



Universidad Nacional de San Luis
Facultada de Ciencias Físico-Matemáticas y Naturales
Departamento de Física

Mecánica estadística de adsorción y transiciones de fase en modelos de gas de red con múltiple ocupación de sitios

Doctorando: Ms. Federico José Romá
Asesor científico: Dr. José Luis Riccardo
Co-asesor científico: Dr. Antonio José Ramirez

San Luis
2005

*A todos los hombres y mujeres
que al sobreponerse a las adversidades de la vida,
se han convertido en una fuente inagotable de inspiración.*

Quisiera comenzar agradeciéndole a Moira su amor y comprensión. Como sucede a menudo en nuestra profesión, el último año del trabajo de tesis requiere de grandes sacrificios y mucha paciencia. Sobrevivir en este sistema deja secuelas que ninguna beca puede curar. Hay que llegar a la meta y no perder el último autobús. Aunque sé muy bien de las consecuencias de no cumplir con las fechas impuestas, mis fuerzas para concluir con este trabajo finalmente salieron de mi necesidad de regresar junto a Moira.

Quizá la mayoría de los alumnos de doctorado sufren en algún momento por sus directores. Toda empresa humana, por mínima que sea, genera algunos roces que muchas veces son producto de nuestro temperamento. Aunque no puedo negar que este ha sido mi caso, sin duda Jose y Pepe han cargado la peor parte. Ya son más de siete años de trabajo ininterrumpido, durante los cuales los tres hemos hecho muchas cosas lindas. Mirando hacia atrás me doy cuenta cuánto he aprendido y cuánto les debo. Este patrimonio inmenso me fue dado desinteresadamente y realmente estaré eternamente agradecido. Sólo espero alguna vez estar a la altura de las circunstancias y ser tan tolerante con un alumno como ellos siempre lo fueron conmigo.

Quiero agradecer especialmente a mi familia, Antonia, Carlos, María Celeste, María Eugenia, Marcelo, María Victoria, José, Fede, José Antonio, Evelina, Lucía, Rocío, Tano, Gabriela, Gabito, Manu y Dany, por su amor y tolerancia. Este año ha sido sin duda el peor de todos. Las distancias y esta vida apurada nos han obligado a encontrarnos esporádicamente y sólo por algunas horas. Y eso no ha mermado de ninguna forma el apoyo incondicional que recibo de ellos.

También a toda la familia Dolz-Coll y especialmente a Alejandro, Cristina, Sebastián, Jimena, Lautaro, Alejo, Natalia, Malena, Martha, Carlos y Carmen, por adoptarme y hacerme un lugar en sus vidas.

A mi hermana de fierro, Celeste, con la que siempre puedo contar.

A mis amigos, Marcelo, Valeria, Lalo, Ana, Diego, Andrea Vallone, Félix, Silvia, Charly, Cloti, Fernando, Inés, Roly, Sole, Daniel y Andrea Gómez, por todo lo que significan los amigos; apoyo permanente e incondicional y la completa seguridad de que siempre puedo contar con ellos.

A Diego Maza y a su gran familia Paulina, Martín, Pablo, Clara y el terrible Peteuve. Les agradezco su inmensa hospitalidad durante nuestro paso por Pamplona. Creo que nunca nos perdonaremos por la crueldad de haberle revelado a Clara, que Felix tiene la manía de comerse los pollos de peluche y los perritos indefensos. A Marta y sus hijos Nahual y Gabriel por prestarnos sus habitaciones, y especialmente a Mitra y Sirio por alojarnos en El Escorial y por aguantar tanto tiempo a esos tres viajeros. Espero poder compensarlos a todos algún día.

A la Universidad Nacional de San Luis y en especial al departamento de Física, por haberme permitido estudiar y formarme durante estos últimos 13 años, libremente y sin haber pagado un peso. Seguramente esta deuda que he contraído, nunca podré saldarla como es debido. Allí donde me toque trabajar y enseñar, haré siempre lo posible por defender estos ideales que a mí y a tantos otros nos han permitido emanciparnos para siempre. La educación es un derecho que tiene un valor incalculable y debe ser defendida por aquellos privilegiados que pudieron acceder a ella.

A mis compañeros del Laboratorio, y a los vecinos y visitantes asiduos del Subsuelo, Fernando, Charly, Marcelo Nazzarro, Chelco, Sergio, Nacho, Víctor, Milo, Daniel, Lalo, Roly, Indi, Diego, Andrea Vallone, Santi, Giorgio, Valeria, Marcelo Passinetti, Cecilia, Pepe Ramirez, Jose, Felix, Rodolfo, Cristina, Emanuel, Vitucho, Ana Vidales, Karim, Mónica, Juan Pablo, Ghandi, Chichí y Pepe Peña. Por fortuna de vez en cuando uno puede constatar, que sólo los momentos felices pueden perdurar. Los traspies, enojos, discusiones y desencuentros que han acontecido en este grupo humano tan grande y

heterogéneo, en algún momento terminan por desaparecer para resucitar en otros más nuevos y sofisticados. De esta intrincada dinámica he participado por años. Descubrir que no estamos preparados ni capacitados para guardar rencores, renueva mi fe y mis esperanzas de que nosotros podamos contribuir, al menos un poco, a construir un mundo mejor.

A mis compañeros del Departamento de Física con los que me ha tocado trabajar en docencia, Enrique Marcoleta, Ariel Vivas, Diego Costa y especialmente Raul Villa. A todos ellos les agradezco su predisposición para enseñarme el oficio, durante prácticamente toda mi carrera docente.

A Fernando Aversa por ayudarnos incansablemente a edificar y mantener a Barbera, Baco y M01, con las cuales se pudo realizar este trabajo.

A mis queridos animalitos Inti, Margarita y Clementina, que llegaron sin permiso de a uno y se han incorporado definitivamente a mi vida. También al cachorrito Ralf, por acompañarnos ese verano Español del 2004 durante nuestras jornadas de trabajo.

A todos siempre les estaré muy agradecido.

Hace unos años Marcelo y Valeria me regalaron para mí cumpleaños un libro titulado “Atrapados en el hielo”, que relata el viaje al polo sur realizado por Ernest Shackleton y su tripulación de veintisiete hombres, en agosto de 1914. Durante 1 año y ocho meses, esta expedición polar sobrevivió innumerables aventuras, luego de que su barco el Endurance se hundiera en el mar de Weddell. De entre todas, quiero destacar una sola. En abril de 1916, luego de meses de penurias y privaciones en la isla Elefante, Shackleton y cinco de sus hombres emprendieron un viaje en un pequeño bote, con la intención de pedir ayuda. Agotados y al borde de la muerte, luego de dieciséis días llegaron a la isla San Pedro. Habían recorrido unos 1.500 kilómetros en el más turbulento de los mares y justamente durante el desarrollo de un huracán (luego de un tiempo, se enterarían que ese mismo fenómeno había hundido a un vapor matando a todos sus tripulantes). El viaje de esos hombres en ese precario bote, se ha convertido quizás en una de las grandes hazañas del siglo XX. Meses después, tras reiterados intentos, el 30 de agosto de 1916 Shackleton en un remolcador de bandera Chilena rescató al resto de su tripulación que aún permanecía en la isla Elefante. Quizás la proeza más grande de todas fue que, peses a todas las calamidades, nadie había muerto.

Hay una frase muy conmovedora atribuida a Shackleton, que resume su manera de pensar: *Nunca la bandera arriada, nunca la última empresa*. El tiempo ha intentado borrar los pormenores de esta gran aventura, para convertirla en un símbolo de una edad heroica. Sin embargo, el libro relata los sucesos de tal forma que al final uno percibe que en realidad estos hombres eran sólo eso; hombres que comenzaron por arriesgar su vida por la gloria de atravesar el polo sur a pie y que luego, involuntariamente, se convirtieron en otro tipo de héroes, los que se sobreponen a una tragedia y salen fortalecidos para siempre. Este tipo de acontecimientos han sucedido y aún suceden, en sus más variadas formas, engendrando historias que quizás nunca conoceremos. A todos aquellos hombres y mujeres que supieron abrirse camino, les dedico esta pequeña tesis.

Federico, 22 de marzo del 2005

Índice

	Página
Capítulo 1: Introducción	1
1.1 Modelos de gas de red	1
1.2 Adsorción en monocapa y en multicapa de especies poliatómicas	3
1.3 Transiciones de fase en superficies	5
Capítulo 2: Adsorción en monocapa de moléculas poliatómicas	8
2.1 Modelo de adsorción en monocapa	8
2.2 Teoría de Flory-Huggins	10
2.3 Extensión aproximada de la solución unidimensional exacta a $\gamma > 2$	13
2.4 Isoterma de Guggenheim-DiMarzio	15
2.5 El Balance de Ocupación	16
2.6 Expansión en coeficientes del Virial	22
2.7 Estadística Fraccionaria	25
2.8 Simulación de Monte Carlo	28
2.9 Comparación entre los resultados analíticos y de simulación	30
2.10 Isoterma semiempírica	36
2.11 Sumario	39
Capítulo 3: Adsorción en multicapa de moléculas poliatómicas	40
3.1 Modelo de adsorción en multicapa	40
3.2 Solución analítica exacta para monómeros y dímeros en una dimensión	42
3.3 Relación entre la isoterma de monocapa y de multicapa	44
3.4 Solución analítica exacta para k -meros en una dimensión	46
3.5 Simulación de Monte Carlo	50
3.6 Adsorción en multicapa sobre superficies bidimensionales	51
3.7 Ejercicio numérico y análisis de datos experimentales	55
3.8 Sumario	60
Capítulo 4: Transiciones de fase en modelos con múltiple ocupación de sitios	61
4.1 Modelo	61
4.2 Simulación de Monte Carlo	63
4.3 Aproximación de Campo Medio	71
4.4 Criterios de minimización de energía libre	75
4.5 Exponentes críticos	80
4.6 Cálculo de los exponentes críticos usando simulación de MC	82
4.7 Sumario	92
Conclusiones y perspectivas futuras	93
Apéndices	95
A.1 Cálculo de la entropía a partir de la isoterma BO	95
A.2 Cálculo de la entropía a partir de la isoterma CV	96
A.3 Cálculo exacto de c_n	97
A.4 Normalización del parámetro de orden ϕ	99
A.5 Cálculos de CM para el cluster de tamaño $k \times 2$ para $k \neq 2$	100
A.6 Cálculos de CM para el cluster de tamaño $2k \times 1$	101
A.7 Cálculos de CM para el cluster de tamaño $2k \times 2$ para $k \neq 2$	103
A.8 Cálculos de CM para dímeros en el cluster de tamaño 4×2	105
Referencias	108

Capítulo 1

Introducción

Los fenómenos de adsorción de moléculas sobre superficies sólidas, juegan un papel relevante en numerosos procesos de gran interés para la ciencia moderna, tales como catálisis heterogénea, oxidación, lubricación, crecimiento, procesos separativos en membranas, almacenamiento de gases en medios porosos, y una gran variedad de aplicaciones en la tecnología actual [Bonzel 1977; Otto 1981; Barton *et al.* 1983; Sircar and Myers 1988; Talu 1990; Clark *et al.* 1991; Ma and Clark 1991].

Esta situación ha generado la necesidad de conocer y comprender los mecanismos elementales involucrados en estos procesos superficiales mencionados en el párrafo anterior. Siguiendo este objetivo, se han desarrollado técnicas experimentales como STEM (Scanning-Transmission Electron Microscopy) [Isaacson *et al.* 1977], STM (Scanning Tunneling Microscopy) [Binnig and Rohrer 1982] o FIM (Field Ion Microscopy) [Kellogg 1994]. En las últimas tres décadas, las simulaciones computacionales [por ejemplo, Metrópolis *et al.* 1954] han adquirido protagonismo como una rama intermedia entre el experimento, pues facilita la interpretación de los datos, y la teoría, pues permite verificar la validez de sus hipótesis y predicciones.

Una serie de modelos que pueden ser estudiados fácilmente por medios numéricos, son los *modelos de adsorción de gas de red*. El carácter discreto de estos sistemas, permite realizar cálculos en los cuales se encuentran involucradas un gran número de moléculas. En esta introducción, comenzaremos analizando los fundamentos que llevan a considerar tales modelos. Posteriormente, describiremos cada uno de los contenidos que abordaremos en los capítulos subsiguientes. Como veremos, estos estarán íntimamente relacionados a un tópico conocido como *adsorción con múltiple ocupación de sitios*.

1.1 Modelos de gas de red

Supongamos que un sólido, por ejemplo grafito, es expuesto en un recinto cerrado a un gas o vapor que se encuentra a una determinada presión y temperatura [Gregg and Sing 1982]. Como consecuencia de ello, es posible medir un aumento progresivo en el peso del cuerpo sólido (por ejemplo con una balanza muy precisa), acompañado de una disminución gradual de la presión del gas. Lo que está sucediendo es un proceso de adsorción. Luego de un tiempo cesará el aumento de peso del sólido y se frenará la caída de presión del gas. Se habrá alcanzado una situación de equilibrio. Usando por ejemplo la variación de peso del sólido, podemos determinar la cantidad de moléculas de gas que se han adsorbido a una determinada presión (la presión final) y temperatura. Repitiendo este proceso para diferentes presiones y una temperatura fija, se obtiene lo que se denomina *isoterma de adsorción*. Esta es la información más básica que se puede tener de un proceso de adsorción molecular.

Por supuesto, los mecanismos involucrados en este proceso de adsorción son muy

variados. Sin embargo, bajo ciertas condiciones cuando se habla de superficie, se piensa en un arreglo bidimensional de sitios adsorptivos [Steele 1974; Hill 1986; Rudzinski and Everett 1992; Rudzinski *et al.* 1997; Zgrablich 2000;]. Supongamos que tenemos una superficie perfectamente limpia, sin ningún rastro de adsorbato (moléculas adsorbidas sobre la superficie). Una molécula de prueba aislada experimentará una energía de interacción con el adsorbente (superficie sólida), la cual en principio puede tener diversos orígenes [Lyklema 1991]. Esta energía está bien caracterizada por un potencial $U(x,y,z)$, siendo x, y y z las coordenadas cartesianas de la molécula de prueba. Consideremos que la superficie se encuentra paralela al plano (x,y) , mientras el eje z es normal a ella. Entonces en general, el potencial $U(z)$ para un dado par de valores de x,y presentará la forma que se muestra en la figura 1.1.

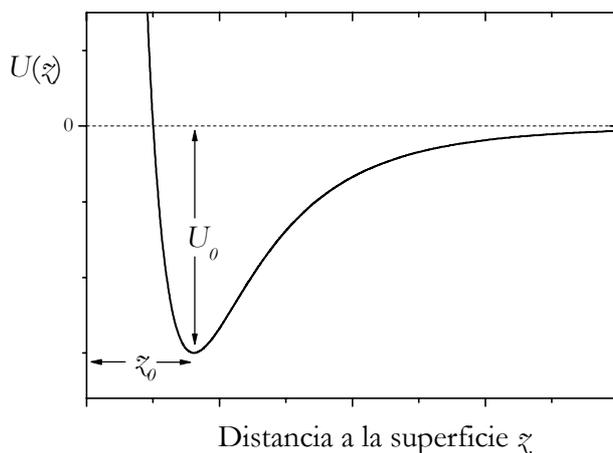


Figura 1.1. Esquema que muestra la energía potencial como función de z que experimenta una molécula de prueba al interactuar con una superficie sólida.

Entre la región atractiva y la repulsiva del potencial, existe un mínimo de energía U_0 situado a una distancia z_0 de la superficie, cuyo valor es $U(x,y,z_0)$. La dependencia de U_0 con x o y se esquematiza en la figura 1.2.

