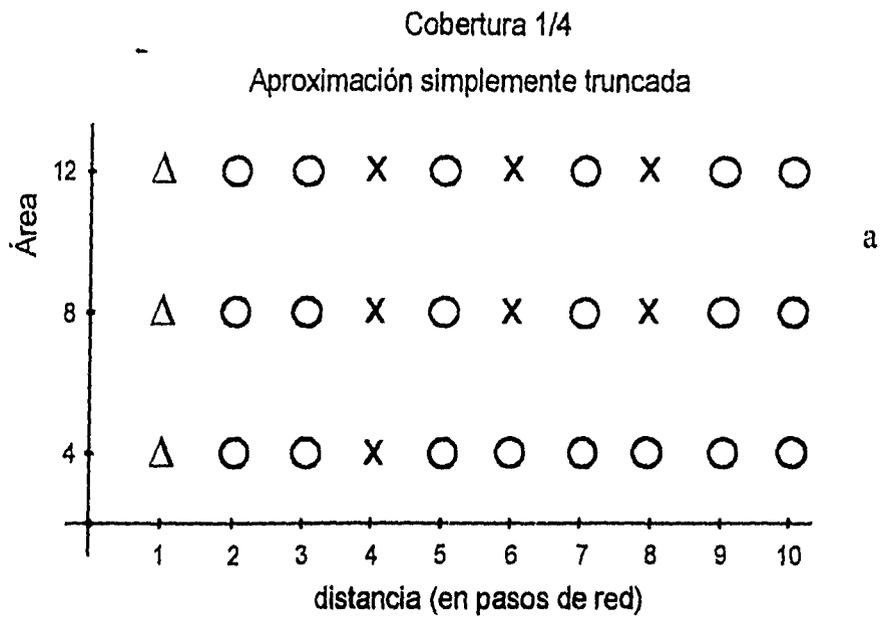


Figura III.6 Diagrama de la cobertura 1/4 variando el área de la celda unidad desde q hasta $3q$ y el alcance de 1 a 10 pasos de red, donde las configuraciones de mínima energía se compararon con las del caso asintótico, se representaron con círculos los arreglos que si coinciden, con cruces aquellos que no coinciden y los casos degenerados con un triángulo.

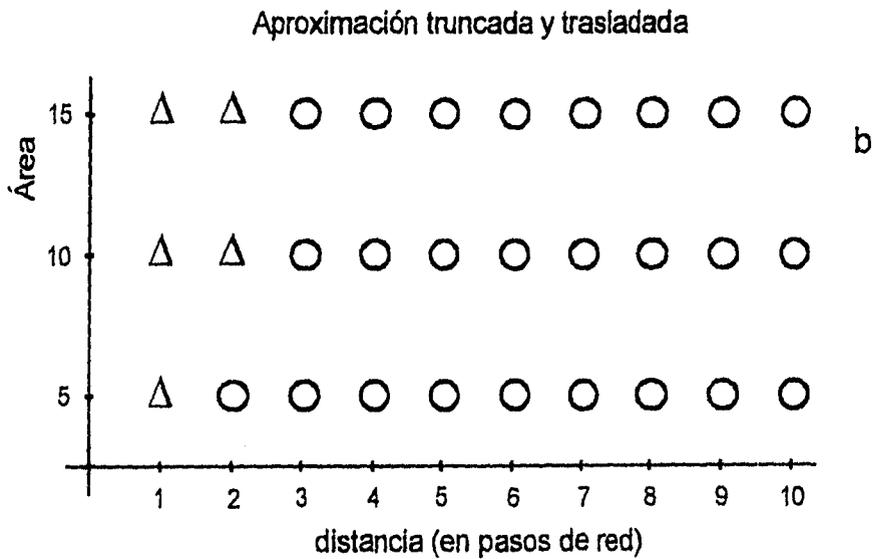
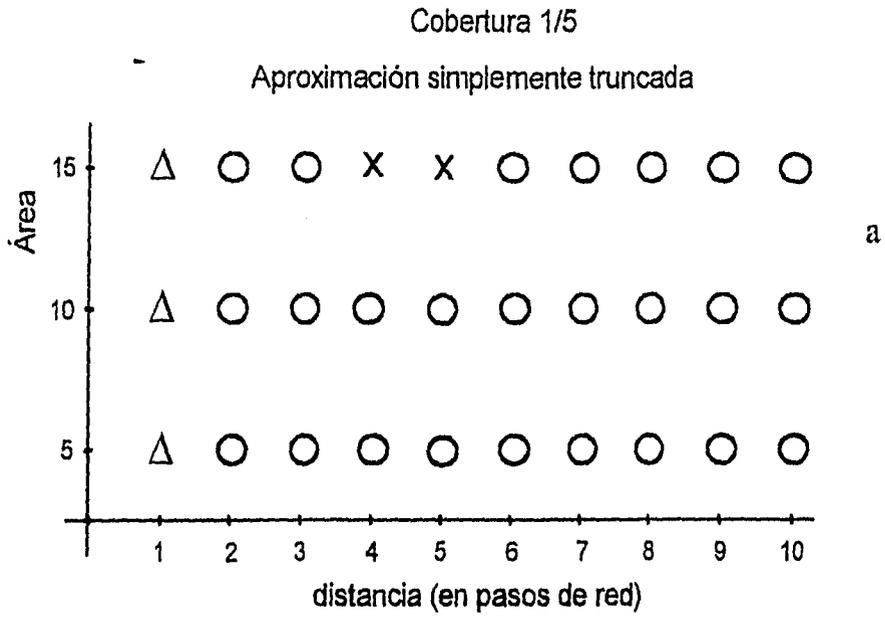


Figura III.7 Diagrama de la cobertura 1/5 variando el área de la celda unidad desde q hasta $3q$ y el alcance de 1 a 10 pasos de red, donde las configuraciones de mínima energía se compararon con las del caso asintótico, se representaron con círculos los arreglos que si coinciden, con cruces aquellos que no coinciden y los casos degenerados con un triángulo.

En las figuras de la III.4 a la III.10 se muestra cuando las configuraciones de mínima energía coinciden con las obtenidas para el caso asintótico, sólo que en estas figuras se toma una cobertura $1/q$ particular y se grafican los datos variando el área de la celda unidad en q , $2q$ y $3q$.

En la figura III.4 se graficaron los datos para la cobertura $1/2$, donde podemos ver que no hubo "fallas" para ninguna de las dos aproximaciones del potencial, esto sólo ocurrió para esta cobertura.

Para la cobertura $1/3$, figura III.5, no se encontró ninguna "falla" al utilizar la aproximación truncada y trasladada, lo mismo ocurre para la cobertura $1/5$, figura III.7, sin embargo, cuando se utilizó la aproximación simplemente truncada sí hubo "fallas" en ambas coberturas.

Para las demás coberturas, siempre se observaron "fallas" tanto para uno como para otro potencial utilizado, y al igual que en el análisis hecho anteriormente, se observa que ocurren más "fallas" cuando se utiliza la aproximación simplemente truncada, que al utilizarla aproximación truncada y trasladada. Otro hecho que se observa es que para la cobertura $1/6$, figura III.8, ocurren más fallas que en cualquier otra cobertura.

Todo lo observado y analizado en las gráficas anteriores podemos resumirlo en dos puntos que consideramos son los más importantes :

- 1) El número de "fallas" que ocurren con la aproximación simplemente truncada son mayores que las que se observan para la aproximación truncada y trasladada. Por ejemplo, para la cobertura $1/4$ con área dos y hasta un alcance de 10 pasos de red ocurren 3 "fallas", esto para la aproximación simplemente truncada, mientras

que para la aproximación truncada y trasladada para la misma cobertura , área y alcance sólo tiene lugar una "falla".

- 2) A medida que el alcance es mas grande se puede observar que el número de "fallas" que ocurren con la aproximación truncada y trasladada disminuyen con respecto al número de "fallas" que tienen lugar cuando se utiliza la aproximación simplemente truncada.

III.3 Número total de "fallas".

En la sección anterior sólo se habló de las configuraciones de mínima energía que coinciden o no con las obtenidas en el caso asintótico, es decir, sólo se consideraron las "fallas" para las configuraciones de mínima energía.

En esta sección se consideran todas las "fallas" que ocurren con respecto a la lista obtenida en el caso asintótico, esto es, se considera una configuración que se encuentra en el lugar n -ésimo en la lista del caso asintótico, si esta misma configuración para un cierto alcance d , con $d < 1000$ pasos de red, se encuentra en el lugar m -ésimo, y si $m \neq n$ entonces se considerará como una "falla". De esta forma se irá comparando toda la lista ordenada de configuraciones obtenidas con el alcance d , con las del caso asintótico y por lo tanto para cada alcance tendremos un cierto número de "fallas". Por ejemplo, en la siguiente tabla se muestra para la cobertura $1/6$ la lista ordenada de las configuraciones para el caso asintótico, 1000 pasos de red, comparada con la obtenida utilizando un alcance de 5 pasos de red. Para el cálculo de la energía, en este caso, se utilizó la aproximación simplemente truncada.

En la tabla III.1 se puede observar que para el caso en que se tomó el alcance igual a 5 pasos de red, la configuración que ocupaba el tercer sitio en el caso asintótico ahora ocupa el segundo lugar, a ésta "inversión" o cambio de posición es lo que llamamos una "falla".

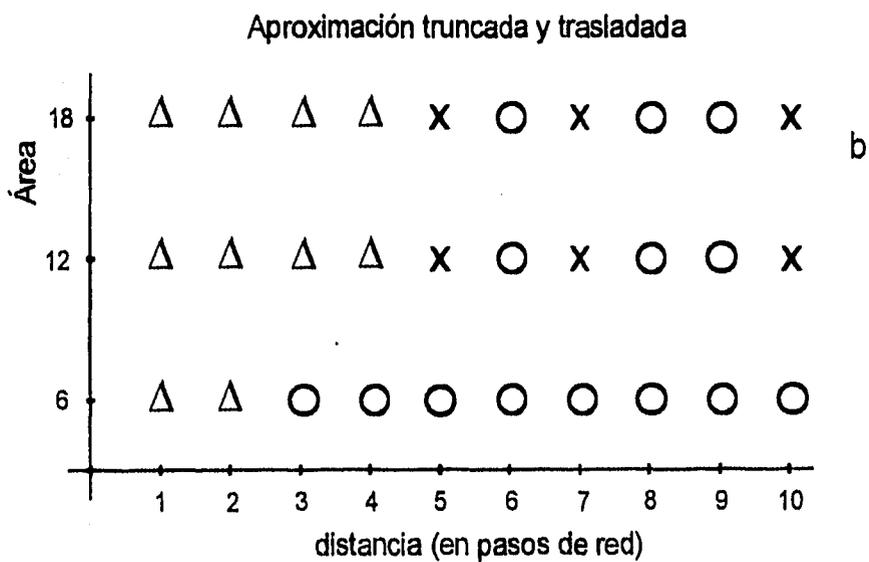
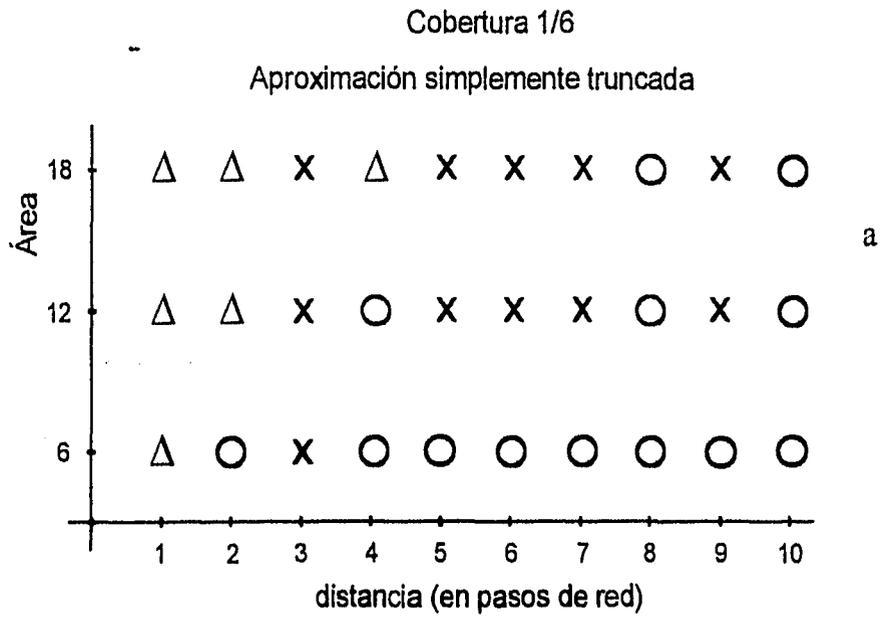


Figura III.8 Diagrama de la cobertura 1/6 variando el área de la celda unidad desde q hasta $3q$ y el alcance de 1 a 10 pasos de red, donde las configuraciones de mínima energía se compararon con las del caso asintótico, se representaron con círculos los arreglos que si coinciden, con cruces aquellos que no coinciden y los casos degenerados con un triángulo.

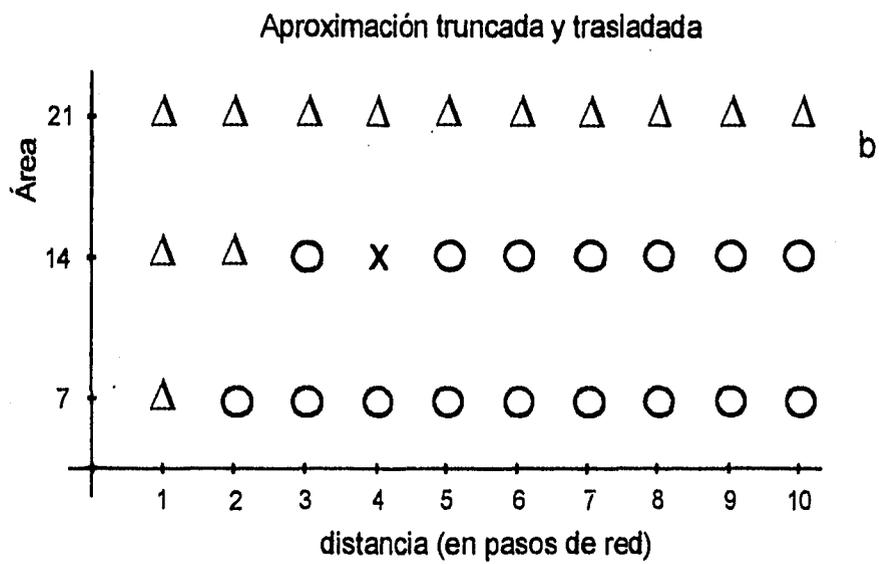
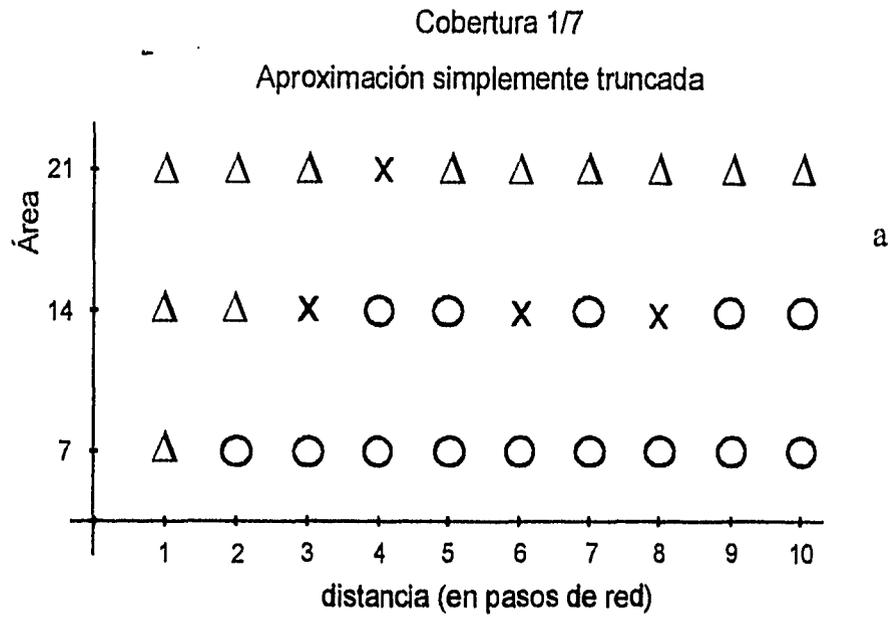


Figura III.9 Diagrama de la cobertura 1/7 variando el área de la celda unidad desde q hasta $3q$ y el alcance de 1 a 10 pasos de red, donde las configuraciones de mínima energía se compararon con las del caso asintótico, se representaron con círculos los arreglos que si coinciden, con cruces aquellos que no coinciden y los casos degenerados con un triángulo.

