

12
29

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE CIENCIAS

*Energías de enlace en sitios hoyos, puentes y topes para
Cs/Rh (100)*

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
FÍSICA

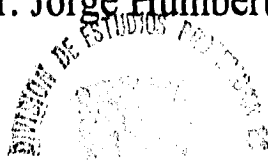
P R E S E N T A:

VICENTA SÁNCHEZ MORALES

Director de tesis: Dr. Jorge Humberto Arce Rincón

México, D.F.

1996



FACULTAD DE CIENCIAS
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN

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
AVENIDA DE
MEXICO

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: "Energías de enlace en sitios hoyos puentes y topes para Cs/Rh(100)"

realizado por VICENTA SANCHEZ MORALES

con número de cuenta 8737894-0 , 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. ARMANDO ORTIZ REBOLLO

Propietario

DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DAVILA

Suplente

M. EN C. ENRIQUE LOPEZ MORENO

Suplente

DR. GUILLERMO RAMIREZ SANTIAGO

Consejo Departamental de Física

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA

FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

A mis padres por su apoyo y orientación

Juana Morales Sánchez.

Noé Sánchez Martínez.

Con cariño a mis hermanos y mis sobrinas:

Rosa.

Martina.

Angel.

María del Carmen.

Zenaida.

María Guadalupe.

Rosa Isela.

Nancy Yanet.

Jazmín Noemi.

Por su apoyo y cariño a

Alejandro L. V.

Y con afecto a todos mis amigos

Agradecimientos:

Al Dr. Jorge Humberto Arce Rincón

Por que más que un asesor es un gran amigo.

A la Dr. Hortensia González

Por su valiosa colaboración y orientación.

Al H. Jurado y en especial al Dr. Guillermo Ramírez Santiago.

**Por su invaluable contribución en la realización
de este trabajo.**

Índice

Capítulo I.

Introducción

I.1. Presentación.....	1
I.2. Adsorción.....	3
I.3. Periodicidad y difracción de electrones lentos.....	6
I.4 Antecedentes Experimentales.....	14
I.5 Cálculos con inspección Exhaustiva.....	19

Capítulo II.

Método

II.1 Consideraciones generales.....	23
II.2 Generación de mallas.....	32
II.3 Decoraciones.....	35
II.4 Cálculo de la energía total.....	37

Capítulo III.

Resultados

III.1 Introducción.....	41
III.2 Cobertura 1/8.....	44

III.3 Cobertura 1/7.....	46
III.4 Cobertura 1/6.....	48
III.5 Cobertura 1/5.....	50
III.6 Cobertura 1/4.....	52
III.7 Cobertura 1/3.....	53
III.8 Cobertura 2/5.....	55
III.9 Cobertura 3/10.....	58
III.10 Cobertura 2/7.....	60
III.11 Método empírico.....	62

Capítulo IV.

Discusión y conclusiones

IV.1 Cotas para la energía de enlace.....	68
IV.2 Ordenamientos ausentes.....	72
IV.3 Las mezclas microscópicas.....	75
IV.4 Conclusiones.....	76

Referencias.....	79
-------------------------	-----------

Capítulo I

Introducción

I.1 Presentación.

En esta tesis describimos un método para extraer información sobre las relaciones entre las energías de enlace correspondientes a distintos tipos de sitios en una superficie metálica a partir del estudio de las configuraciones que forman adsorbatos alcalinos sobre ella, a temperatura muy baja. Utilizamos como técnica de cálculo la inspección exhaustiva, para la cual debe considerarse el proceso de adsorción modelado como un gas en la red. Este modelo consiste en tomar en cuenta que los elementos que forman el sistema sólo pueden ocupar posiciones en el espacio definidas por algún tipo de red cristalina. Y aunque en principio se considera esta situación como una aproximación de la realidad física, existen casos de adsorción química en que los estudios de difracción de electrones lentos permiten comprobar que el modelo se ajusta notablemente a la realidad.

Usaremos el esquema anteriormente planteado para estudiar la adsorción de Cesio sobre la cara (100) del Rodio [1]. Este sistema es de interés debido a que existen resultados de adsorción de átomos alcalinos en distintos tipos de sitios de la superficie. Hasta donde tenemos conocimiento, no se han realizado avances en la comparación de las energías de enlace de los adátomos en distintos sitios de la superficie metálica, y en esta tesis proponemos un nuevo método de estudio para este problema.

En lo que resta del capítulo revisaremos conceptos utilizados en la realización de este trabajo, tales como adsorción, cristalografía y difracción de electrones lentos. También revisaremos algunos artículos que sirven de antecedente. En el capítulo II explicaremos el método de la "Inspección Exhaustiva" y su aplicación al problema de la adsorción en distintos tipos de sitios. En el capítulo III se presentan los resultados obtenidos y se hace la comparación con los resultados experimentales. En el capítulo IV discutiremos brevemente los resultados y plantaremos las conclusiones.

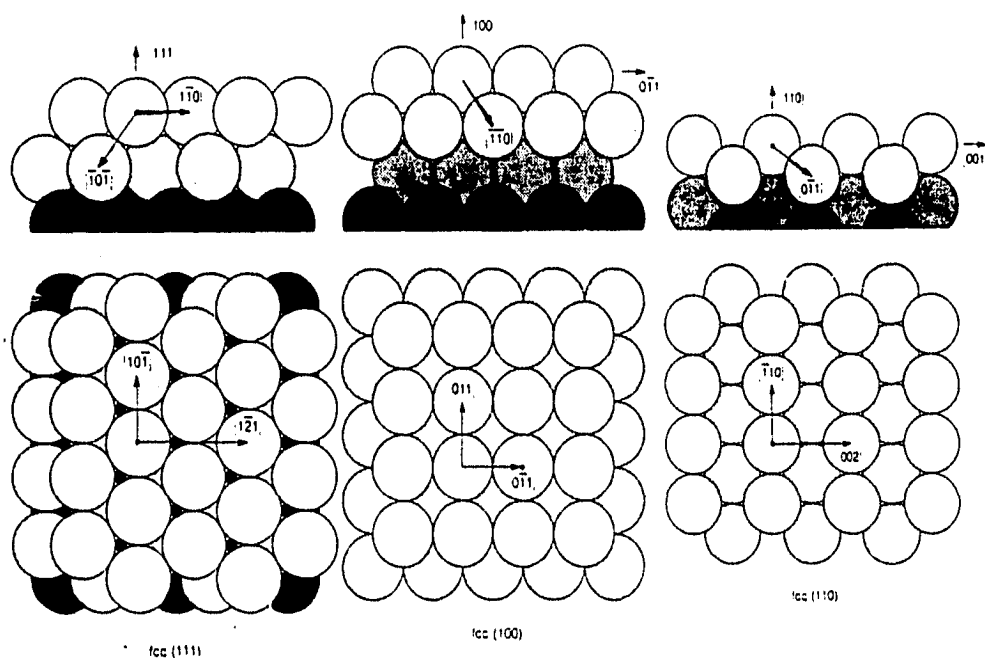


Figura L.1 Diagramas de las caras (111), (100) y (110) para una red bidimensional de un cristal fcc.

I.2 Adsorción

Uno de los fenómenos asociados a las superficies es la adsorción, que consiste en el enlace de átomos o moléculas con los átomos superficiales de algún material. Los átomos o moléculas que se adsorben en la superficie se llaman adsorbatos y el material en que se adsorben es denominado sustrato. La adsorción puede ocurrir en la interfaz entre un sólido y un líquido, un sólido y un gas, un líquido y un líquido, o un gas y un líquido. En esta tesis consideramos la adsorción de gas sobre sólido, y presenta las siguientes características:

- i) El grado de adsorción depende del área de la superficie del adsorbente, y cuanto más poroso sea el sustrato mayor será su poder de adsorción.
- ii) La adsorción es selectiva, hay gases que se adsorben más rápidamente que otros y algunos pasan desapercibidos para la superficie.
- iii) La velocidad de adsorción depende de la saturación del sustrato, siendo mayor cuando la saturación es menor.
- iv) En muchos casos la adsorción es reversible; esto es, al aumentar la presión se incrementa, y al disminuir la presión se libera parte del gas adsorbido.

Para describir la densidad de los átomos o moléculas enlazadas en la superficie se utiliza el concepto de cobertura Θ , que se define como el cociente entre los sitios ocupados y disponibles de adsorción.

$$\Theta = \text{Sitios ocupados/Sitios disponibles.}$$

I.2 Adsorción

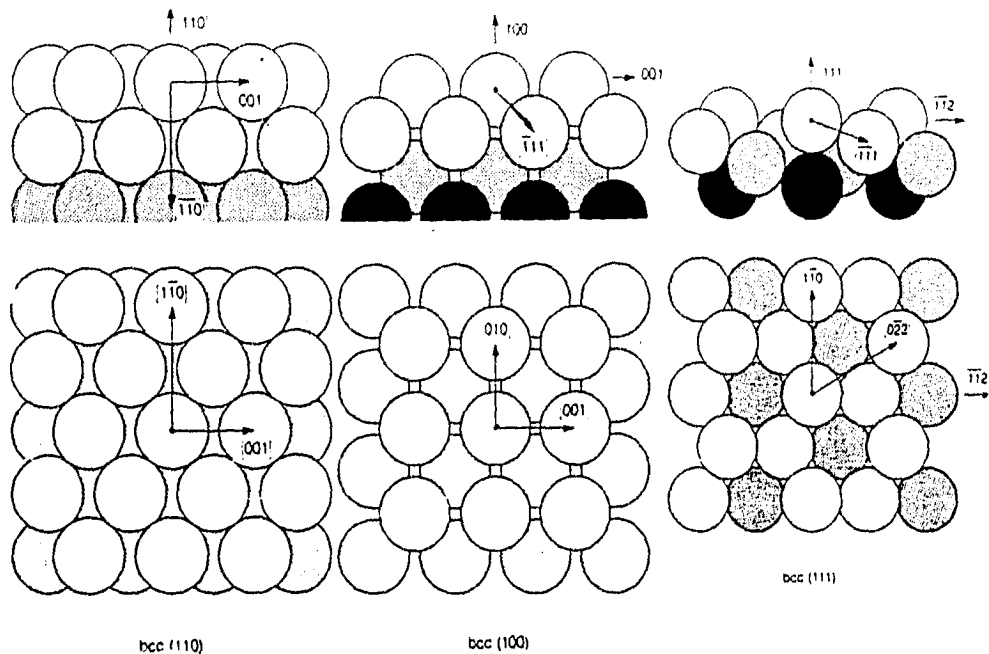
Uno de los fenómenos asociados a las superficies es la adsorción, que consiste en el enlace de átomos o moléculas con los átomos superficiales de algún material. Los átomos o moléculas que se adsorben en la superficie se llaman adsorbatos y el material en que se adsorben es denominado substrato. La adsorción puede ocurrir en la interfaz entre un sólido y un líquido, un sólido y un gas, un líquido y un líquido, o un gas y un líquido. En esta tesis consideramos la adsorción de gas sobre sólido, y presenta las siguientes características:

- i) El grado de adsorción depende del área de la superficie del adsorbente, y cuanto más poroso sea el substrato mayor será su poder de adsorción.
- ii) La adsorción es selectiva, hay gases que se adsorben más rápidamente que otros y algunos pasan desapercibidos para la superficie.
- iii) La velocidad de adsorción depende de la saturación del substrato, siendo mayor cuando la saturación es menor.
- iv) En muchos casos la adsorción es reversible; esto es, al aumentar la presión se incrementa, y al disminuir la presión se libera parte del gas adsorbido.

Para describir la densidad de los átomos o moléculas enlazadas en la superficie se utiliza el concepto de cobertura Θ , que se define como el cociente entre los sitios ocupados y disponibles de adsorción.

$$\Theta = \text{Sitios ocupados/Sitios disponibles.}$$

La adsorción sobre sólidos se clasifica en adsorción física (fisorción) y adsorción química (quimisorción); la línea divisora entre las dos no siempre es nítida.



FiguraL2 Diagramas de las caras (110), (100) y (111) para una red bidimensional de un cristal bcc.

En la adsorción física el enlace puede deberse a una interacción de Van der Waals, como consecuencia de la interacción entre los momentos dipolares instantáneos del átomo o moléculas adsorbidas y los momentos inducidos en la superficie. Esta es una interacción de largo alcance pero débil, la energía que interviene en este tipo de adsorción es de aproximadamente 0.25 eV [2].

En la adsorción química, sin embargo, los átomos o moléculas se adhieren a la superficie como resultado de la formación de enlaces químicos, que pueden ser de tipo covalente, iónico y metálico. La energía de unión es mucho mayor que en la adsorción física, y los valores típicos están en el rango de 0.43 eV a 8.4 eV [2]. El enlace covalente ocurre porque las funciones de onda del adsorbato y el sustrato se mezclan, compartiéndose los electrones. El enlace iónico se

forma cuando existe una transferencia de carga entre el adsorbato y el sustrato. El metálico se puede considerar como un caso límite del enlace covalente, en el que el adsorbato comparte electrones con todos los iones del sustrato.

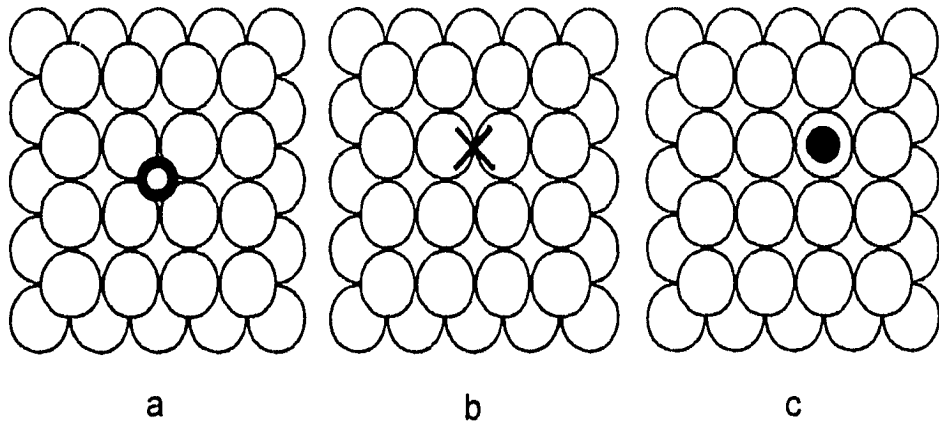


Figura L.3 Superficie fcc(100) en donde están localizados los sitios de adsorción; a) sitio hoyo, se encuentra en el enlace de las cuatro partículas del sustrato y está señalado por el círculo remarcado, b) sitio puente, se localiza en la unión de dos átomos del sustrato y está representado por una cruz, c) sitio tope, está sobre un átomo del sustrato y lo esquematiza el círculo negro.

En los dos tipos de adsorción anterior, los adsorbatos interaccionan entre sí. Hay tres tipos de interacciones: la dipolar, que ocurre cuando existe transferencia de electrones entre el adsorbato y el sustrato; la indirecta electrónica, realizada vía los electrones del sustrato; y la elástica, cuyo medio de propagación son los iones de la red del sustrato. La interacción dipolar es isotrópica y decae como el inverso del cubo de las distancias de separación de los adsorbatos; la indirecta electrónica es oscilatoria, anisotrópica y su decaimiento depende de la distancia d con una potencia que se encuentra entre d^{-7} y d^{-1} ; finalmente la elástica decae como la dipolar, y es anisotrópica en magnitud y signo [3].

I.3 Periodicidad y difracción de electrones lentos.

Hasta el momento hemos tratado la adsorción en términos generales. Sin embargo debemos observar que este fenómeno puede ocurrir en muy distintos tipos de sustrato. En el caso de que ocurra en un metal con estructura cristalina la adsorción se puede presentar en diversas caras. En la figura I.1 mostramos diagramas para las caras (111) (100) y (110) de un cristal fcc. En la figura I.2 hemos presentado las caras correspondientes para un cristal bcc. Como se muestra en cada uno de estos casos se forman diversos tipos de sitios, que se repiten periódicamente formando redes bidimensionales. Así, en la figura I.3 mostramos la superficie fcc(100), indicamos con un círculo abierto la región que se suele denominar un sitio hoyo, que corresponde a una "depresión" formada por cuatro átomos del sustrato. Un átomo extraño a la superficie que se enlazara allí compartirá su carga con estos cuatro átomos superficiales. Hemos indicado con una cruz un sitio que suele denominarse puente. En esta posición un átomo enlazado tiene contacto con dos átomos del sustrato. También pueden presentarse sitios tope que se representan por un círculo lleno, en este sitio el enlace ocurre con un sólo tipo de átomo del sustrato.

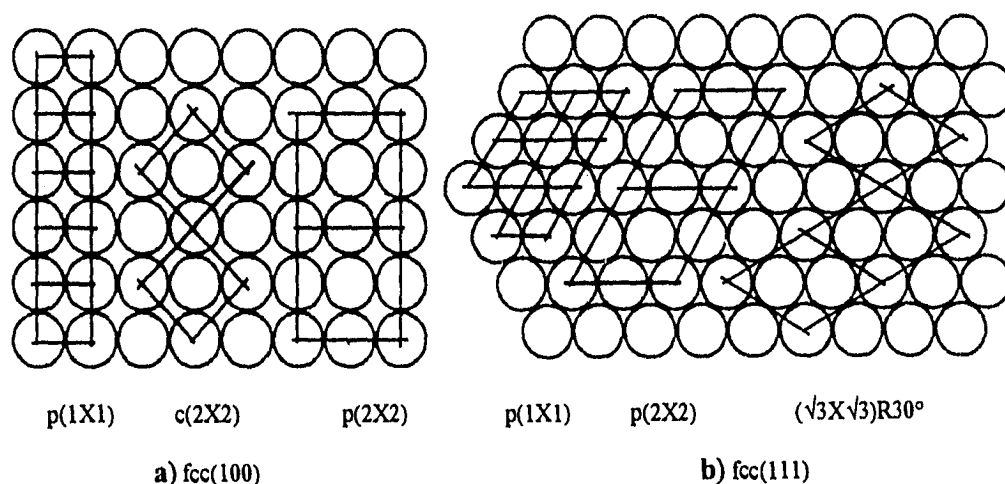


Figura I.4 Dos tipos de redes bidimensionales a) red cuadrada que corresponde a la cara del cristal fcc(100) y b) red hexagonal correspondiente a la cara fcc(111) del cristal.

Durante muchos años se consideró que las partículas se adsorbían en los sitios que maximizaban el número de contactos. Así la tendencia general sería el enlace con los sitios vecinos [4]. Sin embargo, recientemente se han descubierto una serie de sistemas en que el enlace ocurre preferentemente en el sitio tope, aunque no existe una explicación del origen de tal tendencia [5].

Los distintos tipos de sitios forman diferentes tipos de redes bidimensionales, dependiendo de la cara del cristal en que se encuentren. Podemos observar que en la $fcc(100)$ los sitios forman redes cuadradas, mismos que mostramos en la figura I.4a, y los sitios de la cara $fcc(111)$ forman redes hexagonales (figura I.4b). La circunstancia anterior nos lleva a examinar el conjunto de elementos de simetría que caracteriza la estructura superficial.

Una de las operaciones de simetría que nos permiten generar las estructuras bidimensionales es la traslación. Consideremos una formación bidimensional de puntos de red y de vectores traslacionales a y b dados en la figura I.5

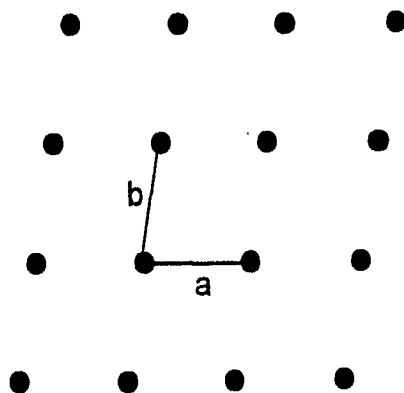


Figura I.5 Para generar las estructuras de una red bidimensional se necesitan los vectores de traslación a y b .

Definimos la operación traslación T como:

$$T = n_1 a + n_2 b,$$

donde n_1 y n_2 son enteros. Permitiendo la variación de n_1 y n_2 podemos generar una ordenación infinita; es decir, podemos generar una estructura bidimensional. El paralelogramo definido por los vectores de traslación se denomina celda unitaria.

Otras operaciones de simetría son la rotación en dos dimensiones alrededor de un eje y la reflexión sobre una línea.