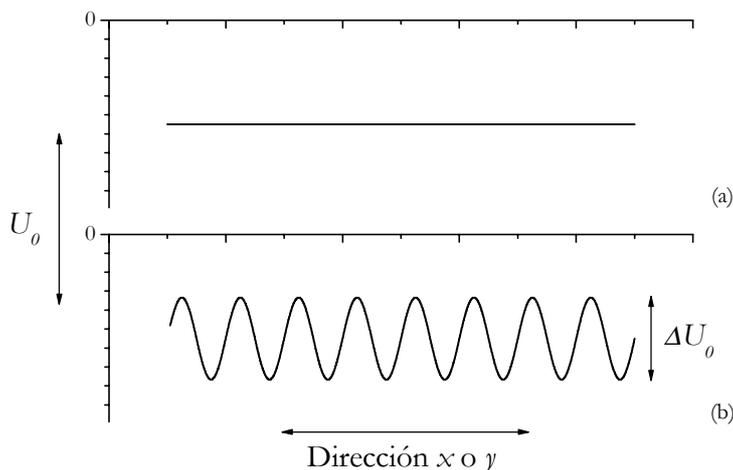


Figura 1.2. Comportamiento del mínimo de potencial U_0 a lo largo de una dada dirección (x o y) para, (a) una superficie homogénea perfecta y (b) una superficie homogénea periódica.

Si encontramos que tanto U_0 como z_0 son constantes para todo x e y (ver figura 1.2 (a)), diremos que la superficie es *perfectamente homogénea*. Esto es una idealización muy grande, si consideramos que un adsorbente real posee una estructura atómica determinada. Cuando la superficie presenta una periodicidad de la función U_0 a lo largo de las direcciones x o y como la mostrada en la figura 2.2 (b), se deben considerar dos mecanismos de adsorción

diferentes. Hablaremos de una *superficie homogénea periódica* o de una *adsorción móvil* cuando $k_B T \gg \Delta U_0$, donde k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y ΔU_0 es la altura de la función potencial U_0 (ver figura 2.2 (b)). Esta condición implica que la molécula de prueba tendrá una probabilidad apreciable de situarse (pensemos en una partícula clásica que posee una posición bien definida) en todos los puntos de la superficie $U(x,y,z_0)$, incluso sobre aquellos de máxima energía. En el otro extremo, si $k_B T \ll \Delta U_0$, diremos que la superficie homogénea está constituida por *sitios de adsorción* o que la *adsorción es localizada*. Es decir, la molécula quedará atrapada en el entorno de un conjunto de puntos o *centros de adsorción*. Por supuesto, existen además otras posibilidades para el potencial U_0 que no han sido consideradas en la figura 2.2: *superficies heterogéneas periódicas*, *superficies heterogéneas aleatorias*, *superficies heterogéneas de grandes parches*, etc... [Rudzinski and Everett 1992].

Los modelos de *gas de red* constituyen la idealización más sencilla de la adsorción localizada sobre una superficie sólida. En estos sistemas se consideran arreglos bidimensionales de sitios, que forman un patrón ordenado de una determinada geometría, los cuales pueden ser ocupados por las moléculas de adsorbato. El modelo de esta clase más conocido se debe a Langmuir [Langmuir 1916]. En este sistema las interacciones entre las moléculas son despreciadas (interacciones laterales) y cada una de ellas puede ocupar un sitio de red. La primera suposición es válida por ejemplo cuando el proceso de adsorción sucede a muy bajas densidades y las moléculas se encuentran muy alejadas unas de otras. Por otro lado, en principio la ocupación uni-sitio puede suceder cuando las dimensiones del sitio coinciden con las del adsorbato. Esto último es cierto sólo para gases nobles. Para la mayoría de los sistemas, esta aproximación desprecia las posibles estructuras que puede adoptar la molécula sobre la superficie. Además, suprime el carácter poliatómico de los adsorbatos más usados en los experimentos, como son el nitrógeno (N_2) y el oxígeno (O_2). Más aún, es de esperar que la ocupación uni-sitio falle cuando se trate de adsorción de hidrocarburos o de cadenas de alcanos, en las cuales cada segmento debería ocupar un sitio de la red [Rudzinski and Everett 1992].

1.2 Adsorción en monocapa y en multicapa de especies poliatómicas

Como nombramos anteriormente, la información más básica que se puede obtener experimentalmente de un proceso de adsorción, es la isoterma de adsorción. Matemáticamente, esta representa una relación entre el número de moléculas adsorbidas (o su volumen o su masa) y cantidades como la presión del gas, la temperatura y la naturaleza del adsorbato y el adsorbente. Existen diferentes tipos de isotermas, las cuales pueden ser agrupadas en seis clases [Gregg and Sing 1982]. La figura 1.3 muestra esta clasificación.

Las isotermas de tipo I frecuentemente se asocian a la adsorción sobre sólidos microporosos [Gregg and Sing 1982]. Estos adsorbatos contienen poros en los cuales sólo se pueden alojar un número muy pequeño de moléculas. Frecuentemente esta clase de isotermas exhiben una “cola” cuando la presión se acerca a su valor de saturación p_0 (como se muestra en la figura 1.3). Por otro lado, el tipo I también describen un proceso de adsorción restringido a la monocapa (y sin la presencia de la “cola”). El modelo de Langmuir es un claro ejemplo de ello. El tipo de mecanismo de adsorción asociado a este proceso, supone que los sitios de la superficie pueden estar vacíos u ocupados por una sola molécula, y no está permitido que estas se apilen unas sobre otras para formar capas de adsorción superiores.

Como se analizó en la sección anterior, el concepto de adsorción uni-sitio que está ligado al modelo de Langmuir sólo puede ser aceptado en el caso de moléculas compactas. Por lo tanto, aparece aquí la necesidad de incorporar un tópico conocido como *adsorción con múltiple ocupación de sitios*. Simplemente, se supone que las moléculas de adsorbato son de carácter poliatómico y pueden ocupar simultáneamente más de un sitio de la red. Los primeros antecedentes sobre estudios de adsorción con múltiple ocupación de sitios sobre

superficies homogéneas se remontan aproximadamente a la década del 30'. Estos se relacionaban a problemas de soluciones binarias compuestas por moléculas de k segmentos (polímeros) disueltas en un solvente monomérico. Este sistema es isomorfo con el de adsorción de entes poliatómicos sobre un arreglo regular de sitios. La teoría se realizó entonces, como una generalización de la aproximación de Bragg-Williams en el modelo de red de soluciones binarias compuestas por especies del mismo tamaño, y fue desarrollada en forma independiente por Flory y por Huggins [Flory 1942, 1953; Huggins 1942a, 1942b, 1942c]. Sus principales argumentos y diferencias con la adsorción de especies monoatómicas, podrían resumirse en dos aspectos fundamentales. En primer lugar, *no existe equivalencia estadística entre partícula y vacancia*. Esto provoca una pérdida de simetría por ejemplo en las isotermas de adsorción. Por otro lado, *la ocupación de un sitio dado asegura la ocupación de otro sitio vecino*. Esto implica que la orientación de la molécula adsorbida debe ser considerada.

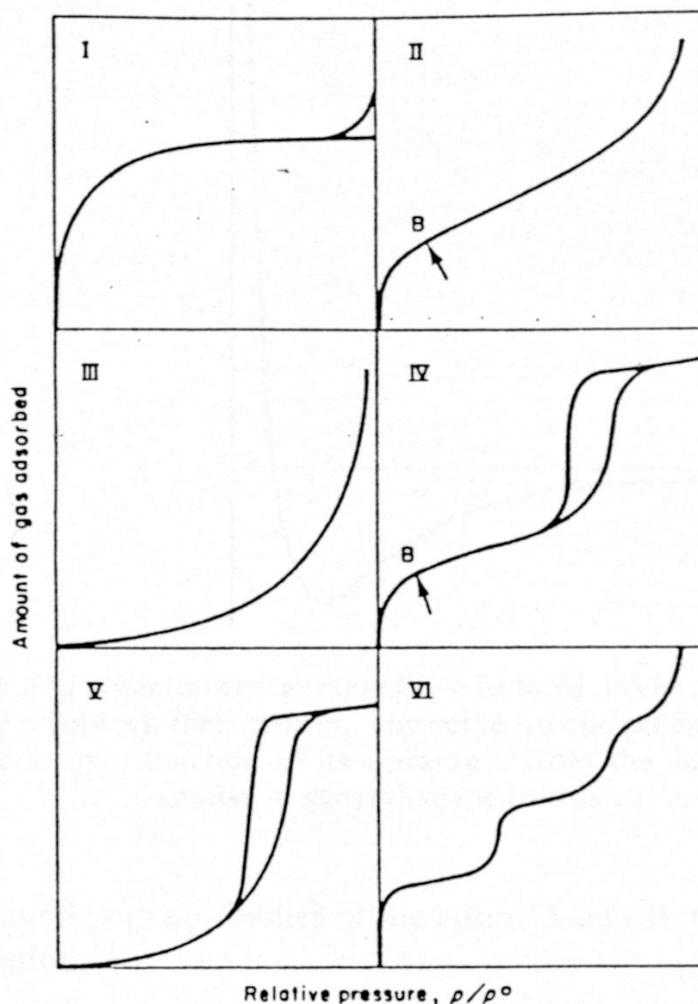


Figura 1.3. Clasificación de las isotermas de adsorción [Gregg and Sing 1982].

Con el correr de los años fueron numerosas y muy variadas las motivaciones para estudiar el problema, lo que llevó a algunos autores como Lieb a afirmar que, el problema de múltiple ocupación de sitios, *es el prototipo del problema sobre una red*. Entre esas motivaciones, podrían contarse la posibilidad de modelar pares de Cooper, pares de vórtices, difusión de dímeros sobre metales, adsorción de $H_2O / Ni(110)$, migración de Pt_2, Pt_3, Pt_4 sobre tungsteno, $CO / Ni(110)$, el ya mencionado problema de adsorción de cadenas de hidrocarburos, etc. Hay que destacar que muchos de estos sistemas han sido

observados en la actualidad mediante STM, corroborando las hipótesis referidas a la existencia de múltiple ocupación de sitios [Mo 1993].

En este trabajo hemos realizado un nuevo estudio de adsorción en monocapa de especies poliatómicas. En primer lugar en el capítulo 2, se consideraron algunas de las isothermas teóricas más importantes reportadas en la literatura. Luego, se propusieron nuevas aproximaciones analíticas para el caso particular de moléculas poliatómicas lineales. Finalmente, todas estas soluciones fueron comparadas con resultados de simulación de Monte Carlo. Esto permitió decidir cuáles isothermas representan mejor a un proceso de adsorción con múltiple ocupación de sitios.

Las isothermas de tipo II y III, mostradas en la figura 1.3, suelen asociarse a un proceso de adsorción en multicapa. Aquí las moléculas de adsorbato no se encuentran restringidas a la monocapa y pueden de alguna forma apilarse unas sobre otras. Siguiendo los lineamientos anteriores, se consideró en primer lugar el modelo de multicapa conocido como BET [Brunauer et al. 1938]. Al igual que la teoría de Langmuir, este supone que las moléculas de adsorbato son de carácter monoatómico y no interactúan lateralmente entre sí. Con el propósito de incorporar múltiple ocupación de sitios, en el capítulo 3 se desarrolló una generalización del modelo BET para moléculas poliatómicas. Al igual que para el proceso de adsorción en monocapa, las diferentes soluciones analíticas fueron comparadas con simulación de Monte Carlo. Finalmente, se analizaron datos de origen experimental.

1.3 Transiciones de fase en superficies

Como hemos señalado anteriormente, en los capítulos 2 y 3 de este trabajo de tesis sólo se consideró la influencia del tamaño del adsorbato en el proceso de adsorción. Las interacciones energéticas entre las moléculas fueron despreciadas. Esta suposición es válida sólo bajo ciertas condiciones, por ejemplo, cuando la densidad de moléculas sobre la superficie es muy baja.

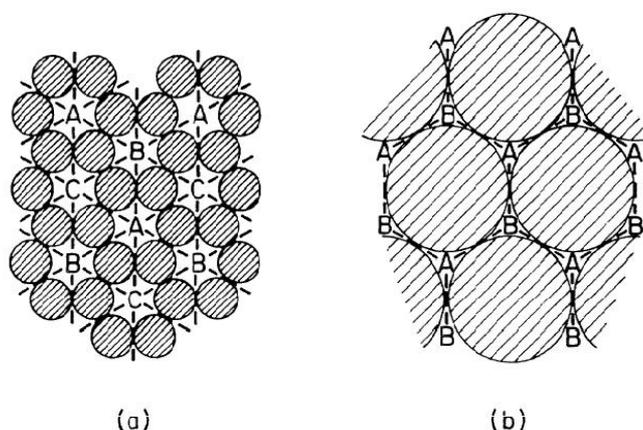


Figura 1.4. (a) Plano basal de una superficie de grafito. A, B y C indican los sitios de adsorción que forman un arreglo triangular. (b) Monocapa de Criptón sobre grafito. Los puntos A y B señalan los sitios de adsorción para el helio. Estos forman un red de simetría hexagonal [Tejwani *et al.* 1980].

Cuando las interacciones entre moléculas son consideradas es posible observar que, bajo ciertas condiciones, los sistemas de adsorción experimentan una transición de fase. El tipo de transición depende tanto del alcance como de la naturaleza de estas interacciones. Por ejemplo, si son atractivas y de corto alcance, suele suceder que el sistema posee un diagrama de fase similar al de una sustancia pura, con un punto crítico (transición de segundo orden) y una región de coexistencia de fases asociada a una transición de primer orden. Este es el caso más común y también el más estudiado.

Por otro lado, un proceso de adsorción muy interesante sucede cuando las interacciones de corto alcance son de carácter repulsivo. Frecuentemente, esto conduce a una transición de fase de tipo orden-desorden (también de segundo orden o continua), en la cual se forma una estructura de fase ordenada. De acuerdo a diversos factores, entre ellos la geometría de red, tanto la temperatura a la que sucede la transición de fase como su universalidad, pueden cambiar drásticamente.

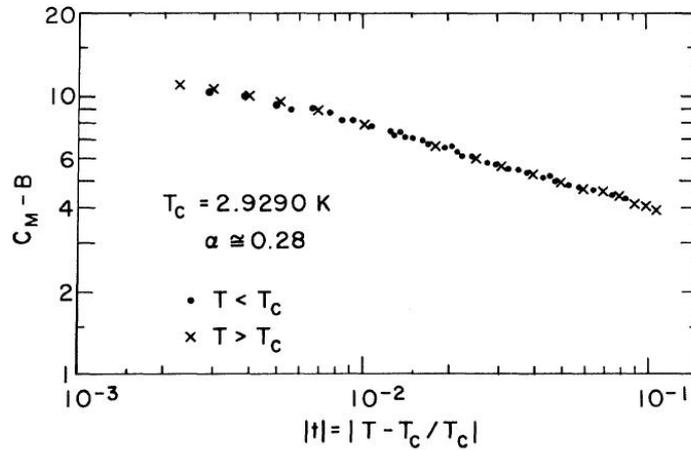


Figura 1.5. Calor específico de la adsorción de helio sobre una superficie de grafito, como la mostrada en la figura 1.4 (a) [Tejwani *et al.* 1980].

Un ejemplo de ello es la adsorción de helio. En un experimento brillante, Tejwani y colaboradores [Tejwani *et al.* 1980] midieron el calor específico de una monocapa de helio adsorbida sobre una superficie limpia de grafito. La figura 1.4 (a), muestra la distribución de los sitios de adsorción sobre el plano basal del sustrato. Podemos observar que la estructura formada por estos sitios tiene una geometría triangular. Estos investigadores cubrieron 1/3 de la superficie con átomos de helio.

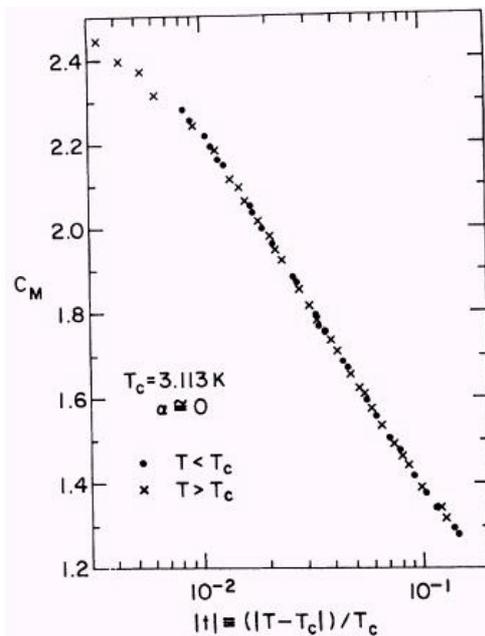


Figura 1.6. Calor específico de la adsorción de helio sobre una superficie de grafito cubierta previamente por criptón, como la mostrada en la figura 1.4 (b) [Tejwani *et al.* 1980].