Tabla III. 1

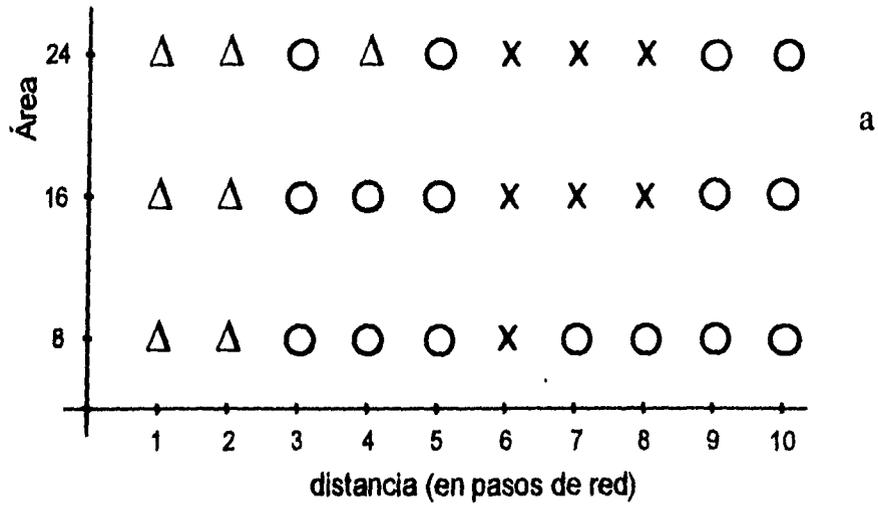
Caso asintótico		Caso a 5 pasos de red	
Configuración	Energía	Configuración	Energía
1	0.621900	1	0.414603
2	0.664865	3	0.456663
3	0.665151	2	0.460119
4	1.107411	4	0.892594
5	2.585837	5	2.371324

Este número de “fallas” va a ser muy importante conocerlo ya que con base en él, se puede tener un punto de referencia para saber cual de las dos aproximaciones del potencial utilizadas para calcular la energía de las configuraciones, puede ser mejor a la hora de realizar nuestros cálculos.

En las siguientes figuras se muestran algunas de las gráficas correspondientes al análisis de los datos completos, es decir, para cada cobertura y área se ha detectado la cantidad de casos “fallados” que ocurren para cada alcance, graficando la razón de estos a la cantidad de casos totales. En la figura III.11 se graficó para la aproximación truncada y trasladada (representada con cuadros) y para la aproximación simplemente truncada (representada con rombos) la razón de “fallas” para la cobertura 1/6 y área 18. Como puede verse para todos los alcances la razón de “fallas” es mayor para el simplemente truncado, además esta razón cae más rápidamente a cero para la aproximación truncada y trasladada, ya que para este potencial a partir de un alcance de 20 pasos de red en adelante la razón de “fallas” es cero mientras que para la aproximación simplemente truncada dicho cociente es cero a partir de los 30 pasos de red. En la figura III.12 se puede observar la razón de “fallas” para la aproximación simplemente truncada con la cobertura 1/4 y áreas 4 (triángulos) y 12 (rombos); en la figura III.13 se graficaron los mismos casos pero para la aproximación truncada y trasladada, con área 4 (triángulos) y con área 12 (rombos).

Cobertura 1/8

Aproximación simplemente truncada



Aproximación truncada y trasladada

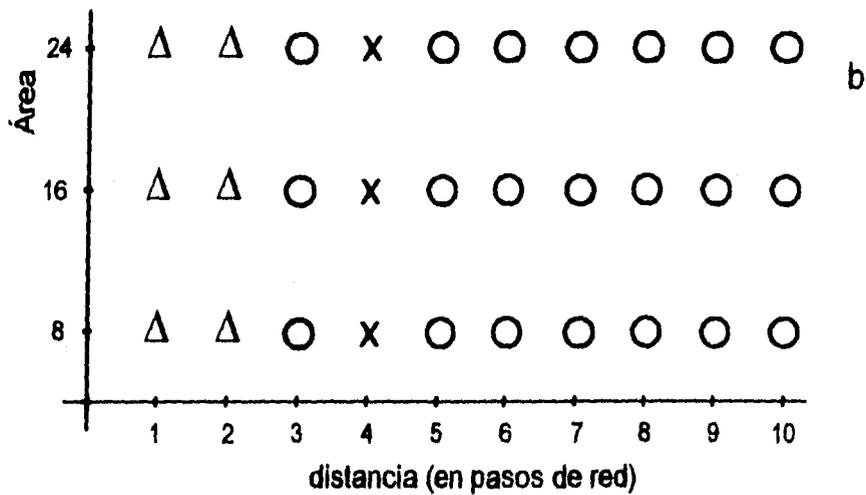


Figura III.10 Diagrama de la cobertura 1/8 variando el área de la celda unidad desde q hasta $3q$ y el alcance de 1 a 10 pasos de red, donde las configuraciones de mínima energía se compararon con las del caso asintótico, se representaron con círculos los arreglos que sí coinciden, con cruces aquellos que no coinciden y los casos degenerados con un triángulo.

Para terminar se observó que en general la razón de "fallas" para la aproximación troncada y trasladada resulta ser siempre menor que para la aproximación simplemente troncada, lo que significa que la primera aproximación genera un menor número de errores y que estas desaparecen para alcances más cortos, comparados con los alcances de la segunda aproximación.

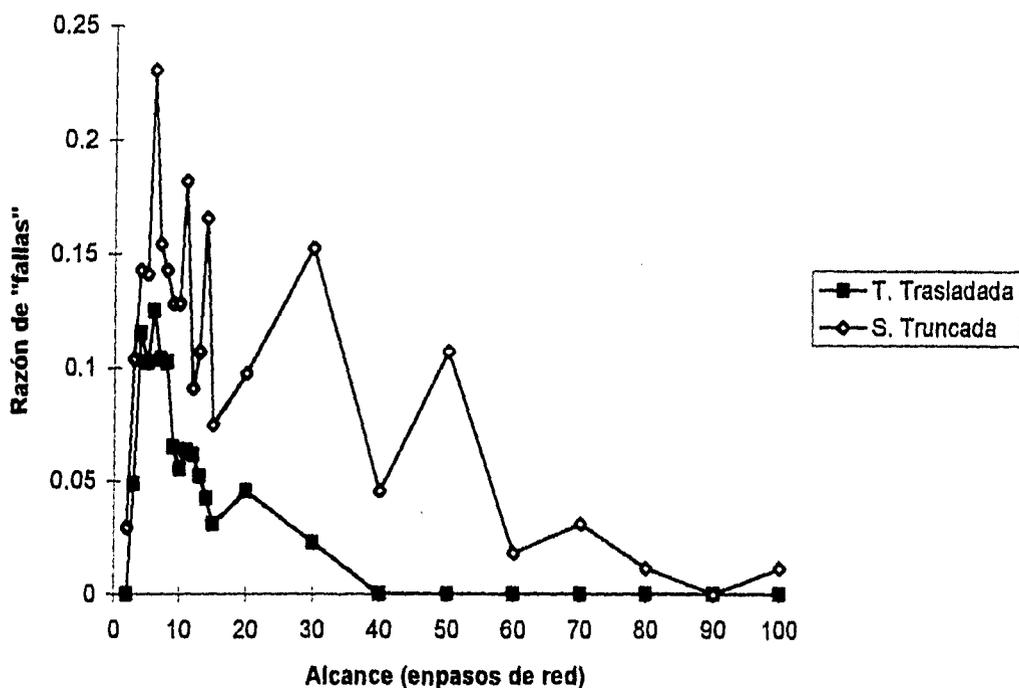


Figura III.11 Gráfica de la razón de fallas para la cobertura 1/6 y área 18, los cuadros corresponden a la aproximación troncada y trasladada y los rombos a la aproximación simplemente troncada.

III.4 Promedios de la energía

Uno de los parámetros más importantes que se ha tenido que considerar al estudiar las configuraciones de partículas encontradas con el método de la Inspección Exhaustiva, es la energía. Es por ello que en esta sección se estudia el comportamiento de la energía de las configuraciones cuando se varía el alcance de uno a 1000 pasos de red.

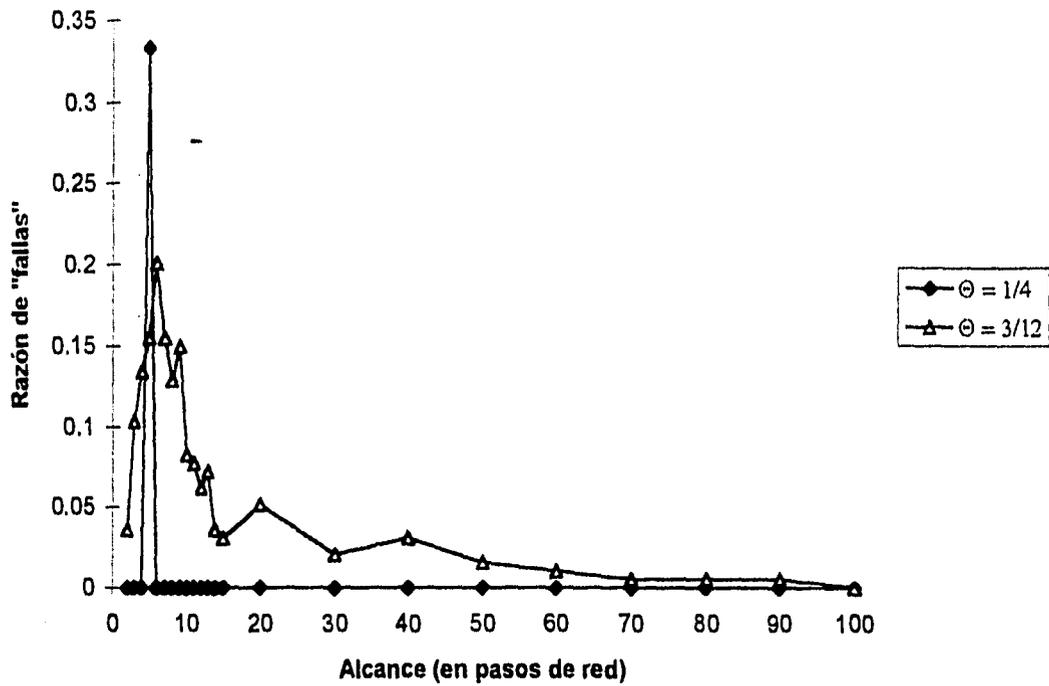


Figura III.12 Gráfica de la razón de fallas para la cobertura 1/4 con área 4 (triángulos) y área 12 (rombos) para la aproximación simplemente truncada.

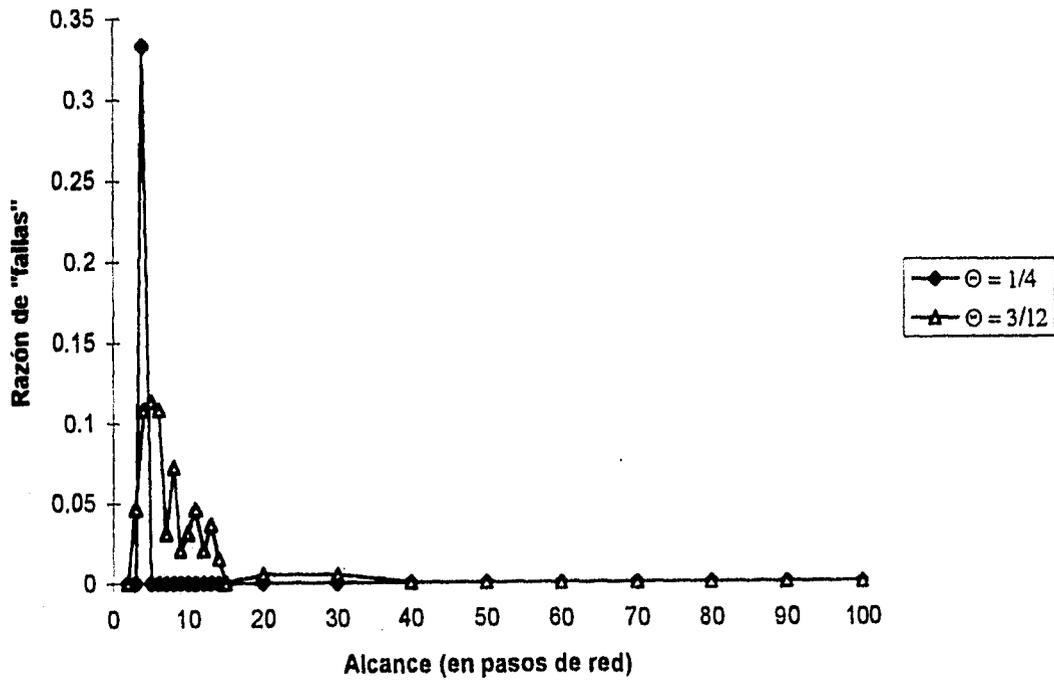


Figura III.13 Gráfica de la razón de fallas para la cobertura 1/4 con área 4 (triángulos) y área 12 (rombos) para la aproximación truncada y trasladada.

Lo anterior lo vamos a realizar principalmente por dos razones, la primera es para verificar si la energía de las configuraciones tiende asintóticamente a algún valor, ya que si esto ocurre nos proporcionaría datos valiosos para intentar justificar la conjetura propuesta por Medvedev, y la segunda es para comparar entre sí a las aproximaciones propuestas para el potencial de interacción entre los adsorbatos.