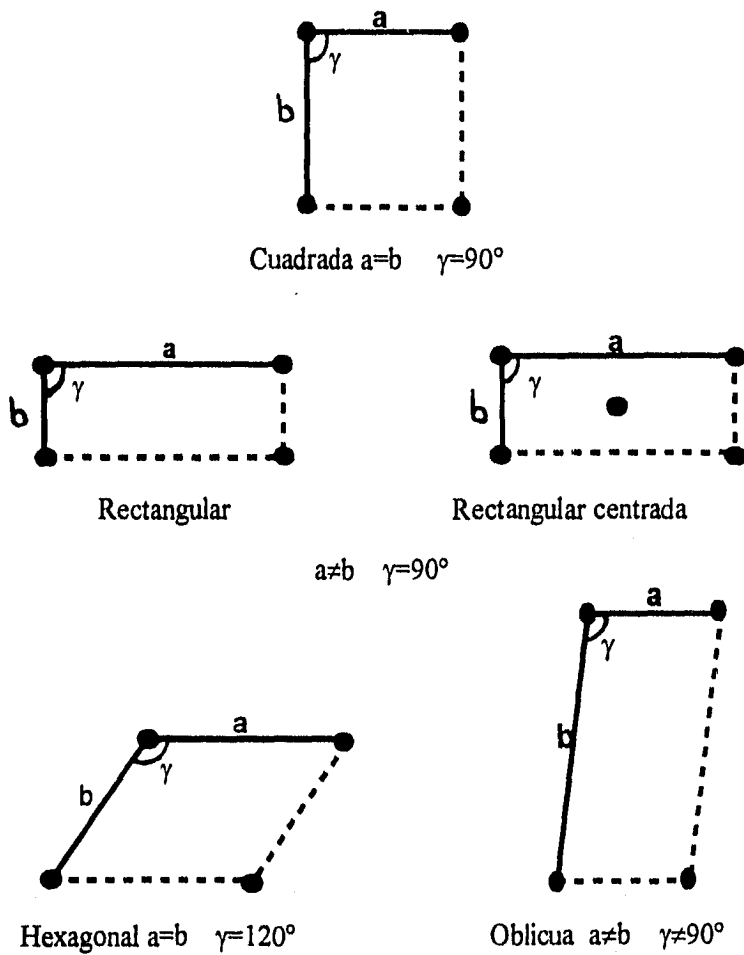


Figura L6 Las cinco redes de Bravais en dos dimensiones.

Una estructura posee simetría de rotación alrededor de un eje si después de realizar una rotación de ángulo Φ , la estructura permanece invariable con respecto al estado anterior a la rotación. Para que la estructura permanezca invariable después de la rotación Φ debe ser una fracción entera de $2\pi/n$, donde n sólo puede tomar los valores 1,2,3,4 y 6.

La estructura posee simetría de reflexión respecto de una línea si permanece invariante después de reflejarse respecto de la línea. En la notación usual de grupos puntuales, el símbolo m designa a la simetría de reflexión. Estas tres operaciones puntuales generan diez grupos puntuales de redes cristalográficas bidimensionales.

Existen sólo cinco tipos de redes bidimensionales, llamadas comúnmente las cinco redes de Bravais. Estas redes se muestran en la figura I.6 y algunas de sus propiedades se expresan en la siguiente tabla.

Tabla I

Red	Ejes del cristal	Grupo puntual
Oblicua	$a \neq b$ $\gamma \neq 90$	2
Rectangular simple	$a \neq b$ $\gamma = 90$	2mm
Rectangular centrada	$a \neq b$ $\gamma = 90$	2mm
Cuadrada	$a = b$ $\gamma = 90$	4mm
Hexagonal	$a = b$ $\gamma \neq 90$	6mm

Es importante establecer las direcciones y posiciones de las filas de átomos con respecto a sus contiguas, a partir de las propiedades de la celda unitaria. Con este propósito utilizaremos los índices de Miller que son (hk). Estos se determinan como se indica a continuación:

i) Encontrar las intersecciones con los ejes a , b en función de las constantes de la red. Los ejes pueden o no ser primitivos.

ii) Tomar los valores recíprocos de estos números y reducirlos a dos enteros que estén en la misma relación, generalmente los dos enteros menores. El resultado se encierra en un paréntesis: (hk) .

Por ejemplo para el plano cuyas intersecciones son $4,1$, los recíprocos son $1/4$, $1/1$ y los índices de Miller son ahora $(1\ 4)$. Si una intersección tiene lugar en el infinito, el índice correspondiente vale cero.

Para estudiar de la existencia de estas regularidades en las superficies se usan diversas técnicas experimentales. Probablemente la más común es la difracción de electrones lentos, LEED por sus siglas en inglés. Dado que el elemento esencial de la citada técnica es la difracción haremos una revisión breve de ella.

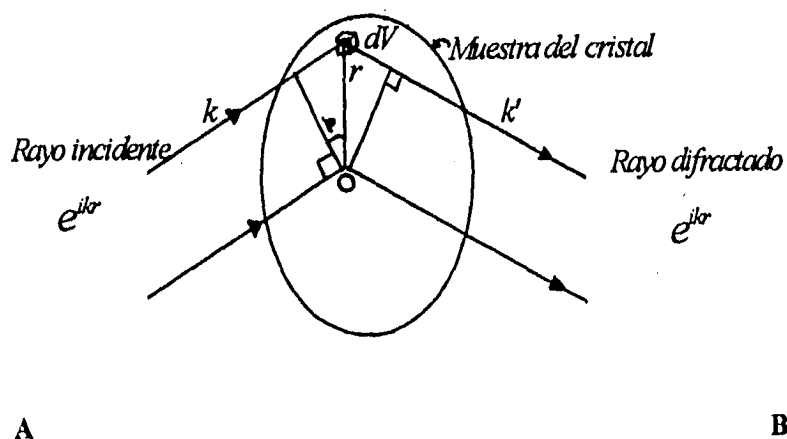


Figura L7 Geometría de la difracción para obtener el camino óptico y el factor de fase de la onda dispersada

En la figura I.7 hacemos una representación esquemática de la situación experimental, donde se muestra un emisor de electrones con energías entre 50 y 300 eV [6] colocado en A, y un detector del haz dispersado en B. El vector de onda correspondiente al haz incidente se representa por k y el del haz dispersado por k' . Hemos dibujado el sistema bajo estudio como un "papoide" en el que fijamos arbitrariamente el origen de coordenadas O y un punto P, al que se llega con un desplazamiento r a partir de O. Nos interesa conocer la diferencia de fases de la parte del haz que incide en O con aquella parte que incide en P cuando ambas llegan al detector B. Como puede verse del dibujo, la diferencia de trayectorias ópticas en el lado izquierdo del dibujo es $r \sin \phi$. Podemos obtener el valor de $\sin \phi$ de las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} &= \cos(90-\phi) r k \\ &= \sin \phi r k \\ \Rightarrow \sin \phi &= \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} / r k \end{aligned}$$

Por lo anterior la diferencia de camino óptico es $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} / k$ y la diferencia de fase resulta $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$. Se puede hacer el mismo razonamiento para el lado derecho de la figura obteniéndose $-\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}$. De manera que la diferencia de fase es $(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}$ y por ende en el factor de fase es $\exp(i \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$.

Se suma sobre toda la distribución, como los centros dispersores se localizan en una red periódica, podemos usar condiciones de periodicidad, lo que nos permite representar la distribución como:

$$u(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})]$$

de tal manera que la suma de la onda dispersada sería:

$$F = \int dV \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{G} - \Delta \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}]$$

Esta integral tiene un valor máximo cuando $\Delta k = G$. Pero la condición de periodicidad de nuestra red impone que las G 's sean vectores de la red recíproca, de manera que tendremos difracción cuando $k' = k + G$. En la figura I.8 se muestra el diagrama de un aparato de LEED. Esta técnica que puede presumirse es la más antigua de las técnicas modernas de estudio superficies,

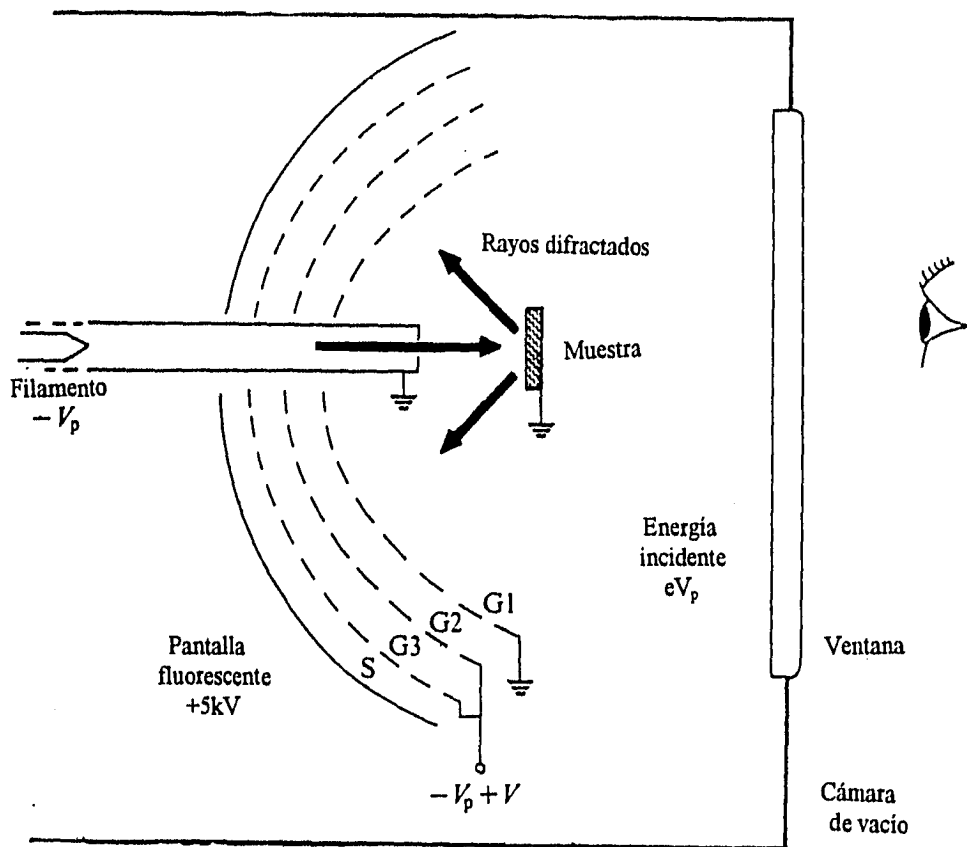


Figura I.8 Esquema del equipo de LEED para observar los patrones de difracción. La pantalla S y las rejillas G_1 , G_2 y G_3 son secciones esféricas con centro en el punto donde el rayo de electrones incidente choca con la superficie de la muestra.

de fue establecida en 1927 por Davisson y Germer cuando probaron la naturaleza ondulatoria del electrón. El aparato básicamente consiste de una cámara que se encuentra al alto vacío, dentro de la cual se localiza un cañón de electrones, la muestra y una serie de rejillas que a partir de diferencias de potencial adecuadamente establecidas eliminan los electrones dispersados

inelásticamente, y aceleran los dispersados elásticamente hasta producir un destello en una pantalla fluorescente. En las figuras I.9 y I.10 se reproducen algunos patrones obtenidos.

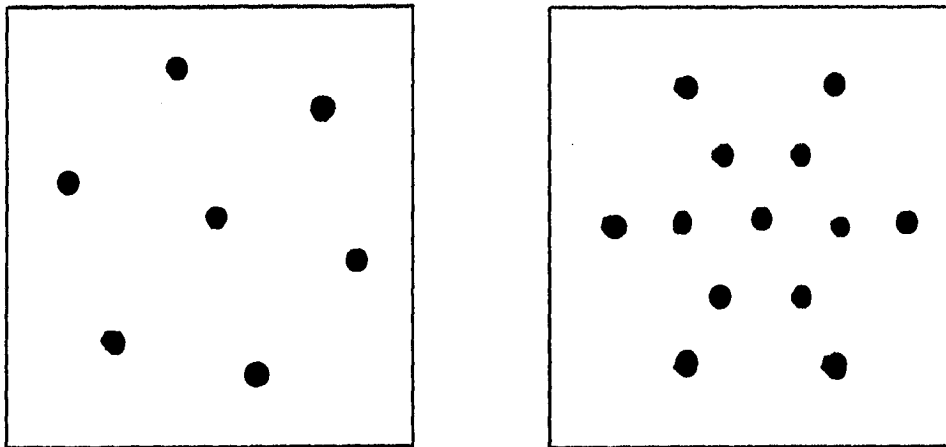


Figura I.9 Patrón de difracción para a) Pt (111); b) acetileno en Pt (111)

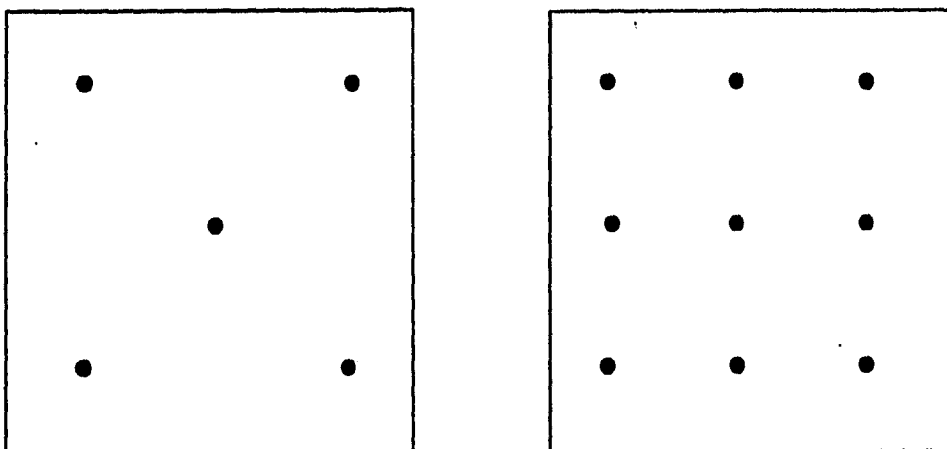


Figura I.10 a) Diagrama del patrón de difracción para Rh (100); b) oxígeno sobre Rh(100)

I.4 Antecedentes Experimentales.

La adsorción de elementos alcalinos sobre superficies de metales de transición se ha estudiado debido a la propiedad que tienen los átomos alcalinos de reducir la función de trabajo de superficies metálicas. Esta propiedad tiene una gran importancia para la construcción de materiales termoiónicos. Estos materiales fueron muy usados antes de los dispositivos semiconductores, cuando la amplificación de las señales se hacía con bulbos de vacío. Un descubrimiento útil para mejorar estos materiales fue observar que la adición de pequeñas cantidades de elementos alcalinos, reducen la función de trabajo y permiten una mejor emisión de electrones por la superficie. Un sistema que se ha estudiado en forma extensa, es el Cesio sobre la cara (100) del Rodio estudiado por el grupo de Müller et al. [1] [6] [7]

El dispositivo experimental, que ellos usan consiste una cámara de ultra alto vacío (UHV) con un equipo de LEED y otro de espectroscopia de Auger. En esta cámara el cristal del sustrato Rh(100) (con 99.99% de pureza) es bombardeado por un haz de iones de argón durante 30 minutos, y luego calentado a 1300 K. Cuando las medidas de espectroscopia Auger señalan que no hay contaminación detectable se enfría aproximadamente a 120 K. Esto último es importante pues permite la formación de patrones a coberturas bajas al reducirse las fluctuaciones térmicas. También se requiere de una fuente de alcalino. El Cs se introduce por un tubo dirigido hacia la muestra y cuenta con un interruptor para controlar el haz. Es interesante señalar que no hay un verdadero control de la cobertura, como se infiere del análisis de los patrones del LEED. El equipo colocado dentro de la cámara permite observar y monitorear, pues es un sistema de video controlado por una computadora.

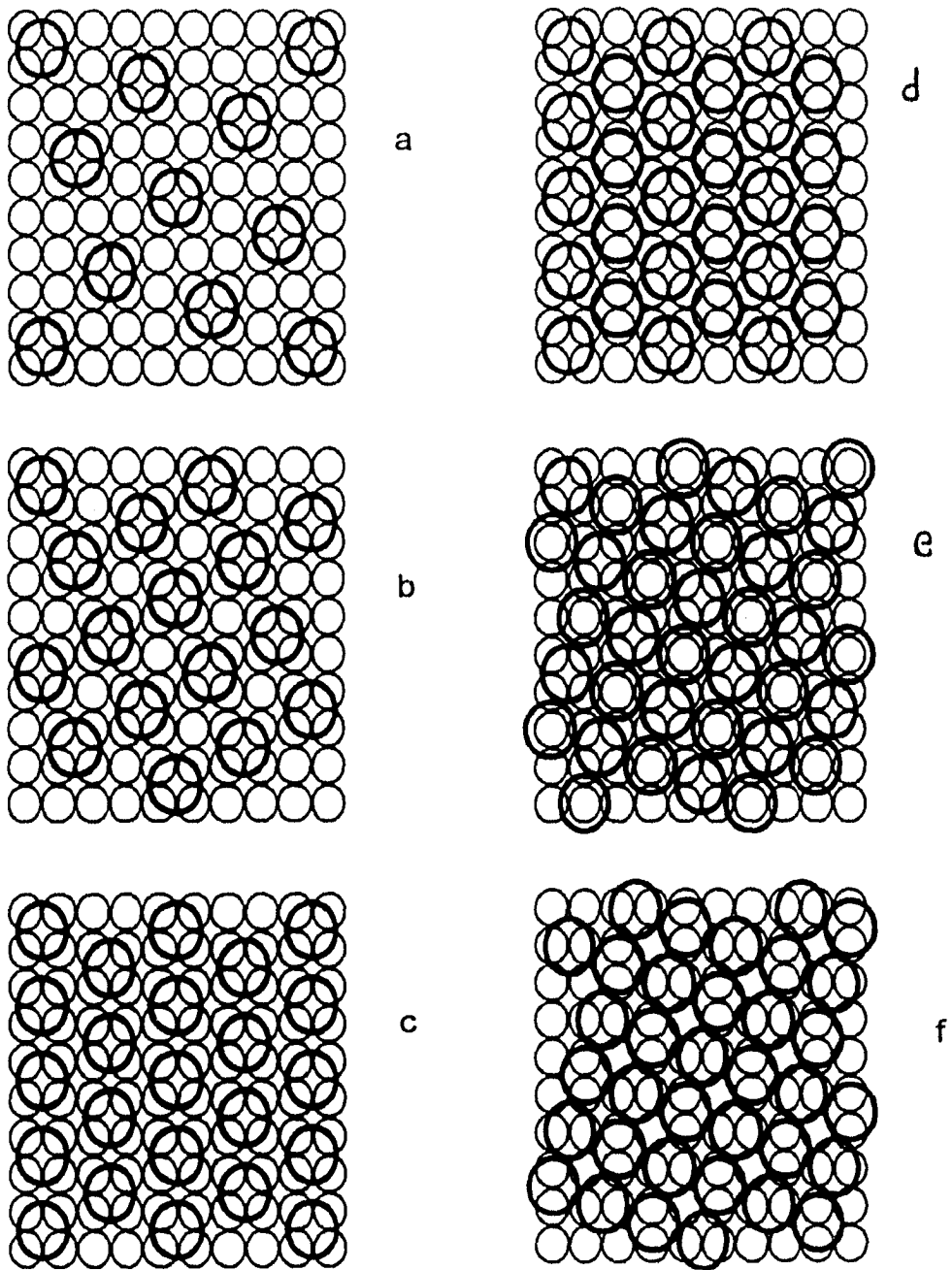


Figura I.11 Patrones de adsorción de Cesio sobre la cara (100) del Rodio. a) $\Theta = 1/8$, b) $\Theta = 1/5$, c) $\Theta = 1/4$, d) $\Theta = 1/3$, e) $\Theta = 2/5$ a y f) $\Theta = 2/5$ b.

El experimento se hizo para estudiar la adsorción de Cs sobre la cara (100) del Rh. Los patrones de adsorción resultantes se muestran en la figura I.11. La importancia de este estudio consiste en la obtención del diagrama de fases del sistema, figura I.12. Este se construyó midiendo la intensidad de los puntos de difracción, identificando las líneas de transición con los puntos de inflexión de las gráficas de intensidad como función de la temperatura.

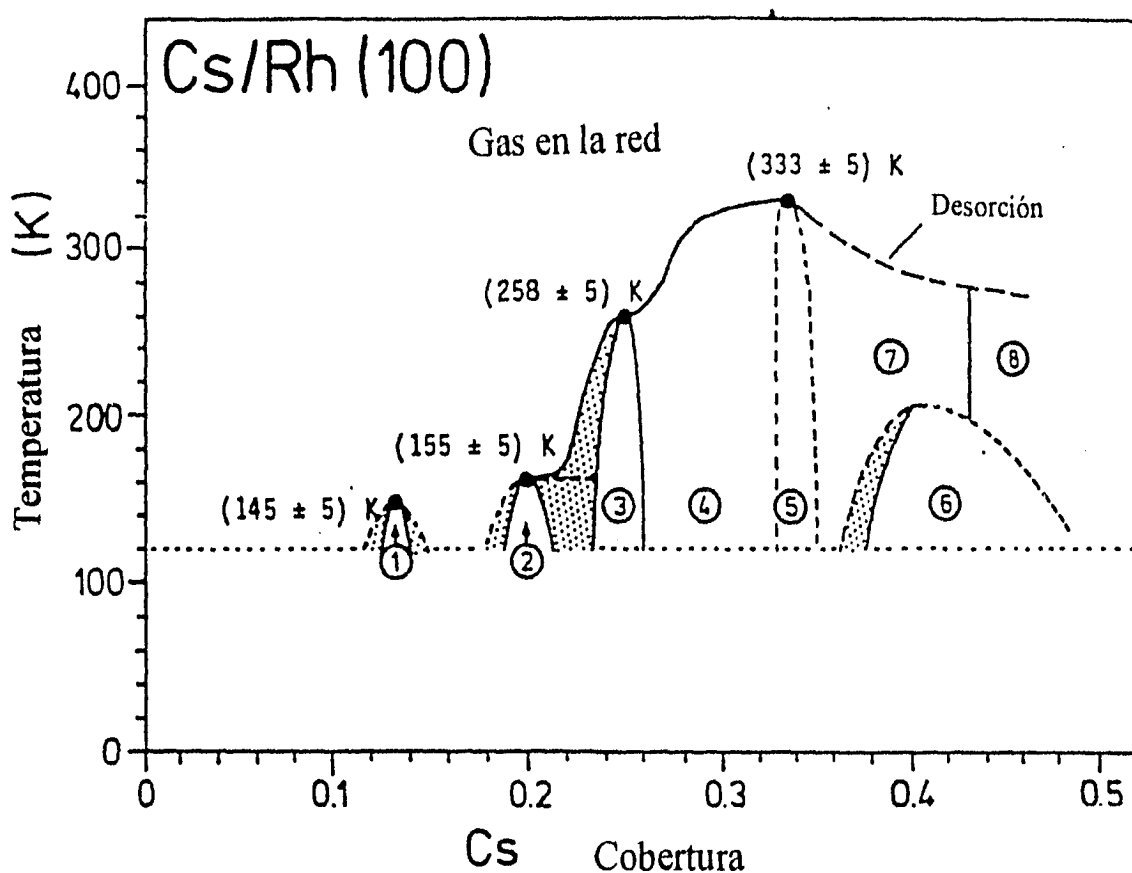


Figura I.12 Diagrama de fase experimental para la adsorción de Cesio sobre Rodio (100). los números 1, 2, 3 y 5 indican la zonas donde se encuentran las estructuras $1/8$, $1/5$, $1/4$ y $1/3$ respectivamente de la figura I.11. La zona 4 corresponde a la mezcla de las celdas de las coberturas $1/4$ y $1/3$. Las zonas 6, 7 y 8 indican superestructuras donde no se presenta el registro. Las zonas sombreadas son regiones de coexistencia de diferentes fases.