Debido al carácter repulsivo de las interacciones entre las moléculas, esto permite ocupar

sólo los sitios de un mismo tipo (sólo los de tipo A por ejemplo). Posteriormente, midieron el calor específico a temperaturas del orden de 3 K. Los resultados son mostrados en la figura 1.5. Cerca de la temperatura crítica, T_C , puede observarse una divergencia del calor específico de acuerdo a una ley de potencias caracterizada por un exponente $\alpha \approx 0,28$. De acuerdo a una variedad de estudios teóricos, si se analiza un modelo de gas de red de partículas monoatómicas adsorbidas sobre una superficie triangular, las cuales interactúan entre sí repulsivamente y con un rango de corto alcance, se observa una transición de fase en la cual el calor específico diverge con un exponente característico $\alpha = 1/3$. Esto corresponde a la clase de universalidad del modelo de Potts de tres estados ($q = 3$) [Schick 1981]. Por lo tanto, el experimento no sólo verifica que una transición de fase puede suceder en un proceso de adsorción en monocapa. También corrobora las predicciones teóricas acerca del tipo de universalidad de dicha transición.

Posteriormente, Tejwani y sus colaboradores modificaron la estructura formada por los sitios de adsorción. Esto fue logrado adsorbiendo previamente sobre el grafito una monocapa de criptón. La figura 1.4 (b) muestra que los nuevos sitios de adsorción forman una estructura hexagonal. Si a continuación se adsorbe helio hasta cubrir la mitad de la superficie (sólo los sitios A por ejemplo) y se mide el calor específico, se observa nuevamente que el sistema experimenta una transición de fase continua. La diferencia con el caso anterior, es que ahora la divergencia del calor específico es de tipo logarítmica. Esto se muestra en la figura 1.6. De acuerdo a la literatura, esto corresponde a la universalidad del modelo de Ising en dos dimensiones [ver por ejemplo Schick 1981]. De hecho, si se realiza una simulación de Monte Carlo de un sistema de partículas monoatómicas sobre una superficie hexagonal, sujetas a interacciones repulsivas y de corto alcance, se puede corroborar que existe una divergencia logarítmica del calor específico.

Existen muy pocos estudios de la influencia que tiene el tamaño del adsorbato, en un sistema que experimenta una transición orden-desorden. En el capítulo 4 estudiaremos un modelo de adsorción de moléculas poliatómicas, las cuales interactúan repulsivamente entre sí. Dicho estudio será realizado usando técnicas analíticas como el Campo Medio, así como simulación de Monte Carlo. Tendremos oportunidad de comprobar que el sistema posee una transición de fase cuya universalidad no pertenece a ninguna de las reportadas hasta ahora en la literatura.

Capítulo 2

Adsorción en monocapa de moléculas poliatómicas

En este capítulo analizaremos un modelo de gas de red de adsorción localizada de partículas poliatómicas sobre superficies bidimensionales de diferentes geometrías. En principio supondremos que en nuestro sistema la adsorción está restringida a la monocapa y que son despreciables las interacciones laterales adsorbato-adsorbato. Tanto el estudio de la adsorción en multicapa, como el del efecto de las interacciones laterales, serán considerados en posteriores capítulos.

2.1 Modelo de adsorción en monocapa

Consideremos como sustrato una red constituida por M sitios distinguibles e independientes, cuya dimensión espacial es d y su conectividad γ . Supondremos que N moléculas lineales formadas por k segmentos idénticos (k -meros) se encuentran adsorbidas sobre la red, de forma tal que cada sitio de la misma pueda estar vacío u ocupado por un segmento de adsorbato. Prohibiremos la múltiple ocupación de un mismo sitio, restringiendo el estudio al régimen de monocapa. A su vez, supondremos que las moléculas de adsorbato, que provienen de una fase gas (gas ideal) que se encuentra en equilibrio termodinámico con la fase adsorbida (o gas de red), mantienen su estructura molecular original (no está permitido que se disocien sobre la superficie).

El sistema descrito en el párrafo anterior, es un modelo de adsorción localizada sobre una superficie homogénea periódica. En ausencia de interacciones laterales adsorbato-adsorbato, el hamiltoniano del sistema puede escribirse como

$$H_k = N k U_0, \quad (2.1)$$

donde hemos supuesto que cada uno de los k segmentos de un k -mero, tiene un aporte de U_0 a la energía del sistema. Este modelo sencillo es adecuado para describir por ejemplo la adsorción de cadenas de hidrocarburos, para las cuales cada grupo metilo es considerado como un elemento capaz de adsorberse en un sitio individual (*bead segment description*) [Gordon and Glandt 1998].

Para resolver en forma exacta el modelo, bastaría con determinar el número de configuraciones permitidas o lo que es denominada *factor configuracional*

$$\Omega_k(M, N, d, \gamma), \quad (2.2)$$

ya que entonces podríamos calcular la función de partición

$$Q_k(M, N, d, \gamma, T) = \Omega_k(M, N, d, \gamma) \exp(-\beta H_k). \quad (2.3)$$

En la ecuación anterior hemos definido $\beta = 1/k_B T$. A partir de allí, sería un ejercicio sencillo obtener tanto la energía libre de Helmholtz F como la entropía configuracional S del sistema a partir de la relaciones

$$\beta F_k(M, N, d, \gamma, T) = -\ln Q_k(M, N, d, \gamma, T) \quad (2.4)$$

y

$$S_k(M, N, d, \gamma) = k_B \ln \Omega_k(M, N, d, \gamma). \quad (2.5)$$

Esta última es conocida como el postulado de Boltzmann. Sin embargo, hasta la fecha esto sólo ha sido posible de realizar para k -meros adsorbidos sobre redes unidimensionales ($d=1$) [Lichtman and McQuistan 1967; Ramirez-Pastor 1998a; Ramirez-Pastor *et al.* 1999]. En el caso especial de monómeros ($k=1$), este modelo es idéntico al de Langmuir [Langmuir 1916; Hill 1986], por lo que existe una única solución para toda d y γ . Es decir, para $k \geq 2$ y $d > 1$, sólo existen soluciones analíticas aproximadas.

El motivo por el cual es tan difícil calcular (2.2) para $k \geq 2$ y $d > 1$, se debe a que en general la exclusión generada por un k -mero cuando es depositado sobre la red, depende fuertemente de su entorno. Para entender mejor esto, veamos primero un ejemplo en el cual los cálculos analíticos pueden ser realizados en forma exacta. Supongamos por un momento que deseamos contar el número de configuraciones permitidas de N monómeros, siguiendo una secuencia en la cual se agrega de a un ente por vez. Como esta partícula puede ocupar un sólo sitio de red, el factor configuracional (2.2) se puede calcular como

$$\Omega_1(M, N) = \frac{M(M-1)(M-2)\dots(M-N+1)}{N!} = \frac{M!}{(M-N)!N!} = \binom{M}{N}, \quad (2.6)$$

en donde se ha dividido por $N!$ para tener en cuenta la indistinguibilidad de las partículas. A partir de (2.6) podemos determinar las principales propiedades termodinámicas del sistema. De hecho, usando (2.3), (2.4) y (2.5), la energía libre de Helmholtz y la entropía son iguales a:

$$\beta F_1 = \beta N U_0 - M \ln M + (M-N) \ln(M-N) + N \ln N \quad (2.7)$$

y

$$S_1 / k_B = M \ln M - (M-N) \ln(M-N) - N \ln N, \quad (2.8)$$

donde hemos empleado la fórmula de Stirling para aproximar el logaritmo natural de los números factoriales. Como veremos a lo largo de este trabajo, estaremos interesados en calcular cantidades intensivas que, en el límite termodinámico, no dependen del tamaño del sistema. Por lo tanto, dividiendo las expresiones anteriores por M , podemos obtener la energía libre de Helmholtz f y la entropía s por sitio de red:

$$\beta f_1(\theta) = \beta \theta U_0 + \theta \ln \theta + (1-\theta) \ln(1-\theta) \quad (2.9)$$

y

$$s_1(\theta) / k_B = -\theta \ln \theta - (1-\theta) \ln(1-\theta), \quad (2.10)$$

donde la fracción $\theta = N/M$ se denomina cubrimiento superficial. Finalmente, teniendo en cuenta que el potencial químico μ es igual a

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{M,T}, \quad (2.11)$$

se puede calcular también la isoterma de adsorción Langmuir [Langmuir 1916]:

$$\exp[\beta(\mu_1 - U_0)] = \frac{\theta}{1 - \theta}. \quad (2.12)$$

Este proceso de cálculo sólo se puede aplicar directamente para $k = 1$. En el caso de trímeros ($k = 3$) adsorbidos sobre una red cuadrada, por dar un ejemplo, cada uno de los entes excluye 14 posiciones de adsorción que hubiesen podido ser ocupadas por otra partícula (en general para k -meros lineales adsorbidos sobre la red cuadrada, esta exclusión es de $k^2 + 2k - 1$ posiciones). Esto puede verificarse para el par de trímeros de la figura 2.1 (a), el cual le excluye un total de 28 posiciones a cualquier nuevo ente que se desee depositar. Sin embargo, para configuraciones en las cuales estas partículas se encuentran muy próximas entre sí, ya no es cierta la afirmación anterior. La figura 2.1 (b) muestra como una misma posición es mutuamente excluida por el par de trímeros. De allí que esta nueva configuración sólo puede excluir un total de 27 posiciones. Incluso, cuando la cercanía entre los trímeros aumenta, la exclusión mutua puede ser aún mayor (ver figura 2.1 (c)).

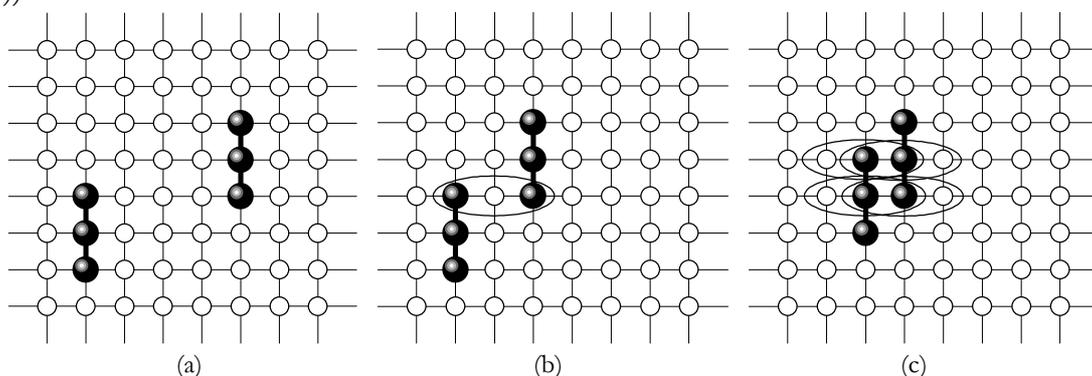


Figura 2.1. Tres configuraciones distintas de un par de trímeros sobre la red cuadrada. La exclusión total es de 28 en (a), 27 en (b) y 24 en (c). Los óvalos señalan las posiciones mutuamente excluidas por el par de trímeros.

Esta exclusión, que depende fuertemente de la configuración en la que se encuentran los k -mero ya adsorbidos, dificulta la realización de un conteo de estados como el efectuado para obtener el factor configuracional de monómeros (2.6). Este es el motivo por el cual a lo largo del presente capítulo, veremos diferentes aproximaciones analíticas. Precisamente, estaremos interesados en el cálculo tanto de la isoterma de adsorción como de la entropía configuracional. Posteriormente, compararemos estas aproximaciones con el cálculo realizado numéricamente mediante simulación de Monte Carlo.

2.2 Teoría de Flory-Huggins

Los primeros estudios de soluciones binarias compuestas por moléculas de k segmentos (polímeros) disueltas en un solvente monomérico, se remontan a la década del 30'. Este problema es isomorfo al de la adsorción de k -meros sobre una red regular homogénea.

La teoría de gas de red que presentaremos aquí [Hill 1986; Ramirez-Pastor 1998a], es una generalización de la aproximación de Bragg-Williams en el modelo de red de soluciones binarias compuestas por especies del mismo tamaño, y fue desarrollada en forma independiente por Flory [Flory 1942, 1953] y por Huggins [Huggins 1942a, 1942b, 1942c]. Sus principales argumentos se reproducen a continuación.

El sistema a estudiar es una solución condensada e incompresible, compuesta por N_1 moléculas de solvente, cada una de las cuales ocupa un sitio sobre la red, y N_2 moléculas de polímero, cada una de las cuales ocupa k sitios (no necesariamente dispuesto en forma lineal). Para una red de tamaño M tenemos que $M = N_1 + k N_2$, ya que no quedan sitios sin ocupar. Definimos además las fracciones θ_1 y θ_2 ocupadas, respectivamente, por el solvente y por el polímero de la siguiente forma:

$$\theta_1 = \frac{N_1}{N_1 + kN_2}, \quad \theta_2 = \frac{kN_2}{N_1 + kN_2} \quad \text{y} \quad \theta_1 + \theta_2 = 1. \quad (2.13)$$

Un sistema como el descrito es isomorfo al de adsorción con múltiple ocupación de sitios sin interacciones laterales (y con $U_0 = 0$), ya que θ_2 es equivalente a la fracción ocupada por los k -meros $\theta = k N/M$ y θ_1 es igual a la fracción de sitios vacíos ($1-\theta$). Para calcular la función de partición del sistema (que simplemente es igual al número total de configuraciones) suponemos que: partimos con la red totalmente vacía, luego agregamos los N_2 polímeros uno a uno y, posteriormente, llenamos los intersticios con los N_1 monómeros del solvente. De allí que

$$Q_k(N_1, N_2) = \Omega_k(N_1, N_2) = \frac{1}{N_2!} \prod_{i=1}^{N_2} \omega_i, \quad (2.14)$$

donde ω_i es el número de formas de ubicar el i -ésimo polímero cuando ya hay $i-1$ de ellos sobre la red. Se ha dividido por $N_2!$ para tener en cuenta la indistinguibilidad entre los entes que forman el sistema.

Para aproximar ω_{i+1} , suponemos que el nuevo polímero es depositado en la red como sigue. La primer unidad del mismo tendrá $M - k i$ sitios vacíos disponibles para ubicarse. Luego la segunda sólo dispondrá de $\gamma(1 - l_i)$, donde recordemos que γ es la conectividad y $l_i = k i/M$ es la fracción de sitios de la red ya ocupados. A partir de allí, el resto de las unidades tendrán $(\gamma - 1)(1 - l_i)$ posibilidades. Multiplicando estos factores llegamos a la expresión

$$\omega_{i+1} = (M - k i) \gamma (\gamma - 1)^{k-2} (1 - l_i)^{k-1} \approx (M - k i)^k \left(\frac{\gamma - 1}{M} \right)^{k-1}, \quad (2.15)$$

donde para simplificar el cálculo hemos reemplazado $(\gamma - 1)$ por γ . Usando la expresión (2.15), podemos determinar fácilmente el logaritmo natural de la función de partición (2.14) como:

$$\ln Q_k(N_1, N_2) = N_2(k-1) \ln \left(\frac{\gamma - 1}{M} \right) + k \sum_{i=0}^{N_2-1} \ln(M - k i). \quad (2.16)$$

Finalmente, aproximando la suma anterior por una integral y posteriormente realizando la sustitución $u = (M - k i)$ [Hill 1986; Ramirez-Pastor 1998a],

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^{N_2-1} \ln(M - k i) &\approx \int_0^{N_2} \ln(M - k i) di = \frac{1}{k} \int_{N_1}^M \ln u du \\ &= \frac{1}{k} (M \ln M - M - N_1 \ln N_1 + N_1), \end{aligned} \quad (2.17)$$

podemos calcular la energía libre del sistema por sitio de red

$$\begin{aligned} \beta f_k(\theta_1, \theta_2) &= -\frac{1}{M} \ln Q_k(N_1, N_2) = -\frac{1}{M} \ln \Omega_k(N_1, N_2) \\ \beta f_k(\theta_1, \theta_2) &= \frac{\theta_2}{k} \ln \frac{\theta_2}{k} + \theta_1 \ln \theta_1 - \left(\frac{k-1}{k} \right) \theta_2 \ln \left(\frac{\gamma - 1}{e} \right), \end{aligned} \quad (2.18)$$

donde e es el número de Euler.