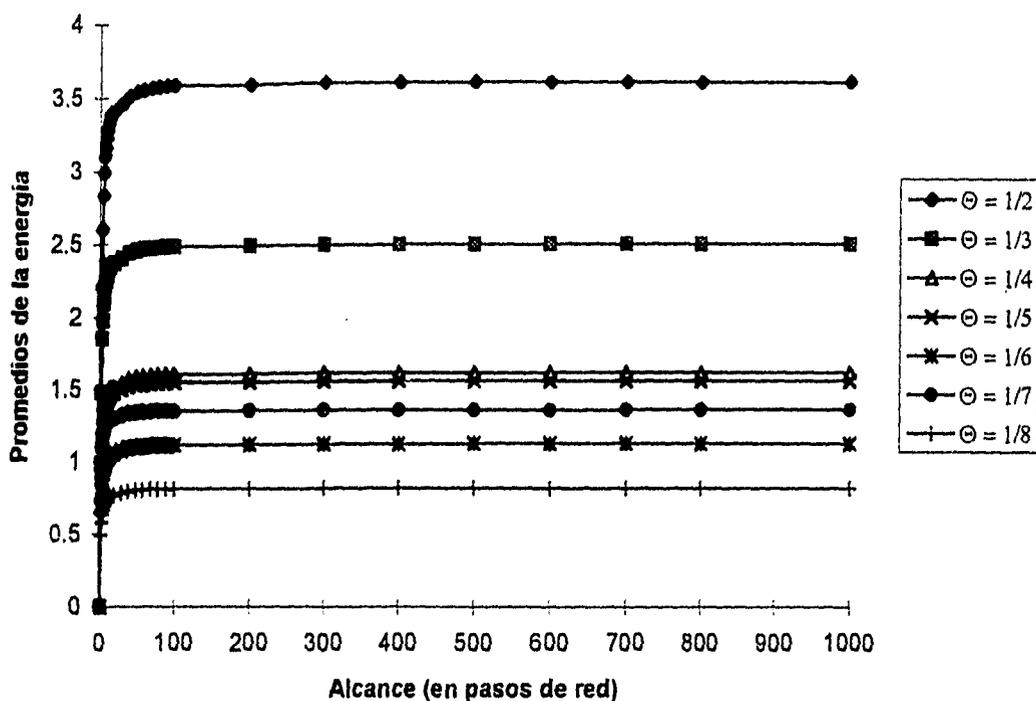


Figura III.14 Promedios de la energía contra el alcance para las coberturas de la forma $1/q$ con q de 2 a 8 donde el área de la celda unidad es igual q , utilizando la aproximación simplemente truncada.

Como ya se explicó anteriormente, lo que se hizo en este trabajo fue calcular la energía de cada configuración tomando el alcance con valor uno, después se calculó la energía con un alcance de dos pasos de red y así sucesivamente hasta calcular la energía considerando todos los alcances mencionados en la introducción, de esta forma podremos observar el comportamiento de la energía conforme el alcance va creciendo. A continuación mostraremos y analizaremos las gráficas de algunos de los datos obtenidos.

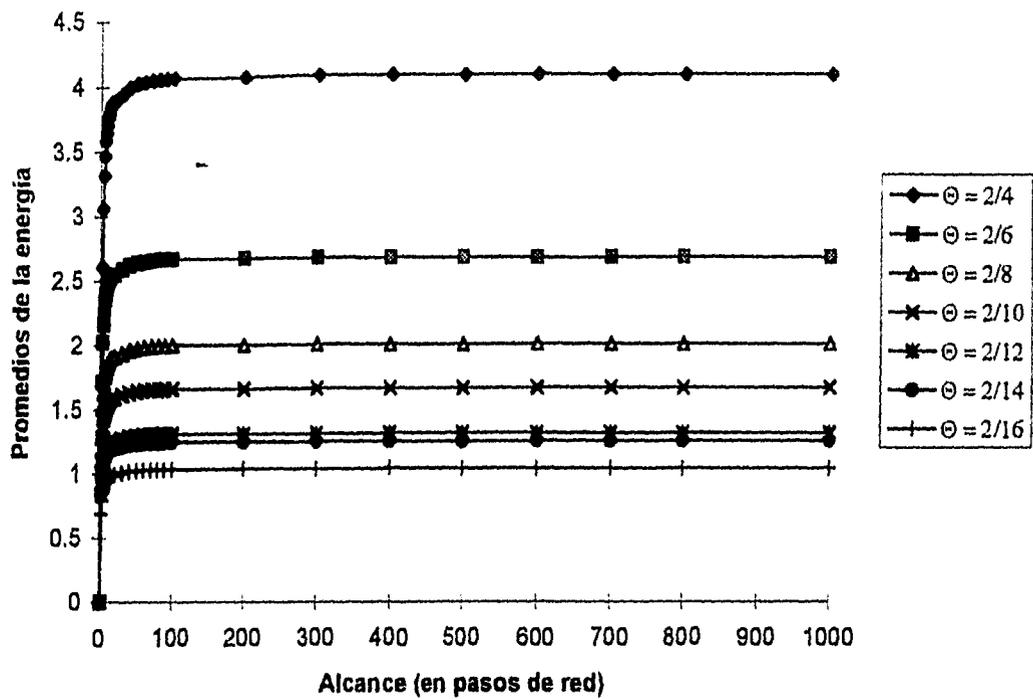


Figura III.15 Promedios de la energía contra el alcance para las coberturas de la forma $2/2q$ con q de 2 a 8 donde el área de la celda unidad es igual $2q$, utilizando la aproximación simplemente truncada.

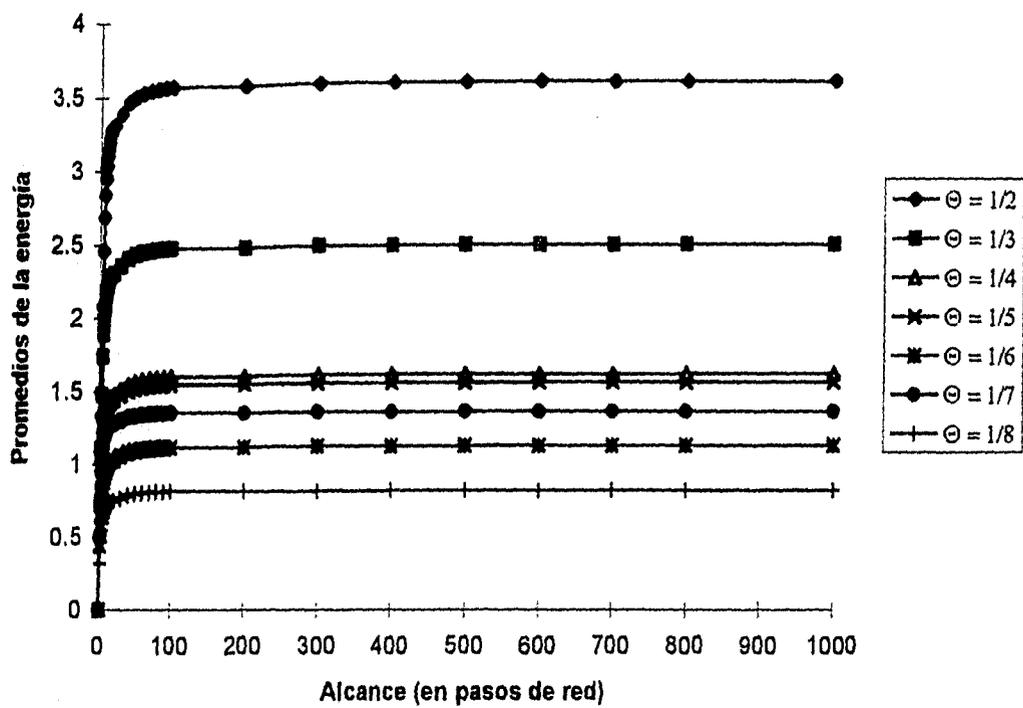


Figura III.16 Promedios de la energía contra el alcance para las coberturas de la forma $1/q$ con q de 2 a 8 donde el área de la celda unidad es igual q , utilizando la aproximación truncada y trasladada.

En las figuras III.14 y III.15 se muestran los promedios de la energía contra el alcance para las coberturas de la forma $1/q$ con $q = 2$ a 8 y con área q y $2q$ respectivamente, donde para el cálculo de la energía se utilizó la aproximación simplemente truncada. En estas gráficas se puede observar que para todas las coberturas el promedio de la energía tiende asintóticamente a algún valor.

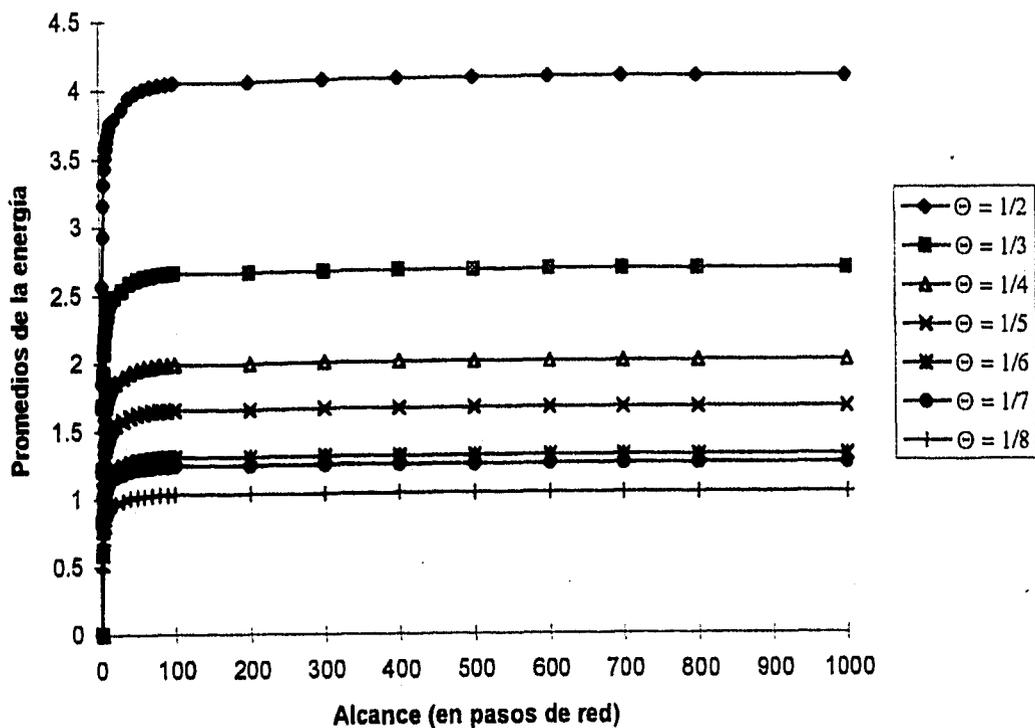


Figura III.17 Promedios de la energía contra el alcance para las coberturas de la forma $2/2q$ con q de 2 a 8 donde el área de la celda unidad es igual a dos veces q , utilizando la aproximación truncada y trasladada.

Para la aproximación truncada y trasladada también se graficó el promedio de la energía contra el alcance para las coberturas $1/q$ con q de 2 a 8 con área q y $2q$, estos datos se presentan en las figuras III.16 y III.17 respectivamente. De estas gráficas se puede apreciar que los promedios de la energía para cada cobertura, tanto para el área q y $2q$, también tienen un comportamiento asintótico, tal como ocurre en las figuras III.14 y III.15.

Cobertura 1/5

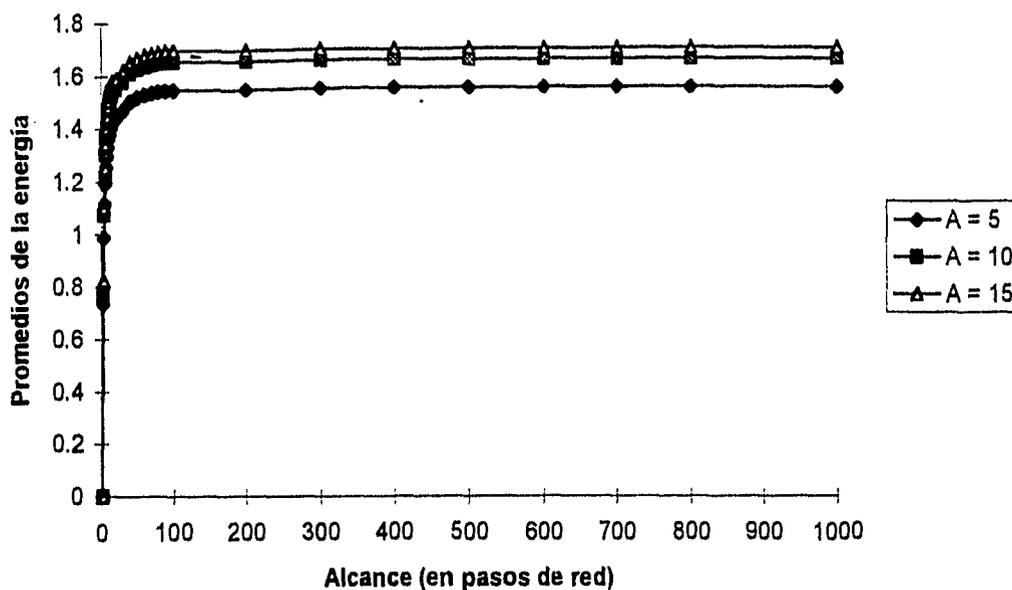


Figura III.18 Promedios de la energía contra el alcance para la cobertura 1/5 variando el área de la celda unidad en q , $2q$ y $3q$, para los cálculos se utilizó la aproximación truncada y trasladada.

Cobertura 1/6

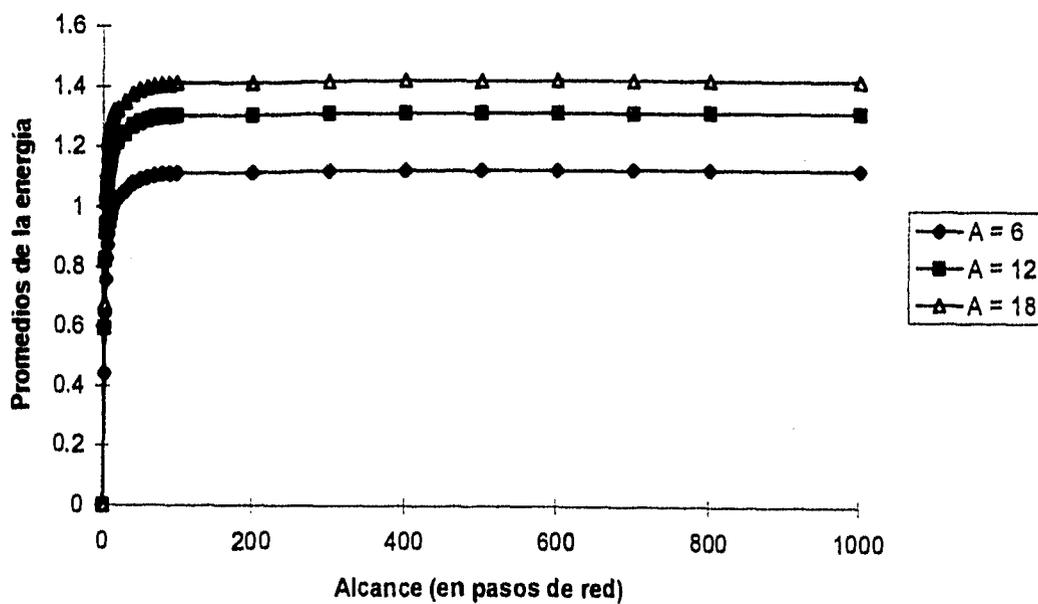


Figura III.19 Promedios de la energía contra el alcance para la cobertura 1/6 variando el área de la celda unidad en q , $2q$ y $3q$, para los cálculos se utilizó la aproximación truncada y trasladada.