Las fronteras de fase inciertas se indican por líneas sombreadas, mientras que la línea horizontal punteada a $T=120$ K indica la temperatura más baja experimentalmente accesible. Las áreas sombreadas representan regiones de coexistencia entre las diferentes fases ordenadas, y algo interesante es la zona numerada como 4 que indica transición entre los patrones de $1/4$ y $1/3$.

En relación al trabajo teórico, los autores intentaron mostrar que los adsorbatos interaccionan dipolarmente [1]. Inicialmente se intentó simular el diagrama de fases, para lo cual se modelo el sistema con las siguientes aproximaciones: (i) el momento dipolar se supone constante; (ii) sólo se considera interacción por pares; y (iii) la interacción entre los iones de Cs se considera a terceros vecinos, de manera que la configuración $1/8$ queda fuera del alcance de la simulación.

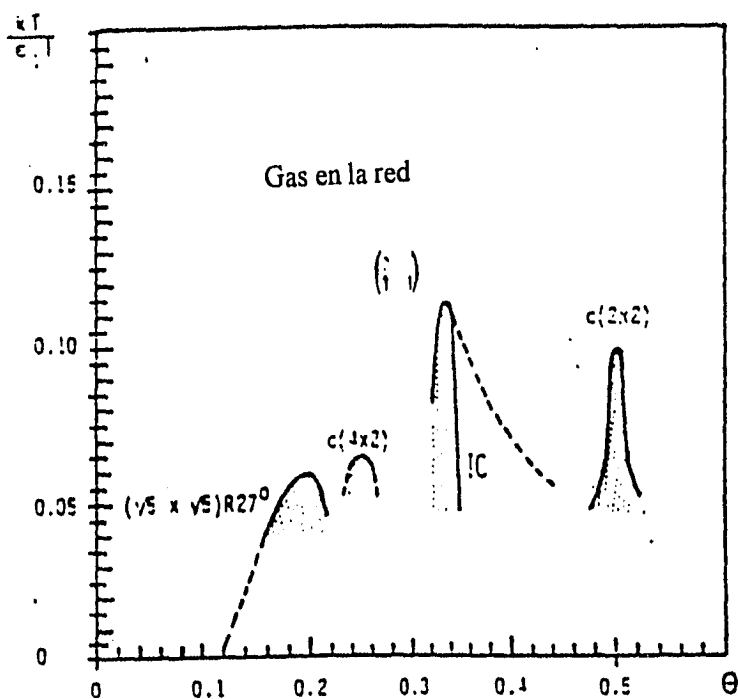


Figura L13 Diagrama de fase obtenido por medio del cálculo de Monte Carlo, para una interacción dipolar con un alcance hasta del tercer vecino.

El diagrama obtenido de la simulación de Monte Carlo se reproduce en la figura I.13, como puede verse recupera pocas características del diagrama experimental, figura I.12, y en cuanto a las superestructuras únicamente encuentran las correspondientes a $1/4$ y $1/5$.

Después de esta dificultad el grupo de Müller realizó cálculos de campo promedio, modificando el modelo a partir de considerar enlace en sitios inequivalentes que corresponden a los sitios hoyos originales, los sitios puentes y los sitios topes, debido a que estos son necesarios para la interpretación de las estructuras con $\theta=1/3$ y $\theta=2/5$. Ellos propusieron que las energías de enlace con los sitios puente sean mayores que las de los sitios hoyos, y a su vez que las energías de enlace con los sitios topes sean también mayores que las correspondiente a los sitios puentes [1].

Como resultado de las consideraciones anteriores se pudieron observar todas las superestructuras conmensurables. En particular, para la estructura de cobertura $1/3$ se confirmó la ocupación de sitios de adsorción inequivalentes, y los sitios ocupados por los adsorbatos corresponden a los hoyos y los puentes. Para la cobertura $2/5$ también los adsorbatos ocupan sitios inequivalentes, pero esto depende de la elección de las energías de enlace de los sitios en la red. Esto último se debe a la existencia de dos superestructuras que son combinación de sitios hoyos-topes y puentes-puentes.

La conclusión de estos resultados en la aproximación de campo promedio es que la interacción dipolar explica la serie de superestructuras observadas.

I.5 Cálculos con Inspección Exhaustiva.

Una de las características interesantes del diagrama de fase presentado en la figura I.12 es la ausencia de patrones ordenados para $\Theta = 1/6$ y $\Theta = 1/7$. En algunos trabajos anteriores para la red cuadrada [8][9] se habían propuesto como configuraciones de mínima energía para estas coberturas las que reproducimos en la figura I.14; sin embargo, en ningún trabajo experimental en superficies fcc(100) o bcc(100) se han detectado estos ordenamientos. Una posible explicación de esta ausencia en la red cuadrada fue propuesta hasta 1993 por Arce et al[10], mostrando en 1995 que el mismo tipo de fenómeno ocurre para las redes fcc(111) y bcc(110) en las coberturas $1/5$ y $1/6$. [11]

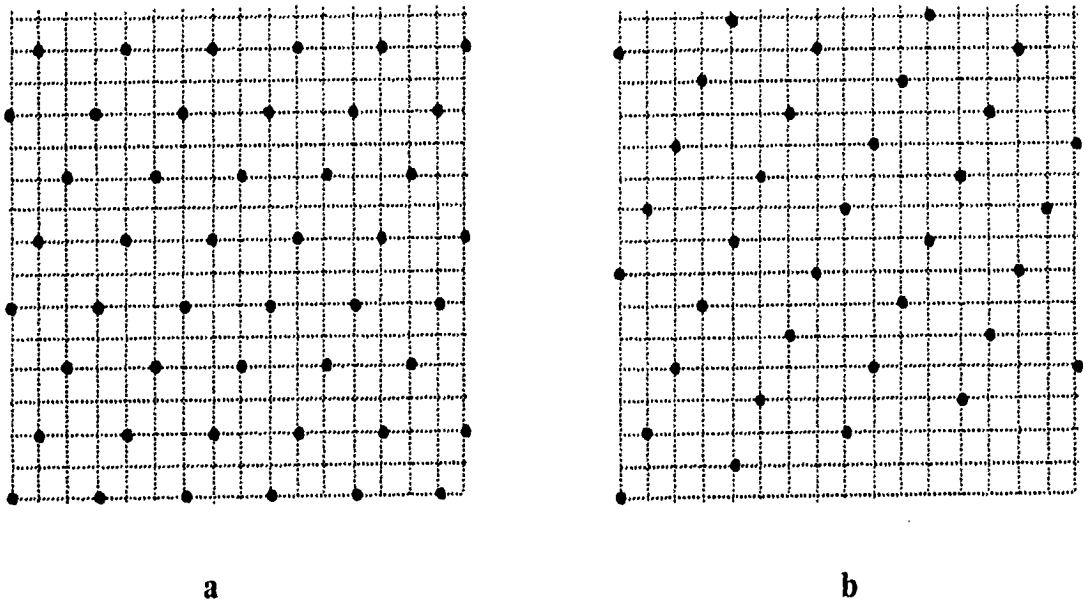
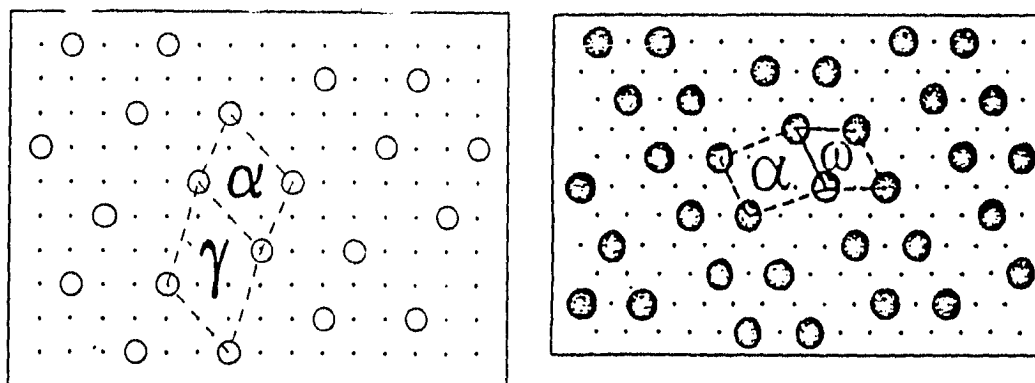


Figura I.14 Configuraciones de mínima energía conjeturadas por Cocho et al, con un potencial de interacción repulsivo, para a) $\Theta=1/6$ y b) $\Theta=1/7$.

Básicamente lo que ocurre es que existe cuasi-degeneración del estado base para estas coberturas. El origen de esta cuasi-degeneración está en la geometría del ordenamiento de la cobertura $1/6$ para las tres redes bidimensionales que hemos mencionado y es heredado para $\Theta=1/7$ en la red cuadrada y $\Theta = 1/5$ en las redes hexagonal y rectangular centrada, porque las

configuraciones de mínima energía de estas coberturas son compuestas, teniendo como una de sus celdas participantes la componente de $\Theta = 1/6$. Hemos reproducido estos ordenamientos en la figura I.15.



a

b

Figura I.15 Ordenamientos de mínima energía para las coberturas: a) $\Theta=1/7$ en una red cuadrada y b) $\Theta=1/5$ en una red hexagonal. Una de las celdas de estos ordenamientos corresponden a la celda de la cobertura $1/6$ y se denota con la letra α , con las letras γ y ω representamos celdas que pertenecen a las coberturas $1/8$ y $1/4$ respectivamente.

Las configuraciones para la cobertura $1/6$ están compuestas por líneas de partículas que ocupan sitios de manera alternada y la diferencia entre las distintas configuraciones degeneradas consiste en que se ocupe uno u otro de tales sitios. En la figura I.16 se muestra la configuración correspondiente a la red cuadrada, en la cual las líneas son paralelas al vector $(-2,2)$.

La posición de los adsorbatos en la configuración inicial se han marcado con círculos llenos y la posición alternativa son círculos vacíos. Trazamos segmentos perpendiculares (indicados con la letra S) el primero a partir del punto A que corresponde a S_1 , después a partir del punto B la línea S_2 y así sucesivamente, para evaluar la diferencia energética entre ambos conjuntos de posiciones.

La línea S_1 corta a la línea L_0 en un punto en el cual existe simetría de los sitios llenos y vacíos de manera que la contribución a la energía de las partículas de L_0 es exactamente igual si la interacción se lleva a cabo con partículas que están en sitios marcados con círculos negros o en los sitios marcados con círculos vacíos. Esta es la causa que hace que la degeneración se mantenga para cobertura $1/6$ en arreglos localmente diferentes. El efecto de trasladar paralela a si misma una línea de partículas no afecta el valor de la energía entre dos líneas vecinas.

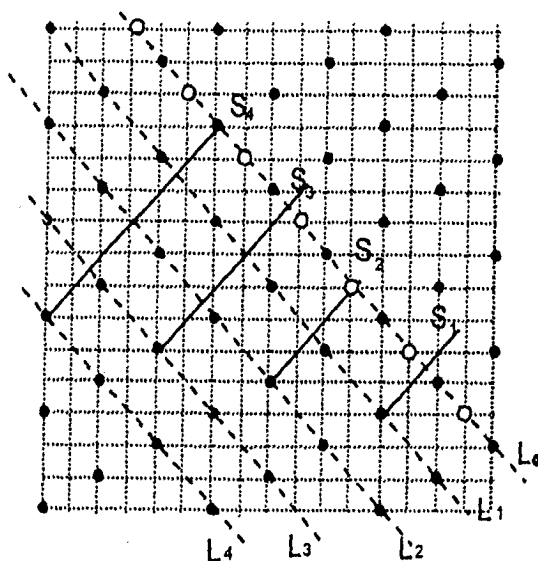


Figura L16 Ordenamiento para la cobertura $1/6$ en una red cuadrada.

El segmento S_2 toca a la línea L_0 en un círculo vacío, y para las partículas de la línea L_2 el valor de la energía es distinto si este sitio se encuentra ocupado o vacío. Tomemos en cuenta que este sitio se encuentra considerablemente alejado. Al hacer el cálculo de las diferencias de energías entre los dos ordenamientos, unas partículas contribuyen a la energía positivamente y las otras con el signo opuesto, por lo que la diferencia de energías disminuye al tomar en cuenta más partículas.

El cálculo para la contribución a la energía de las partículas en L_3 tiene las mismas características que para la partícula en A. Para las de L_4 el cálculo es semejante al de la partícula en B en L_2 pero con el signo opuesto. En general tenemos que para las líneas impares no hay diferencia en la energía y para las líneas pares se van alternando de signo. La diferencia de energías para las líneas con j par está dado por:

$$\Delta E = (-1)^{\frac{j}{2}+1} \left\{ \frac{8}{(3j\sqrt{2})^3} + 2 \sum_{i=1}^n \frac{(-1)^i}{\left[\left(\frac{3i\sqrt{2}}{2} \right)^2 + i^2 \sqrt{2} \right]^{\frac{3}{2}}} \right\}$$

los valores asintóticos para L_2 y L_4 son: $5.06 \times 10^{-5} E_1$ y $-1 \times 10^{-9} E_1$, por lo tanto, la contribución de L_2 es dominante, pero muy pequeña en comparación con E_1 .

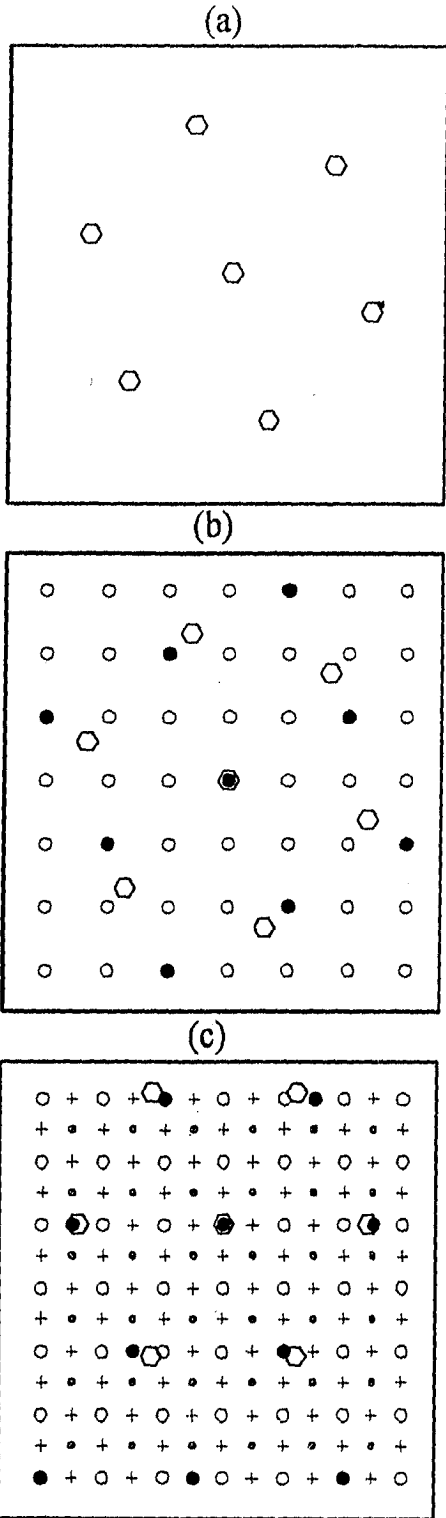
Capítulo II

Método

II.1 Consideraciones generales

Los fundamentos del método desarrollado se basan en las siguientes observaciones: (i) si el sustrato es completamente liso los adátomos se colocarán a las mismas distancias entre sí, debido a la interacción repulsiva inter-adsorbatos, por lo tanto la estructura de la sobrecapa será hexagonal [12], (ii) por otra parte si los adátomos se ven forzados a enlazarse en los sitios correspondientes a una red cuadrada, como es el referente a fcc(100), no se realizarán arreglos hexagonales para ninguna cobertura [9]. Con base en lo expuesto anteriormente, en el estudio del sistema Cs/Rh(100) la realización de los ordenamientos conmensurables implicará la existencia de energías de enlace en los sitios de la superficie, las cuales compensan la tensión introducida por la deformación del arreglo hexagonal correspondiente a la superficie lisa. Si los adátomos sólo pueden enlazarse en tipo único de sitio, la comparación entre ambos tipos de energía configuracional permite inferir una cota mínima para la energía de enlace; sin embargo, de existir diversos tipos de sitios la situación se vuelve cada vez más compleja y permite realizar un mayor número de inferencias.

Para tener una mejor idea de lo expuesto anteriormente desarrollaremos un ejemplo, tomamos la cobertura 1/5. Primero expondremos el caso en que las partículas se encuentran adsorbidas en un plano liso, por lo que sólo se tendrá interacción dipolar entre los adsorbatos, las distancias inter adsorbatos será la misma, dando lugar a un ordenamiento hexagonal como se muestra en la figura II. 1a.



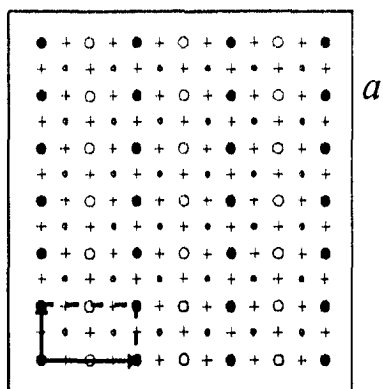
Este es el arreglo de menor energía debido a que no hay restricciones y los adsorbatos pueden ocupar cualquier sitio del plano, donde los paralelogramos que forman los adsorbatos son de área 5.

Continuaremos tomando un plano que se encuentre enrejado como el correspondiente a una red cuadrada, en donde las partículas sólo pueden ocupar un único tipo de sitio, como son los nodos de la red. Estas partículas deben acomodarse en estos sitios formando paralelogramos de área 5, la ordenación se muestra en la figura II.1.b. La forma que toma el arreglo de los adsorbatos varía con respecto a la del plano liso, aquí la forma es cuadrada.

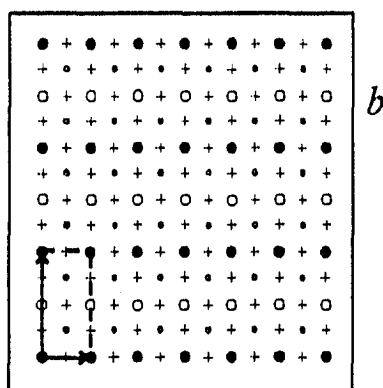
Figura II.1 Configuraciones de la cobertura 1/5 para distintos tipos de redes a) Arreglo de mínima energía en un plano liso, b) ordenación de mínima energía en una red cuadrada, con un sólo tipo de sitio de adsorción y c) configuración de mínima energía de una red cuadrada con tres tipos de sitios de adsorción.

Al introducir en el plano un único tipo de sitio de adsorción se puede observar que la deformación del arreglo es grande con respecto a la configuración hexagonal, debido a que los adsorbatos de la configuración (círculos negros) se encuentran separados de las partículas del hexágono (hexágonos vacíos), y como el arreglo hexagonal es el de menor energía, entonces a mayor deformación de la configuración corresponde una energía de interacción mayor. Haciendo el cálculo de las dos energías y tomando la diferencia se podrá inferir una cota mínima para la energía de enlace de estos sitios, y de esta forma conocer la deformación que introduce el sustrato.