Como estamos interesados en el problema de adsorción de k -meros, realizamos en la expresión anterior la sustitución $\theta = \theta_2$ y $(1 - \theta) = \theta_1$:

$$\beta f_k(\theta, T, \gamma) = \frac{\theta}{k} \ln \frac{\theta}{k} + (1 - \theta) \ln(1 - \theta) - \left(\frac{k-1}{k} \right) \theta \ln \left(\frac{\gamma-1}{e} \right). \quad (2.19)$$

Ahora bien, como mencionamos al comienzo de esta sección, los cálculos desarrollados anteriormente desprecian la energía de adsorción al tomar $U_0 = 0$. Aunque ello no significa una pérdida de generalidad, preferimos escribir la ecuación (2.19) como:

$$\beta f_k(\theta, T, \gamma) = \frac{\theta}{k} \ln \frac{\theta}{k} + (1 - \theta) \ln(1 - \theta) - \left(\frac{k-1}{k} \right) \theta \ln \left(\frac{\gamma-1}{e} \right) + \beta \theta U_0. \quad (\text{FH}) \quad (2.20)$$

Esta es la función de energía libre de Helmholtz por sitio de red dada por la teoría original de Flory-Huggins (FH). El último término en (2.20) se ha incorporado teniendo en cuenta que, si la energía de adsorción es diferente de cero, debe incluirse un factor de Boltzmann en la función de partición (2.14). A continuación, considerando que $F = U - TS$, con U igual a la energía media del sistema (en este caso es igual al hamiltoniano (2.1)), podemos calcular la entropía del sistema por sitio de red:

$$s_k(\theta, \gamma) / k_B = -\frac{\theta}{k} \ln \frac{\theta}{k} - (1 - \theta) \ln(1 - \theta) + \left(\frac{k-1}{k} \right) \theta \ln \left(\frac{\gamma-1}{e} \right). \quad (\text{FH}) \quad (2.21)$$

Por último, teniendo en cuenta que

$$\mu_k = \left(\frac{\partial F_k}{\partial N} \right)_{M,T} = k \left(\frac{\partial f_k}{\partial \theta} \right)_T, \quad (2.22)$$

obtenemos a partir de (2.20) la isoterma de adsorción:

$$\exp[\beta(\mu - kU_0)] = \frac{\theta}{k(\gamma-1)^{k-1}(1-\theta)^k}. \quad (\text{FH}) \quad (2.23)$$

Podemos comprobar que tomando $k = 1$ en las ecuaciones anteriores, se recupera la solución para monómeros dada al final de la sección anterior.

Como señalamos al comienzo de esta sección, la teoría de FH supone que los polímeros pueden ocupar los sitios de la red adoptando cualquier forma. En nuestro caso, estamos interesados sólo en k -meros lineales. Por otro lado, debemos observar que en la teoría original de FH, el término (2.15) cuenta erróneamente dos veces una misma posición (esto será explicado más adelante). Para adecuar la teoría de FH a nuestro problema y no cometer errores en el conteo de estados, simplemente tenemos que reconsiderar la forma de aproximar la función ω_{i+1} . Tanto la primera como la segunda unidad del k -mero deben tener el mismo número de posibilidades de ubicarse que las consideradas anteriormente, es decir, $(M - k i)$ y $\gamma(1 - l_i)$ respectivamente. Debido a que los entes son lineales, a partir de allí sólo hay una única dirección posible para seguir colocando los restantes $k - 2$ segmentos. Por lo tanto, los factores subsiguientes serán simplemente iguales a $(1 - l_i)$, término que sólo contempla la probabilidad que un sitio de la red esté vacío.

Este procedimiento nos lleva a contar dos veces una misma forma de colocar un k -mero. De hecho, es equivalente seleccionar un sitio A para poner el primer segmento y luego, siguiendo una determinada dirección, llenar los lugares vacíos hasta el sitio B

(distante k sitios de A); que elegir primero B para posteriormente cubrir los sitios vacíos hasta A. De otra forma estaríamos diferenciando los extremos del polímero. Para solucionar este inconveniente, basta con dividir por 2. Entonces, multiplicando estos factores llegamos a una nueva expresión para ω_{i+1} :

$$\omega_{i+1} = \frac{\gamma}{2} (M - ki)^k \left(\frac{1}{M} \right)^{k-1}. \quad (2.24)$$

Luego, siguiendo el mismo proceso de cálculo empleado anteriormente, podemos obtener la energía libre, la entropía y la isoterma de adsorción. Denominaremos a esta nueva solución analítica, aproximación de Flory-Huggins para k -meros Lineales (FHL):

$$\beta f_k(\theta, T, \gamma) = \frac{\theta}{k} \ln \frac{\theta}{k} + (1-\theta) \ln(1-\theta) + \frac{\theta}{k} \left[k-1 - \ln \left(\frac{\gamma}{2} \right) \right] + \beta \theta U_0, \quad (\text{FHL}) \quad (2.25)$$

$$s_k(\theta, \gamma) / k_B = -\frac{\theta}{k} \ln \frac{\theta}{k} - (1-\theta) \ln(1-\theta) - \frac{\theta}{k} \left[k-1 - \ln \left(\frac{\gamma}{2} \right) \right] \quad (\text{FHL}) \quad (2.26)$$

y

$$\exp[\beta(\mu - kU_0)] = \frac{2\theta}{k\gamma(1-\theta)^k}. \quad (\text{FHL}) \quad (2.27)$$

A diferencia de la teoría de FH, las ecuaciones (2.25), (2.26) y (2.27), sólo recuperan la solución para monómeros cuando $\gamma = 2$. Por lo tanto, su rango de aplicabilidad se restringe a $k \geq 2$. El hecho de que la teoría de FH si pueda hacerlo para cualquier conectividad, se debe a que durante el cálculo del factor configuracional se reemplazó $(\gamma - 1)$ por γ en la ecuación (2.15). Esta aproximación sirvió para introducir los términos necesarios que permiten que la teoría FH incluya el caso de monómeros. De no haberla efectuado (ya que no es imprescindible), el rango de aplicabilidad también se hubiera restringido a $k \geq 2$.

2.3 Extensión aproximada de la solución unidimensional exacta a $\gamma > 2$

Como señalamos en la sección 2.1, para $d = 1$ el modelo de adsorción localizada de k -meros tiene una solución analítica exacta para todo k [Lichtman and McQuistan 1967; Ramirez-Pastor 1998a; Ramirez-Pastor *et al.* 1999; Romá *et al.* 2005a], incluso si son incorporadas interacciones laterales adsorbato-adsorbato a primeros vecinos [Ramirez-Pastor 1998a; Ramirez-Pastor *et al.* 2000b, 2000c]. En esta sección describiremos brevemente como se obtiene la solución unidimensional exacta (sin interacciones laterales) y, posteriormente, usaremos la misma para realizar una aproximación que sea válida para redes de conectividad $\gamma > 2$.

Comenzamos considerando el factor configuracional exacto (2.2) para $\gamma = 2$, el cual es el número total de formas de arreglar N k -meros en una red unidimensional de M sitios [Ramirez-Pastor 1998a; Ramirez-Pastor *et al.* 1999]:

$$\Omega_k(M, N, \gamma = 2) = \frac{[M - (k-1)N]!}{N! [M - kN]!}. \quad (2.28)$$

A partir de (2.28) podemos calcular la función de partición canónica

$$\mathcal{Q}_k(M, N, T, 2) = \Omega_k(M, N, 2) \exp(-\beta k N U_0), \quad (2.29)$$

para luego, siguiendo los mismos procedimientos realizados en la sección anterior, determinar la energía libre de Helmholtz y la entropía por sitio de red

$$\beta f_k(\theta, T, 2) = - \left[1 - \frac{(k-1)\theta}{k} \right] \ln \left[1 - \frac{(k-1)\theta}{k} \right] + (1-\theta) \ln(1-\theta) + \frac{\theta}{k} \ln \frac{\theta}{k} + \beta \theta U_0 \quad (2.30)$$

y

$$s_k(\theta, 2) / k_B = \left[1 - \frac{(k-1)\theta}{k} \right] \ln \left[1 - \frac{(k-1)\theta}{k} \right] - (1-\theta) \ln(1-\theta) - \frac{\theta}{k} \ln \frac{\theta}{k}, \quad (2.31)$$

así como la isoterma de adsorción

$$\exp[\beta(\mu - kU_0)] = \frac{\theta \left[1 - \frac{(k-1)\theta}{k} \right]^{(k-1)}}{k(1-\theta)^k}, \quad (2.32)$$

donde nuevamente $\theta = kN/M$ es el cubrimiento superficial.

A continuación, usando (2.28), obtendremos una expresión aproximada del factor configuracional para $\gamma > 2$. La idea central consiste en formar una superficie bidimensional, partiendo de un ensamble de redes unidimensionales. Como un ejemplo, la figura 2.2 (a) muestra dímeros dispuestos sobre una red de sitios de $\gamma = 2$. Si formamos un arreglo ordenado de sistemas de este tipo como el mostrado en la figura 2.2 (b) entonces, para un tamaño de red suficientemente grande (en rigor en el límite termodinámico), el factor configuracional de N k -meros dispuestos en este ensamble de M sitios seguirá siendo igual al unidimensional, ecuación (2.28). Esto se debe a que, a pesar de que los sitios se encuentran distribuidos sobre una superficie, la conectividad sigue siendo $\gamma = 2$. Si ahora introducimos la posibilidad de que los dímeros puedan rotar ocupando así los sitios adyacentes, entonces nuestro sistema habrá adquirido un carácter bidimensional con $\gamma > 2$.

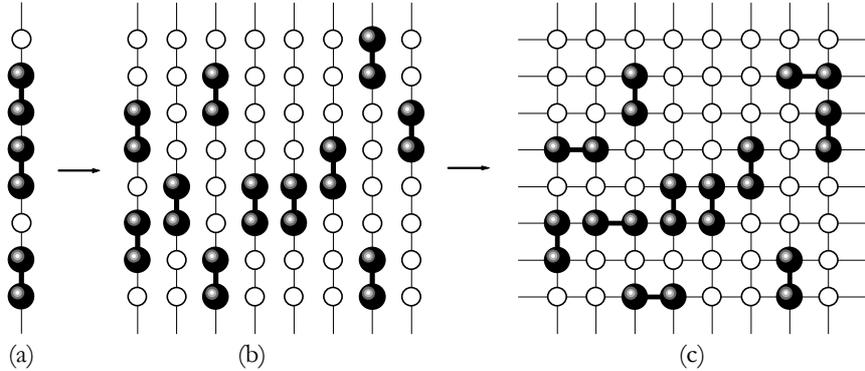


Figura 2.2. Extensión aproximada del factor configuracional unidimensional a redes de $\gamma > 2$. (a) Dímeros sobre una red de $\gamma = 2$, (b) ensamble de redes unidimensionales y (c) red cuadrada de sitios.

Esto se ejemplifica en la figura 2.2 (c) para $\gamma = 4$. Como vemos, a cada una de las configuración de N dímeros perfectamente alineada en la dirección arriba-abajo, le corresponden 2^N del sistema bidimensional. Comparando las figuras 2.2 (b) y (c) se hace evidente que este factor es sólo aproximado, ya que no todos los dímeros pueden rotar con suficiente libertad. En general, para una red de conectividad γ tendremos que

$$\Omega_k(M, N, \gamma) \approx \Omega_k(M, N, 2) \left(\frac{\gamma}{2} \right)^N. \quad (2.33)$$

Este factor tendrá un mayor grado de exactitud a medida que la densidad de k -meros disminuya a cero.

A partir de (2.33) podemos aproximar la función de partición y calcular la energía libre, la entropía y la isoterma de adsorción (seguimos un proceso similar al empleado en la sección anterior):

$$\begin{aligned} \beta f_k(\theta, T, \gamma) = & - \left[1 - \frac{(k-1)\theta}{k} \right] \ln \left[1 - \frac{(k-1)\theta}{k} \right] + \\ & + (1-\theta) \ln(1-\theta) + \frac{\theta}{k} \ln \left(\frac{2\theta}{\gamma k} \right) + \beta \theta U_0, \end{aligned} \quad \text{(EU)} \quad (2.34)$$

$$\begin{aligned} s_k(\theta, \gamma) / k_B = & \left[1 - \frac{(k-1)\theta}{k} \right] \ln \left[1 - \frac{(k-1)\theta}{k} \right] - \\ & - (1-\theta) \ln(1-\theta) - \frac{\theta}{k} \ln \left(\frac{2\theta}{\gamma k} \right) \end{aligned} \quad \text{(EU)} \quad (2.35)$$

y

$$\exp[\beta(\mu - kU_0)] = \frac{2\theta \left[1 - \frac{(k-1)\theta}{k} \right]^{(k-1)}}{k\gamma(1-\theta)^k}. \quad \text{(EU)} \quad (2.36)$$

Llamaremos a este conjunto de ecuaciones, Extensión de la solución Unidimensional a redes con $\gamma > 2$ (EU). Como vemos, (2.34), (2.35) y (2.36) se reducen a la solución unidimensional exacta cuando tomamos $\gamma = 2$.

2.4 Isoterma de Guggenheim-DiMarzio

Al igual que Flory y Huggins, diversos autores han propuesto una variedad de aproximaciones del factor configuracional de polímeros lineales. Una de ellas, calculada originalmente a Guggenheim [Guggenheim 1944] y que más tarde fue obtenida por DiMarzio [DiMarzio 1961], permite determinar el número de formas de arreglar N k -meros en una red de conectividad γ :

$$\Omega_k(M, N, \gamma) = \left(\frac{\gamma}{2} \right)^N \frac{M!}{N!(M - kN)!} \left\{ \frac{\left[\left(M - kN + \frac{(\gamma-2)k+2}{\gamma} N \right)! \right]^{\frac{\gamma}{2}}}{M!} \right\}. \quad (2.37)$$

Para obtener la ecuación anterior, se comienza por calcular el número de formas de arreglar N_1 k -meros sobre un total de M sitios, con la condición de que todos ellos se encuentren orientados en una de las direcciones posibles de la red, la cual es identificada por el subíndice 1. El valor obtenido coincide con el factor unidimensional exacto ecuación (2.28). Luego, se procede a calcular el número de formas de arreglar N_2 k -meros en otra de las direcciones de la red, pero esta vez bajo la condición de que ya fueron colocados N_1 en la dirección 1. Esto implica que los nuevos entes tendrán menos espacio para ubicarse. Por otro lado, a partir de aquí el cálculo deja de ser exacto convirtiéndose en una suerte de aproximación unidimensional con obstáculos (de hecho, podemos pensar que calculamos el número de forma de arreglar los k -meros de la figura 2.2 (b), si se interponen en su camino otros entes en forma transversal). De esta forma se prosigue llenando con N_i k -meros en la dirección i -ésima hasta llegar a $i = \gamma/2$ (por ejemplo, para una red triangular habrá tres direcciones que llenar), bajo la condición de que

$$N = \sum_{i=1}^{\gamma/2} N_i. \quad (2.38)$$

Finalmente, (2.37) se obtiene suponiendo que en promedio hay un mismo número de k -meros en cada una de las direcciones de la red (caso isotrópico). Por razones de espacio no mostraremos el desarrollo que permiten obtener dicho factor configuracional. Tal trabajo puede ser consultado en la referencia [DiMarzio 1961]. Sin embargo, a partir de este nuevo factor configuracional, calcularemos ahora la energía libre, la entropía y la isoterma de monocapa.