En las siguientes dos figuras III.18 y III.19 se muestran los datos de los promedios de la energía contra el alcance para las coberturas $1/5$ y $1/6$ respectivamente, tomando el área de la celda unidad como q , $2q$ y $3q$. En estas gráficas como en las anteriores se observa un comportamiento asintótico del promedio de la energía.

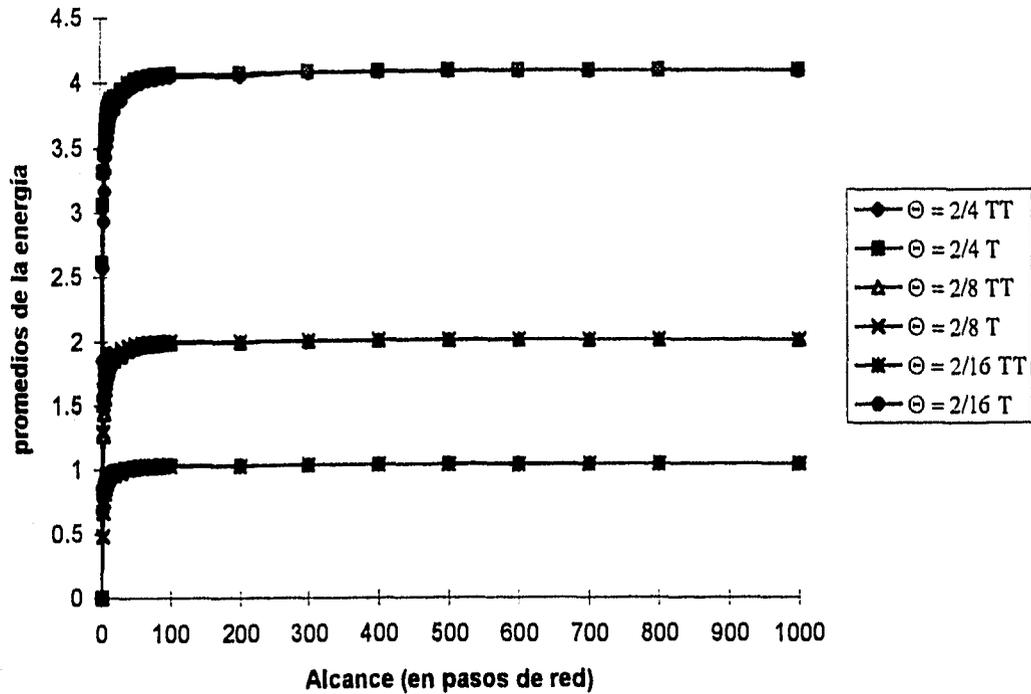


Figura III.20 Comparación de los promedios de la energía contra el alcance, calculados con ambas aproximaciones, para las coberturas $1/2$, $1/4$ y $1/8$ con área $2q$, donde T corresponde a la aproximación simplemente truncada y TT a la truncada y trasladada.

Se puede suponer después de analizar las figuras anteriores (de III.14 a III.19), que el comportamiento del promedio de la energía con respecto al alcance es de tipo asintótico, para todas las coberturas $1/q$ con q de 2 a 8 sin importar el área de la celda unidad que en este caso tomamos como q , $2q$ y $3q$. Además, este comportamiento es el mismo para las dos aproximaciones del potencial.

En la figura III.20 se presenta una comparación de los promedios de la energía contra el alcance, calculados con ambas aproximaciones del potencial de interacción entre los adsorbatos, para las coberturas $1/2$, $1/4$ y $1/8$ con área $2q$.

En la gráfica se puede notar que las diferencias de los promedios de energía con uno y otro potencial son notables hasta aproximadamente 100 pasos de red, sin embargo, conforme el alcance aumenta las dos energías tienden asintóticamente al mismo valor.

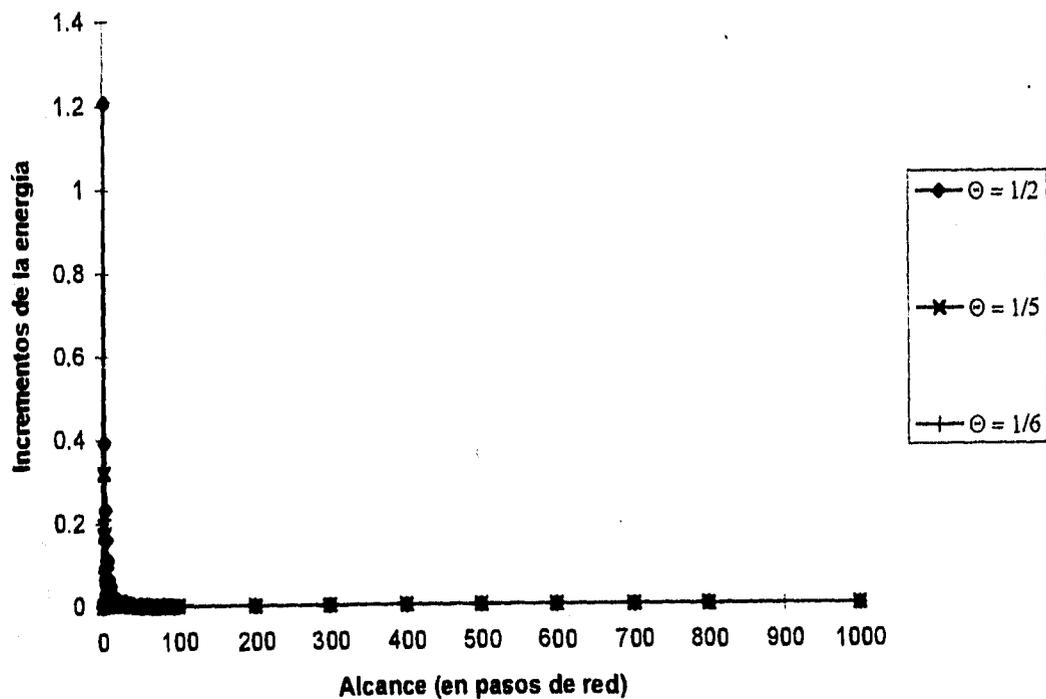


Figura III.21 Incrementos de la energía contra el alcance para las coberturas $1/2$ (rombos), $1/5$ (cuadros) y $1/8$ (triángulos), utilizando la aproximación simplemente truncada.

III.5 Incrementos de la energía.

Hasta este momento sólo se ha mencionado que el valor de la energía promedio tiende a asintóticamente a un valor. Sin embargo, en esta tesis no se intentará encontrar el valor al cual tiende asintóticamente la energía de las configuraciones. En lugar de eso se calcularán los incrementos de la energía para analizarlos y usar la información que se obtenga para tratar de explicar si la conjetura de Medvedev es correcta y, como se ha estado haciendo en todo éste trabajo, hacer una comparación entre las dos aproximaciones del potencial de interacción.

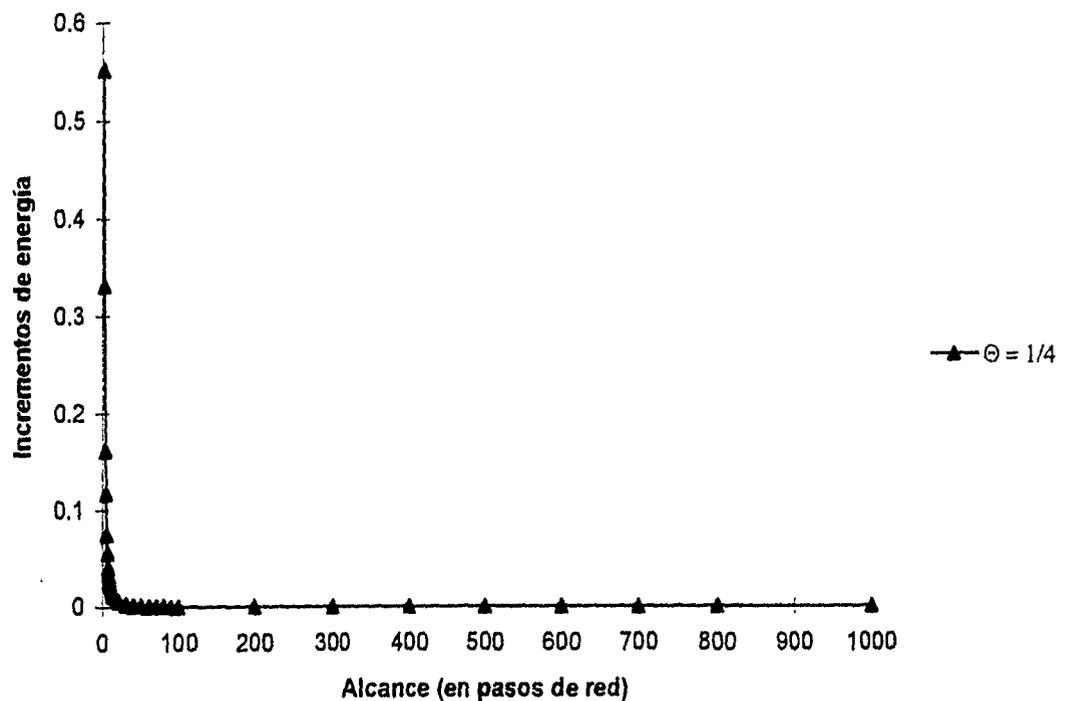


Figura III.22 Incrementos de la energía contra el alcance para la cobertura 1/4, utilizando la aproximación truncada y trasladada.

Los incrementos (ΔE) de la energía se calcularon de la siguiente forma: se calculó la energía de cada configuración considerando los alcances de uno a 1000 pasos de red,

una vez realizado lo anterior los incrementos de la energía se obtienen considerando las energías calculadas con alcances d y $d-1$. Por lo tanto tenemos que:

$$\Delta E_d = E_d - E_{d-1} .$$

Si los incrementos de la energía para nuestros arreglos tienden a cero conforme se incrementa el alcance (d) puede decirse entonces que la energía tiende asintóticamente a algún valor.

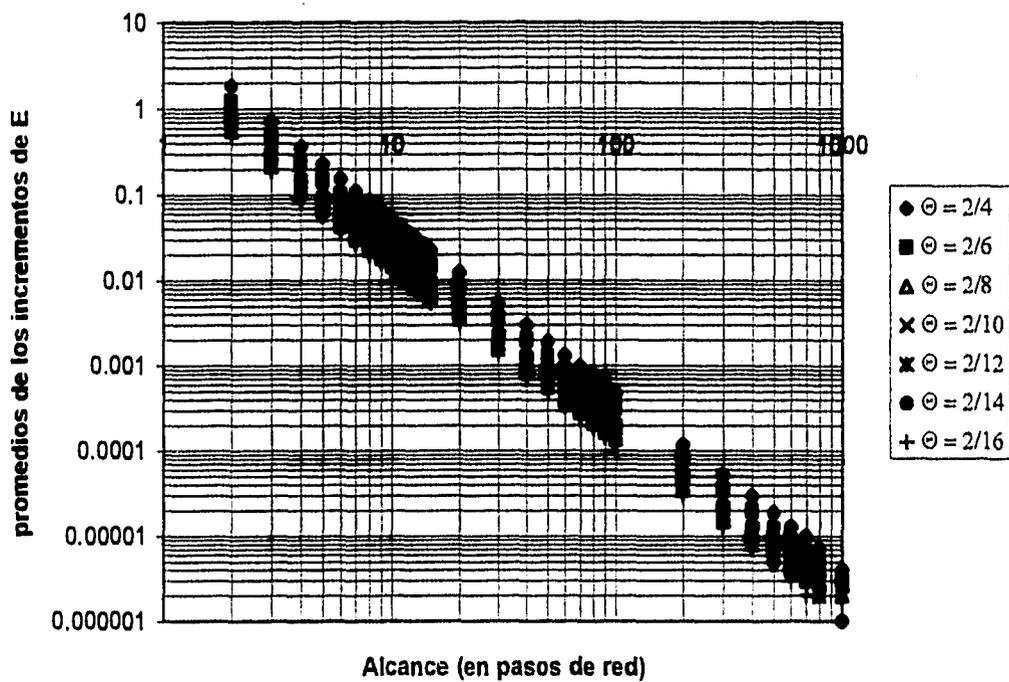


Figura III.23 Promedios de los incrementos de la energía contra el alcance para las coberturas $2/2q$ con q de 2 a 8, utilizando la aproximación truncada y trasladada.

En la figura III.21 se muestran los incrementos de la energía contra el alcance para las coberturas $1/2$, $1/5$ y $1/8$ utilizando la aproximación simplemente truncada mientras que

en la figura III.22 se muestran los incrementos de la energía contra el alcance para la cobertura 1/4 con la aproximación truncada y trasladada. En las dos gráficas se puede apreciar claramente que los incrementos de la energía decrecen al aumentar el alcance.

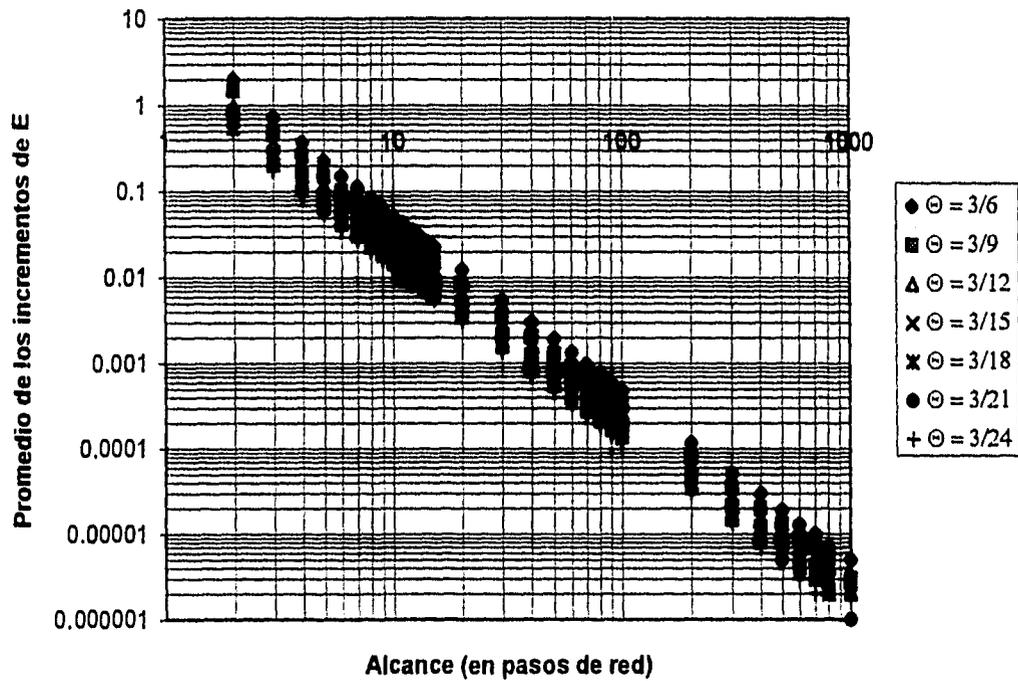


Figura III.24 Promedios de los incrementos de la energía contra el alcance para las coberturas 3/3q con q de 2 a 8, utilizando la aproximación truncada y trasladada.