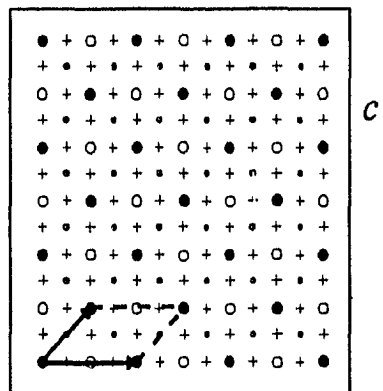
Para contrarrestar la deformación que introduce el sustrato al tener un único tipo de sitio de adsorción, se divide la red en cuatro subredes cuadradas, las cuales tienen cuatro sitios de adsorción. Podríamos esperar que la deformación disminuya, esto se observa en la figura II.1c, la cual muestra el ordenamiento correspondiente a la cobertura $1/5$. La forma en que se distribuyen los adsorbatos (círculos negros) es semejante al hexágono (hexágonos vacíos), por lo que la energía de este arreglo será más baja con respecto al arreglo donde sólo se considera un único tipo de sitio de la red. Esto es semejante al caso anterior, por lo que al tener más sitios inequivalentes la deformación que introduce el sustrato es menor.



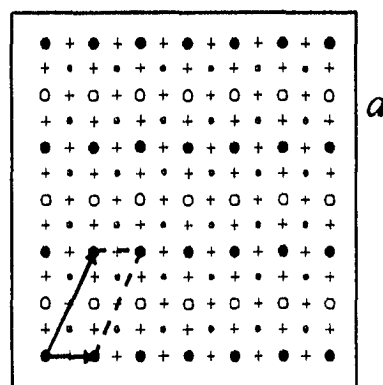
a



b



c



d

Al tener más sitios de adsorción el problema se vuelve cada vez más complicado, sin embargo, podemos deducir más características de los sistemas en estudio. Por ejemplo: las configuraciones de mínima energía al variar las energías de enlace de los distintos tipos de sitios y las regiones permitidas del espacio de parámetros donde se encuentran los ordenamientos. También podemos saber cómo difiere la forma de acomodación de los adsorbatos con respecto a los del plano liso.

A continuación se describe el método utilizado para la generación de las configuraciones de mínima energía de partículas que interaccionan entre si con un potencial repulsivo, y que se encuentran en sitios inequivalentes de la red cuadrada.

Figura II.2 Todas las posibles configuraciones para la cobertura 1/2, sin tomar en cuenta equivalencia por reflexión en la diagonal.

Para ejemplificar el método de la inspección exhaustiva estudiamos la cobertura 1/2: Se eligen paralelogramos de área 2 que se obtienen usando dos vectores generadores, llamados generadores de malla. Por simplicidad una de sus coordenadas es igual a cero. Consideraremos todas las posibles combinaciones de pares de vectores, tales que la norma del producto vectorial de ellos sea igual a 2, generando así todas las mallas de área 2, las cuales se encuentran representadas en la figura II.2. La energía se calculó de la siguiente forma: colocamos el origen sobre una de las partículas adsorbidas y trazamos un círculo cuyo radio corresponde a la distancia de corte denominada alcance. Después calculamos el inverso del cubo de la distancia entre las partículas que están dentro del círculo, la suma de estas cantidades es por definición la energía de interacción de la configuración. La contribución a la energía de interacción de las partículas que se encuentren a una distancia mayor que el radio del círculo es cero. Si dos mallas M_1 y M_2 tienen la misma energía aplicamos las operaciones de simetría (rotación, reflexión, etc.) a los vectores de la malla M_1 y si estos vectores son combinación lineal de los vectores de la malla M_2 , entonces las mallas M_1 y M_2 son iguales. Por ejemplo al rotar la figura II.2a 90° obtenemos la figura II.2b por lo que los vectores de la figura II.2b son combinación de los vectores de la figura II.2a, de igual forma la figura II.2c si la rotamos 135° obtenemos la figura II.2d. Por lo tanto, como tenemos mallas iguales debemos eliminar a una de ellas, en este caso se eliminaron las mallas de las figuras II.2b y d, por lo que las únicas mallas reportadas son las de las figuras II.2a y c.

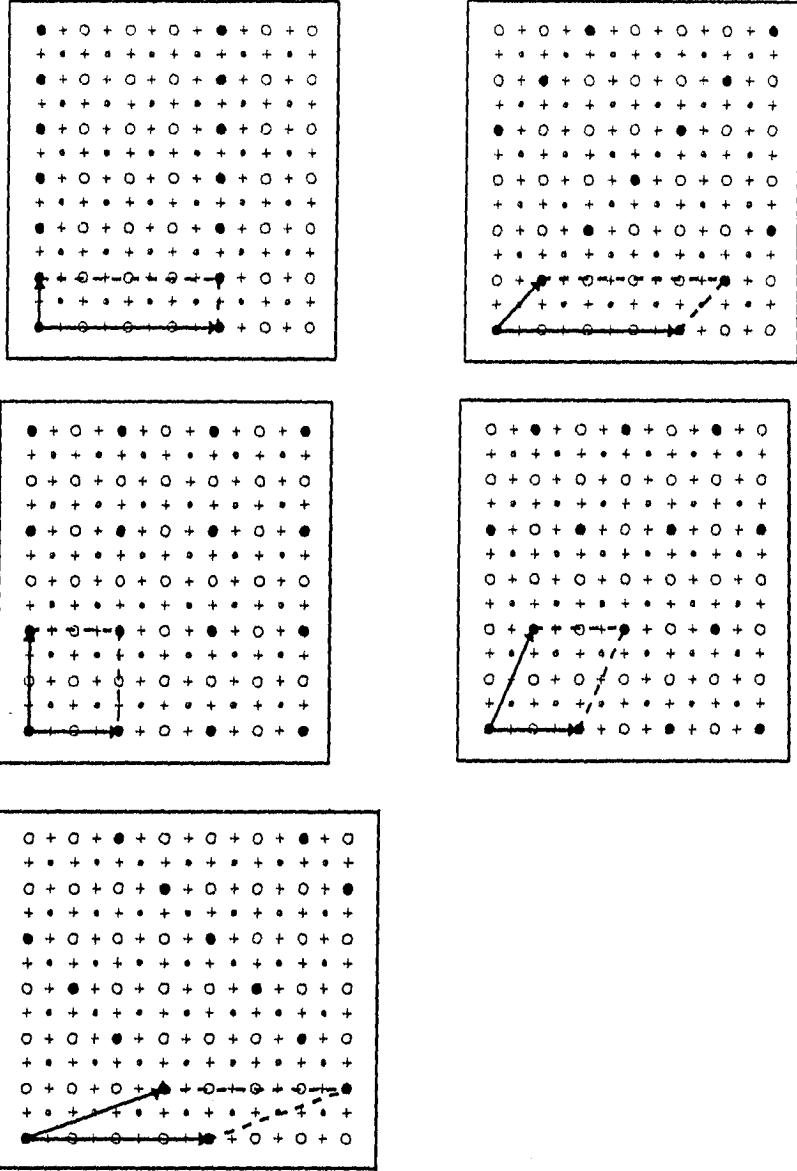


Figura II.3 Las distintas configuraciones que forman los paralelogramos de área 4.

Sin embargo, en este caso también podemos estudiar la cobertura $1/2$ tomando el doble del área y dos partículas, el área es 4. Para encontrar todos los posibles paralelogramos de área 4, se aplica el procedimiento anterior obteniendo los arreglos que se presentan en la figura II.3. Para obtener la cobertura deseada tenemos que incluir una partícula más, y los vectores de posición tienen coordenadas semienteras. Esta partícula puede ocupar 15 posiciones en cada una de estas mallas (ver figura II.4), por lo que por cada malla obtendremos 15 configuraciones, que resulta en un total de 75 arreglos tomando

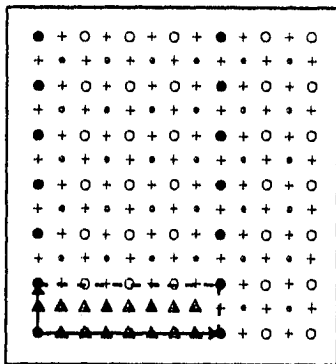


Figura II.4 Sitios disponibles que puede ocupar la partícula dentro de los paralelogramos de área 4, se encuentran representados por triángulos

en cuenta todos los paralelogramos formados. Se calcula la energía de las 75 ordenaciones de la misma forma en que se hizo para área 2, tomando el mismo alcance. Se encuentra que varias de las configuraciones tienen la misma energía, por lo tanto, se procede a compararlas y se eliminan las que son iguales obteniendo 34 configuraciones distintas. Habiendo originado todos los distintos ordenamientos, incorporamos las energías de enlace, que aumentan desde cero hasta E_0 con incrementos de $0.01E_0$, por ejemplo, si tenemos una configuración donde las partículas ocupan sitios hoyos y puentes, la energía total será la energía dipolar más el número de sitios puentes por el incremento de este sitio. Así pues, al variar los incrementos de las energías de enlace, obtenemos sólo las configuraciones de mínima energía total. De esta forma encontraremos el

intervalo de energías de enlace de las configuraciones que se presentan en la figura II.5. El diagrama de estabilidad de cada una de estas configuraciones en términos de los parámetros $\Delta\phi_h$ (diferencia de las energías de enlace con los sitios puentes menos las de los sitios hoyos) y $\Delta\theta_h$ (diferencia de las energías de enlace con los sitios topes menos las de los sitios hoyos), se encuentran representados en la gráfica II.1. Por lo tanto si se estudia con áreas mayores se debe de colocar más partículas y el procedimiento a seguir será el mismo al aplicado anteriormente.

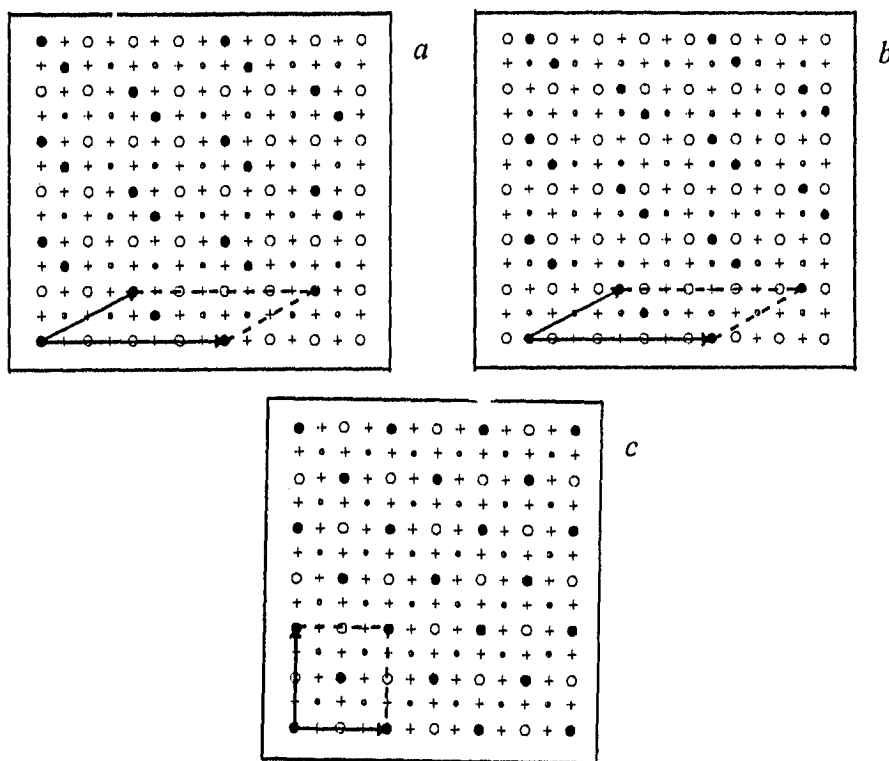
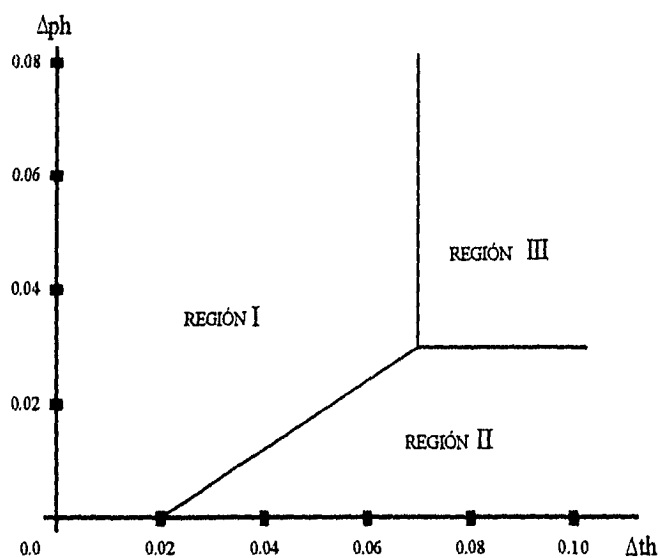


Figura II.5 Configuraciones de mínima energía total para la cobertura $\frac{1}{2}$ en área 4 obtenidas al ir variando la energía de enlace.

En el ejemplo anterior el cálculo se realizó con un modelo de gas en la red, debido a que las partículas ocupan posiciones definidas en la red cuadrada. Las consideraciones hechas para el cálculo de la energía de cada configuración son las siguientes: y) se tomó un alcance igual a 40 pasos de red, tal como se hizo en un sistema semejante de adsorción estudiado por Fisher y Diehl, (adsorción de potasio sobre níquel (100)) [12] y ii) la interacción entre los adsorbatos es dipolar, por pares, sin considerar los efectos de apantallamiento.



Gráfica II.1 Representación de las regiones obtenidas para cada configuración de la cobertura $\frac{1}{2}$ al ser dependientes de las energías de enlace.

Los ordenamientos obtenidos se pueden comparar con las superestructuras experimentales reportadas dado que estas se obtienen a temperaturas bajas como son: 120 K para Cs/Rh(100) [1] y 100 K para K/Ir(100) [13], estos son los sistemas reportados a temperatura más baja en los que ocurren este tipo de ordenamientos.

Todas las consideraciones anteriores mencionadas para la cobertura $1/2$ se emplearán para el estudio de todas las coberturas consideradas en esta tesis, y de igual forma, el procedimiento aplicado en este ejemplo; para facilitar su explicación es conveniente dividirlo en los siguientes pasos.

- i) Generación de todas las posibles mallas, aquí se define el concepto de malla.
- ii) Algoritmo para encontrar todas las posibles combinaciones de una cobertura determinada, en esta parte se define el concepto de decoración.
- iii) Cálculo del potencial de interacción entre las partículas que constituyen la malla y eliminación de arreglos iguales.
- iv) Muestreo de las energías de enlace de los sitios inequivalentes y obtención de las configuraciones de menor energía para cada cobertura.

II.2 Generación de Mallas

En este trabajo utilizaremos la palabras malla o red indistintamente. La malla se define como una disposición periódica regular de puntos en el espacio. La malla se define por dos vectores fundamentales de translación **a**, **b** (estos vectores se representan en la figura I.5 del capítulo I) tal que la disposición atómica parece la misma cuando se observa

desde los puntos r y r' , donde r' está dado por $r' = r + n_1 a + n_2 b$, con n_1 y n_2 son números enteros. Los vectores a y b se llaman también generadores de malla.

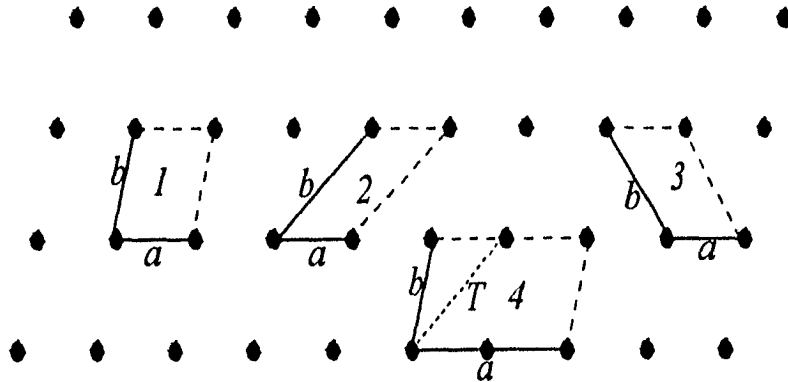


Figura II.6 El número de celdas para generar una malla primitiva es infinita, aquí mostramos 4 de ellas.

El número posible de mallas es ilimitado, toda vez que no hay restricción ni en las longitudes de a y b , ni en los vectores de traslación de la malla, ni en el ángulo ϕ que forman. La red de la figura II.6 se dibujó tomando arbitrariamente a y b .

También una malla se puede clasificar de acuerdo al sistema de referencia al que pertenecen sus vectores generadores, dado que la misma pareja de coordenadas puede generar mallas distintas dependiendo del sistema de referencia en que se encuentren. En un sistema ortogonal $\phi = 90^\circ$ habrá mallas cuadradas.

El área asociada al paralelogramo que forman los vectores generadores, se calcula tomando la norma del producto vectorial de estos vectores, y se denota como A . Los vectores a y b que generan al paralelogramo, se escriben como:

$$a(x,y) = x_1 i + y_1 j \quad b(x,y) = x_2 i + y_2 j$$

donde i y j son los vectores unitarios que generadores de la red (que describe al substrato), se toma el producto cruz de estos vectores para obtener el área y resulta:

$$A = |axb| = |x_1 y_2 - x_2 y_1| |i \times j| \dots\dots\dots(1)$$

De la definición de malla se tiene que dos mallas serán iguales cuando cada uno de los puntos de una malla esté en la otra e inversamente (que es la igualdad de conjuntos), también se consideran dos mallas iguales si es posible obtener una de la otra a través de rotaciones o reflexiones.

Para generar las posibles mallas de área A , se buscan todas las parejas de coordenadas que cumplan con la relación (1), este conjunto será infinito, tal como se explicó en la definición de malla. Como a nosotros sólo nos interesan las que son distintas vamos a tomar las siguientes condiciones.

$$0 \leq x_1 \leq A \quad y_1 = 0 \quad 0 \leq x_2 \leq A \quad 0 \leq y_2 \leq A. \quad \dots(2)$$

Estas condiciones las podemos tomar debido a que a cada malla de área A se le pueden dar distintas representaciones, estas condiciones están demostradas en la ref. [14]

Para comparar dos mallas sin decoraciones M y M' , se dice que serán iguales si y sólo si los vectores que generan a una pueden escribirse como combinación lineal de los que

generan a la otra, considerando desde luego que las áreas asociadas a cada malla son iguales [14].

Además se considera que las mallas M y M' son iguales, si para una transformación σ tenemos que $\sigma(M) = M'$, donde σ preserva la distancia, por eso tiene que ser una rotación, reflexión, translación o reflexión y deslizamiento. De todas estas transformaciones sólo se considera las que son simetrías del sistema de referencia que se use [15].

Los vectores que cumplen con las condiciones (1) y (2), y son distintos entre si, forman una lista de todas las posibles mallas distintas de área A .

II.3 Decoraciones.

Para estudiar una cobertura, por ejemplo $\Theta = 1/3$, lo podemos hacer con una área de seis y dos partículas, también con una área nueve y tres partículas, o en general con un

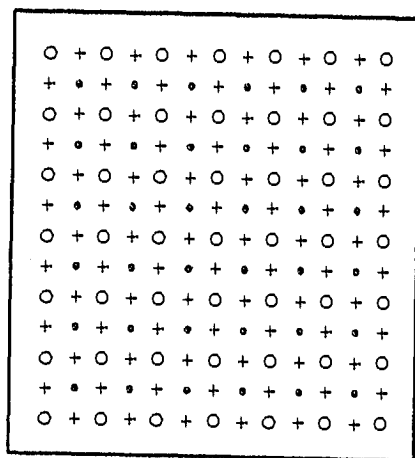


Figura II.7 Red cuadrada dividida en cuatro subredes cuadradas, los círculos vacíos corresponden a los sitios hoyos, las cruces a los sitios puentes y los puntos negros a los sitios tope.

número m de partículas

considerando un área igual a $3m$.

Si tomamos siempre una partícula

fija en el origen, y consideramos a

las partículas restantes como

decoraciones, por que la de área

seis tendrá una decoración y la de

área nueve tendrá dos

decoraciones, en el caso general se

tendrán $m-1$ decoraciones.

Los sitios que pueden ocupar estas decoraciones los vamos a definir a continuación. Consideramos una malla cuadrada, pues es la que corresponde al sistema Cs/Rh(100) y la subdividimos en cuatro mallas cuadradas como se muestra en la figura II.7. La primera de ellas corresponde a los sitios hoyos, las siguientes dos a los sitios puente-x y puente-y y por último la que corresponde a los sitios tope. Cada uno de estos sitios tiene coordenadas que son la mitad de los vectores generadores de la red del sustrato (figura II.7). Los vectores que describen cada uno de estos sitios se generan de la siguiente forma:

- i) Los sitios hoyo están definidos por el vector $V(x,y) = x i + y j$, con x y y enteros.
- ii) Los sitios puente-x se definen por el vector $V(x,y) = x (i/2) + y j$, donde $x = 2n+1$ con $n=0,1,2,3$.
- iii) Los sitios puente-y se localiza con el vector $V(x,y) = x i + y (j/2)$, donde la coordenada y es un número entero impar.
- iv) Por último los sitios tope se define por el vector $V(x,y) = x (i/2) + y (j/2)$, donde las coordenadas x y y son ambas impares.

Los vectores i y j en los cuatro casos anteriores son los vectores unitarios de la red cuadrada.