Como hemos realizado anteriormente, calculamos la energía libre y la entropía a partir de las relaciones (2.4) y (2.5). Ambas cantidades por sitio de red son igual a:

$$\beta f_k(\theta, T, \gamma) = \beta \theta U_0 + \frac{\theta}{k} \ln \frac{\theta}{k} + (1-\theta) \ln(1-\theta) - \left(\theta - \frac{\gamma}{2} \right) \ln \frac{\gamma}{2} - \left[\frac{\gamma}{2} - \frac{(k-1)\theta}{k} \right] \ln \left[\frac{\gamma}{2} - \frac{(k-1)\theta}{k} \right] \quad (\text{GD}) \quad (2.39)$$

y

$$s_k(\theta, \gamma) / k_B = -\frac{\theta}{k} \ln \frac{\theta}{k} - (1-\theta) \ln(1-\theta) + \left(\theta - \frac{\gamma}{2} \right) \ln \frac{\gamma}{2} + \left[\frac{\gamma}{2} - \frac{(k-1)\theta}{k} \right] \ln \left[\frac{\gamma}{2} - \frac{(k-1)\theta}{k} \right], \quad (\text{GD}) \quad (2.40)$$

donde nuevamente hemos empleado la fórmula de Stirling para aproximar el logaritmo natural de los números factoriales. La abreviatura GD ha sido introducida para hacer referencia a la aproximación de Guggenheim-DiMarzio. Finalmente, calculamos la isoterma de monocapa usando la relación (2.22):

$$\exp[\beta(\mu - kU_0)] = \frac{\theta \left[\frac{\gamma}{2} - \frac{(k-1)\theta}{k} \right]^{(k-1)}}{k(1-\theta)^k \left(\frac{\gamma}{2} \right)^k}. \quad (\text{GD}) \quad (2.41)$$

2.5 El Balance de Ocupación

Una aproximación adecuada para tratar el problema de adsorción de k -meros sin interacciones laterales es el Balance de Ocupación [Romá *et al.* 2001, 2002, 2003a]. Comenzaremos explicando sus fundamentos y luego la utilizaremos para calcular tanto la energía libre, como la entropía y la isoterma de monocapa, para el caso particular de dímeros sobre las redes hexagonal, cuadrada y triangular.

Si definimos

$$y = \exp[\beta(\mu - kU_0)] \quad (2.42)$$

entonces es posible demostrar que, en ausencia de interacciones laterales, se cumple la relación

$$y^{-1} = \frac{R(M, N)}{N}. \quad (2.43)$$

Esta expresión es llamada Balance de Ocupación (BO). En general, la función $R(M, N)$ puede interpretarse como *el número medio de posiciones o configuraciones que una nueva partícula puede adoptar, cuando ya hay N de ellas en el sistema.* En términos de la nomenclatura

introducida en la sección 2.2, R sería igual a ω_{N+1} . De hecho, es fácil demostrar que a partir de (2.15) y (2.24), y usando directamente el BO (2.43) se obtienen, respectivamente, las isothermas de FH y FHL. La interpretación de R es válida únicamente para aquellos sistemas en los cuales las posiciones sobre la red pueden ser ocupadas por un solo ente por vez. Es decir, para sistemas en los cuales existe un principio de exclusión o que cumplen con la estadística de Fermi. Este es el caso de la adsorción en monocapa (por ejemplo, la ecuación (2.43) no se cumple para la adsorción en multicapa).

Aunque es posible realizar una demostración formal de (2.43) [Romá *et al.* 2001, 2003a] aquí, por razones didácticas, derivaremos dicha expresión siguiendo argumentos menos rigurosos. Comenzamos considerando que el factor configuracional, o número total de formas de distribuir N entes *indistinguibles* sobre la red de M sitios, se puede escribir como

$$\Omega(M, N) = \frac{1}{N!} Y(M, N), \quad (2.44)$$

donde $Y(M, N)$ es igual al número total de formas de distribuir dichas partículas si a las mismas se les hubiesen puesto marcas. En otras palabras, $Y(M, N)$ es el factor configuracional de N entes *distinguibles*. Posteriormente, definimos una función $R_i(M, N)$ como el número de posiciones que puede ocupar sobre la red una nueva partícula, cuando ya hay en el sistema N de ellas en la configuración i -ésima. Entonces se cumple que

$$Y(M, N+1) = \sum_{i=1}^{Y(M, N)} R_i(M, N) = N! \sum_{i=1}^{\Omega(M, N)} R_i(M, N). \quad (2.45)$$

Teniendo en cuenta esta última expresión, podemos escribir el factor configuracional para $N+1$ partículas indistinguibles como

$$\Omega(M, N+1) = \frac{N!}{(N+1)!} \sum_{i=1}^{\Omega(M, N)} R_i(M, N) = \frac{1}{(N+1)} \sum_{i=1}^{\Omega(M, N)} R_i(M, N). \quad (2.46)$$

Si ahora calculamos el número medio de posiciones que puede ocupar sobre la red la nueva partícula

$$R(M, N) = \frac{1}{\Omega(M, N)} \sum_{i=1}^{\Omega(M, N)} R_i(M, N), \quad (2.47)$$

entonces la ecuación (2.46) puede ser reescrita:

$$\Omega(M, N+1) = \frac{1}{N+1} \Omega(M, N) R(M, N). \quad (2.48)$$

Teniendo en cuenta ahora el postulado de Boltzmann, ecuación (2.5), podemos escribir que

$$S(M, N+1)/k_b = S(M, N)/k_b + \ln \left[\frac{R(M, N)}{N+1} \right]. \quad (2.49)$$

Finalmente, a partir de la expresión anterior y la ecuación (2.11), es posible determinar que

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{M, T} - T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{M, T},$$

entonces

$$\ln y \approx -\frac{S(M, N+1)/k_B - S(M, N)/k_B}{1} \approx -\ln \left[\frac{R(M, N)}{N} \right], \quad (2.50)$$

en donde hemos tomado la energía media $U = N k U_0$. La ecuación anterior es equivalente a (2.43).

Observemos que la ecuación (2.43) puede ser aprovechada para calcular la isoterma de adsorción. Como un ejemplo, consideremos un gas de N monómeros adsorbidos sobre una red de M sitios. En este caso la función $R(M, N)$ sería igual a

$$R = M - N, \quad (2.51)$$

ya que si ya hay N partículas adsorbidas, entonces quedarán $M - N$ sitios vacíos disponibles para alojar un nuevo monómero. De (2.43) y (2.51) podemos obtener una vez más la isoterma de Langmuir ecuación (2.12).

A continuación, usaremos el BO para determinar la isoterma de adsorción de dímeros en redes de diferente conectividad. En este caso la función $R(M, N, \gamma)$ tiene la forma (aunque se ha simplificado la notación, en general, la función depende también de la dimensión del sustrato d y del tamaño del k -mero k)

$$R(M, N, \gamma) = \frac{\gamma M}{2} - (2\gamma - 1)N + L(M, N, \gamma). \quad (2.52)$$

El primer término del lado derecho de (2.52), representa el número de posiciones que podría adoptar un dímero si la red estuviera completamente vacía. El segundo, contempla la exclusión causada por los N dímeros que ya están adsorbidos, siempre y cuando la separación entre ellos sea suficientemente grande. Sobre este mismo punto hablamos en la sección 2.1 haciendo referencia al par de trímeros de la figura 2.1. Si las partículas son dímeros, el número de superposiciones de exclusión (o exclusiones mutuas) es igual a la cantidad de primeros vecinos ocupados. Esto se ejemplifica en la figura 2.3 para diferentes configuraciones sobre la red cuadrada de sitios.

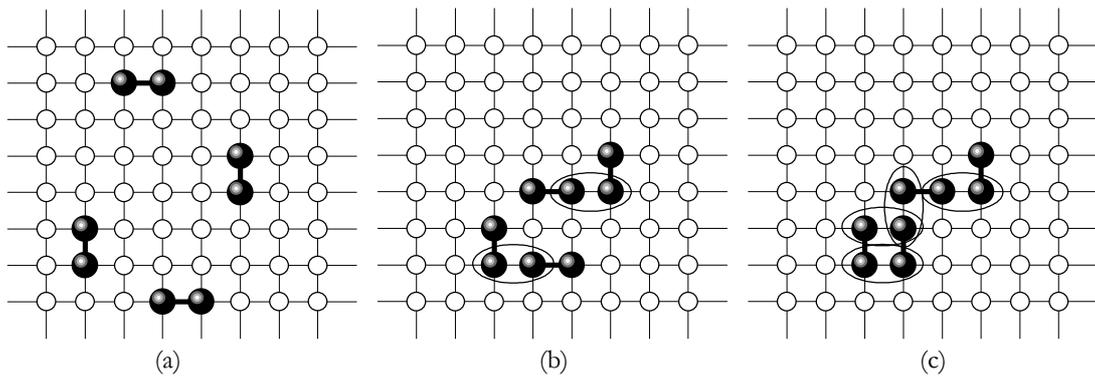


Figura 2.3. Tres configuraciones distintas de cuatro de dímeros sobre la red cuadrada. La exclusión total es de 28 en (a), 25 en (b) y 24 en (c) (suponga que hay condiciones de borde periódicas). Los óvalos señalan las posiciones mutuamente excluidas por los dímeros.

Para $\gamma = 4$, el segundo término del lado derecho de (2.52) nos dice que la exclusión causada por un dímero aislado es igual a 7. Este es el motivo por el cual las cuatro partículas de la figura 2.3 (a), eliminan un total de 28 posiciones. Sin embargo, como muestran las figuras 2.3 (b) y (c), por cada primer vecino ocupado aparecen superposiciones que disminuyen el valor de la exclusión total (los óvalos de la figura 2.3).

El fenómeno de exclusión simultánea de una misma posición, está contemplado en el tercer término del lado derecho de (2.52) (el cual sirve para corregir la exclusión excesiva

del segundo término). Como acabamos de ver para el caso de dímeros, L debe ser igual al número medio de primeros vecinos ocupados. El cálculo aproximado de dicha función puede ser realizado como sigue. Supongamos que es una aproximación aceptable, reducir el problema de N dímeros al de únicamente dos cuerpos a través de la siguiente expresión:

$$L(M, N, \gamma) \approx \frac{N(N-1)}{2} L(M, 2, \gamma). \quad (2.53)$$

La relación anterior aproxima el número medio de primeros vecinos ocupados, como el producto entre el número total de pares y la exclusión causada por un par aislado. Veamos como ejemplo el cálculo de $L(M, 2, \gamma)$ para la red cuadrada de sitios.

En general, el número total de formas de arreglar 1 y 2 dímeros sobre una red de conectividad γ es fácil de calcular:

$$\Omega(M, 1, \gamma) = \frac{1}{2!} \left(\frac{\gamma}{2} M \right) \quad (2.54)$$

y

$$\Omega(M, 2, \gamma) = \frac{1}{2!} \left(\frac{\gamma}{2} M \right) \left(\frac{\gamma}{2} M - 7 \right). \quad (2.55)$$

En el caso de la red cuadrada tenemos que

$$\Omega(M, 2, 4) = M(2M - 7). \quad (2.56)$$

Dicho número puede ser descompuesto en tres términos:

$$\Omega(M, 2, 4) = g_0 + g_1 + g_2, \quad (2.57)$$

donde g_i indica el número de configuraciones del par con i vecinos ocupados.

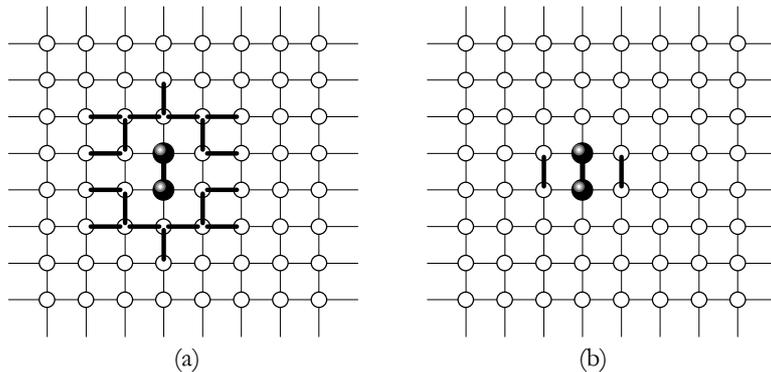


Figura 2.4. Las barras indican las 16 posiciones en las que un nuevo dímerno podría situarse en torno al ente que ya se encuentra sobre la red cuadrada. En (a) y (b) se muestran, respectivamente, aquellas configuraciones con uno y dos primeros vecinos ocupados.

Analizando la figura 2.4 (a) podemos determinar que, en torno al dímerno central, existen 14 posiciones en las que un segundo ente podría situarse para ocupar uno sólo primer vecino. De allí que:

$$g_1 = \frac{1}{2!} 2M \cdot 14 = 14M. \quad (2.58)$$

Por otro lado, sólo hay 2 posiciones en las que este puede situarse para ocupar dos primeros vecinos (figura 2.4 (b)):

$$g_2 = \frac{1}{2!} 2M \cdot 2 = 2M. \quad (2.59)$$

A partir de las ecuaciones (2.53), (2.56), (2.58) y (2.59) podemos calcular exactamente el número medio de primeros vecinos ocupados por el par

$$L(M, 2, 4) = \frac{1}{\Omega(M, 2, 4)} (g_1 + 2g_2) = \frac{18}{(2M-7)}, \quad (2.60)$$

y luego aproximar esta misma cantidad para N dímeros:

$$L(M, N, 4) = \frac{9N(N-1)}{(2M-7)}. \quad (2.61)$$

Usando ahora la ecuación (2.61), podemos escribir el BO para los dímeros sobre la red cuadrada de sitios:

$$y^{-1} \approx \frac{1}{N} \left[2M - 7N + \frac{9N(N-1)}{(2M-7)} \right]. \quad (2.62)$$

Si ahora tomamos el límite termodinámico N y $M \rightarrow \infty$ (pero manteniendo el cubrimiento θ finito) obtenemos:

$$y^{-1} = \frac{4}{\theta} - 7 + \frac{9}{4}\theta + O(\theta^2). \quad (2.63)$$

Aún se puede hacer algo más. Supongamos que el lado derecho de (2.63) corresponde a los primeros términos de una expansión en serie de potencias de θ . Entonces podemos aproximar aquellos que han sido despreciados, mediante un solo término de segundo orden:

$$y^{-1} = \frac{4}{\theta} - 7 + \frac{9}{4}\theta + a\theta^2. \quad (2.64)$$

El coeficiente a se puede determinar exigiendo que cuando $\theta \rightarrow 1$, cuando $y \rightarrow \infty$. De esta condición obtenemos $a = 3/4$ y por lo tanto:

$$\exp[\beta(\mu - 2U_0)] = \frac{\theta}{4 - 7\theta + \frac{9}{4}\theta^2 + \frac{3}{4}\theta^3}. \quad (\text{BO: } \gamma = 4 \text{ y } \kappa = 2) \quad (2.65)$$

Finalmente, usando la relación

$$s_{\kappa}(\theta, \gamma) / k_B = -\frac{1}{\kappa} \int_0^{\theta} \ln y(\theta') d\theta', \quad (2.66)$$

podemos calcular la energía libre y la entropía del sistema:

$$\beta f_2(\theta, T, \gamma) = \beta \theta U_0 - \frac{\theta}{2} [\ln C - \ln \theta - 2] + \frac{(1-\theta)}{2} \ln(1-\theta) + \frac{(A-\theta)}{2} \ln(A-\theta) - \frac{(B+\theta)}{2} \ln(B+\theta) - \frac{A}{2} \ln A + \frac{B}{2} \ln B \quad (2.67)$$

y

$$s_2(\theta, \gamma) / k_B = \frac{\theta}{2} [\ln C - \ln \theta - 2] - \frac{(1-\theta)}{2} \ln(1-\theta) - \frac{(A-\theta)}{2} \ln(A-\theta) + \frac{(B+\theta)}{2} \ln(B+\theta) + \frac{A}{2} \ln A - \frac{B}{2} \ln B, \quad (2.68)$$

en donde el las constantes A , B y C tienen los valores:

$$A = 2 \left(\sqrt{\frac{7}{3}} - 1 \right) \quad B = 2 \left(\sqrt{\frac{7}{3}} + 1 \right) \quad C = \frac{3}{4}. \quad (\text{BO: } \gamma = 4 \text{ y } k = 2) \quad (2.69)$$

La integral (2.66) no es trivial de resolver. Para ver un desarrollo completo consultar el apéndice A.1.

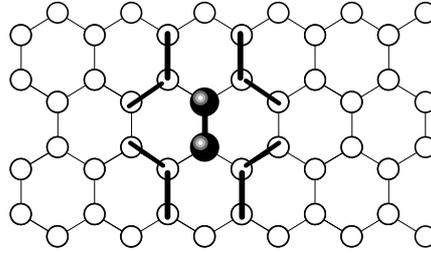


Figura 2.5. Las barras indican las 8 posiciones en las que un dímero podría situarse en torno a un segundo ente en la red hexagonal. Notemos que en todas estas configuraciones hay sólo un primer vecino ocupado.