Como ya se mencionó en el párrafo anterior, los incrementos de los promedios de la energía decrecen rápidamente conforme el alcance aumenta, ahora, para tener otro punto de vista del comportamiento de los incrementos de la energía se graficarán en escala log-log contra el alcance. Los resultados obtenidos se pueden observar en las siguientes gráficas.

En la figura III.23 se dibujaron los promedios de los incrementos de la energía contra el alcance para las coberturas $1/q$ con $q = 2$ a 8 y área $2q$, utilizando la aproximación truncada y trasladada. De esta gráfica se pueden apreciar dos cosas interesantes, la primera es que para una cobertura particular los incrementos de la energía caen muy próximos a una línea recta, de lo que se deduce que su comportamiento es una ley de potencias y como su pendiente es negativa entonces al aumentar el alcance, tal función tenderá asintóticamente a cero. La segunda es que al parecer las rectas formadas para cada cobertura son paralelas entre si, de lo que se puede deducir que los incrementos de la energía tienen un comportamiento similar para todas las coberturas estudiadas.

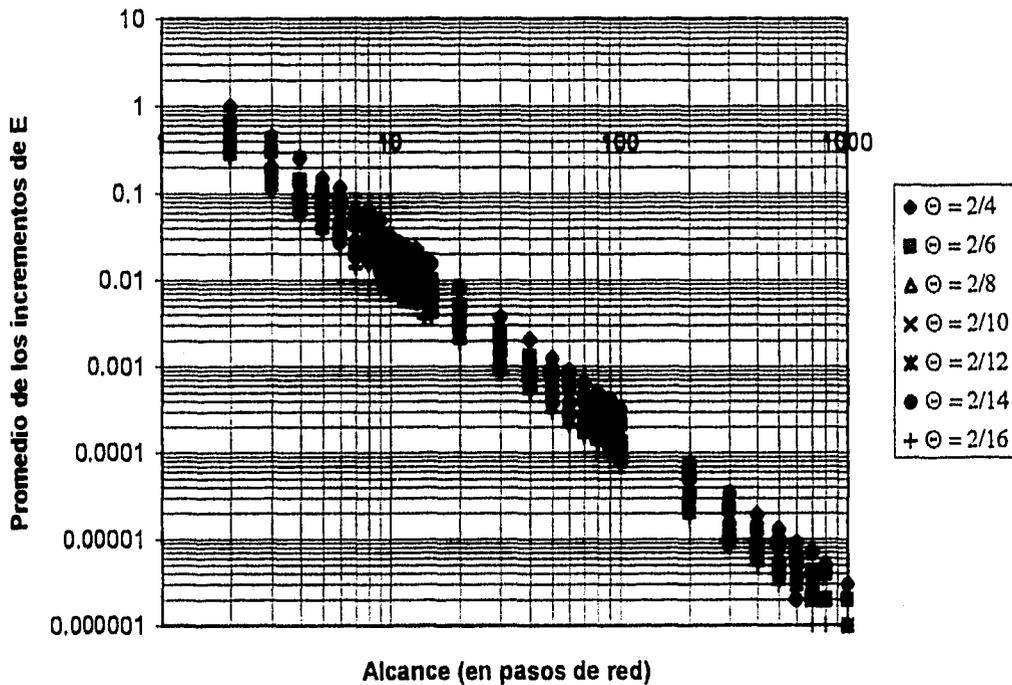


Figura III.25 Promedios de los incrementos de la energía contra el alcance para las coberturas $2/2q$ con q de 2 a 8 , utilizando la aproximación simplemente truncada.

En la figura III.24 se presenta lo mismo que en la figura III.23 pero con área $3q$ y resulta que el comportamiento es muy similar al obtenido anteriormente.

Para la aproximación simplemente truncada se graficaron los incrementos de la energía contra el alcance en escalas logarítmicas, esto para las coberturas $1/q$ con q de 2 a 8 y con áreas $2q$ y $3q$ en las figuras III.25 y III.26 respectivamente. Aquí al igual que en las figuras III.23 y III.24 hechas con la otra aproximación, se observa que existe una relación lineal entre el alcance y los incrementos de la energía, sin embargo para esta aproximación los datos se encuentran un poco más dispersos que en la aproximación truncada y trasladada.

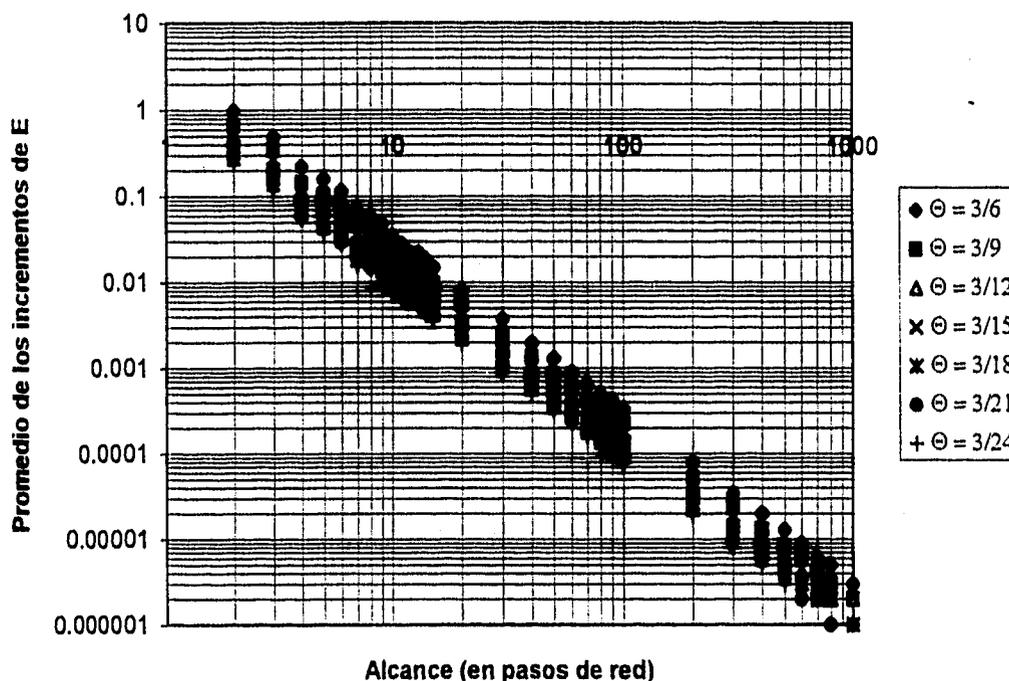


Figura III.26 Promedios de los incrementos de la energía contra el alcance para las coberturas $3/3q$ con q de 2 a 8, utilizando la aproximación simplemente truncada.

En las siguientes figuras III.27, III.28 y III.29 se muestran los incrementos de la energía contra el alcance en papel log-log, para las coberturas $1/8$, $1/6$ y $1/4$ con área $3q$ respectivamente, tanto para la aproximación truncada y trasladada (representado por

rombos) como para el simplemente truncado (representado por círculos) para de esta forma poder comparar a dichas aproximaciones del potencial de interacción.

En las tres gráficas se pueden observar las siguientes características: a) los puntos obtenidos para cada aproximación del potencial caen sobre una línea recta , es decir, en una recta caen los puntos de la aproximación truncada y trasladada y en otra los puntos de la aproximación simplemente truncada; además, estas rectas parecen ser paralelas entre si y b) los incrementos de la energía obtenidos con la aproximación truncada y trasladada son siempre mayores que los obtenidos con la aproximación simplemente truncada.

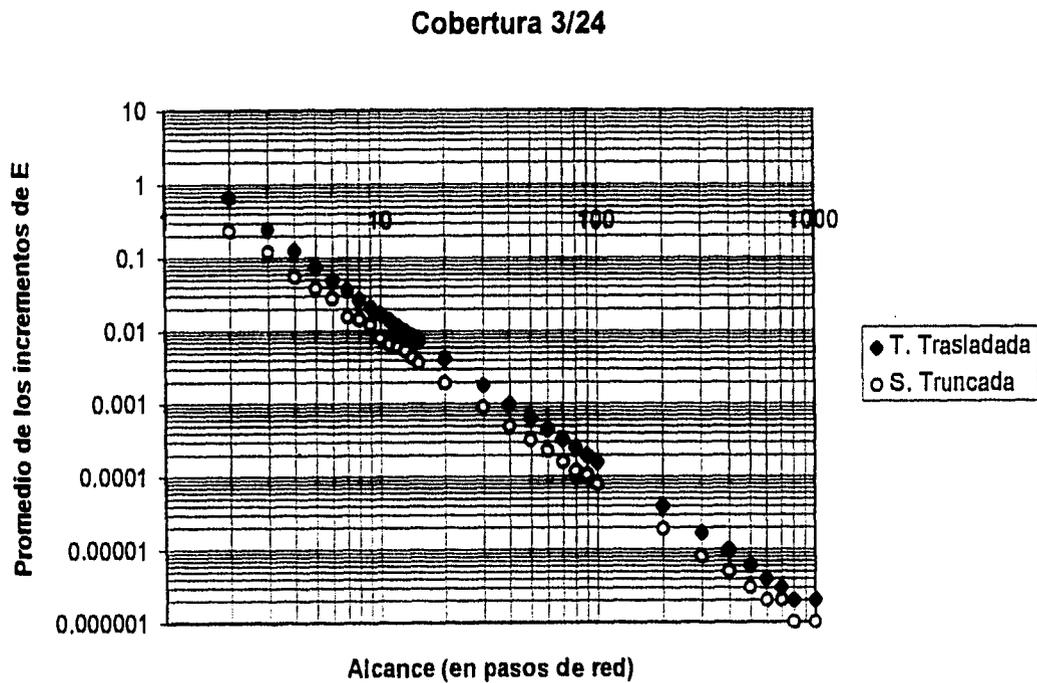


Figura III.27 Promedios de los incrementos de la energía contra el alcance para la cobertura 1/8 con área 3q, calculados con la aproximación truncada y trasladada (rombos) y para la simplemente truncada (círculos).

III.6 Desviaciones de los incrementos.

Por último se calculan las desviaciones de los incrementos de la energía. Para el cálculo de las desviaciones utilizaremos la definición de la desviación típica.

Cobertura 3/18

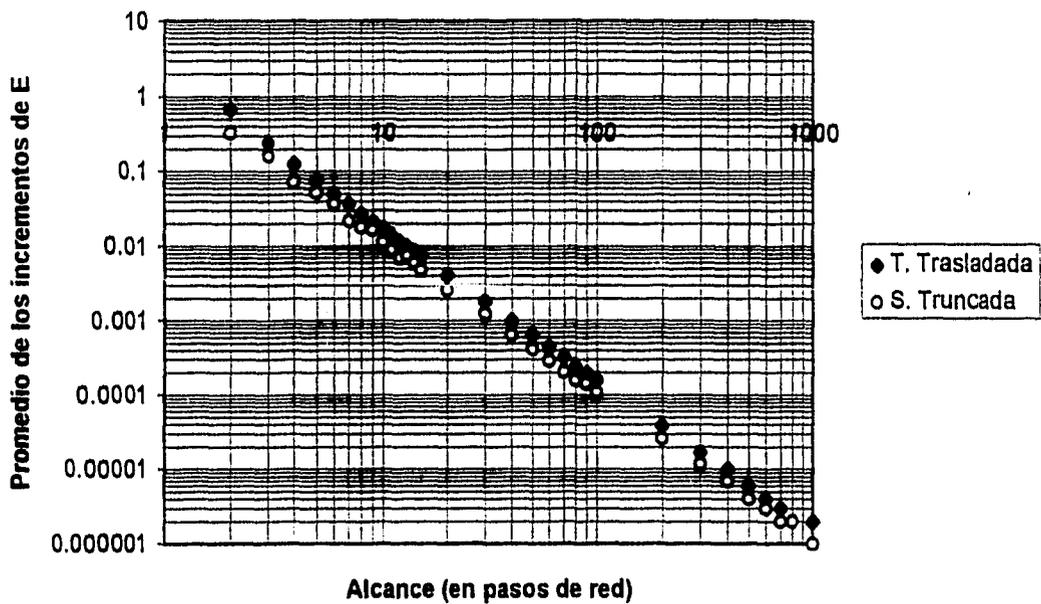


Figura III.28 Promedios de los incrementos de la energía contra el alcance para la cobertura 1/6 con área $3q$, calculados con la aproximación truncada y trasladada (rombos) y para la simplemente truncada (círculos).

La desviación típica de una serie de N números $x_1, x_2 \dots x_N$, se representa por s y se define por:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2}{N}}$$

donde χ^2 representa las desviaciones de cada uno de los números x_i de la media .

Los datos obtenidos, es decir, las desviaciones de los incrementos de las energías, se graficaron contra el alcance utilizando escalas logarítmicas, algunas de las gráficas que se obtuvieron se presentan a continuación y se tratará de dar alguna explicación de ellas.

Cobertura 3/12

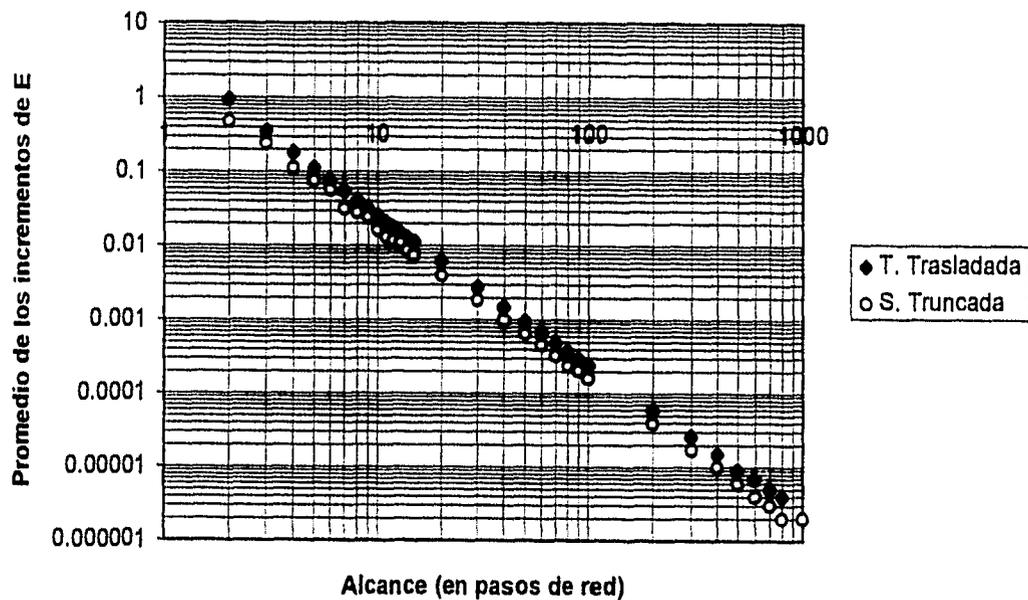


Figura III.29 Promedios de los incrementos de la energía contra el alcance para la cobertura 1/4 con área $3q$, calculados con la aproximación truncada y trasladada (rombos) y para la simplemente truncada (círculos).