Entonces para encontrar todas las mallas para la cobertura $1/3$, con área seis y una decoración que puede ocupar 23 lugares o si las mallas tienen área nueve y dos decoraciones, éstas se pueden colocar en 35 lugares, y si se desea trabajar con áreas mayores el número de formas en que se puede decorar la malla aumenta.

En forma general para obtener todas las configuraciones de la cobertura de p/q (con p y q primos relativos), con área A , donde A es un múltiplo entero de q , se toman todas las posibles combinaciones $(p-1)$ partículas en $(4q-1)$ lugares. Aquí se resta la unidad a p debido a una partícula está siempre fija en el origen. Siguiendo el procedimiento anterior se pueden determinar todos los posibles paralelogramos para cualquier cobertura.

II.4 Cálculo de la energía total

El cálculo de la energía dipolar es necesario porque incorpora el termino de interacción entre los adsorbatos, pero además lo utilizaremos para comparar los arreglos y eliminar aquellos que son iguales, dado que los arreglos con energía distinta son diferentes pero los arreglos con energía igual no necesariamente son iguales. Para el cálculo de la energía tomamos un potencial de la forma siguiente:

$$V(x,y) = r(x,y)^{-3}$$

Se toma el alcance máximo para la interacción entre los adsorbatos a 40 pasos de red para todas las coberturas, tal como se hizo en las simulaciones de Dinámica Molecular de Fisher y Diehl [12]. Así pues, los adsorbatos que están después de este alcance tienen una contribución cero a la energía total de interacción, esto se hace debido a que no es posible tomar las interacciones hasta infinito numéricamente.

Se ilustra el cálculo de la energía de interacción con el siguiente ejemplo; se tomó la configuración de la figura II.8. Se trazo un círculo con centro en una partícula del arreglo y

un radio(d) de tres pasos de red (el radio del círculo representa el alcance), se calcula la distancia entre la partícula que se tomó como centro y las otras que se encuentran dentro de él, están representadas por r_i , las r_i se elevan al cubo y se toma el inverso, la suma de todas estas cantidades es la energía de interacción del arreglo con cobertura $1/q$.

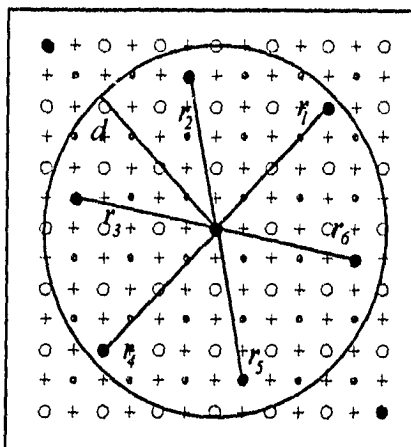


Figura II.8 Representación del cálculo de la energía de interacción, para una configuración con cobertura $1/6$.

El estudio de coberturas $1/q$ pero con áreas mayores tal como $\text{área} = nq$ y n partículas, se hace el procedimiento anterior tomando como centro cada uno de los adátomos del arreglo, y la suma de todas las contribuciones por partícula dividida entre el número de partículas es la energía de interacción de la configuración.

Para hacer la eliminación de los arreglos se comparan las energías de interacción totales para cada arreglo, en el caso de que algún par o grupo de ordenamientos tengan las mismas energías se procede a comparar las mallas y esta comparación se hace por medio de la igualdad de conjuntos, es decir, notando que los puntos que estén en una malla estén en la

otra, las dos con respecto al mismo origen. A las configuraciones con la misma energía pero distintas entre si se les llama configuraciones degeneradas.

Para incorporar la energía de enlace en el procedimiento anterior, sin necesidad de asumir alguna forma funcional específica para la energía del enlace adsorbato-sustrato, se dividió la red cuadrada en cuatro subredes, ver figura II.7. Se consideró, para el sistema Cs/Rh(100), que los adsorbatos se enlazan preferentemente en sitios hoyos (lo cual fue verificado por el grupo de Müller para la cobertura 1/4 [6]), por lo tanto las energías de enlace se parametrizaron como la diferencia entre la energía de enlace entre los sitios hoyo y tope: $\Delta th = E_t - E_h$, y la diferencia entre la energía de enlace del sitio hoyo y el sitio puente: $\Delta ph = E_p - E_h$, dado que consideramos que la energía de enlace entre sitio puente-x y el sitio puente-y es la misma, estos parámetros se variaron en términos de la energía dipolar al primer vecino $E_0 = 2 p^2 / a^3$, donde a es el parámetro de la red y la variación fue de $0.01E_0$ desde 0 hasta E_0 .

Estas diferencias de energía de enlace se suman a la energía dipolar dependiendo de la configuración, por ejemplo, si la configuración tiene dos sitios puentes y un sitio tope, la suma de las energías será, la energía dipolar más dos veces la diferencia de energías de enlace con los sitios puente y una vez la diferencia con los sitios tope. La forma general de esta energía será de la forma siguiente:

$$E_t = E_d + n \Delta ph + m \Delta th,$$

donde E_t es energía total, E_d es la energía dipolar, n el número de sitios puente ocupados, m el número de sitios tope ocupados. Esta energía se calcula para todas las configuraciones tomando sólo la de menor energía total, este procedimiento se hace para cualquier variación de las energías de enlace.

Finalmente se grafican las diferencias de energía de enlace y se enlistan todas las configuraciones de mínima energía para cada cobertura.

Capítulo III

Resultados

III.1 Introducción

En el capítulo anterior se describió que con el método de inspección exhaustiva se puede obtener una lista de las distintas configuraciones posibles para un área y una cobertura determinadas, a cada una de las configuraciones así construida se le calcula la energía de interacción dipolar, agregándose posteriormente la energía de enlace para cada ordenamiento, la suma de ambas contribuciones permite tener la energía total y seleccionar la configuración de mínima energía. Es importante observar que para la energía de enlace tomamos en cuenta metódicamente todas las combinaciones posibles, dentro de un intervalo dado y considerando un tamaño de paso para los incrementos de ellas mismas. Utilizando este método, se estudiaron mallas cuadradas con distintas coberturas.

Con éste procedimiento se estudiaron las coberturas: $2/5$, $1/3$, $1/4$, $1/5$, $1/6$, $1/7$ y $1/8$. Además se revisó los ordenamientos correspondientes a $\theta=2/7$ y $\theta=3/10$, por el interés que encierra estudiar la transición entre las coberturas $1/3$ y $1/4$ [1]. Para ubicar los intervalos permitidos para las energías de enlace, comparamos con las superestructuras reportadas experimentalmente [1].

En todas las coberturas se utilizó el potencial dipolar truncado considerando un alcance de 40 pasos de red, repitiendo en este sentido las mismas características para el potencial usado por Fisher y Diehl en un problema semejante [12]. En la tabla III.1 se reproducen las primeras 20 configuraciones correspondientes a la cobertura $1/7$, cuando

sólo se toma en cuenta la energía de interacción. En la tabla hay doce cantidades por renglón, la primera representa el número de sitios disponibles en el arreglo; la segunda la cantidad de partículas que se tienen que acomodar; las siguientes cuatro son las coordenadas de la celda primitiva, estas coordenadas al igual que las de las decoraciones han sido multiplicadas por dos para facilitar su manejo. La siguiente es la energía de interacción dipolar con un alcance de 40 pasos de red; el siguiente número representa la posición de la configuración en la lista de acuerdo con su energía. Finalmente las siguientes dos parejas de coordenadas corresponden a la posición de las partículas. Cada uno de estos ordenamientos se prueba con el vértice colocado en sitios hoyos, puentes y topes.

Estas listas tienen usualmente del orden del millar de renglones. Como se verá un poco más adelante, los arreglos de mínima energía dipolar son los que se aproximan más al ordenamiento hexagonal. Los sitios que ocuparán estos arreglos dependen del área disponible para cada partícula. En este caso, correspondiente a la cobertura $1/7$, la decoración ocupa inicialmente un sitio puente para parecerse a un hexágono, y así lo hace durante las primeras cuatro configuraciones, después se sitúa alternativamente en sitios topes y puentes, ocupando sólo sitios hoyos hasta la configuración 13. Cuando se aumenta suave y metódicamente el costo de enlazarse en sitios puentes y topes, las "distancias" en términos de energías entre las distintas configuraciones se modifican, ocurriendo eventualmente que el orden entre estas cambie. La exploración anterior permite comparar las distintas secuencias de ordenamientos contra los resultados experimentales, y encontrar los intervalos de estabilidad de las configuraciones reportadas bajo las hipótesis planteadas para este trabajo.

Tabla III.1

número de sitios	número de partículas	coordenadas de la celda	energía de interacción E_0	posición de la configuración	coordenadas de las partículas
56	2	14 0 10 4	0.45950100	1	0 0 5 2
56	2	14 0 4 4	0.45950100	2	0 0 9 2
56	2	14 0 4 4	0.46365400	3	0 0 10 3
56	2	14 0 10 4	0.46365400	4	0 0 6 1
56	2	28 0 10 2	0.46379700	5	0 0 5 1
56	2	28 0 18 2	0.46379700	6	0 0 23 1
56	2	14 0 4 8	0.46780700	7	0 0 7 0
56	2	14 0 10 4	0.46780700	8	0 0 7 0
56	2	28 0 18 2	0.46926100	9	0 0 5 0
56	2	28 0 10 2	0.46926100	10	0 0 23 1
56	2	14 0 10 4	0.47033400	11	0 0 19 3
56	2	14 0 4 4	0.47033400	12	0 0 9 1
56	2	14 0 4 4	0.47731400	13	0 0 8 2
56	2	14 0 10 4	0.47731400	14	0 0 18 2
56	2	14 0 4 4	0.47944400	15	0 0 6 0
56	2	14 0 10 4	0.47944400	16	0 0 6 0
56	2	14 0 4 4	0.48681900	17	0 0 7 13
56	2	14 0 10 4	0.48681900	18	0 0 17 3
56	2	28 0 18 2	0.49076500	19	0 0 33 1
56	2	28 0 10 2	0.49076500	20	0 0 15 1

En este capítulo se describen los resultados obtenidos para cada cobertura, comparando el arreglo de mínima energía con su arreglo hexagonal. La comparación se hizo para saber el efecto que tiene el sustrato sobre el arreglo. Una forma de calcular esta deformación es tomando las diferencias de la energía total de ambos arreglos y dividiendo el resultado entre la energía correspondiente al hexágono. Estas diferencias dan una estimación del “ modulo de deformación unitaria (M.D.U.)” que introduce el sustrato al tener sitios discretos de adsorción, y dependiendo de este valor, se determina que tan deformado esta el arreglo obtenido. Todas las coberturas se describirán por separado.

III.2 Cobertura 1/8

Esta cobertura se estudió con un área de 16 (64 posiciones por celda primitiva) y una decoración. En la configuración de mínima energía dipolar los adátomos ocupan un sólo tipo de sitio de la red, como lo muestra la figura III.1.

Al comparar la ordenación de mínima energía dipolar con el arreglo hexagonal se observa que su deformación es mínima (ver figura III.1), ya que el “M.D.U.” debido al sustrato es del orden de 0.00013.

Se omitió la gráfica de las diferencias de energías de enlace, porque la configuración de mínima energía es invariante ante cualquier cambio de estas diferencias.

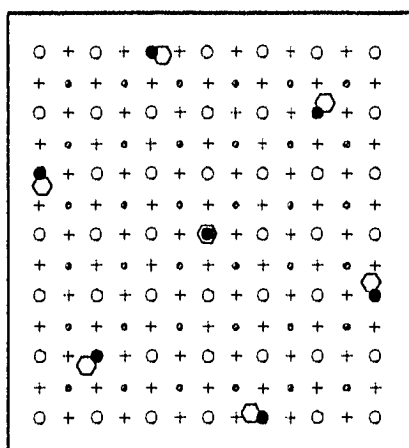
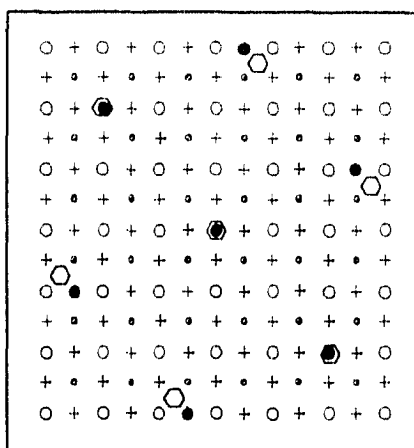
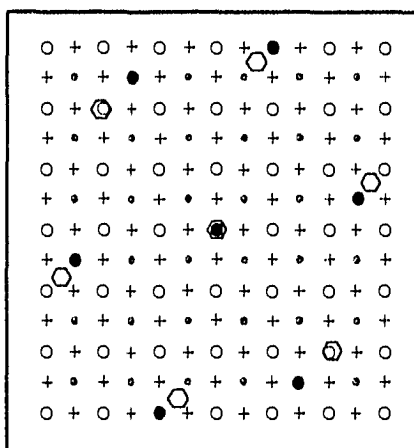


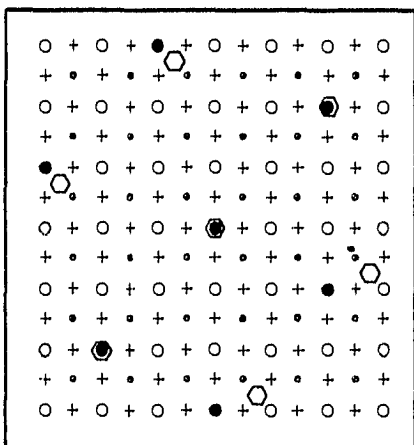
Figura III.1 Configuración de mínima energía para la cobertura 1/8. Los puntos negros representan los adátomos del arreglo y los hexágonos son puntos donde se encuentran los adsorbatos en un plano liso.



a



b



c

III.3 Cobertura 1/7

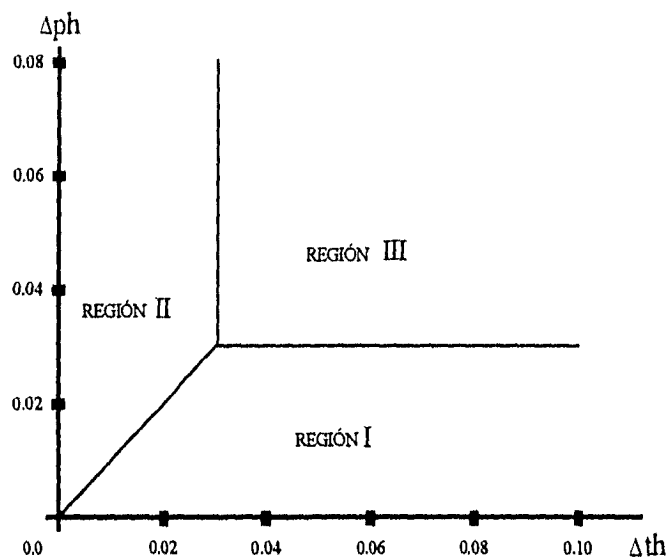
Esta cobertura se estudió con área 14 (56 posiciones por celda primitiva) y una decoración, se encontraron tres configuraciones de mínima energía al variar las energías de enlace. En la gráfica III.1 se localizan las regiones donde se encuentran los arreglos.

En la figura III.2a se muestra la configuración de mínima energía dipolar, en la cual los adsorbatos ocupan sitios hoyos y puentes, esta configuración se localiza en la región I de la gráfica III.1. Como se puede observar la deformación es pequeña con respecto al arreglo hexagonal, y su valor "M.D.U." es 0.00376. Es de notar que la zona de ocupación del ordenamiento III.2.a contiene el borde de la región I.

Figura III.2 Configuraciones obtenidas para la cobertura 1/7. a) Arreglo de la región I que corresponde a la configuración de mínima energía dipolar, b) ordenación de la región II y c) configuración de la región III, estas regiones corresponden a la gráfica III.1

Al aumentar el costo del enlace en los sitios puente se forma una configuración que ocupa sitios hoyos y topes. Desde luego que el incremento mínimo en Δph para saltar a la región II dependerá del valor de Δth .

En la figura III.2b se muestra la configuración que se encuentra en la región II de la gráfica III.1, en este arreglo los adsorbatos ocupan sitios hoyos y topes. La deformación es pequeña, pero más grande que la anterior y el valor del "M.D.U." es de 0.01315.



Gráfica III.1 Representación de las regiones donde se encuentran las configuraciones de mínima energía total al ir variando las energías de enlace para la cobertura 1/7.

La última configuración para esta cobertura se encuentra en la figura III.2c, donde los adsorbatos ocupan sólo un tipo de sitio de la red y se encuentra en la región III de la gráfica III.1. Al compararla con el arreglo hexagonal se puede observar que la deformación es grande y esto se puede ver en el valor del "M.D.U." que es de 0.04266. La energía de este arreglo no cambia en toda la región III. Por estar ocupando sólo sitios hoyos es invariable a incrementos en Δph y Δth . Esta es la configuración que se obtiene en los trabajos de Arce et al.[10]

III.4 Cobertura 1/6

Esta cobertura se estudió con un área de 12 (48 posiciones por celda primitiva) y una decoración, se obtuvieron tres configuraciones de mínima energía al variar las energías de enlace, las cuales se encuentran localizadas en las regiones de la gráfica III.2.

La figura III.3a muestra la configuración de mínima energía dipolar, donde los adsorbatos ocupan sitios hoyos y topos, se localiza en la región I de la gráfica III.2. Al compararla con el arreglo hexagonal se observa en la figura III.3a que su deformación es mínima,

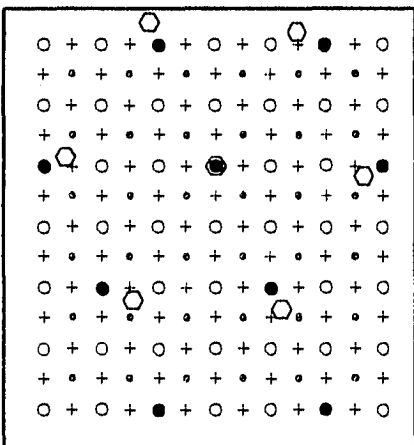
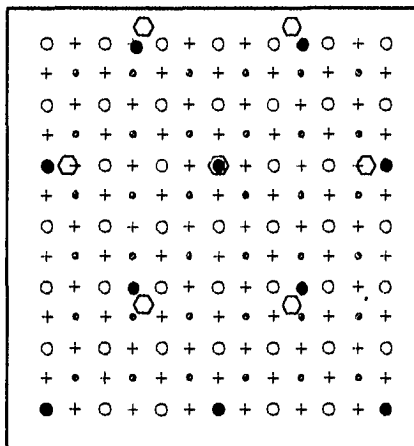
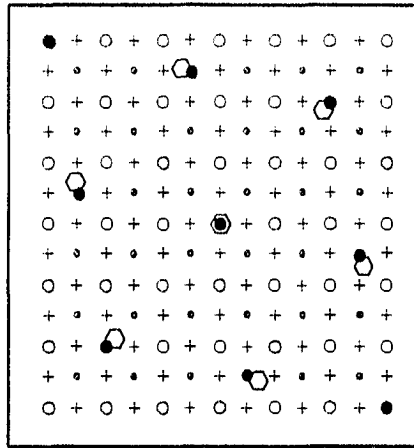
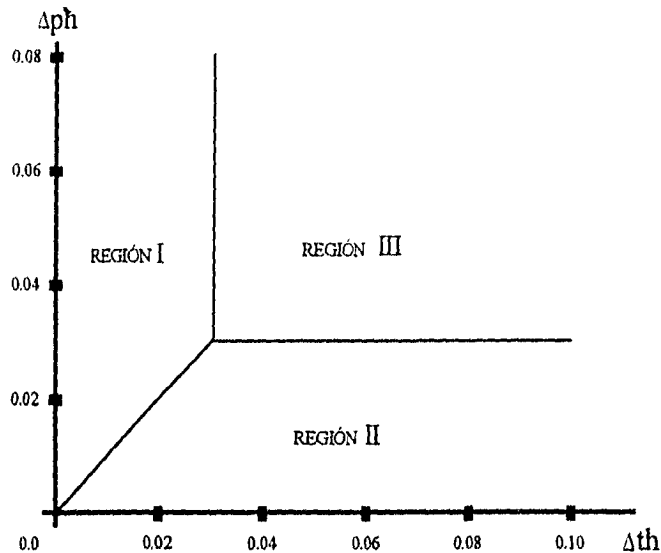


Figura III.3 Configuraciones obtenidas para la cobertura 1/6. a) Arreglo que se localiza en la región I de la gráfica III.2 y coincide con la de mínima energía dipolar, b) ordenación que se encuentra en la región II y c) configuración de la región III la cual ocupa un sólo tipo de sitios de adsorción.

y esto lo se ve reflejado en el valor del "M.D.U.", que es de 0.00276. Obsérvese la diferencia con la situación presentada en la cobertura 1/7, donde el ordenamiento de mínima energía de interacción ocupa sitios hoyos y puentes. En este caso el incremento en Δth será el necesario para pasar a la siguiente configuración.



Gráfica III.2 Representación de las regiones donde se encuentran las configuraciones de la cobertura 1/6 al ir variando las energías de enlace.

La figura III.3b contiene la configuración subsecuente, en la cuál los adsorbatos ocupan sitios hoyos y topes, ésta se localiza en la región II de la gráfica III.2. El arreglo se comparó con el hexagonal y el valor del "M.D.U." aumentó a 0.00809, pero también se considera la deformación pequeña.