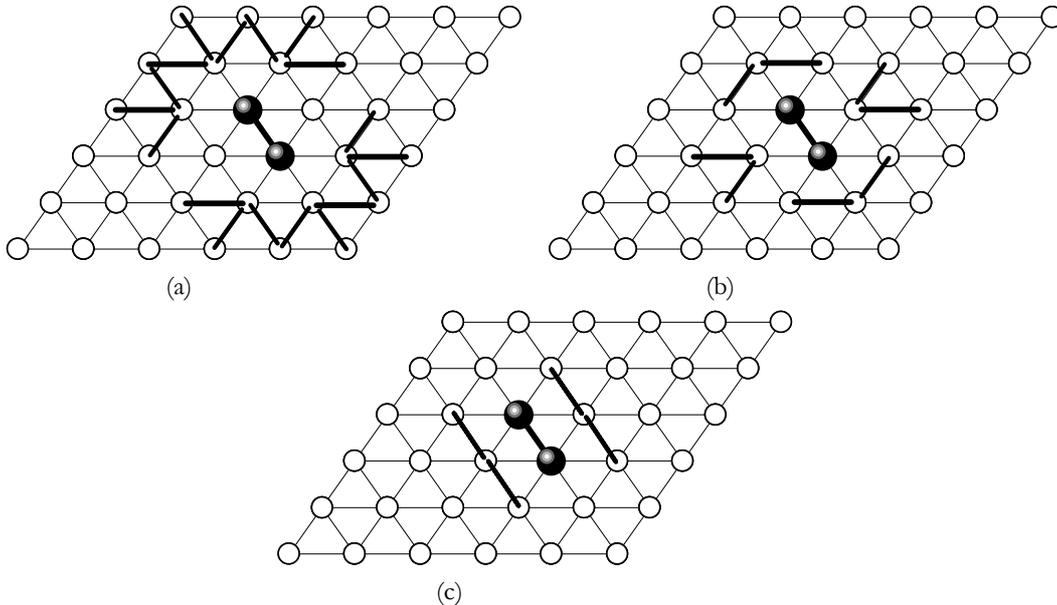


Figura 2.6. Las barras indican las 18 posiciones en las que un dímero podría situarse en torno a un segundo ente en la red triangular. En (a), (b) y (c) se muestran, respectivamente, aquellas configuraciones con uno, dos y tres primeros vecinos ocupados.

Siguiendo un procedimiento similar y teniendo en cuenta las figuras 2.5 y 2.6, podemos determinar la isoterma de adsorción para la red hexagonal ($\gamma = 3$) y triangular ($\gamma = 4$):

$$\exp[\beta(\mu - 2U_0)] = \frac{\theta}{3 - 5\theta + \frac{4}{3}\theta^2 + \frac{2}{3}\theta^3} \quad (\text{BO: } \gamma = 3 \text{ y } k = 2) \quad (2.70)$$

y

$$\exp[\beta(\mu - 2U_0)] = \frac{\theta}{6 - 11\theta + \frac{23}{6}\theta^2 + \frac{7}{6}\theta^3}. \quad (\text{BO: } \gamma = 6 \text{ y } k = 2) \quad (2.71)$$

Notemos que las dos ecuaciones anteriores tienen la misma forma que la isoterma de adsorción (2.65). De allí que, tanto la energía libre como la entropía tengan la misma forma funcional que (2.67) y (2.68). La única diferencia por supuesto, se encuentra en las constantes A , B y C :

$$A = \frac{3}{2}(\sqrt{3} - 1) \quad B = \frac{3}{2}(\sqrt{3} + 1) \quad C = \frac{2}{3} \quad (\text{BO: } \gamma = 3 \text{ y } k = 2) \quad (2.72)$$

y

$$A = \frac{15}{7} \left(\frac{\sqrt{53}}{5} - 1 \right) \quad B = \frac{15}{7} \left(\frac{\sqrt{53}}{5} + 1 \right) \quad C = \frac{7}{6}. \quad (\text{BO: } \gamma = 6 \text{ y } k = 2) \quad (2.73)$$

2.6 Expansión en coeficientes del Virial

La expansión en Coeficientes del Virial (CV) es una técnica muy usada para aproximar la ecuación de estado a bajas densidades [McQuarrie 1976]. Con esta metodología, es posible obtener todas las funciones termodinámicas de interés como series de potencias del cubrimiento superficial. Al igual que en la sección anterior, aquí calcularemos hasta el tercer coeficiente del virial, la energía libre, la entropía y la isoterma de monocapa, de dímeros sobre las redes hexagonal, cuadrada y triangular [Romá *et al.*, 2002, 2003a].

Comenzaremos describiendo el formalismo para el caso particular de un gas de red de k -meros, sin interacciones laterales y con un hamiltoniano del tipo (2.1). La gran función de partición se puede escribir como

$$\Xi_k(M, y) = \sum_{n=0}^{n_{\max}} y^n \Omega_k(M, n), \quad (2.74)$$

donde n es el número de entes y n_{\max} su máximo valor para una red de tamaño M (por razones de simplicidad, momentáneamente en este desarrollo hemos dejado implícita la dependencia con la conectividad de la red). En la asamblea gran canónica el cubrimiento superficial viene dado por

$$\theta = k \frac{N}{M} = k \frac{y}{M} \left(\frac{\partial \ln \Xi_k}{\partial y} \right)_M. \quad (2.75)$$

Un resultado que nos será de utilidad, es la siguiente expansión en serie de potencias:

$$\begin{aligned} \ln[1 + \zeta(x)] &= \ln[1 + \zeta(0)] + \left. \frac{\zeta'(x)}{[1 + \zeta(x)]} \right|_{x=0} x + \frac{1}{2!} \left\{ \frac{\zeta''(x)}{1 + \zeta(x)} - \left[\frac{\zeta'(x)}{1 + \zeta(x)} \right]^2 \right\} \Bigg|_{x=0} x^2 + \\ &+ \frac{1}{3!} \left\{ \frac{\zeta'''(x)}{1 + \zeta(x)} - 3 \frac{\zeta''(x)\zeta'(x)}{[1 + \zeta(x)]^2} + 2 \left[\frac{\zeta'(x)}{1 + \zeta(x)} \right]^3 \right\} \Bigg|_{x=0} x^3 + \dots, \end{aligned} \quad (2.76)$$

donde $\zeta(x)$ es una función arbitraria y las primas indican derivadas respecto de la variable x . Los primeros términos de la gran función de partición (2.74) son los siguientes:

$$\Xi_k(M, y) = 1 + \Omega_k(M, 1)y + \Omega_k(M, 2)y^2 + \Omega_k(M, 3)y^3 + \dots \quad (2.77)$$

Si identificamos $[1 + \zeta(x)]$ con Ξ_k y x con y entonces, luego de algunos pasos algebraicos, la expansión en serie de potencias del logaritmo natural de la gran función de partición puede escribirse como

$$\begin{aligned} \ln \Xi_k(M, y) &= \Omega_k(M, 1)y + \frac{1}{2} [2\Omega_k(M, 2) - \Omega_k^2(M, 1)]y^2 + \\ &+ \frac{1}{3} [3\Omega_k(M, 3) - 3\Omega_k(M, 2)\Omega_k(M, 1) + \Omega_k^3(M, 1)]y^3 + \dots \end{aligned} \quad (2.78)$$

Luego, usando la expresión anterior, calculamos el cubrimiento a partir de (2.75):

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{k}{M} \Omega_k(M, 1)y + \frac{k}{M} [2\Omega_k(M, 2) - \Omega_k^2(M, 1)]y^2 + \\ &+ \frac{k}{M} [3\Omega_k(M, 3) - 3\Omega_k(M, 2)\Omega_k(M, 1) + \Omega_k^3(M, 1)]y^3 + \dots \end{aligned} \quad (2.79)$$

$$\theta = b_1 y + b_2 y^2 + b_3 y^3 + \dots = \sum_{i=1}^{\infty} b_i y^i \quad (2.80)$$

donde usualmente a los b_i se los llama coeficientes del virial y en especial

$$\begin{aligned} b_1 &= \frac{k}{M} \Omega_k(M, 1) & b_2 &= \frac{k}{M} [2\Omega_k(M, 2) - \Omega_k^2(M, 1)] \\ b_3 &= \frac{k}{M} [3\Omega_k(M, 3) - 3\Omega_k(M, 2)\Omega_k(M, 1) + \Omega_k^3(M, 1)]. \end{aligned} \quad (2.81)$$

La ecuación (2.80) ya es una expresión que nos da la isoterma de adsorción. Sin embargo, hemos efectuado unos pasos algebraicos adicionales con la intención de invertir esta serie, de tal forma que y quede expresada como una función de θ :

$$y = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \theta^i = a_1 \theta + a_2 \theta^2 + a_3 \theta^3 + \dots \quad (2.82)$$

Ahora debemos calcular los coeficientes a_i de la expansión anterior. Esto se puede lograr invirtiendo los primeros términos de la serie (2.80). Reemplazando (2.82) en (2.80) e igualando término a término obtenemos

$$\theta = b_1 [a_1 \theta + a_2 \theta^2 + a_3 \theta^3 + \dots] + b_2 [a_1 \theta + a_2 \theta^2 + \dots]^2 + b_3 [a_1 \theta + \dots]^3 + \dots$$

$$\theta = [b_1 a_1] \theta + [b_1 a_2 + b_2 (a_1)^2] \theta^2 + [b_1 a_3 + 2b_2 a_1 a_2 + b_3 (a_1)^3] \theta^3 + \dots$$

$$[b_1 a_1] = 1 \quad [b_1 a_2 + b_2 (a_1)^2] = 0 \quad [b_1 a_3 + 2b_2 a_1 a_2 + b_3 (a_1)^3] = 0. \quad (2.83)$$

Finalmente, resolviendo las ecuaciones anteriores, los tres primeros coeficientes de la expansión en serie de potencias de θ de la isoterma de monocapa son

$$a_1 = \frac{1}{b_1} \quad a_2 = -\frac{b_2}{(b_1)^3} \quad a_3 = 2\frac{(b_2)^2}{(b_1)^5} - \frac{b_3}{(b_1)^4}. \quad (2.84)$$

Como podemos comprobar al analizar (2.81) y (2.84), para determinar del i -ésimo término de la isoterma (2.82), debemos ser capaces de calcular el factor configuracional para un número i de k -meros.

Seguidamente determinaremos las isotermas de adsorción de dímeros hasta el tercer coeficiente del virial, sobre las redes hexagonal, cuadrada y triangular. En la sección anterior ya obtuvimos los factores configuracionales para una y dos partículas, ecuaciones (2.54) y (2.55). Aunque es muy oneroso realizar un cálculo directo, indirectamente el factor configuracional para tres dímeros puede obtenerse fácilmente. Para el caso especial de la red cuadrada, combinando (2.48), (2.52), (2.56) y (2.60) obtenemos

$$\begin{aligned} \Omega_2(M, 3) &= \frac{1}{3}\Omega_2(M, 2)R_2(M, 2) \\ \Omega_2(M, 3) &= \frac{4}{3}M^3 - 14M^2 + \frac{116}{3}M. \end{aligned} \quad (2.85)$$

Luego, a partir de los factores configuracionales (2.54), (2.55) y (2.85), y las relaciones (2.81) y (2.84), podemos determinar fácilmente la isoterma de monocapa hasta el tercer coeficiente del virial:

$$\exp[\beta(\mu - 2U_0)] = \frac{\theta}{4} + \frac{7}{16}\theta^2 + \frac{5}{8}\theta^3 + \dots \quad (\text{CV: } \gamma = 4 \text{ y } k = 2) \quad (2.86)$$

Similarmente, para las redes hexagonal y triangular obtenemos

$$\exp[\beta(\mu - 2U_0)] = \frac{\theta}{3} + \frac{5}{9}\theta^2 + \frac{7}{9}\theta^3 + \dots \quad (\text{CV: } \gamma = 3 \text{ y } k = 2) \quad (2.87)$$

y

$$\exp[\beta(\mu - 2U_0)] = \frac{\theta}{6} + \frac{11}{36}\theta^2 + \frac{49}{108}\theta^3 + \dots \quad (\text{CV: } \gamma = 6 \text{ y } k = 2) \quad (2.88)$$

Finalmente, al igual que en la sección anterior, calculamos la energía libre y la entropía del sistema usando la relación (2.66) (ver apéndice A.2):

$$\begin{aligned} \beta f_2(\theta, T, \gamma) &= \beta \theta U_0 - \frac{\theta}{2} \left\{ 3 - \ln(A\theta) - \ln[B^2 + (\theta + C)^2] \right\} + \frac{C}{2} \ln \left[\frac{B^2 + (\theta + C)^2}{B^2 + C^2} \right] - \\ &\quad - B \left[\arctan\left(\frac{C}{B}\right) - \arctan\left(\frac{\theta + C}{B}\right) \right] \end{aligned} \quad (2.89)$$

y

$$s_2(\theta, \gamma) / k_B = \frac{\theta}{2} \left\{ 3 - \ln(\mathcal{A}\theta) - \ln \left[B^2 + (\theta + C)^2 \right] \right\} - \frac{C}{2} \ln \left[\frac{B^2 + (\theta + C)^2}{B^2 + C^2} \right] + \\ + B \left[\arctan \left(\frac{C}{B} \right) - \arctan \left(\frac{\theta + C}{B} \right) \right], \quad (2.90)$$

donde ahora, para cada conectividad, las constantes \mathcal{A} , B y C son

$$\mathcal{A} = \frac{5}{8} \quad B = \sqrt{\frac{111}{400}} \quad C = \frac{7}{20}, \quad (\text{CV: } \gamma = 4 \text{ y } k = 2) \quad (2.91)$$

$$\mathcal{A} = \frac{7}{9} \quad B = \sqrt{\frac{59}{196}} \quad C = \frac{5}{14} \quad (\text{CV: } \gamma = 3 \text{ y } k = 2) \quad (2.92)$$

y

$$\mathcal{A} = \frac{49}{108} \quad B = \sqrt{\frac{2439}{9604}} \quad C = \frac{33}{98}. \quad (\text{CV: } \gamma = 6 \text{ y } k = 2) \quad (2.93)$$

2.7 Estadística Fraccionaria

En estas dos últimas décadas, se ha desarrollado un nuevo marco teórico para estudiar sistemas que no pueden ser descritos por una estadística tradicional. Tal es el caso de los *anyones* o partículas con Estadística Fraccionaria (EF) en dos dimensiones [Leinaas 1977; Wilczek 1982]. Recientemente se ha propuesto [Haldane 1991; Wu 1994] que un factor configuracional de la forma

$$\Omega = \frac{(d_N + N - 1)!}{N!(d_N - 1)!}, \quad (2.94)$$

puede ser utilizado con este fin. La función

$$d_N = G - G_0(N) \quad (2.95)$$

es interpretada como el número de estados disponibles para la N -ésima partícula si ya hay $(N - 1)$ de ellas en el sistema. En este caso, si imponemos que $G_0(0) = 0$, entonces la constante G juega el papel del número de configuraciones del sistema cuando hay una sola partícula en él. Notemos que nuevamente las funciones ω_N (sección 2.2), R (sección 2.5) y d_N representan el mismo concepto físico.

Para mostrar la versatilidad del factor (2.94), consideremos por un momento que la función (2.95) tiene la forma particular $d_N = G - g(N - 1)$, siendo g una constante definida en el rango $[0, 1]$. Para $g = 0$ y $g = 1$ el factor configuracional describe, respectivamente, las estadísticas de un sistema de Bosones y Fermiones:

$$\Omega = \frac{(G + N - 1)!}{N!(G - 1)!} \quad (\text{Bosones}) \quad (2.96)$$

y

$$\Omega = \frac{G!}{N!(G - N)!} \quad (\text{Fermiones}) \quad (2.97)$$

Esto demuestra que (2.94) permite interpolar entre estos dos extremos y describir a su vez una variedad de EF para g en el rango $(0, 1)$.

En lo que sigue describiremos una generalización de la EF para tratar el problema de partículas de gran tamaño [Riccardo *et al.* 2003, 2004, 2005; Romá *et al.* 2005b]. Comenzaremos calculando la energía libre, la entropía y la isoterma a partir de (2.94). Más tarde mostraremos que una forma adecuada de la función (2.95), permite describir eficientemente el problema específico de adsorción de k -meros.