En las figuras III.30 y III.31 se muestran las desviaciones de los incrementos de la energía contra el alcance para las coberturas $1/q$ con $q = 2$ a 8 y con área $3q$, en la figura III.30 para la aproximación simplemente truncada y en la figura III.31 para la aproximación truncada y trasladada. En estas gráficas se puede observar que el comportamiento de las desviaciones de los incrementos para todas las coberturas, con un área igual a $3q$, tienen una relación lineal con el alcance en log-log.

En general se encontró una relación lineal entre las desviaciones de los incrementos de la energía y el alcance para todas las coberturas estudiadas sin importar el área, lo anterior se observó tanto para la aproximación truncada y trasladada como para el simplemente truncado.

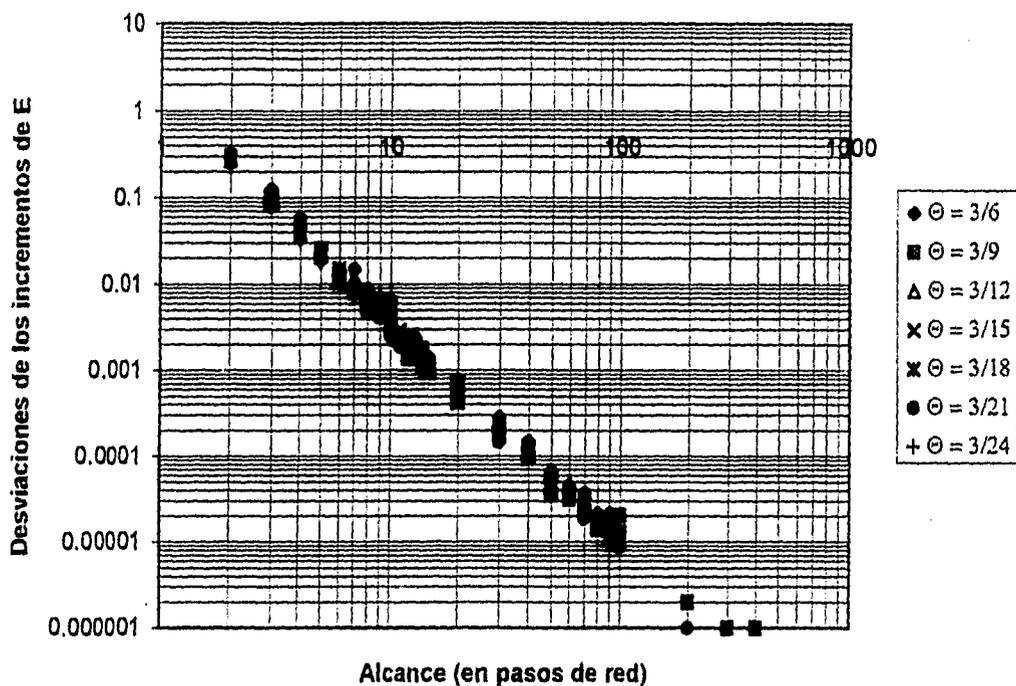


Figura III.30 Desviaciones de los incrementos de la energía contra el alcance para las coberturas $3/3q$ con q de 2 a 8, utilizando la aproximación simplemente truncada.

A continuación se hará una comparación de los datos obtenidos con la aproximación truncada y trasladada y la aproximación simplemente truncada, para ello se colocará en una sola gráfica las desviaciones de los incrementos de la energía contra el alcance para ambas aproximaciones. Una de las gráficas resultantes se puede apreciar en la figura III.32, en donde los rombos corresponden a los datos obtenidos con la aproximación truncada y

trasladada y los cuadrados a los datos del potencial simplemente truncado. Esta gráfica corresponde a la cobertura 1/4 donde se consideró un área igual a $3q$.

Para los datos presentados en la figura III.32 que corresponde a la cobertura 1/4 se efectuó un cálculo de mínimos cuadrados para obtener la pendiente de ambas gráficas.

Para los datos que corresponden al potencial truncado y trasladado se obtuvo una pendiente igual a $m_1 = -3.77 \pm 0.08$, mientras que para la aproximación simplemente truncada se obtuvo una pendiente igual a $m_2 = -2.55 \pm 0.02$.

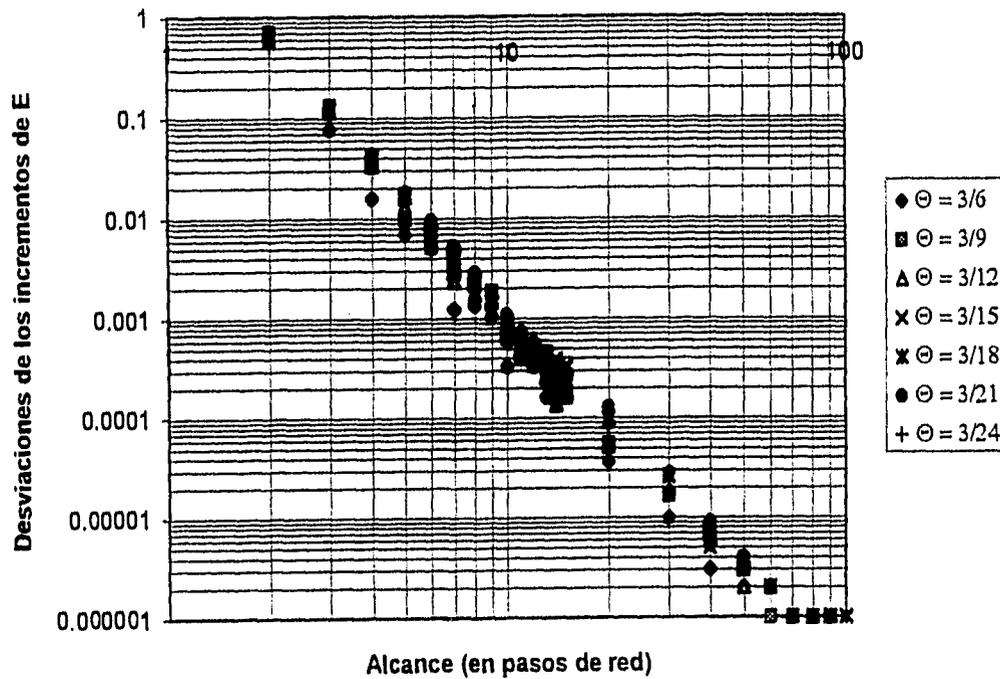


Figura III.31 Desviaciones de los incrementos de la energía contra el alcance para las coberturas $3/3q$ con q de 2 a 8, utilizando la aproximación truncada y trasladada.

Cobertura 3/12

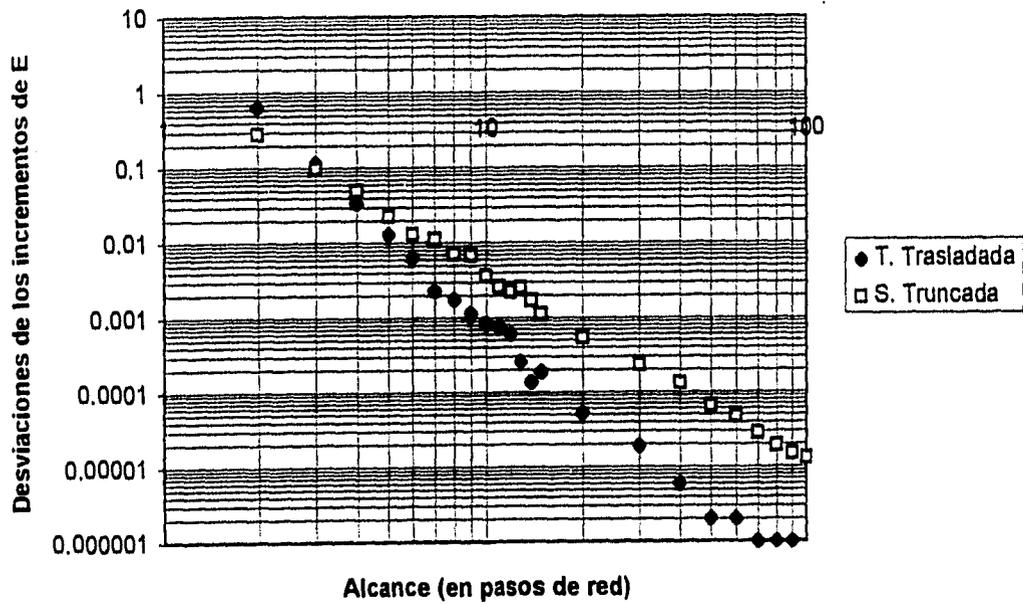


Figura III.32 Comparación de las desviaciones de los incrementos contra el alcance para la cobertura 1/4 con área $3q$, donde los rombos corresponden a la aproximación truncada y trasladada y los cuadrados a la aproximación simplemente truncada.

De una forma similar se calcularon las pendientes de las desviaciones de los incrementos de la energía para las dos aproximaciones del potencial, para todas las otras coberturas. Lo que se observó fue que aunque con valores distintos en las pendientes ocurre para todos los casos que las desviaciones de los incrementos de la aproximación truncada y trasladada caen mas rápidamente con el crecimiento del alcance, que los de la simplemente truncada. *De esta forma podemos decir que la conjetura de Medvedev se cumple mejor para la aproximación truncada y trasladada.*

Capítulo IV

Discusión y Conclusiones

IV.1 Introducción

Los resultados que se muestran en el capítulo anterior, indican que se han resuelto las preguntas que se hicieron al principio de esta tesis. Por una parte se mostró con las gráficas de la III.21 a la III.32 que la conjetura de Medvedev se cumple de manera "gradual" al aumentar el alcance, y que nunca se cumple de manera exacta. También se encontró que de las dos aproximaciones al potencial dipolar que hay en la literatura: la simplemente truncada y la truncada y trasladada, la última cumple mejor con la conjetura. También se observó que con esta última aproximación se reportan mejor las configuraciones de energía mínima y se tiene un menor número de "fallas" que con la simplemente truncada.

A continuación se proponen algunas explicaciones a los resultados obtenidos.

IV.2 La tendencia asintótica.

Un primer punto a considerar, probablemente el más fácil, es comprobar la existencia de una energía asintótica para cada configuración. Este asunto se podría dar por descontado argumentado que las energías de interacción van como los inversos de r^3 , mientras que la cantidad de partículas iría como $2\pi r$ para cada radio, si suponemos que la densidad va como la circunferencia. Todo ello nos llevaría a que la energía crece como $1/r^2$, cuya integral es convergente. Sin embargo, no es claro que para las distintas configuraciones y coberturas la cantidad de partículas vaya como la longitud de la circunferencia, puesto que dada la configuración hay zonas vacías y otras distancias en que el número de adsorbatos es mayor que la cobertura.

La cantidad que sí resulta una cota para la energía de las configuraciones que estamos estudiando es la energía de la configuración de cobertura uno, esto es, aquella que corresponde a ocupar todos los sitios. La energía resultante de ésta configuración sería una cota de las obtenidas para coberturas p/q , puesto que los conjuntos de puntos de éstas últimas son subconjuntos de la primera.

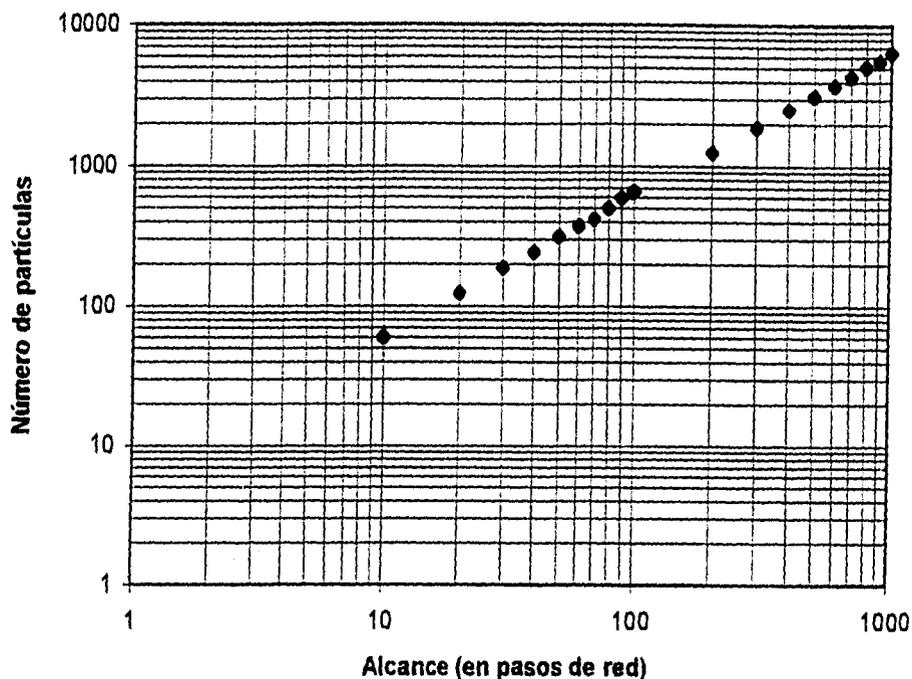


Figura IV.1. Gráfica del número de partículas que hay entre dos círculos concéntricos de radio d y $d+1$, con alcance de 10 en 10 hasta 100 y de aquí de 100 en 100 hasta 1000 pasos de red.

Se hizo un pequeño programa que calcula los incrementos de las energías, así como la cantidad de partículas contenidas entre círculos concéntricos cuyo radio difiere en un paso de red. Se corrió este programas para distancias entre 10 y 1000 pasos de red y los resultados para la cantidad de partículas entre los círculos concéntricos se muestran en la figura IV.1. De estos últimos puede verse que el crecimiento es lineal, más precisamente lo calculamos con mínimos cuadrados para los logaritmos de los datos obteniéndose que el exponente de la relación entre número de partículas y radios es 1.005 ± 0.004 . Por lo tanto

los incrementos se comportan como $1/r^2$, y como la integral de ésta cantidad es convergente tenemos que la energía de la configuración con cobertura uno esta acotada. Como la energía de ésta cobertura acota a las demás tendremos que para todas las configuraciones la energía tiende a un valor asintótico conforme crece el alcance.