En la figura III.3c se muestra la última configuración para esta cobertura la cuál se localiza en la región III de la gráfica III.2, y ocupa un sólo tipo de sitio de la red. También en la figura III.3c muestra la comparación con el arreglo hexagonal, donde se observa que la deformación es más grande que las de los arreglos anteriores, y esto se ve reflejado en el

valor del "M.D.U." que es 0.03025, que es un orden de magnitud más grande comparado con los "M.D.U." para las anteriores ordenaciones de esta cobertura. A partir de los puntos $\Delta\phi = 0.03E_0$ y $\Delta\theta = 0.03E_0$, éste arreglo no varía su energía al incrementarse las diferencias de energía de enlace. Este es el arreglo que se encuentra en los trabajos de Arce et al.[10]

III.5 Cobertura 1/5

En este caso se obtuvo un diagrama distinto a los anteriores. Se estudió con un área 10 (40 posiciones por celda primitiva) y una decoración, en esta cobertura al variar las diferencias de energías de enlace encontramos dos configuraciones de mínima energía. La primera de ellas es la configuración de mínima energía dipolar que ocupa dos tipos distintos de sitios: hoyos y puentes y se localiza en una pequeña banda horizontal en la gráfica III.3.

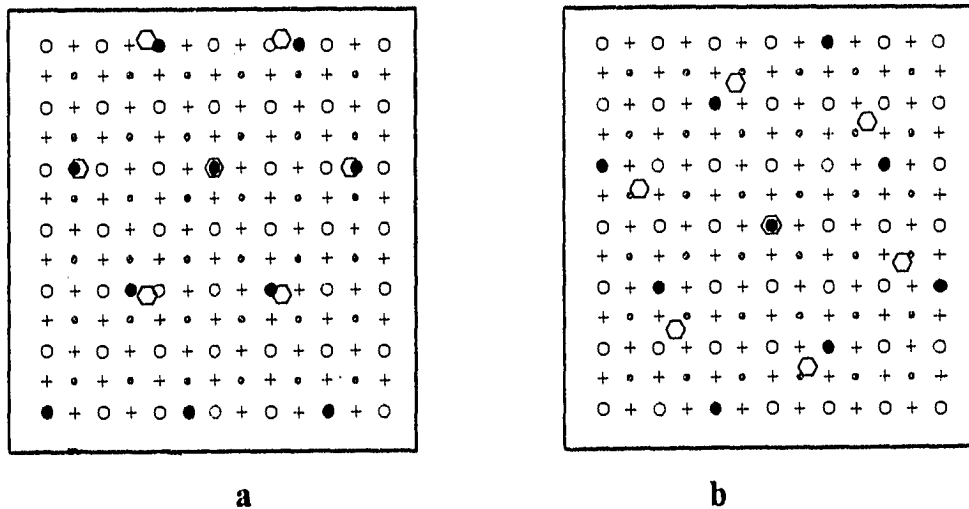
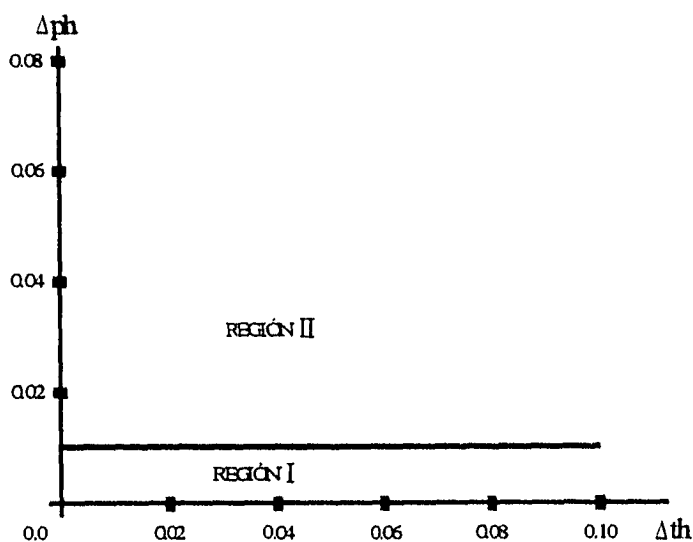


Figura III.4 Configuraciones de mínima energía total obtenidas al ir variando las energías de enlace para la cobertura 1/5.

La altura de esta banda es de $0.01E_0$ sobre el eje $\Delta\phi h$ para cualquier valor de $\Delta\theta h$. La figura III.4a contiene esta configuración, esta misma figura muestra la comparación con el arreglo hexagonal, donde el valor del "M.D.U." es 0.00398. Como se observa la deformación del hexágono es pequeña.

En la segunda configuración, los adátomos se adsorben únicamente en los sitios hoyos de la red, figura III.4b, y ésta es la configuración que se encuentra experimentalmente en los trabajos de Müller et. al. para cobertura 1/5. En la gráfica III.3 el arreglo correspondiente se localiza arriba de la banda horizontal. Excluyendo esta banda la configuración es invariante ante cualquier incremento de la diferencias de las energías de enlace. En la figura III.4b se observa la comparación con el arreglo hexagonal, aquí el orden de los adsorbatos es semejante a un cuadrado, y esto se refleja en el "M.D.U.", cuyo valor es de 0.01557.



Gráfica III.3 Representación de las regiones donde son localizadas las configuraciones de la cobertura 1/5 al ir variando las energías de enlace.

Este arreglo está más deformado y este caso muestra la importancia de considerar las distintas energías de enlace existentes en la superficie.

III.6 Cobertura 1/4

Esta cobertura se estudió con área ocho y una decoración que puede ocupar 31 posiciones, la configuración encontrada experimentalmente coincidió con la de mínima energía dipolar. En esta configuración los adátomos adsorbidos están localizados en un sólo tipo de sitio de la red, como se muestra en la figura III.5, y se puede afirmar que éste es un sitio hoyo como lo sugieren los cálculos realizados con un estudio muy preciso de LEED de Müller et al. [6]. Al comparar esta cobertura con el arreglo hexagonal regular, se obtiene que el "M.D.U." es de 0.0037. En la figura III.5 además podemos observar que la deformación es pequeña.

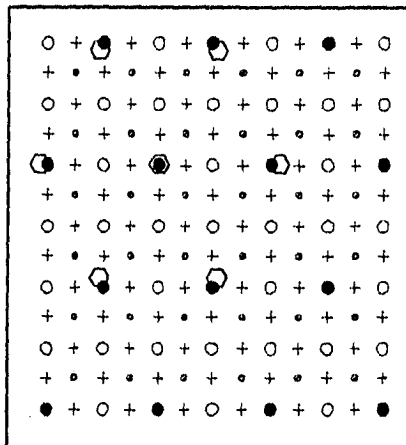
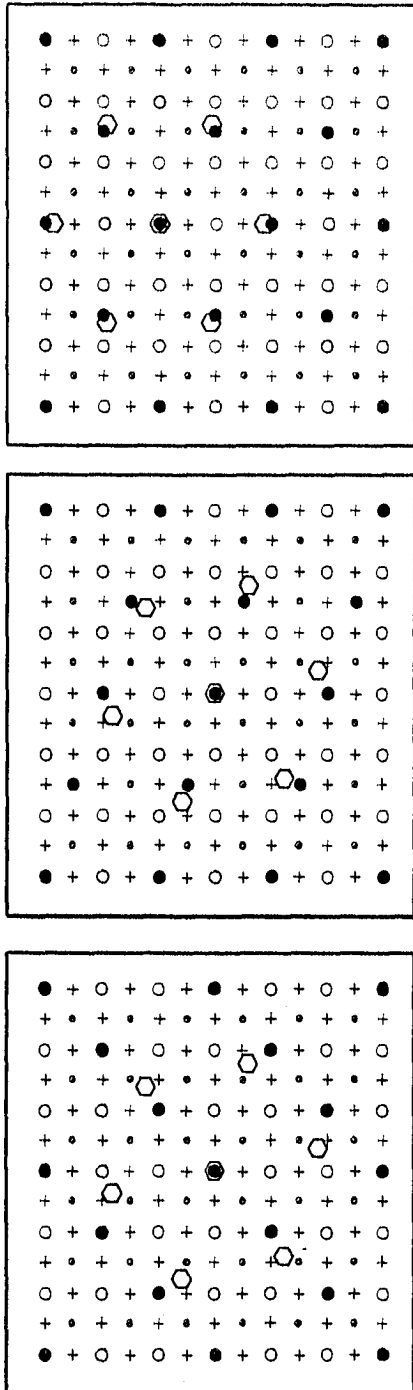


Figura III.5 ordenamiento de mínima energía, el cual coincide con el de mínima energía dipolar para la cobertura 1/4.

La gráfica de las diferencias de energía de enlace se omite para esta cobertura, porque la configuración de mínima energía dipolar es invariante ante cualquier cambio en esta diferencias, y es por eso que se encuentra localizada en todo el plano de los parámetros Δ_{ph} y Δ_{th} .

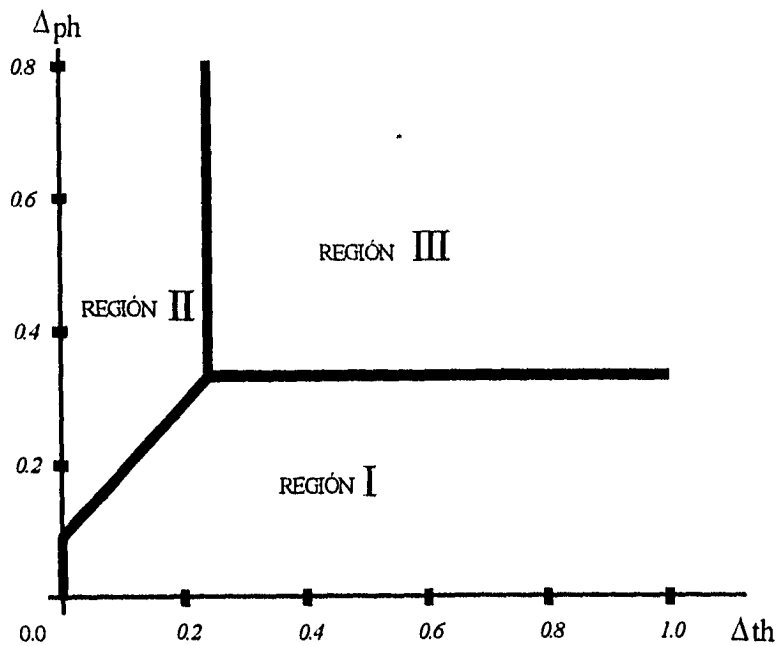
III.7 Cobertura 1/3



Este es el primer caso de las coberturas ya mostradas, en que la superestructura reportada en los trabajos experimentales tenga otros sitios además de los sitios hoyos. Por otra parte, la configuración de mínima energía dipolar; esto es, sin tomar en cuenta energías de enlace, coincide con la configuración experimental. Por lo tanto el estudio del efecto de incrementar Δ_{ph} y Δ_{th} nos dará los valores que no pueden tomar los parámetros anteriores, pues de otra manera el arreglo encontrado en III.6a no ocurriría.

Figura III.6 Configuraciones de mínima energía total obtenidas para la cobertura 1/3 al ir variando las energías de enlace. a) Arreglo de la región I que coincide con el de mínima energía dipolar, b) ordenación de la región II y c) configuración de la región III, que se encuentran en la gráfica III.4.

En la figura III.6.a se muestra la comparación con el arreglo hexagonal, observándose que ambos son semejantes. El valor del " M.D.U." es 0.00341. La configuración se encuentra en la región I de la gráfica III.4.



Gráfica III.4 Representa las regiones donde se localizan los ordenamientos de la cobertura 1/3 al ir variando las diferencias de la energía de enlace.

La segunda configuración obtenida se muestra en la figura III.6b, los adsorbatos ocupan sitios inequivalentes de la red, como son los sitios hoyos y topes, esta configuración es de mayor energía que la anterior, aunque bastante parecida, pues puede obtenerse del ordenamiento anterior dando un medio paso de red hacia la línea perpendicular formada por los adsorbatos que ocupan sitios hoyos. Al compararla con el arreglo hexagonal su

deformación es más grande que la anterior, y esto lo podemos ver en el valor del "M.D.U." calculado que fué 0.03073, que es un orden de magnitud más grande. La zona de estabilidad de este ordenamiento se localiza en la región II de la gráfica III.4.

La figura III.6c muestra la última ordenación para esta cobertura, los adsorbatos ocupan un sólo tipo de sitio de la red, al compararla con el arreglo hexagonal resulta que su deformación es mayor con respecto a las otras dos, y esto lo podemos ver en el "M.D.U." calculado que es 0.10382, siendo dos ordenes de magnitud más grande que el "M.D.U." encontrado para la primera configuración de esta cobertura. La configuración se encuentra en la región III de la gráfica III.4. **Observe que esta cobertura nos da información sobre la cota máxima de las diferencias de energías de enlace con los sitios puentes, a diferencia de la cobertura 1/5 que da la cota mínima para este mismo parámetro.**

III.8 Cobertura 2/5

Esta cobertura se estudió con área 10 y tres decoraciones, reportándose seis configuraciones como las de menor energía en el espacio de los parámetros Δ_{ph} y Δ_{th} . Las distintas zonas de estabilidad se encuentran señaladas en la gráfica III.5.

La figura III.7a muestra una de las configuraciones de mínima energía dipolar, la cual se localiza en la región I de la gráfica III.5, los adsorbatos ocupan sitios inequivalentes de la red, los cuales son sitios hoyos y topes, el orden de los adsorbatos es semejante a un

cuadrado. Por lo tanto, al comparar con el arreglo hexagonal la deformación es grande. El valor del "M.D.U." es de 0.00786. Esta es una de las configuraciones de mínima energía de interacción en que el arreglo no se parece a un hexágono. Esto se debe a que la densidad es alta y las partículas no tienen muchas posibilidades de acomodamiento.

En la figura III.7b se dibujó otra configuración de mínima energía encontrada por nuestro algoritmo, ésta configuración es exactamente igual a la anterior sólo que enlazada únicamente en sitios puente y se localiza en la región II de la gráfica III.5. Este es el único caso de nuestras búsquedas en que dos estructuras geométricas iguales enlazadas en distintos tipos de sitios corresponden a configuraciones de mínima energía total.

En las figuras III.7c, d y e se encuentran las tres configuraciones siguientes de esta cobertura, en todos los arreglos los adsorbatos ocupan sitios inequivalentes de la red, y la deformación comparada con el arreglo hexagonal es grande para todas ellas, se localizan en las regiones III, IV y V respectivamente.

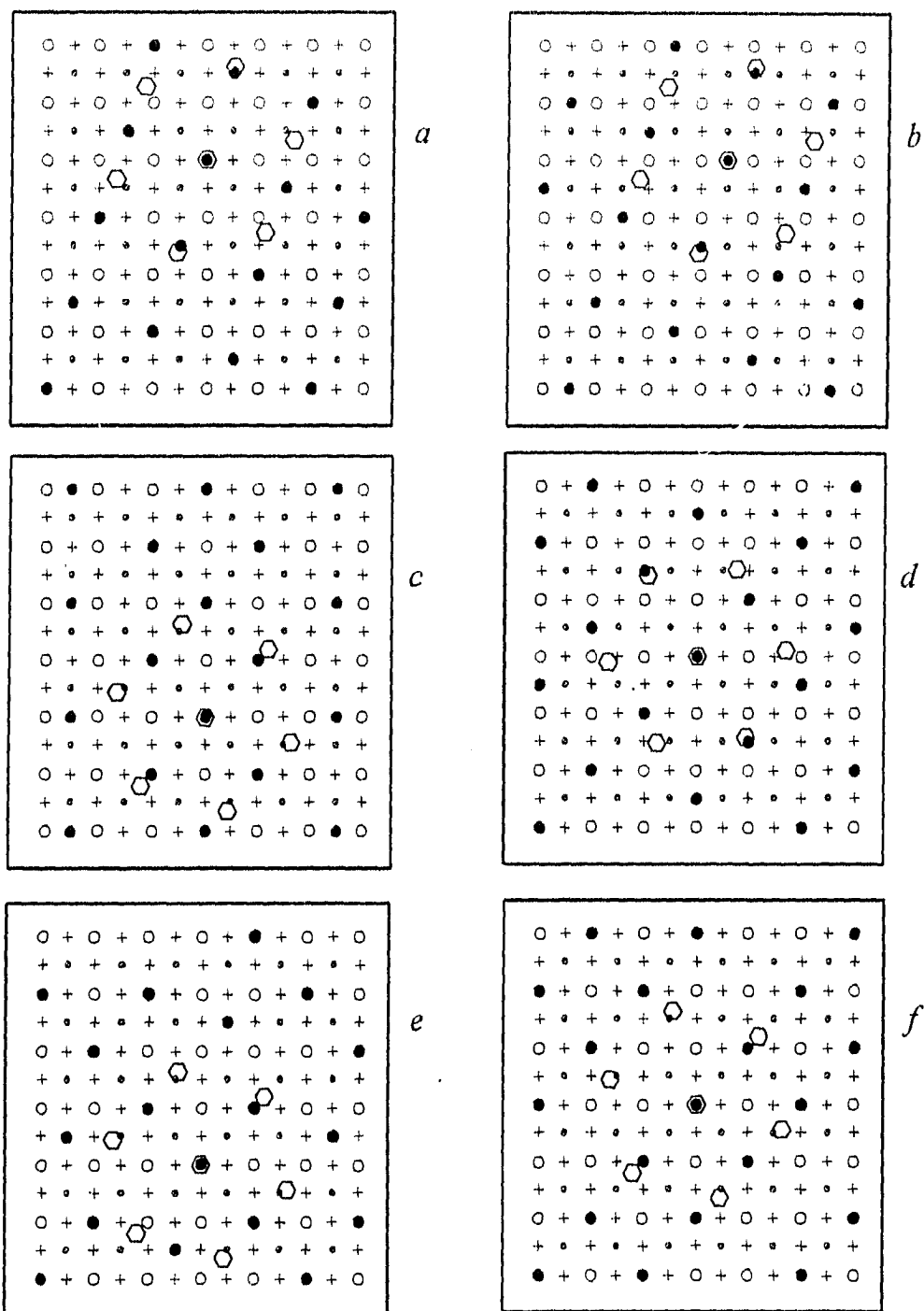
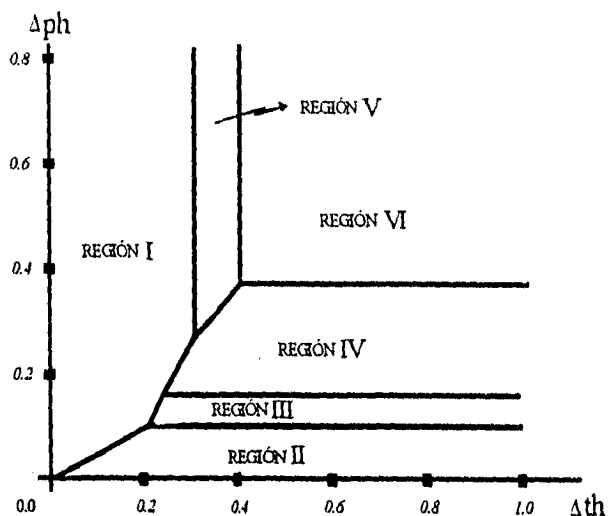


Figura III.7 Configuraciones de mínima energía total para la cobertura 2/5 al ir variando las energías de enlace.

Finalmente la configuración que se encuentra enlazada sólo a sitios hoyos, está representada en la figura III.7f, al compararla con el arreglo tenemos una deformación grande, y esto se observa en el valor del "M.D.U." que es de 0.09834.

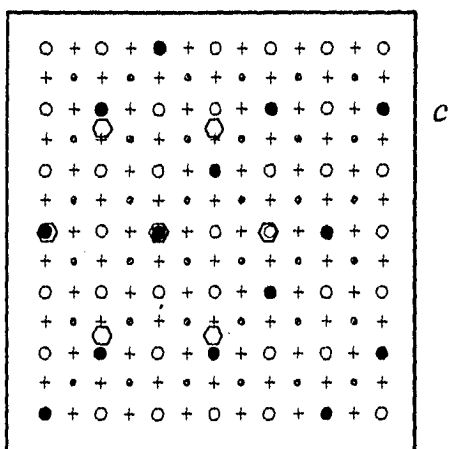
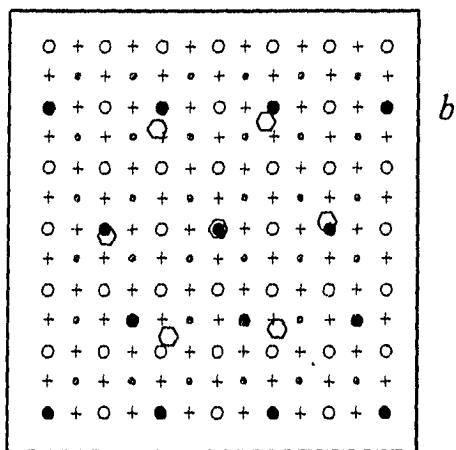
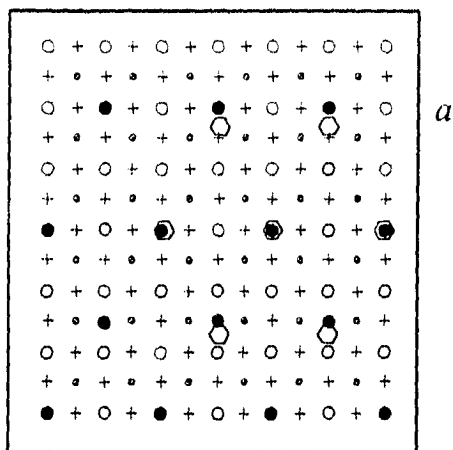


Gráfica III.5 representa las regiones donde se encuentran los ordenamientos de la cobertura 2/5 al ir variando las energías de enlace.