Comenzamos escribiendo la energía libre y la entropía a partir de (2.94):

$$\beta F(M, N, T) = \beta N k U_0 - (d_N + N - 1) \ln(d_N + N - 1) + N \ln N + (d_N - 1) \ln(d_N - 1) \quad (2.98)$$

y

$$S(M, N, T) / k_B = (d_N + N - 1) \ln(d_N + N - 1) - N \ln N - (d_N - 1) \ln(d_N - 1). \quad (2.99)$$

Luego, derivando (2.98) respecto de N , podemos calcular la isoterma de monocapa:

$$\exp[\beta(\mu - k U_0)] = \frac{n [1 - \tilde{G}_0(n) + n]^{\tilde{G}_0(n)-1}}{[1 - \tilde{G}_0(n)]^{\tilde{G}_0(n)}}. \quad (2.100)$$

En la ecuación anterior

$$n \equiv \frac{N}{G}, \quad \tilde{G}_0(n) \equiv \lim_{N, G \rightarrow \infty} \frac{G_0(N)}{G} \quad \text{y} \quad \tilde{G}'_0(n) \equiv \frac{d\tilde{G}_0(n)}{dn}. \quad (2.101)$$

Como vemos, en la función (2.100) el cubrimiento superficial ha sido suplantado por n , con $n = a\theta$ y

$$a = \frac{M}{kG}. \quad (2.102)$$

Por último, dividiendo las ecuaciones (2.98) y (2.99) por M y tomando el límite termodinámico, obtenemos la energía libre y la entropía por sitio de red:

$$\beta f_k(n, T, \gamma) = \beta \frac{n}{a} U_0 + \frac{n}{a k} \ln n - \frac{1}{a k} [1 - \tilde{G}_0(n) + n] \ln [1 - \tilde{G}_0(n) + n] + \frac{1}{a k} [1 - \tilde{G}_0(n)] \ln [1 - \tilde{G}_0(n)] \quad (2.103)$$

y

$$s_k(n, \gamma) / k_B = -\frac{n}{a k} \ln n + \frac{1}{a k} [1 - \tilde{G}_0(n) + n] \ln [1 - \tilde{G}_0(n) + n] - \frac{1}{a k} [1 - \tilde{G}_0(n)] \ln [1 - \tilde{G}_0(n)]. \quad (2.104)$$

Aunque la isoterma (2.100) está expresada en forma general, en la práctica debemos proponer una forma específica de la función \tilde{G}_0 . La opción más sencilla consiste en suponer una dependencia lineal

$$\tilde{G}_0 = gn, \quad (2.105)$$

donde g es una constante que en general dependerá de la conectividad de la red y del tamaño k . De allí que $\tilde{G}'_0 = g$ y

$$\exp[\beta(\mu - kU_0)] = \frac{a\theta[1 - a\theta(g-1)]^{(g-1)}}{[1 - a\theta g]^g}. \quad (2.106)$$

Como ejemplo consideremos el problema de adsorción unidimensional de k -meros. En este caso tendremos que $G = M$ y $a = k^{-1}$. Reemplazando estos valores en (2.106) y eligiendo $g = k$, podemos fácilmente comprobar que recuperamos la solución unidimensional de k -meros ecuación (2.32).

El ejemplo anterior nos permite ensayar una interpretación de g que sea suficientemente plausible. Como vimos, fue necesario igualarla al tamaño del k -mero para obtener la solución unidimensional. Esta elección no es caprichosa. Si observamos la definición de $\tilde{G}_0(n)$, ecuación (2.101), podemos constatar que en los extremos se debe cumplir que

$$\tilde{G}_0(0) = 0 \quad \text{y} \quad \tilde{G}_0(n_{\max}) = 1, \quad (2.107)$$

donde el número máximo está dado por la expresión

$$n_{\max} = \frac{N_{\max}}{G} = \frac{M}{kG}. \quad (2.108)$$

Si ahora queremos que $\tilde{G}_0(n)$ sea lineal y, a su vez, cumpla con los valores extremos (2.107), entonces simplemente debemos tomar

$$g = \frac{kG}{M} = \frac{1}{a}. \quad (2.109)$$

Finalmente esto explica la elección de $g = k$ para el caso unidimensional.

Por último, si tomamos

$$G = \frac{\gamma}{2}M, \quad (2.110)$$

y nos valemos de las ecuaciones (2.102) a (2.106) y (2.109), podemos escribir la energía libre, la entropía y la isoterma de monocapa para el problema general de k -meros adsorbidos sobre una red de conectividad γ :

$$\begin{aligned} \beta f_k(\theta, T, \gamma) = & \beta\theta U_0 + \frac{\theta}{k} \ln\left(\frac{2\theta}{k\gamma}\right) + \frac{\gamma}{2}(1-\theta)\ln(1-\theta) - \\ & - \frac{\gamma}{2} \left[1 - \left(\frac{k\gamma-2}{k\gamma}\right)\theta \right] \ln \left[1 - \left(\frac{k\gamma-2}{k\gamma}\right)\theta \right], \end{aligned} \quad (\text{EF}) \quad (2.111)$$

$$\begin{aligned} s_k(\theta, \gamma) / k_B = & -\frac{\theta}{k} \ln\left(\frac{2\theta}{k\gamma}\right) - \frac{\gamma}{2}(1-\theta)\ln(1-\theta) + \\ & + \frac{\gamma}{2} \left[1 - \left(\frac{k\gamma-2}{k\gamma}\right)\theta \right] \ln \left[1 - \left(\frac{k\gamma-2}{k\gamma}\right)\theta \right] \end{aligned} \quad (\text{EF}) \quad (2.112)$$

y

$$\exp[\beta(\mu - kU_0)] = \frac{\frac{2\theta}{k\gamma} \left[1 - \frac{2\theta}{k\gamma} \left(\frac{k\gamma}{2} - 1 \right) \right]^{\left(\frac{k\gamma}{2} - 1 \right)}}{[1 - \theta]^{\frac{k\gamma}{2}}}. \quad (\text{EF}) \quad (2.113)$$

2.8 Simulación de Monte Carlo

Como hemos podido observar en las secciones anteriores, existen un número importante de aproximaciones analíticas de la isoterma de monocapa, para el problema específico de adsorción de k -meros lineales. Los desarrollos anteriores no nos permiten determinar cuál de ellas es la más adecuada, o cuál debe emplearse en una situación particular. Con el objeto de estudiar más adelante el grado de exactitud de las isotermas analíticas, en esta sección describiremos la forma de realizar un algoritmo de Monte Carlo (MC) para obtener una solución numérica de nuestro problema. Esta será considerada nuestra mejor solución del modelo descrito en la sección 2.1.

Como es usual, el algoritmo consiste en generar un proceso de Markov definido en términos de la probabilidad de aceptación de Metropolis [Metropolis *et al.* 1953; Binder 1979; Nicholson and Parsonage 1982]:

$$W_{i,j} = \min \left\{ 1, \exp \left[-\beta \Delta H_{i,j} \right] \right\}. \quad (2.114)$$

La ecuación anterior nos dice que, el intento de cambiar el sistema desde su configuración i -ésima a otra denominada j -ésima, debe aceptarse con una probabilidad igual al mínimo entre 1 y un factor de Boltzmann. En la asamblea gran canónica y en ausencia de interacciones laterales tenemos que el cambio energético producido en el sistema, $\Delta H_{i,j}$, en la transición desde la configuración i -ésima formada por N_i partículas, a la j -ésima formada por N_j partículas es

$$\Delta H_{i,j} = (kU_0 - \mu) \Delta N_{i,j}, \quad (2.115)$$

donde $\Delta N_{i,j} = N_j - N_i$. Por lo tanto, si en nuestro proceso de Markov sólo se permiten cambios con $\Delta N_{i,j} = \pm 1$ (adsorción y desorción de una sola partícula), entonces la probabilidad de aceptación (2.114) podrá tomar los valores

$$W_{ads} = \min \left\{ 1, \exp \left[\beta (\mu - kU_0) \right] \right\} = \min \{ 1, y \} \quad (\text{adsorción}) \quad (2.116)$$

y

$$W_{des} = \min \left\{ 1, \exp \left[\beta (kU_0 - \mu) \right] \right\} = \min \{ 1, y^{-1} \}. \quad (\text{desorción}) \quad (2.117)$$

Notemos que la dinámica del sistema depende directamente de la función y , la cual fue definida anteriormente en la ecuación (2.42). Es decir, la solución numérica de MC será la misma para cada conjunto de parámetros $\{\mu, U_0 \text{ y } T\}$ que determinen un mismo valor de esta función (de hecho, en todas las isotermas analíticas que hemos desarrollado, y aparece como una función de θ).

La ecuaciones (2.116) y (2.117) permiten cumplir con el *principio de reversibilidad microscópica*, y son una condición necesaria para arribar a una distribución de equilibrio que cumpla un *balance detallado* entre las configuraciones accesibles del sistema [Binder 1979; Ramirez-Pastor 1998a]. Sin embargo, aunque sean usadas rigurosamente para aceptar o no un dado cambio, debemos prever que el algoritmo intente transiciones carentes de un *sesgo*

particular. Es decir, es necesario que la configuración de destino (j -ésima) sea elegida con igual probabilidad, de entre todas las posibles que puedan ser alcanzadas a partir de la inicial (i -ésima), para un dado mecanismo de cambio particular. En nuestro caso, el algoritmo completo que cumple con la condición anterior y que fue usado en la simulación de MC, es descripto a continuación:

Algoritmo I

- a- Elegimos un valor de y .
- b- Se comienza o con la red de sitios completamente vacía o en una configuración arbitraria. Esta será llamada i -ésima y en general estará caracterizada por una determinada distribución espacial de N_i k -meros sobre los sitios de la red.
- c- Elegimos al azar una k -upla de entre todas las que existen en la configuración i -ésima. Existen sólo k -uplas vacías o llenas. Una k -upla vacía es un conjunto de k sitios dispuestos en forma lineal que no han sido ocupados. Por otro lado, una k -upla llena es simplemente un k -mero adsorbido (notemos que en esta última categoría, no son considerados como k -uplas llenas, aquellos conjuntos de k sitios ocupados dispuestos en forma lineal, si estos pertenecen a diferentes k -meros).
- d- Generamos un número aleatorio η en el intervalo $[0,1]$.
- e- En el caso que la k -upla seleccionada al azar en el punto "c" esté vacía, intentamos un proceso de adsorción: si $\eta \leq W_{ads}$, el cambio es aceptado y el sistema pasa desde su configuración i -ésima a la j -ésima, las cuales difieren entre sí porque la k -upla elegida ha sido ocupada por un nuevo k -mero. De otra forma, si $\eta > W_{ads}$, el sistema permanece en la configuración inicial.
- f- En el caso que la k -upla seleccionada sea un k -mero adsorbido, intentamos un proceso de desorción: si $\eta \leq W_{des}$, el cambio es aceptado y el sistema pasa desde su configuración i -ésima a la j -ésima. Estas difieren entre sí porque el k -mero elegido ha sido eliminado de la red. De otra forma, si $\eta > W_{des}$, el sistema permanece en la configuración inicial.
- g- Tomamos la nueva configuración del sistema como la i -ésima. Posteriormente regresamos al punto "c". Esto cumple un ciclo o paso elemental de simulación.

Hay un punto que debe ser aclarado. Para elegir una k -upla se pueden seguir dos procesos diferentes, los cuales son equivalentes. Por un lado, es posible realizar un algoritmo que nos permita conocer en todo momento, tanto las posiciones como las características (vacías o llenas) de las k -uplas del sistema. Esto requiere la realización de actualizaciones paso a paso que ya que la adsorción y la desorción, respectivamente, destruyen y crean k -uplas vacías, así como crean y destruyen k -uplas llenas. Sin embargo, si en todo momento conocemos esta información, nos será muy fácil seleccionar al azar uno de tales entes en forma efectiva (sin pérdida de tiempo).

Otra forma de proceder, consiste en elegir al azar un sitio y una las $\gamma / 2$ direcciones sobre la red. Esto permite en principio localizar una k -upla: esta se formará agrupando el sitio elegido con sus vecinos a lo largo de la dirección seleccionada. Ahora bien, este proceso de búsqueda podría frustrarse, ya que en principio la k -upla elegida no necesariamente estará vacía o llena. También es posible que esos k sitios pertenezcan a diferentes k -uplas (llenas o vacías). Por lo tanto, aunque este mecanismo no necesita actualizaciones paso a paso, a grandes cubrimientos de la red no es muy efectivo. En este trabajo hemos usado ambas formas de elegir una k -upla. Sin embargo, la primera de ellas ha probado ser la más adecuada para tratar con k -meros de gran tamaño.

Cada ciclo del algoritmo I, describe sólo un intento elemental por cambiar el estado del sistema. Denominaremos un Paso de MC (PMC) o unidad de tiempo de MC, a M de tales intentos (ya sean efectivos o no). Luego de descartar un número t' de PMC (que aseguren

que ya estamos en el equilibrio termodinámico), el cubrimiento medio de k -meros se obtiene como un promedio aritmético sobre un tiempo adicional t [Binder 1979]:

$$\theta = \frac{k \langle N \rangle}{M} = \frac{k}{M} \left(\frac{1}{t} \sum_{i=t'}^{t'+t} N_i \right), \quad (2.118)$$

donde el número instantáneo de entes N_i es muestreado una vez por cada PMC. El cubrimiento superficial es el único parámetro medido en esta simulación. Para minimizar los efectos de tamaño finito, se incorporaron condiciones de borde periódicas.

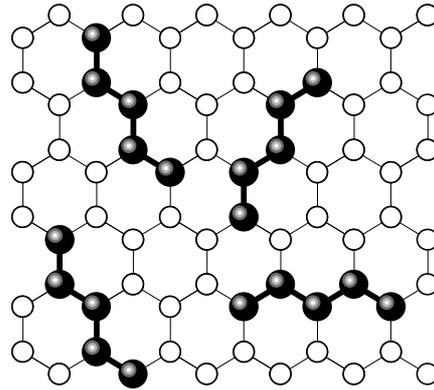


Figura 2.7. Cuatro de las formas en que podría situarse un pentámero sobre la red hexagonal.

Finalmente debemos destacar una característica de la adsorción sobre la red hexagonal. Como ejemplo, la figura 2.7 muestra para pentámeros la forma que se ha elegido para situar los entes sobre este tipo de superficie. Precisamente, un k -mero será depositado sobre k sitios de la red, de tal manera que el primero y el último segmento del ente se encuentren lo más alejados posible uno del otro. Esta regla simple define el concepto de k -mero *lineal* sobre la red hexagonal. Además, permite que las partículas se adsorban en forma totalmente elongada.

2.9 Comparación entre los resultados analíticos y de simulación

En esta sección analizaremos las isothermas analíticas, comparándolas con la simulación de MC. Esto nos permitirá determinar el grado de confiabilidad de dichas soluciones. Comenzaremos con el problema particular de dímeros adsorbidos sobre las redes hexagonal, cuadrada y triangular. Posteriormente, veremos los resultados para k -meros de gran tamaño sobre estas mismas superficies.

Antes de analizar los datos obtenidos, debemos destacar que los cálculos numéricos fueron realizados sobre redes cuya dimensión lineal L ($M = L \times L$), se eligió para minimizar los efectos de tamaño. En especial se comprobó que es suficiente con tomar $L = 20k$, para realizar la simulación de MC de la adsorción de un k -mero de tamaño k . Por otro lado, también se encontró que basta con tomar un número de PMC de $t' = t = 10^6$ para que los resultados numéricos sean confiables.

Vale la pena empezar comparando las isothermas de dímeros, con la de monómeros ecuación (2.12). La figura 2.8 ha sido editada con este propósito. Una de las características más sobresaliente que podemos observar, es que la isoterma para $k = 1$ presenta una simetría partícula-vacancia. Analíticamente esta propiedad puede expresarse mediante la ecuación [Hill 1986]

$$y(\theta)y(1-\theta) = 1. \quad (2.119)$$

En general, esta simetría no está presente en la adsorción de k -meros de tamaño $k \geq 2$. Podemos ver también en la figura 2.8 que, aunque las isothermas de dímeros se parecen entre sí, hay una tendencia clara que muestra, para un dado valor de $\beta (\mu - 2U_0)$, un leve incremento del cubrimiento superficial para redes de mayor conectividad.