Otra indicación de que las energías tienen un valor definido con el aumento del radio de la interacción proviene del estudio del comportamiento de los promedios de los incrementos cuando el radio crece indefinidamente.

Aproximación simplemente truncada

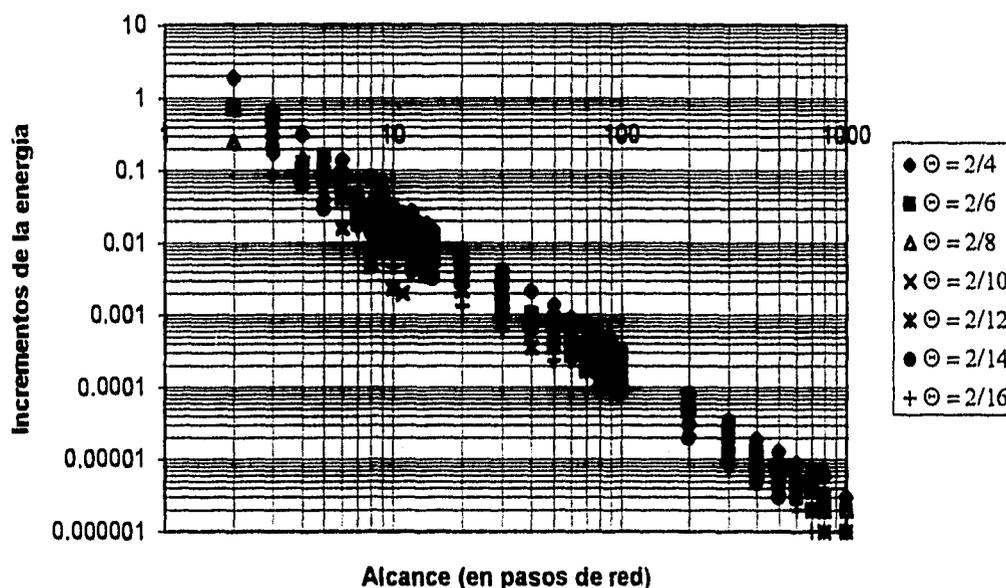


Figura IV.2. Gráfica de los incrementos de la energía contra el alcance, para las coberturas de la forma $2/2q$, con q de 2 a 8 utilizando la aproximación simplemente truncada.

Cuando se graficaron los incrementos de la energía contra el alcance en escalas logarítmicas, se encontró que existe una relación lineal entre ellos como se puede observar en las figuras IV.2 y IV.3. Se calcularon las pendientes de las gráficas correspondientes a dos veces el denominador de las siete coberturas que estamos estudiando y se muestran en las tablas IV.1 y IV.2.

Aproximación truncada y trasladada

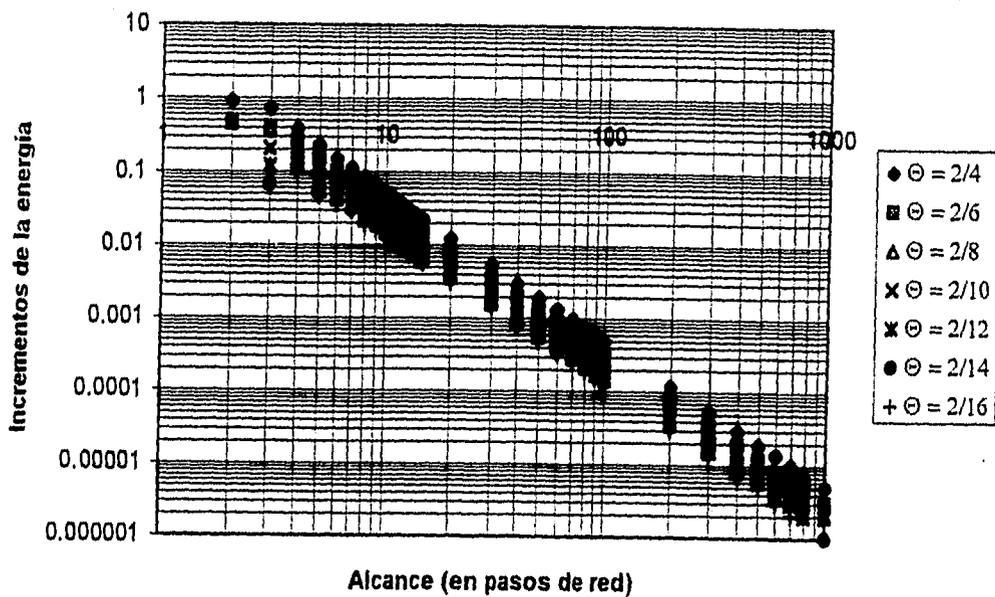


Figura IV.3. Gráfica de los incrementos de la energía contra el alcance, para las coberturas de la forma $2/2q$, con q de 2 a 8 utilizando la aproximación truncada y trasladada.

Tabla IV.1

Aproximación truncada y trasladada

Cobertura	Pendiente
2/4	-2.0493 ± 0.00666
2/6	-2.0445 ± 0.06159
2/8	-2.0416 ± 0.00726
2/10	-2.0420 ± 0.00815
2/12	-2.0407 ± 0.00850
2/14	-2.0545 ± 0.01069
2/16	-2.0527 ± 0.00839

Tabla IV.2
Aproximación simplemente truncada

Cobertura	Pendiente
2/4	-1.9584±0.03646
2/6	-1.9526±0.03526
2/8	-1.9468±0.03597
2/10	-1.9588±0.03700
2/12	-1.9582±0.03663
2/14	-1.9512±0.03723
2/16	-1.9502±0.03820

La relación entre los logaritmos de las variables tiene la forma:

$$y = mx + b \quad (\text{IV.1})$$

donde m es la pendiente de la recta y b la ordenada al origen. Entonces la ecuación que relaciona a los incrementos de la energía y al alcance esta dada por:

$$\log(\Delta E) = m \log(d) + \log(c) \quad (\text{IV.2})$$

tomando la exponencial en ambos miembros de la ecuación (IV.2) se tiene que:

$$\exp[\log(\Delta E)] = \exp[m \log(d) + \log(c)] \quad (\text{IV.3})$$

$$\Delta E = \exp[\log(d^m)] * \exp[\log(c)] \quad (\text{IV.4})$$

$$\Delta E = B d^m \quad (\text{IV.5})$$

donde d es el alcance y $B = \exp[\log(c)] = \text{cte.}$ Por lo que la relación entre los incrementos de la energía y el alcance es de tipo "potencial"

Se recordará como es que se calcularon los incrementos de la energía. Primero para una configuración se calculó su energía con un alcance d y a esa energía se le llamó E_1 , después se calculó su energía con un alcance $d-1$ la cual se llamó E_2 . Por lo que el incremento de la energía esta dado por:

$$\Delta E_d = E_1 - E_2 \quad (\text{IV.6})$$

Para el cálculo de los incrementos de la energía se tomaron alcances con incrementos de la unidad, esto es:

$$\Delta d = d - (d-1) = 1 \quad (\text{IV.7})$$

Entonces si dividimos el incremento de la energía ΔE entre el incremento del alcance Δd , tenemos que:

$$\frac{\Delta E_d}{\Delta d} = \frac{E_1 - E_2}{1} = E_1 - E_2 = \Delta E_d \quad (\text{IV.8})$$

lo que significa que el incremento de la energía ΔE_d es una aproximación de la pendiente de la recta tangente a la curva que se obtiene al graficar el promedio de la energía contra el alcance, ya que de la definición de derivada tenemos que la pendiente de la recta tangente a una curva $f(x)$ esta dada por:

$$\lim_{x \rightarrow x_0} \frac{f(x) - f(x_0)}{x - x_0} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta f}{\Delta x} \quad (\text{IV.9})$$

Como la curva del promedio de la energía es suave y bien comportada, podemos suponer que el incremento ΔE_d es una buena aproximación a la derivada de la curva en el punto (E_d, d) donde E_d representa la energía de interacción tomando un alcance d . Por lo tanto con la ayuda de los incrementos se tratará de demostrar que la energía de interacción tiene un comportamiento asintótico.

Anteriormente se encontró que la relación entre los incrementos (ΔE) de la energía y el alcance (d), esta dada por la ecuación (IV.5):

$$\Delta E = B d^m$$

si se demuestra que la suma de los incrementos de la energía tiende a un valor cuando hacemos que d tienda a infinito, se demostrará que la energía de cualquier configuración, de la forma $1/q$ con q de 2 a 8 y área q , $2q$ y $3q$, tiene un comportamiento asintótico, ya que para estas configuraciones la relación entre ΔE y d es de la forma de la ecuación (IV.5).

Para calcular la energía vamos a sustituir la sumatoria de los incrementos por una integral, entonces se tiene que:

$$\sum_i \Delta E_i \leq \int_0^{\infty} \Delta E \quad (\text{IV.10})$$

por lo tanto, si la integral esta acotada por arriba la sumatoria también lo esta. Entonces se obtiene:

$$\int_0^{\infty} \Delta E = \int_0^{\infty} BX^m dx = \int_1^{\infty} BX^m dx = \left[\frac{BX^{m+1}}{m+1} \right]_1^{\infty} \quad (\text{IV.11})$$

Se toma el límite inferior igual a uno debido a que se esta considerando que las partículas que interaccionan se encuentran enlazadas en los nodos de una red cuadrada, por lo que a distancias menores a un paso de red no pueden existir partículas. Para evaluar los límites de la ecuación (IV.11) hay que conocer que valor toma la pendiente (m), ya que dependiendo de él se puede suscitar varios casos, por ejemplo si $m = 1$, la integral no puede evaluarse porque queda indefinida:

$$\int \Delta E = \frac{BX^{-1+1}}{-1+1} = \frac{B}{0} \quad (\text{IV.12})$$

Sin embargo, no se desea hacer un análisis detallado de la integral (IV.11), sino enfocarnos en los datos obtenidos en nuestro trabajo.

Como se mencionó anteriormente, al graficar los incrementos de la energía contra el alcance en escalas logarítmicas, se observó una relación lineal entre ellos, por lo que se procedió a efectuar un cálculo de mínimos cuadrados para obtener la pendiente y la ordenada al origen. El valor de la pendiente siempre fue negativo y menor que -2, por lo que la ecuación (4.14) se puede escribir como:

$$\left[\frac{BX^{-m+1}}{-m+1} \right]_1^{\infty} = \left[\frac{B}{(-m+1)(X^{-m+1})} \right]_1^{\infty} = \frac{B}{m-1} \quad (\text{IV.13})$$

ya que cuando $X \rightarrow \infty$ se tiene que $X^{-m+1} \rightarrow 0$,

Entonces la integral $\int_1^{\infty} \Delta E = \frac{B}{m-1}$ por lo que la sumatoria de los incrementos

esta acotada por $B/(m-1)$ porque de la ecuación (IV.10) se tiene que:

$$\sum_i \Delta E_i \leq \int_0^{\infty} \Delta E$$

por lo tanto la energía de las configuraciones tienen un comportamiento asintótico a medida que el alcance crece

IV.3 Aproximación continua vs aproximación discontinua.

La aproximación simplemente truncada y la aproximación truncada y trasladada del potencial dipolar tienen un comportamiento semejante, ya que su decaimiento se da como r^3 . Sin embargo, mientras que la segunda cae de manera continua a cero, la primera tiene una discontinuidad en ese punto. Estas características pueden apreciarse en las figuras IV.4 y IV.5.

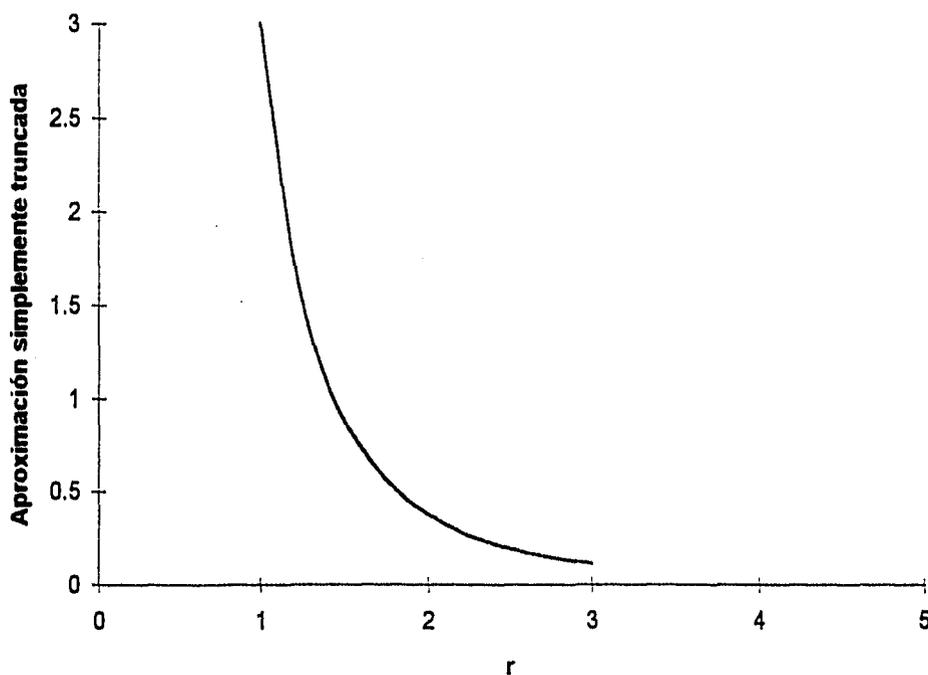


Figura IV.4 Gráfica de la aproximación simplemente truncada a tres pasos de red.

Este rasgo puede parecer poco importante, pero a nuestro juicio es el que explica que exista un mayor número de fallas en la simplemente truncada, puesto que configuraciones con ordenamientos muy parecido y energías también muy parecidas cuando

el alcance de la interacción es muy largo, sufren un "cruzamiento" cuando la distancia de corte altera ligeramente la cantidad de partículas dentro del alcance.

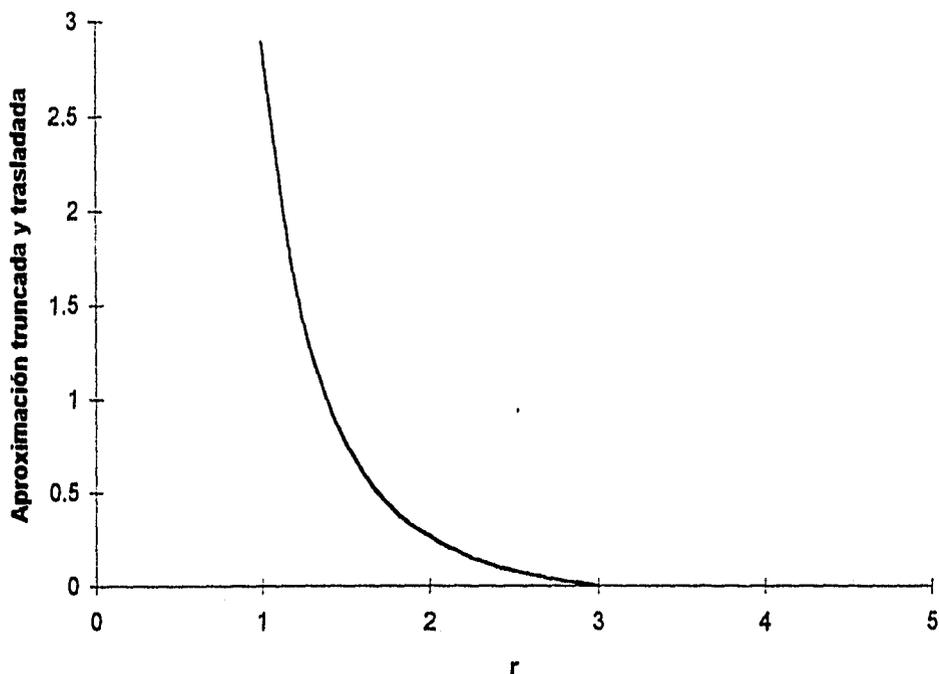


Figura IV.5 Gráfica de la aproximación truncada y trasladada a tres pasos de red y trasladada en un factor de $3/27$.