III.9 Cobertura 3/10

Esta cobertura, al igual que 2/7 se estudió para ver si entre los estados de mínima energía se encuentran mezclas microscópicas de celdas primitivas correspondientes a $\theta=1/4$ y $\theta=1/3$.

La cobertura 3/10 se estudió con una área de 10 y dos decoraciones. Se obtuvieron tres configuraciones al variar las energías de enlace, la gráfica III.6 muestra las regiones donde se localiza cada arreglo.



La primera configuración que encontramos es la de mínima energía dipolar figura III.8a, esta se localiza en la región I de la gráfica III.6. Los adátomos se adsorben en sitios hoyo y puentes, al compararla con el arreglo hexagonal, se observa que la deformación es pequeña.

La figura III.8b muestra el efecto de un incremento en Δph . La segunda configuración obtenida en la cual los sitios de adsorción son inequivalentes, se localiza en la región II de la gráfica III.6, la comparación con el arreglo hexagonal, nos muestra que la deformación es más grande que la correspondiente al arreglo anterior.

Figura III.8 Configuraciones de mínima energía total para la cobertura 3/10. a) Arreglo que se encuentra en la región I y coincide con el de mínima energía dipolar, b) ordenamiento de la región II y c) configuración de la región III de la gráfica III.6.

En la figura III.8c se encuentra la última configuración para esta cobertura, la cual ocupa un sólo tipo de sitio de la red. Es invariante ante cualquier incremento de las diferencias de energía de enlace. Está localizada en la región III de la gráfica III.6. La comparación con el arreglo hexagonal indica que su deformación es grande.

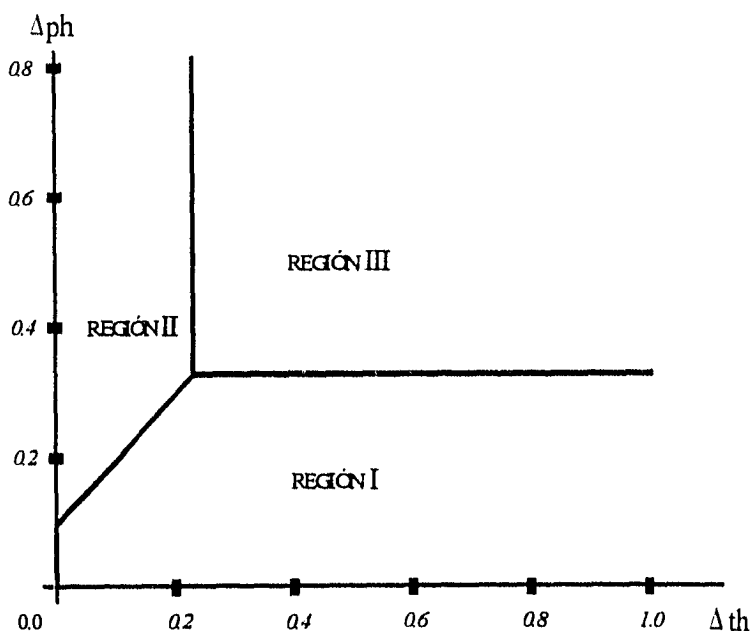


Figura III.6 Representación de las regiones donde se encuentran las configuraciones de la cobertura 3/10 al ir variando las energías de enlace.

III.10 Cobertura 2/7

Esta configuración se estudio con un área de 14 y tres decoraciones. El arreglo se hace más diverso al variar las energías de enlace, debido a que aquí se encuentran cinco arreglos y estos se localizan en cada una de las regiones de la gráfica III.7

La figura III.9a muestra el arreglo de mínima energía dipolar, donde los adsorbatos ocupan sitios inequivalentes de la red y se encuentra en la región I de la gráfica III.7. Es importante observar que el área de cada uno de los paralelogramos de este ordenamiento es de 3.5. Es decir no ocurren mezclas microscópicas. Sin embargo, este ordenamiento es muy inestable cuando Δph se incrementa. **Observe que esta banda en la región de parámetros es semejante a la que se observa con $\Theta=1/5$.**

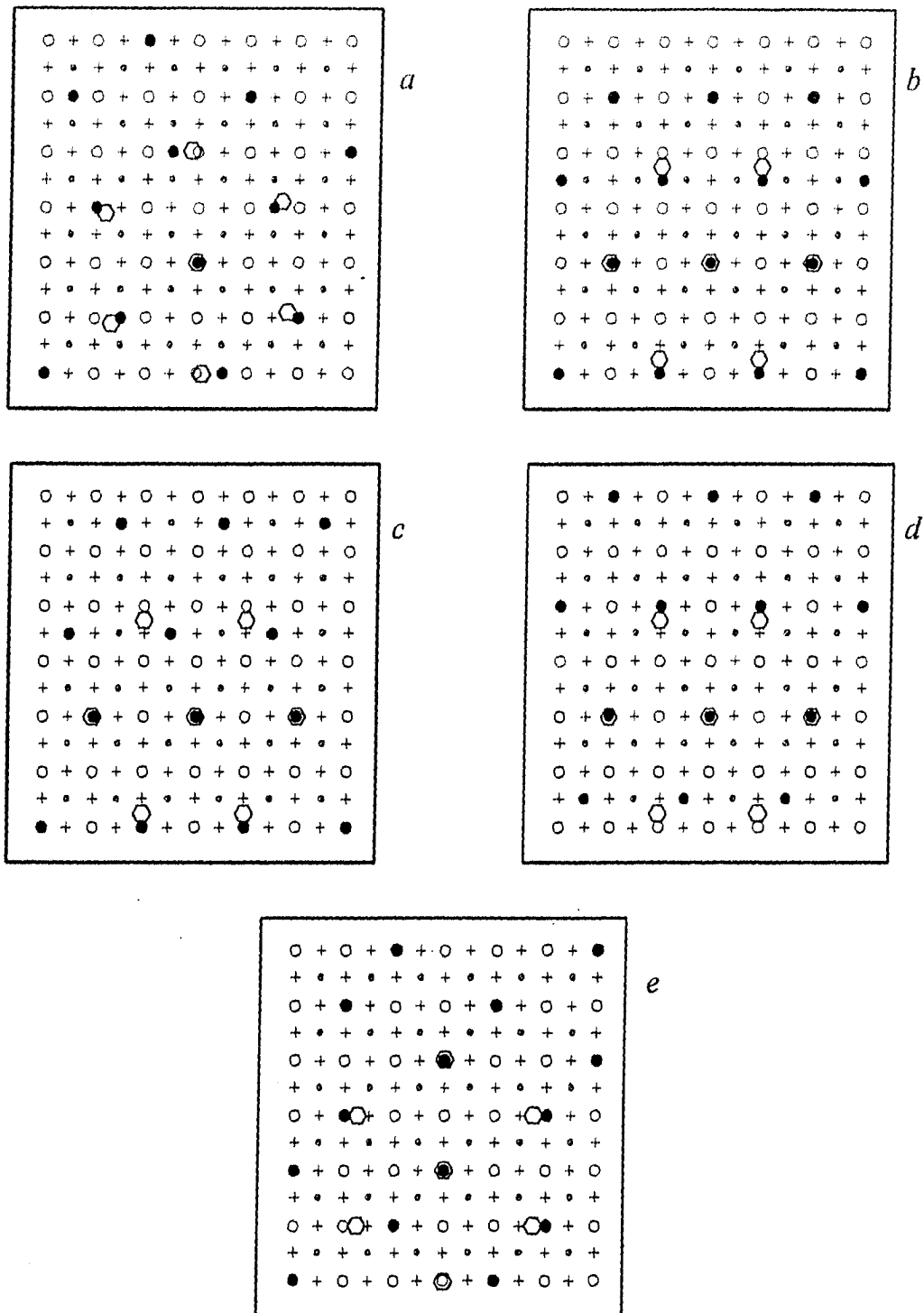
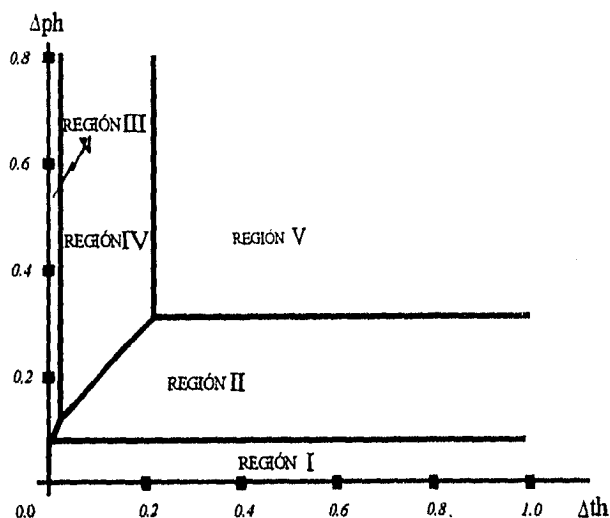


Figura III.9 Configuraciones de mínima energía total obtenidas para la cobertura 2/7 al ir variando las energías de enlace.

Por lo tanto, el siguiente arreglo es más estable y se localiza en la región II de la gráfica III.7 con los adsorbatos ocupando sitios inequivalentes de la red. La figura III.9b muestra el arreglo que esta formado por las correspondientes mezclas microscópicas.



Gráfica III.7 Representación de las regiones donde se localizan los ordenamientos para la cobertura 2/7 al ir variando las diferencias en las energías de enlace.

Las siguientes configuraciones obtenidas para esta cobertura se representan en las figura III.9c, d y e y se localizan en las regiones III, IV y V de la gráfica III.7 respectivamente.

III.11 Método empírico.

Antes de discutir los resultados para cada cobertura quisiéramos comentar que desde una perspectiva global de los datos, parecería que cuando consideramos todos los sitios de adsorción como equivalentes y sólo tomamos en cuenta la energía de interacción, la minimización de la energía parecería un proceso local. Esto quiere decir que para encontrar

la configuración de mínima energía dipolar bastaría con encontrar los segmentos de la red cuadrada más próximos a la longitud del segmento correspondiente al hexágono de área igual a la de interés.

En general, se ocuparan de igual manera todos los tipos de sitios, aunque da la impresión de que se pueblan más los sitios puentes, puesto que estos son de dos tipos, permitiendo que puedan establecerse entre ellos dos tipos de segmentos. De hecho, para la segunda configuración de cobertura 2/5 se ocupan los dos tipos de sitios puentes.

Un procedimiento "empírico" para encontrar la configuración de mínima energía local sería el siguiente:

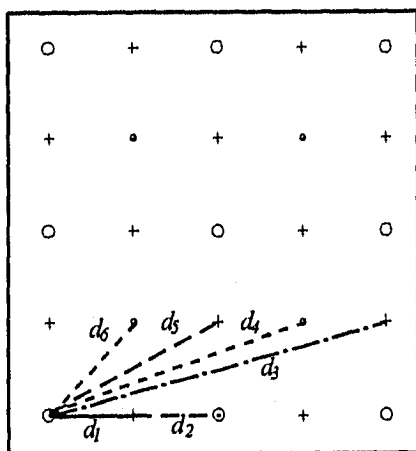


Figura III.10 Cálculo de las distancias permitidas de la red, las cuales están representadas por las d's.

Primero se muestra el cálculo de las distancias permitidas en la red, para ello se toma algún sitio de adsorción como origen. Posteriormente se calcula la distancia que hay de este punto a los sitios de adsorción más cercanos, como lo muestra la figura III.10. Las distancias obtenidas se elevan al cuadrado para hacer el análisis más fácil. Estos resultados se presentan en la tabla III.2, en la cual

además de estas distancias, también se encuentran sus coordenadas.

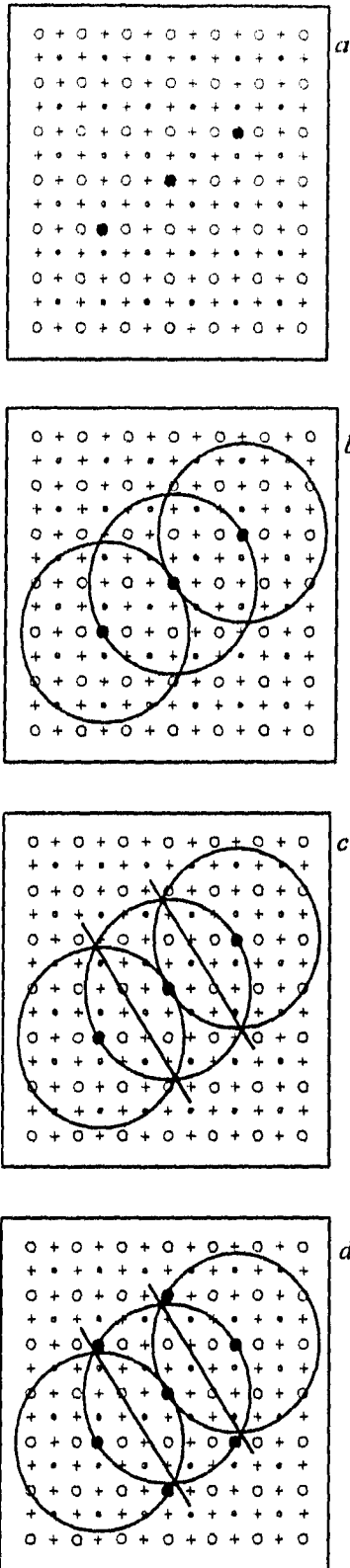
Tabla III.2

Coordenadas en pasos de red (un paso = 2.69 Å ^o)	Distancias al cuadrado (pasos de red al cuadrado)
0.5 , 0.0	0.25
0.5 , 0.5	0.50
1.0 , 0.0	1.00
1.0 , 0.5	1.25
1.0 , 1.0	2.00
1.5 , 0.0	2.25
1.5 , 0.5	2.50
1.5 , 1.0	3.25
2.0 , 0.0	4.00
2.0 , 0.5	4.25
1.5 , 1.5	4.50
2.0 , 1.0	5.00
2.5 , 0.0	6.25
2.5 , 0.5	6.50

Por otra parte, los pasos para obtener el arreglo de mínima energía son los siguientes:

- i) Como se mencionó en secciones anteriores, la forma de los adsorbatos en un plano liso es hexagonal, por lo que la distancia entre cualquier pareja de adsorbatos vecinos es la misma. El cuadrado de esta distancia lo representamos por D_1 .

- ii) D_1 se compara con las distancias permitidas en la red que se encuentran en la tabla III.2, donde se toma la distancia menor más próxima a D_1 , la cual se denomina D_2 , cuya pareja de coordenadas la representa C_1 .
- iii) Se coloca en la red una partícula en un sitio hoyo de adsorción, el cual será el origen, después se ponen dos partículas más, una en las coordenadas de C_1 y la otra en las coordenadas negativas de C_1 , donde la distancia que existe entre la partícula que se encuentra en el origen con respecto a cualquiera de las otras dos, será la distancia permitida más pequeña que puedan tomar las demás partículas de la red.
- iv) Se trazan círculos de radio D_2 , tomando como centro cada una de las partículas consideradas en el punto tres.
- v) Se unen con una línea recta las intersecciones que forman dos círculos vecinos.
- vi) Se colocan las otras partículas en las distancias permitidas más cercanas a la recta de intersección, las cuales deben de estar fuera del círculo central o a lo más en la circunferencia de éste, debido a que ésta es la distancia más pequeña que pueden tomar los adsorbatos en el arreglo. Además deben de cumplir que el área del paralelogramo que forman cuatro partículas de este ordenamiento sea igual al inverso de la cobertura estudiada.
- vii) Finalmente se toma como centro cualquier otra partícula considerada anteriormente y se vuelve hacer los pasos del tres al seis y de esta forma se obtiene el ordenamiento de mínima energía para una cobertura específica.



Para ilustrar los pasos anteriores se muestra un ejemplo tomando la cobertura $1/3$. Se toma el arreglo hexagonal, que es el de mínima energía en un plano liso, por lo que la distancia entre los adsorbatos es 1.8612 pasos de red, se eleva al cuadrado obteniendo $D_1=3.4641$ en pasos de red y el valor más cercano que se obtiene al hacer la comparación con la tabla III.2 es $D_2= 3.25$ en pasos de red, cuyas coordenadas son $C_1 = (1.5 , 1)$. Después se coloca una partícula en un sitio hoyo de la red y se toma como origen, en seguida se colocan dos partículas, una en las coordenadas C_1 y la otra en las coordenadas $-C_1$ (ver figura III.11a), trazando círculos de radio D_2 , con centro en cada una de las partículas (figura III.11b).

Figura III.11 Procedimiento para obtener la configuración de mínima energía local. a) Localización de las partículas a la menor distancia permitida de la red determinada por la distancia del hexágono para la cobertura $1/3$, b) trazo de círculos tomando como centro las partículas y de diámetro D_2 , c) uniendo con una línea las intersecciones del círculo y d) colocación de las siguientes partículas del arreglo.

Como se observa cada uno de los círculos se interceptan con el círculo vecino, en donde se dibujó una línea que une estas intersecciones (figura III.11c). Después se colocan las siguientes partículas en las distancias permitidas más cercanas a la recta que formen paralelogramos de área 3, pero como se mencionó anteriormente las distancias de estos puntos deben de ser mayores o iguales a el radio del círculo central, debido a que la primera distancia D_2 se tomó como la distancia más pequeña que pueden tomar los adsorbatos. Así pues, las coordenadas a los puntos más cercanos a la línea son $(0, 2)$, $(-1.5, 1)$, $(0, -2)$ y $(1.5, -1)$, las coordenadas se encuentran en pasos de red, ver figura III.11d. Para obtener el arreglo presentado para la cobertura que se encuentra en la sección III.7 de este capítulo, se toma como centro cualquiera de las partículas ya colocadas y seguimos los pasos anteriores para colocar las otras partículas restantes.

De esta forma se obtiene el arreglo de mínima energía para todas las coberturas reportadas en el capítulo de resultados, exceptuando las configuraciones de las coberturas 2/7 y 3/10. Sin embargo, el efecto de las diferencias entre las distintas energías de enlace rompe este efecto "local" haciendo que la configuración de mínima energía reportada en la literatura corresponda a otros arreglos como en 1/5 y como parece ocurrir en 1/7. Esto es porque en el procedimiento anterior las configuraciones son formadas por un sólo paralelogramo, y en el caso de la configuración con cobertura 1/7 se encuentra formada por la combinación de dos paralelogramos de área 6 y 8, por lo que en el procedimiento anterior no se puede encontrar el arreglo.

Capítulo IV

Discusión y Conclusiones

En el capítulo anterior se reprodujeron los ordenamientos de mínima energía total para las nueve coberturas estudiadas, así como los diagramas de estabilidad de cada una de estas configuraciones en el espacio de los parámetros $\Delta\phi$ y $\Delta\theta$. Se dividieron estas coberturas en tres grupos, el primero que incluye a las coberturas $1/8$, $1/5$, $1/4$, $1/3$ y $2/5$; que son aquellas para las cuales los experimentales han inferido con claridad algún tipo de ordenamiento. El segundo grupo lo constituyen las coberturas $1/7$ y $1/6$ para las cuales no hay ordenamiento reportado por los experimentales. El tercer grupo está constituido por las coberturas $3/10$ y $2/7$, las cuales fueron estudiadas por encontrarse intermedias a $\theta=1/4$ y $\theta=1/3$. En este intervalo de densidades el patrón de difracción puede interpretarse en dos formas, una de las cuales correspondería a mezclas microscópicas de las celdas de $1/4$ y $1/3$; y este es el punto que nos interesó comprobar en estas coberturas.

IV.1 Cotas para la energía de enlace.