A continuación intentaremos explicar esta situación. Para ello estudiaremos algunas de las configuraciones de mínima energía que sufren cruzamiento. En las figuras IV.6 y IV.7 se muestran las configuraciones correspondientes a las coberturas $1/3$ y $1/4$ respectivamente. En el lado izquierdo de cada una se encuentra la configuración asintótica de energía mínima, a la derecha la que se obtiene para un alcance de tres pasos de red en el caso de $\Theta=1/3$ y de cuatro pasos de red en el caso de $\Theta=1/4$. Se representó con un círculo éstos alcances en las figuras respectivas.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Cobertura 2/6

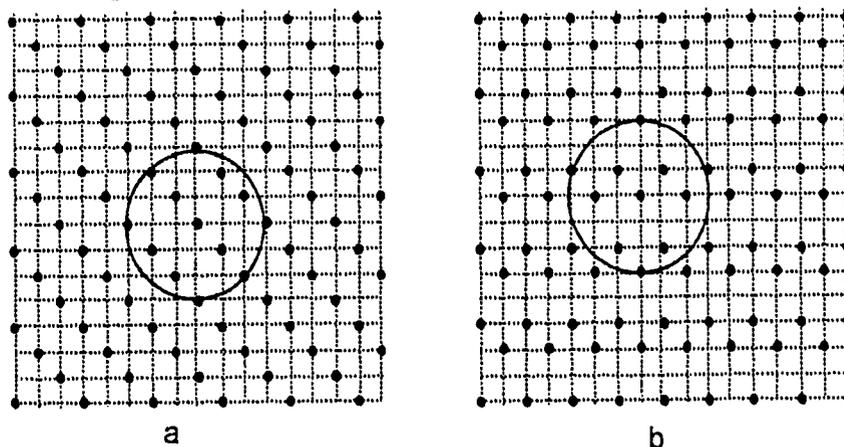


Figura IV.6 a) Configuración de mínima energía obtenida con un alcance de 1000 pasos de red (caso asintótico) y b) obtenida con un alcance de tres pasos de red, para la cobertura 2/6.

En los dos ordenamientos de la izquierda el corte en el alcance justo toca cuatro partículas. Como en este borde hay una discontinuidad en el potencial, se puede bajar la energía moviendo algunas de los adsorbatos situados en el borde, de tal manera que terminen fuera del alcance del potencial. Así resulta que para la cobertura 1/3 la configuración asintótica de energía mínima incluye 12 partículas dentro de su radio de alcance, para la configuración de la derecha de esta misma figura sólo se incluyen ocho. En el caso de la cobertura 1/4 se repite el mismo fenómeno, de tal manera que el ordenamiento de la izquierda de la figura IV.7 incluye 14 adátomos en el radio de alcance mientras que la de la derecha sólo incluye 11.

Pasemos a realizar una discusión más general de éste efecto. Para ello se toma una configuración a la cual se le calcula su energía de interacción. En la figura IV.8 se ha intentado explicar ésta situación como el cálculo de la interacción de todas las partículas del arreglo, con la partícula central sombreada en negro. De todas las partículas se han dibujado solamente cuatro en gris que se localizan a una distancia d de la partícula central.

Cobertura 2/8

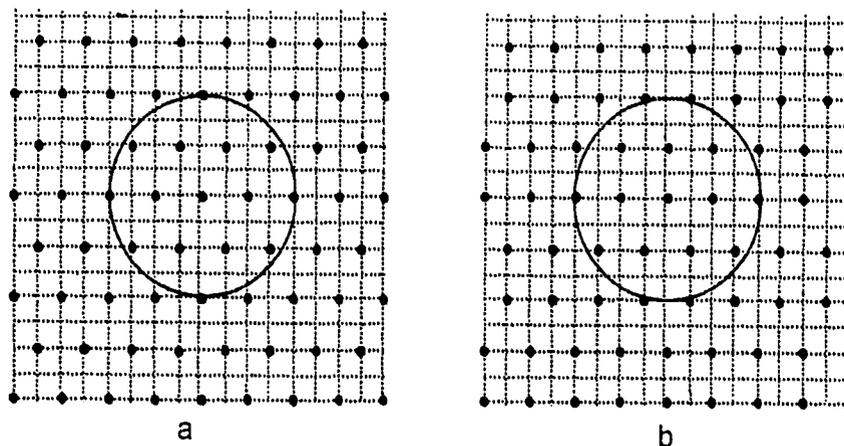


Figura IV.7 a) Configuración de mínima energía obtenida con un alcance de 1000 pasos de red (caso asintótico) y b) obtenida con un alcance de cuatro pasos de red, para la cobertura 2/8.

La energía de interacción se puede descomponer como:

$$E = E_i + 4p^2/d^3 + E_e \quad (\text{IV.14})$$

donde E_i corresponde a la contribución de la energía de las partículas que se encuentran dentro del círculo de radio d , E_e representa la contribución de las partículas que se encuentran a una distancia mayor que d , es decir, aquellas partículas que se localizan fuera del círculo de radio d y el factor $4p^2/d^3$ corresponde a las partículas que se encuentran exactamente a la distancia de corte d , donde p es el momento dipolar de las partículas.

Debido a la concavidad del potencial e independientemente del tipo de red del sustrato, así como del valor de d y de la configuración particular, se puede encontrar una nueva configuración con mayor energía de la siguiente forma: se aleja en Δd la mitad de las partículas en gris, y se acerca la otra mitad la misma distancia.

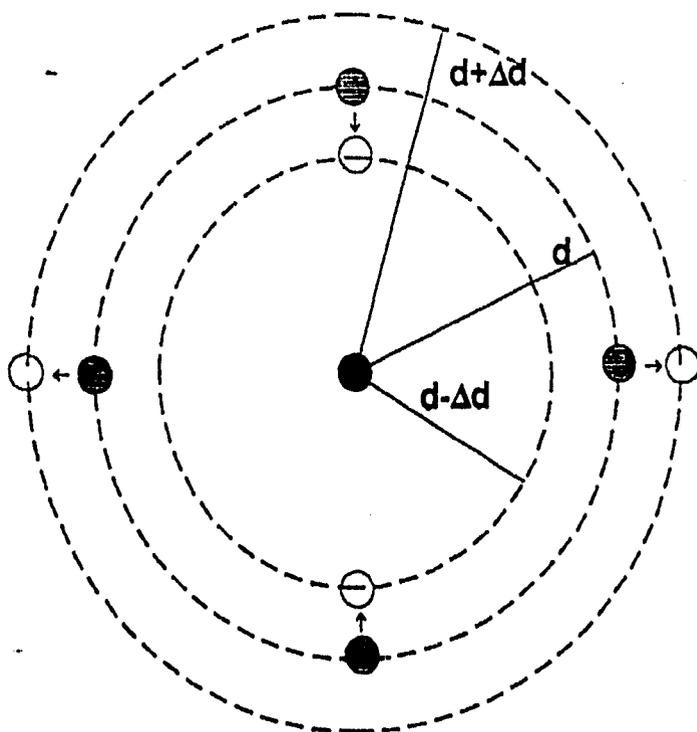


Figura IV.8 Esquema de como se obtiene a partir de una configuración (círculos sombreados) otra con mayor energía (círculos blancos) alejando la mitad de las partículas sombreadas Δd y acercando la otra mitad la misma distancia.

Esta nueva configuración se ha esquematizado con las partículas representadas como círculos vacíos. Para esta nueva configuración la energía es:

$$E' = E_i + 2p^2/(d+\Delta d)^3 + 2p^2/(d-\Delta d)^3 + E_e \quad (\text{IV.15})$$

Si se desea observar el efecto que tiene la distancia de corte en el cálculo de la energía para la configuración antes descrita, se tiene que realizar un truncamiento de la interacción a una distancia ligeramente mayor que d , de esta forma se tendrá que a partir de un valor de d definida por Δd , se invertiría el orden de las energías, esto se debe a que desaparecen del cálculo de la interacción para E' dos partículas. Este efecto es amortiguado

por el traslado del origen del potencial, pues al restar el término $1/r^3$ para cada partícula dentro del radio de corte, la energía E sufre una sustracción más severa que E' . Como finalmente ambas aproximaciones llevan asintóticamente al mismo valor de las energías, resultará preferible usar la aproximación truncada y trasladada.

IV.4 Conclusiones

Cuando se estudia el comportamiento de la energía de partículas que se encuentran colocadas sobre una red y que interactúan entre sí a través de un potencial dipolar, es necesario proponer aproximaciones a tal potencial, debido a que tal interacción es de largo alcance. Como en los cálculos numéricos no se puede introducir el carácter infinito de dicha interacción debido a que el tiempo de computo sería demasiado grande, se han propuesto distintas aproximaciones. En esta tesis se estudiaron dos aproximaciones: la simplemente truncada [18] y la truncada y trasladada [15], en la primera se considera que la interacción entre las partículas va como $1/r^3$ hasta una distancia llamada radio de corte (r_c), después de ésta distancia la interacción entre los adsorbatos se considera como cero, lo que implica que tal aproximación tiene una discontinuidad en r_c . La segunda aproximación también va como $1/r^3$ hasta r_c , pero con un traslado en el origen de la aproximación en $1/r_c^3$, el valor que toma la aproximación del potencial en r_c es cero y para toda $r > r_c$ también es cero, por lo tanto la aproximación truncada y trasladada es una función continua.

En esta tesis se mostró que el hecho de que la aproximación truncada y trasladada sea una función continua y que la aproximación simplemente truncada sea discontinua en r_c , es un factor que influye en el valor de la energía de interacción entre las partículas que forman al arreglo, ya que para arreglos que tienen una distribución de partículas muy similar puede ocurrir que al calcular su energía con un cierto alcance, haya una "inversión" en la posición que ocupaban en el caso asintótico, a éstas "inversiones" de posición de dos arreglos es lo que se consideró como una "falla".

relación lineal entre ellos, donde al realizar un cálculo de mínimos cuadrados se obtiene que las pendientes, son siempre menores que -2, es decir, $m < -2$. Lo que a su vez nos llevó a encontrar una relación entre los incrementos y el alcance, que tiene la siguiente forma:

$$\Delta E = B d^m$$

donde $B = \text{cte.}$, d es el alcance y ΔE representa a los incrementos de la energía.

El punto central de éste análisis fue verificar si la Conjetura de Medvedev era cierta, ya que si así fuera resultaría que habría un alcance a partir del cual las desviaciones de los incrementos de la energía serían cero.

Sin embargo, se encuentra que las desviaciones incrementos de la energía decrecen rápidamente al ir tomando alcances cada vez más grandes, pero no llegan a ser cero. Entonces las conclusiones a las que se llega es que la conjetura de Medvedev no es del toda cierta, sin embargo, cuando se toman alcances cada vez más grandes tal conjetura parece cumplirse mejor.

Para terminar con el análisis de los incrementos de la energía, se graficaron sus desviaciones contra el alcance en escalas logarítmicas y se encontró una relación lineal entre ellos. Se realizaron cálculos de mínimos cuadrados para obtener las pendientes de tales gráficas y se obtuvo que para la aproximación truncada y trasladada los valores de las pendientes resultaron ser más negativos que para la aproximación simplemente truncada, lo que significa que las desviaciones de los incrementos de la energía decaen más rápidamente con la aproximación truncada y trasladada, esto ocurre para todas las coberturas estudiadas, lo que implica que después de realizar el análisis de todos los datos obtenidos con una y otra aproximación se encuentra que al utilizar la aproximación truncada y trasladada la conjetura de Medvedev se cumple mejor.

Referencias

- [1] Curso de Química Física, Tomo I, Ya Guerasimov, V. Dreving. Ed. MIR Moscu.
- [2] Catalizadores ¿ La piedra filosofal del siglo XX ?; Sergio Fuentes y Gabriela Díaz,
Ed. Fondo de Cultura Económica; La ciencia desde México, 1988, p. 27.
- [3] Físicoquímica, P.W. Atkins, Ed. Fondo Educativo Interamericano S.A. Primera edición
en español 1986, p. 889.
- [4] Química Física, Gordon M. Barrow, Ed. Reverté S.A. Segunda edición 1968, p. 806.
- [5] Fundamentos de Química, Frank Brescia y John Arents. Compañía Editorial Continental
S. A. 1971, p. 51
- [6] Físicoquímica, Eggers, Edit. Limusa-wiley S.A
- [7] G. Besold, Th. Schaffroth, K. Heinz, G. Schmidt and K. Müller, Surf. Sci. 189/190
(1987) 252.
- [8] Introduction to Solid State Physics. C. Kittel. sexta edición Ed. John Wiley and Sons,
Inc. p 3.
- [9] Physics at Surface, Andrew Zangwill, Cambridge University Press, 1990 p. 208.
- [10] A.G. Naumovets in the Chemical Physics of Solid Surface, Eds. A.D King and D.P
Woodruff (Elsevier, Amsterdam 1994) p. 163.
- [11] H. Ishida and K. Terakura, Phys. Rev. B38 (1988) 5752.
- [12] J. Bormet, J. Neugebauer and M. Scheffler, Phys. Rev. B49 (1994) 17242.
- [13] G.M. Watson, P.A. Brühwiler, H.J. Sahrer, K.H. Frank and E.W. Plummer, Phys. Rev.
B50 (1994) 17678.
- [14] J.B. Taylor and I. Langmuir, Phys. Rev. 44 (1993) 423.

[15] J.N. Andersen, E. Lundgren, R. Nyholm and M. Qvarford, Surf. Sci. 289 (1993) 307.

[16] H. Arce, W.Ł. Mochán and J.J. Gutiérrez. Surf. Sci. 348 (1996) 379.

[17] V.K. Medvedev and I. N. Yakovkin, Sov. Phys.Solid State 19 (1997) 1515.

[18] K. Müller, G. Besold and K. Heinz in Physics and Chemistry of Alkali Metal

Adsorption, Eds. H.P. Bonzel, A.M. Bradshaw and G. Ertl (Elsevier, Amsterdam, 1989).

[19]H. Arce, W.L. Mochán and G. Cocho, Surf. Sci. 294 (1993) 108.