El primer grupo de coberturas que se discuten serán las correspondientes a $\theta=1/8$, $1/5$, $1/4$, $1/3$ y $2/5$. Los resultados obtenidos al estudiar estas coberturas, permiten cumplir el objetivo planteado en esta tesis, a saber, obtener información acerca de las relaciones entre las energías de

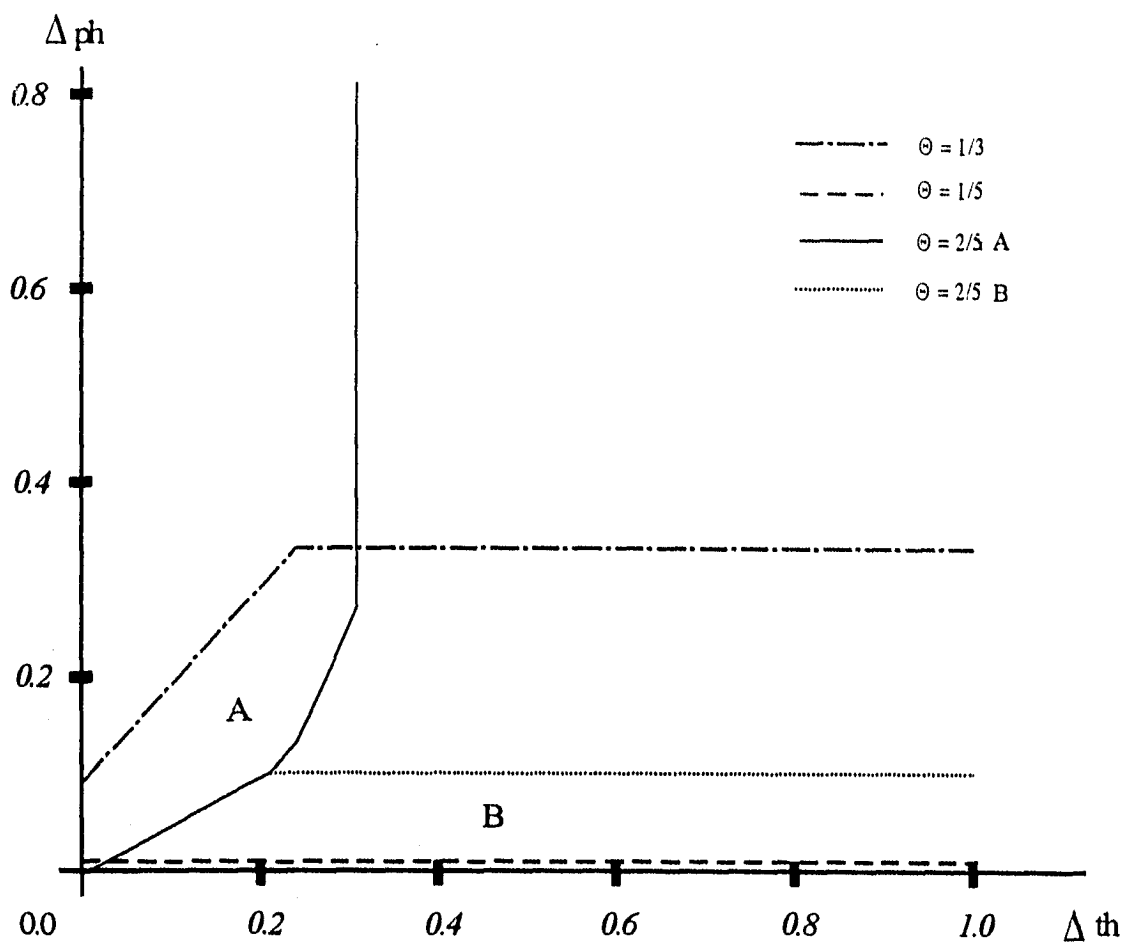
enlace. Para ello suponemos validas las hipótesis usuales en los cálculos de Monte Carlo que se han hecho para este tipo de sistemas [1] [16], es decir:

- 1.- La interacción es por pares.
- 2.- El momento dipolar no depende de la cobertura.
- 3.- No se toman en cuenta efectos de apantallamiento.
- 4.- La energía de interacción y la energía de enlace están desacopladas.

Se tiene que las cotas que se han encontrado para cada una de las cinco coberturas estudiadas funcionan simultáneamente.

En la gráfica IV.1 se representa esta situación. Como puede verse se definen dos zonas en que todos los ordenamientos experimentales son posibles; desde luego que la ocurrencia de una zona elimina automáticamente la otra. La zona A queda determinada por las fronteras de las coberturas 2/5A, 1/3 y 1/5. La zona B quedaría determinada por las fronteras de 2/5B y 1/5. La definición de cual sería la región de los parámetros válida físicamente, dependerá de cual de las interpretaciones al patrón de difracción de $\theta=2/5$ resulte cierta. Esto es, haría falta conocer si el enlace para esta cobertura se da en hoyos y topes o en puentes y puentes. Una cuestión como esta podría, en principio, resolverse haciendo un estudio dinámico de los patrones de LEED para ésta cobertura.

Las objeciones que se podrían hacer contra la definición de las dos zonas antes descritas, provendrían de la crítica contra las hipótesis en que esta apoyado el cálculo. La más discutible sería la segunda, que establece que el momento dipolar es constante para cualquier cobertura. Es



Gráfica IV.1 Diagrama de estabilidad de las configuraciones reportadas experimentalmente para las coberturas 1/8, 1/5, 1/4, 1/3 y 2/5 en el espacio de los parámetros Δpb y Δtb . La cobertura 2/5 determina dos zonas, la A que corresponde a la configuración en donde sus adsorbatos se enlazan en sitios hoyos y topes, la zona B en la cual las partículas del ordenamiento se enlazan en puros sitios puentes.

opinión generalizada en la literatura que a medida que la cobertura crece ocurre un fenómeno de depolarización de los adsorbatos[17]. Esto se debería a que al aumentar la cobertura, las distancias entre los adátomos disminuyen y aumenta en gran medida la energía de interacción. Para bajar esta energía los electrones cedidos al sustrato regresarían a los átomos alcalinos, y por ende disminuiría el momento dipolar. La concepción anterior surge de la forma que tiene la función de trabajo para los distintos materiales. Se reproduce en la figura IV.1 la función de trabajo correspondiente al sodio sobre la cara (100) del Níquel.[18]

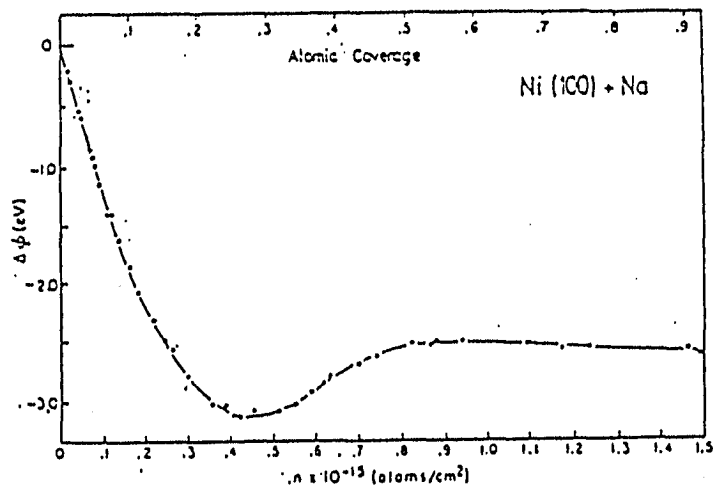


Figura IV.1 Evolución de la función de trabajo de Sodio adsorbido sobre la cara (100) del Níquel. La curva tiene una primera parte en que cae casi linealmente, reduciendo después su velocidad de caída hasta pasar a incrementarse.

Es común interpretar la pendiente de esta función como proporcional al momento dipolar. Como puede verse de la figura anterior la curva tiene una primera parte lineal, en que el momento dipolar sería constante. Esta es una característica común a todas estas gráficas cuando la temperatura es baja. Sin embargo, un poco después de la cobertura $\frac{1}{4}$ esta curva suele perder su linealidad, de donde resultaría que el momento dipolar no sería constante. Por todo lo anterior para remover la hipótesis en cuestión habría que extraer de una gráfica de la función de trabajo para Cs/Rh(100) a 120 K los momentos dipolares correspondientes a cada cobertura para recalibrar la gráfica IV.1. Desafortunadamente no existe la información experimental necesaria para la función de trabajo de Cs/Rh(100) a 120 K.

IV.2 Los ordenamientos ausentes.

En la parte final de la introducción se mencionó que la ausencia de ordenamientos experimentales para las coberturas $\frac{1}{6}$ y $\frac{1}{7}$ en la red cuadrada, se explica por la cuasidegeneración del estado base para estas coberturas. Esta cuasidegeneración tiene como origen una propiedad geométrica del arreglo de $\frac{1}{6}$ que se muestra en la figura I.16. en esta sección se intenta proponer una interpretación un poco más dinámica de esta degeneración, en la que se considera como su origen un problema de estabilidad.

Si se observan las configuraciones de mínima energía dipolar, puede notarse que además de verse como aproximaciones a un arreglo hexagonal, también pueden verse como superredes con el ordenamiento de la rectangular centrada. En el caso del sustrato liso, se considera que el lado corto del rectángulo es a y la proporción que guarda con respecto al lado largo es de $\sqrt{3}$, la partícula central esta a una distancia a de los vértices del rectángulo. Si se observa las

configuraciones de mínima energía dipolar resultantes de nuestros cálculos, se ve que también pueden verse como redes rectangulares centradas, en las cuales las partículas de los vértices se encuentran colocadas en sitios hoyos, de tal manera que la posición de la partícula central estaría definida por el mínimo en la energía de interacción que precisamente corresponde al centro del rectángulo.

De acuerdo con la visión anterior no sería necesaria la existencia de otro tipo de sitios aparte de los hoyos. La estabilidad de las configuraciones así obtenidas dependería de la competencia entre la energía de interacción y la energía de enlace con el sitio hoyo. La estabilidad de las configuraciones de mínima energía de interacción también estaría afectada por esta competencia.

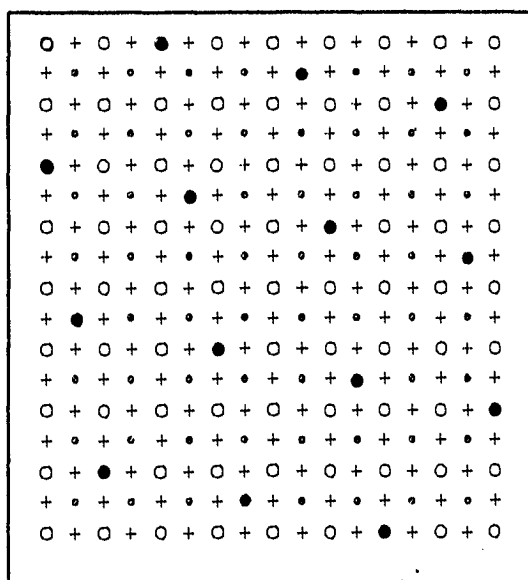


Figura IV.2 Configuración de mínima energía para la cobertura 1/6, donde la forma de los adsorbatos también se puede ver como redes rectangulares con una partícula centrada.

Esta situación sería particularmente importante para las coberturas 1/6 y 1/7. En la figura IV.2 hemos reproducido la configuración de mínima energía mostrada en la figura III.3a. Como puede verse la posición de la partícula central corresponde al centro de un rectángulo cuyos vértices ocupan sitios hoyos. Esta posición de equilibrio coincide con la del sitio tope, pero es inestable ante un pequeño incremento en la energía de enlace con

el sitio tope, como lo muestra la gráfica III.2. Al incrementarse esta energía se obtiene la configuración de la figura III.3b, la cuál presenta la misma inestabilidad pero ahora con los sitios puentes y también se encuentra formada por rectángulos con sus vértices en sitios hoyos y una partícula en el centro, la cual coincide con un sitio puente, como se muestra en la figura IV.3.

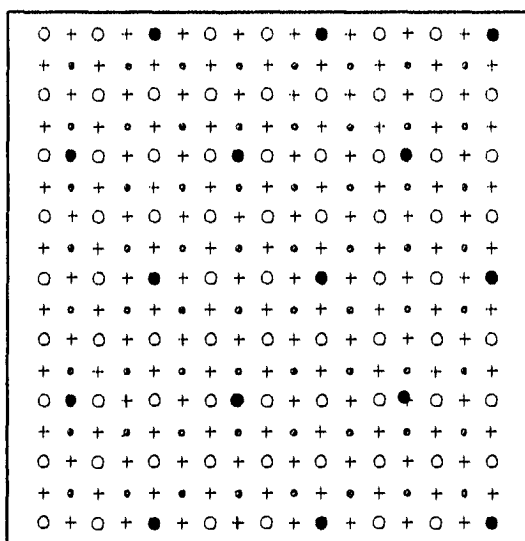


Figura IV.3 Configuración de la cobertura 1/6 donde los adátomos ocupan sitios hoyos y puentes, la forma de los adsorbatos se puede ver como una red rectangular con una partícula en el centro.

Las dos configuraciones expuestas anteriormente son inestables ante incrementos en las energías de enlace, por lo que al tener fluctuaciones térmicas afectarían a las partículas que se encuentran en las líneas de sitios topes para la primera configuración, y la línea de los sitios puentes para el segundo ordenamiento, haciendo que estas líneas queden atrapadas en los sitios hoyos más próximos. Como la energía de interacción para cada configuración es baja entonces habrá

oscilaciones desacopladas entre las líneas de adsorbatos que están en los sitios topes y los sitios puentes, respectivamente, generándose un número infinito de ordenaciones distintas para cada una de las configuraciones anteriores, las cuales producirían un patrón de difracción como de un sistema desordenado.

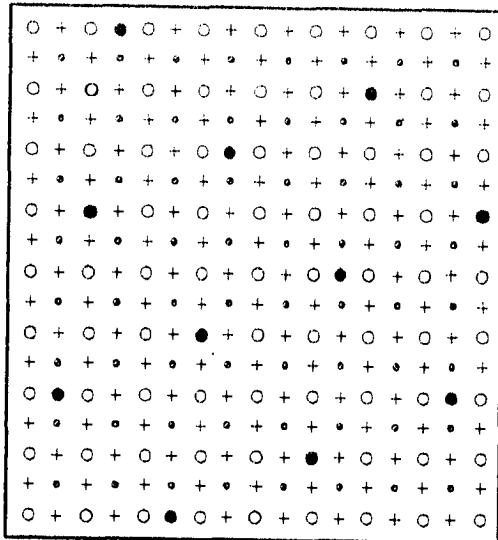


Figura IV.4 Configuración de mínima energía para la cobertura 1/7, donde la forma de los adsorbatos la podemos ver como una red rectangular con una partícula en el centro.

En la figura IV.4 Se representa la situación equivalente para la cobertura 1/7. Sin embargo, en este caso las oscilaciones de las líneas de partículas centrales generarían de manera aleatoria bandas de densidad 1/6 y 1/8. El efecto sobre el patrón de difracción sería nuevamente de desorden.

IV.3 Las mezclas microscópicas.

El que podríamos llamar nuestro grupo final de resultados, consiste en las configuraciones de mínima energía para las coberturas 2/7 y 3/10. Como puede verse de las figuras III.8a y III.9b se encuentran entre los ordenamientos configuraciones que corresponden a mezclas microscópicas de las celdas primitivas de 1/4 y 1/3. Un detalle interesante de la cobertura 2/7 es que la configuración de mínima energía dipolar no corresponde a las mezclas microscópicas, ocurriendo que el área de la mínima celda primitiva asociada es de 3.5. Sin embargo esta configuración es muy frágil al crecimiento de la energía de enlace en los sitios puentes. De hecho la banda de

energías para $\Delta\phi$ en la que puede ocurrir esta configuración III.9a es semejante a la zona "prohibida" para el arreglo experimental que ocurre con cobertura 1/5, lo cual nos hace confiar en que los ordenamientos en el intervalo de coberturas 1/3-1/4 ocurre como mezclas microscópicas.

IV.4 Conclusiones.

En este trabajo se estudió la adsorción de Cesio (Cs) sobre la cara (100) del Rodio (Rh) para los distintos tipos de sitios de adsorción.

El objetivo primordial de este trabajo fue encontrar la relación que existe entre las energías de enlace para los diferentes tipos de sitios de la red, como son: sitios hoyos, puentes y topes. Esta relación no se menciona en ninguno de los estudios experimentales que reportan los artículos de Müller et al. [1] [6] [7] [13]

El método que se empleó para obtener las configuraciones fue el de "búsqueda exhaustiva", el cuál consiste en encontrar todas las configuraciones distintas posibles dado un cierto número de sitios disponibles y la cantidad de partículas que deben ocuparlos. Calculando la energía de interacción correspondiente a cada configuración, incorporando la energía de enlace, a partir de subdividir la red cuadrada en cuatro subredes cuadradas, y finalmente seleccionar así la configuración de mínima energía total. La energía de enlace se parametrizó como $\Delta\phi$ y $\Delta\theta$ (que es la diferencia de las energías de enlace entre los sitios puentes y los sitios hoyos y la otra diferencia es entre los sitios topes y los sitios hoyos), debido a que los adsorbatos para este sistema se enlazan preferentemente en sitios hoyos, lo cual se verificó para la cobertura 1/4 en los trabajos de Müller et al[6].

En las configuraciones obtenidas por este método se encuentran las configuraciones experimentales para cada cobertura reportada, estas configuraciones son las reportadas en el artículo de Müller et al .[6].

Las configuraciones de mínima energía total obtenidas que corresponden a los arreglos experimentales, son los de las coberturas $2/5$, $1/3$, $1/4$, $1/5$ y $1/8$. En la cobertura $1/3$, la configuración obtenida depende de las diferencias de energías de enlace y los sitios de adsorción ocupados, para este caso son los sitios hoyos y puentes. En la cobertura $1/4$, la configuración muestra un sólo tipo de sitios de adsorción, que son los sitios hoyos, como en el arreglo experimental. El arreglo obtenido no depende de las diferencias de energías de enlace encontrándose en todo el plano de los parámetros Δ_{ph} y Δ_{th} . Para la cobertura $2/5$ se obtuvieron los dos posibles ordenamientos que se reportan en el artículo de Müller et al. [1], en los cuales los sitios de adsorción, por un lado, son los sitios hoyos y topes; y por otro, son sólo sitios puentes, estas dos posibles configuraciones también son dependientes de las diferencias de energía de enlace.

Otra cobertura que se estudió fue la cobertura $1/5$, donde la configuración que se reporta experimentalmente se obtuvo una vez que las diferencias en las energías de enlace toman los valores $\Delta_{ph} = 0.01E_0$ para cualquier Δ_{th} . La configuración cae en un sólo tipo de sitio de la red, que son los sitios hoyos; además, presenta una gran deformación con respecto al arreglo hexagonal, debido a que la forma en que se acomodan los adsorbatos es cuadrada.

Para la cobertura $1/8$, en la configuración obtenida los adsorbatos ocupan un sólo tipo de sitios de la red, que son los sitios hoyos. La configuración es invariante ante cualquier cambio en las diferencias de energía de enlace. La comparación de la configuración con el arreglo hexagonal es satisfactoria porque casi es un hexágono regular, por lo tanto prácticamente no hay deformación.

El análisis de las cotas para las diferencias de las energías de enlace en todos estos arreglos que ocurren experimentalmente nos permiten definir regiones permitidas para los valores de las

energías de enlace, estas regiones las se han representado en la gráfica IV.1 como las zonas A y B. Si consideramos que el momento dipolar depende de la cobertura, podríamos reescalar esta gráfica a partir de calcular la pendiente de la función de trabajo del Cs/Rh(100) a 120 K.

Se dió una interpretación más dinámica a la ausencia de ordenamientos para las coberturas $1/6$ y $1/7$, haciendo énfasis en que las posiciones de equilibrio para la mitad de los adsorbatos en estas coberturas son inestables y estos pueden quedar atrapados en los hoyos cercanos.

Se comprobó que existen configuraciones construidas como mezclas microscópicas para las coberturas $1/3$ y $1/4$, y que los intervalos permitidos de sus energías de enlace coinciden con los que se esperan de la cobertura $1/5$.

Finalmente, se sugiere que los resultados también parecen ser consistentes con un modelo del sustrato que sólo tiene sitios hoyos en una superficie lisa.

Referencias

- [1] G Besold, Th. Schaffroth, K. Heinz, G. Schmidt y K. Müller, Surf. Sci. 189/190 (1987) 252
- [2] Físico Química, P.W. Atkins Ed Fondo Educativo Interamericano S.A primera edición en español, p 884-893.
- [3] Physics at Surface, Andrew Zangwill, Cambridge University Pres, 1990 p 278.
- [4] V. Fritzsche, J. B. Pendry, U. Löffler, H. Wedler, M. A Mendez y K. Heinz. Surf. Sci. 289 (1993) 389.
- [5] D. L. Adler et al, Phys. Rev. B 48 (1993) 17445.
- [6] C. von Eggeling, G. Schmidt, G. Besold, L. Hammer K. Heinz y K. Müller. Surf. Sci. 221 (1989) 11.
- [7] K. Müller, G. Besold y K. Heinz en Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption Eds. H.P. Bonsel A. M. Bradsham y G. Ertl. (Elsevier, Amsterdam, 1989).
- [8] G. Cocho, R. Pérez-Pascual y J.L. Rius,, Europhys. Lett 2 (1986) 493.
- [9] K. Shinjo y T. Sasada, J. Phys. Soc. Jpn. 54 (1985) 1469.

- [10] H. Arce, W.L Mochán y G. Cocho, Surf. Sci. 294 (1993) 108.
- [11] H. Arce, W.L. Mochán y J.J Gutiérrez. Surf. Sci. 348 (1996) 379.
- [12] D. Fisher y R.D. Diehl, Phys. Rev. B 46 (1992) 2512.
- [13] K. Heinz, H. Hertrich, L. Hammer y k.Müller, Surf. Sci. 152/153 (1985) 303.
- [14] J. Jesus Gutiérrez, Tesis profesional FCUNAM1994.
- [15] Introduction to Solid State Physics. C. Kittel. sexta edición ed. John Wiley and Sons, Inc. p 3-7, 11 y 12.
- [16] L.D. Roelofs y D.L. Kriebel, J. Phys. C : Solid State Phys 20 (1987) 2937.
- [17] G. Ertl en Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption, H.P. Bonzel, A.M. Bradshaw, G. Ertl, Elsevier 1989, p 1.
- [18] Einstein T.L. en Chemistry and Physics of Solid Surface IV, De. Vanselow R. y Howe R. Springer-Verlag 1982.