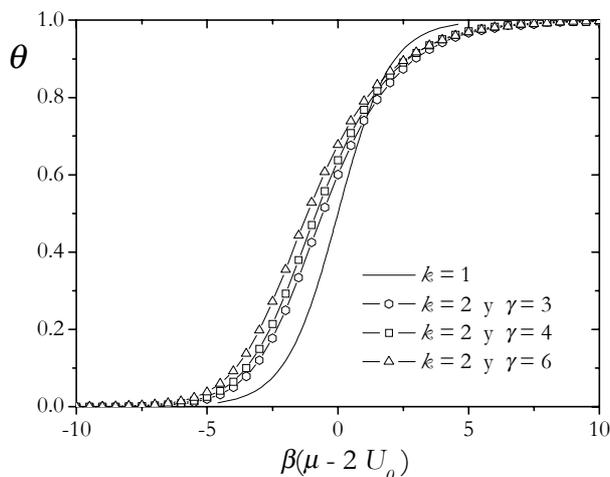


Figura 2.8. Comparación entre la isoterma exacta de monómeros y las isothermas de dímeros para las tres conectividades estudiadas.

Para entender el origen de este comportamiento, escribamos una isoterma rudimentaria usando el BO ecuación (2.43) y sólo el primer término de la relación (2.52). Con esta aproximación obtenemos la siguiente relación que es válida para dímeros a bajas densidades:

$$\ln \theta = \ln \gamma + \beta (\mu - 2U_0). \quad (2.120)$$

Podemos comprobar que, para un valor fijo de $\beta (\mu - 2U_0)$, el cubrimiento será mayor a medida que aumente la conectividad de la red. Cualitativamente lo que sucede es que aparecen muchas k -uplas vacías a medida que γ crece. Entonces, para una misma probabilidad de adsorción, las chances de que un dímero se deposite sobre la red serán mayores. A su vez, se puede comprobar que la desorción será la misma para cualquier red. Por lo tanto, en el estado estacionario, el cubrimiento deberá incrementarse en aquellas redes de mayor conectividad.

La tabla 2.1 presenta una compilación de todas las isothermas analíticas aproximadas vistas en este trabajo, las cuales por conveniencia han sido reescritas. Las figuras 2.9 (a) y (b) muestran, para dímeros en la red hexagonal, una comparación entre los resultados analíticos y los de simulación de MC. Podemos observar cualitativamente, que sólo para la aproximación CV aparecen grandes diferencias con los datos numéricos. Sin embargo, para cuantificar el grado de exactitud de las isothermas teóricas, definimos un error como el valor absoluto de la diferencia porcentual entre el cubrimiento de simulación θ_{MC} y el analítico θ_{AN} , para un mismo valor de $\beta (\mu - 2U_0)$:

$$\Delta_{\theta}(\%) = 100 \left| \frac{\theta_{MC} - \theta_{AN}}{\theta_{MC}} \right|_{y=cte}. \quad (2.121)$$

Las figuras insertadas en 2.9 (a) y (b) muestran este error calculado para cada una de las aproximaciones (hay que notar que las escalas de estas figuras son diferentes). De esta forma podemos corroborar lo observado anteriormente en forma cualitativa para CV.

La figura 2.9 (a) muestra que, a pesar de que FH es similar a los datos numéricos, el error porcentual de esta aproximación es muy grande a bajos cubrimientos. Notemos que

nuestra modificación de la teoría de Flory- Huggins para k -meros lineales (la aproximación FHL) presenta ventajas importantes frente a la original FH. Como era de esperarse, hay un acuerdo importante con la simulación para bajas concentraciones (esto también es válido para CV). Por otro lado, la figura 2.9 (b) muestra que el BO y la isoterma de GD sobresalen del resto de las soluciones analíticas, siendo esta última la mejor comportada.

$\beta(\mu - kU_0) = \ln\left(\frac{\theta}{k}\right) - k \ln(1-\theta) - (k-1)\ln(\gamma-1)$	FH
$\beta(\mu - kU_0) = \ln\left(\frac{\theta}{k}\right) - k \ln(1-\theta) - \ln\left(\frac{\gamma}{2}\right)$	FHL
$\beta(\mu - kU_0) = \ln\left(\frac{\theta}{k}\right) - k \ln(1-\theta) - \ln\left(\frac{\gamma}{2}\right) + (k-1)\ln\left[1 - \frac{(k-1)\theta}{k}\right]$	EU
$\beta(\mu - kU_0) = \ln\left(\frac{\theta}{k}\right) - k \ln(1-\theta) - \ln\left(\frac{\gamma}{2}\right) + (k-1)\ln\left[1 - \frac{(k-1)2\theta}{k\gamma}\right]$	GD
$\beta(\mu - kU_0) = \ln\left(\frac{\theta}{k}\right) - \frac{k\gamma}{2}\ln(1-\theta) - \ln\left(\frac{\gamma}{2}\right) + \left(\frac{k\gamma}{2} - 1\right)\ln\left[1 - \theta\frac{(k\gamma-2)}{k\gamma}\right]$	EF
$\beta(\mu - 2U_0) = \ln(3\theta) - \ln(9 - 15\theta + 4\theta^2 + 2\theta^3)$ ($k = 2$ y $\gamma = 3$)	BO
$\beta(\mu - 2U_0) = \ln(4\theta) - \ln(16 - 28\theta + 9\theta^2 + 3\theta^3)$ ($k = 2$ y $\gamma = 4$)	
$\beta(\mu - 2U_0) = \ln(6\theta) - \ln(36 - 66\theta + 23\theta^2 + 7\theta^3)$ ($k = 2$ y $\gamma = 6$)	
$\beta(\mu - 2U_0) = \ln\left(\frac{\theta}{3} + \frac{5}{9}\theta^2 + \frac{7}{9}\theta^3\right)$ ($k = 2$ y $\gamma = 3$)	CV
$\beta(\mu - 2U_0) = \ln\left(\frac{\theta}{4} + \frac{7}{16}\theta^2 + \frac{5}{8}\theta^3\right)$ ($k = 2$ y $\gamma = 4$)	
$\beta(\mu - 2U_0) = \ln\left(\frac{\theta}{6} + \frac{11}{36}\theta^2 + \frac{49}{108}\theta^3\right)$ ($k = 2$ y $\gamma = 6$)	

Tabla 2.1. Isotermas de adsorción de k -meros en monocapa sin interacciones laterales, para todas las aproximaciones usadas en este trabajo.

Una información similar es mostrada en las figuras 2.10 y 2.11 para, respectivamente, dímeros sobre las redes cuadrada y triangular. Nuevamente observamos que las aproximaciones de FH y CV, presentan un error porcentual muy grande al ser comparadas con la simulación. Para las isotermas analíticas EU y EF, podemos constatar que un aumento en la conectividad está acompañado de un incremento promedio en el error porcentual (como vemos, ha sido necesario agrandar la escala de las figuras insertadas en dichas gráficas). El caso opuesto sucede con la aproximación FHL, la cual se asemeja cada vez más a la simulación a medida que aumenta γ . Por otro lado, siguiendo este mismo análisis, las isotermas BO y GD muestran una competencia muy pareja. Mientras es claro que para $\gamma = 3$ la ecuación GD supera a BO, esta situación se revierte en la red cuadrada. Sin embargo, para $\gamma = 6$ los errores cometidos por ambas aproximaciones son muy parecidos. Debe destacarse que, a diferencia de BO, la isoterma de GD muestra una desviación muy pareja respecto de los datos de simulación.

Otra forma de analizar las aproximaciones analíticas, consiste en comparar la entropía por sitio de red con la determinada en la simulación de MC. Este último cálculo puede realizarse de diferentes maneras. Como previamente hemos determinado numéricamente la isoterma de adsorción, usaremos esta misma información para calcular la entropía del sistema. El método que emplearemos se denomina Integración Termodinámica (IT) [Binder 1985; Romá 2000a] y consiste simplemente en aprovechar la relación (2.66) para

integrar la isoterma de simulación. Los resultados numéricos y analíticos, de la entropía por sitio de red para dímeros adsorbidos sobre las redes hexagonal, cuadrada y triangular se muestran, respectivamente, en las figuras 2.12, 2.13 y 2.14.

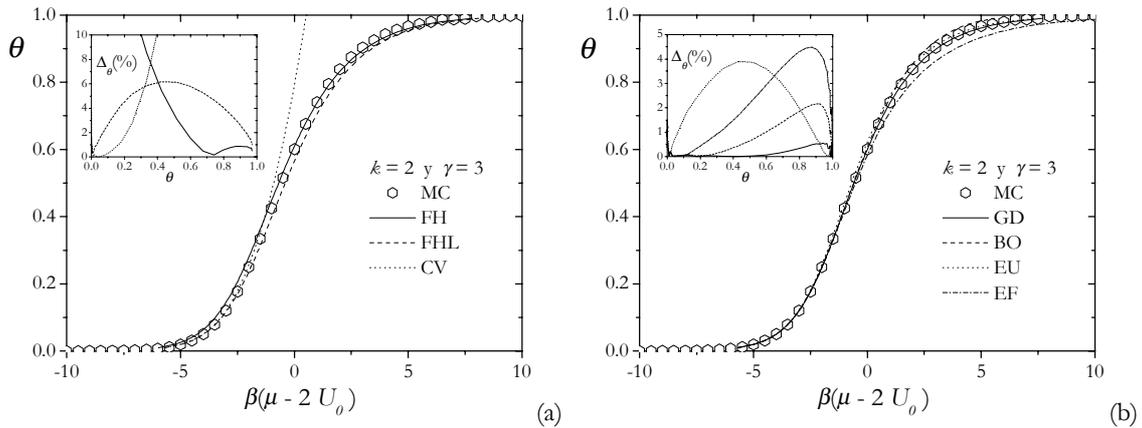


Figura 2.9. Adsorción de dímeros en la red hexagonal. Comparación entre la isoterma de MC (símbolos) y las soluciones analíticas. En (a) se presentan FH, FHL y CV, y en (b) GD, BO, EU y EF. Las figuras insertadas muestran el error cometido por cada aproximación (notar que tienen diferente escala).

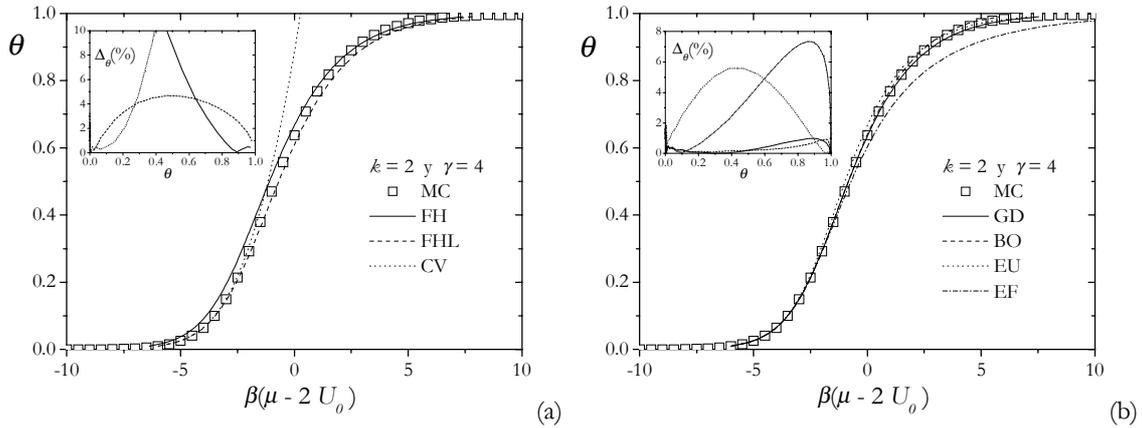


Figura 2.10. Adsorción de dímeros en la red cuadrada. Comparación entre la isoterma de MC (símbolos) y las soluciones analíticas. En (a) se presentan FH, FHL y CV, y en (b) GD, BO, EU y EF. Las figuras insertadas muestran el error cometido por cada aproximación (notar que tienen diferente escala).

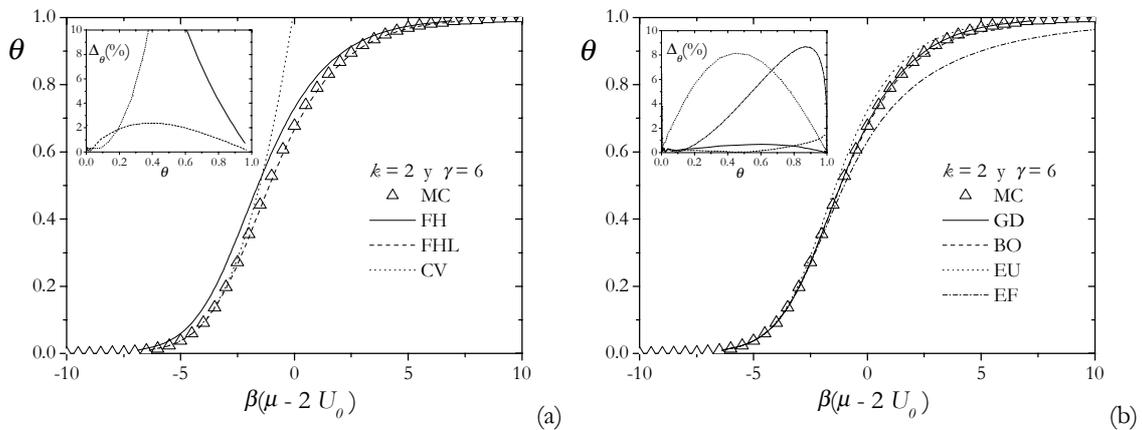


Figura 2.11. Adsorción de dímeros en la red triangular. Comparación entre la isoterma de MC (símbolos) y las soluciones analíticas. En (a) se presentan FH, FHL y CV, y en (b) GD, BO, EU y EF. Las figuras insertadas muestran el error cometido por cada aproximación (notar que tienen diferente escala).

Notemos que las discrepancias a altos cubrimientos, son más notorias cuando comparamos los datos entrópicos. Por ejemplo, la isoterma de adsorción FHL para la red hexagonal muestra un desplazamiento aproximadamente parejo respecto de la simulación (ver el error en la figura 2.9 (a)). Sin embargo, la figura 2.12 (a) nos dice que las diferencias aumentan conforme se incrementa el cubrimiento. La explicación de ello se encuentra en que la entropía se obtiene a partir de la integral de la isoterma de adsorción. Por lo tanto, los errores se irán acumulando conforme aumenta θ .

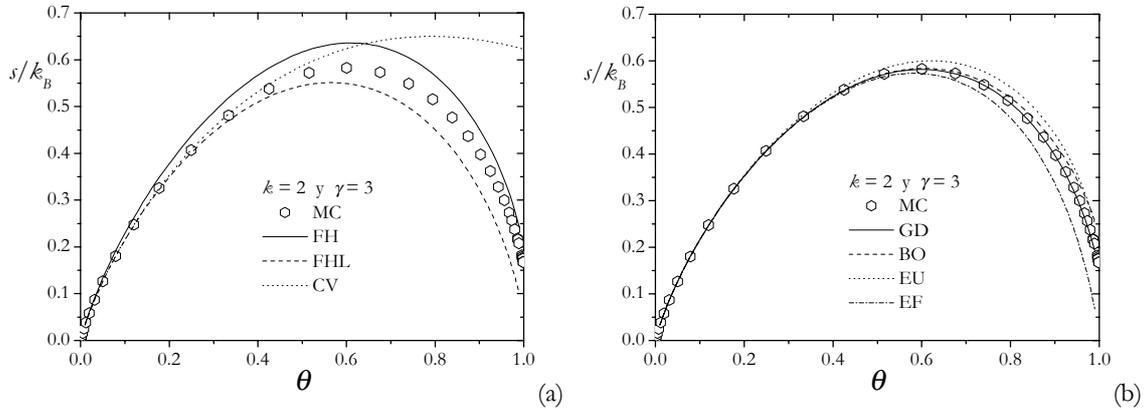


Figura 2.12. Entropía de dímeros en la red hexagonal. Comparación entre los datos de MC (símbolos) y las soluciones analíticas. En (a) se presentan FH, FHL y CV, y en (b) GD, BO, EU y EF.

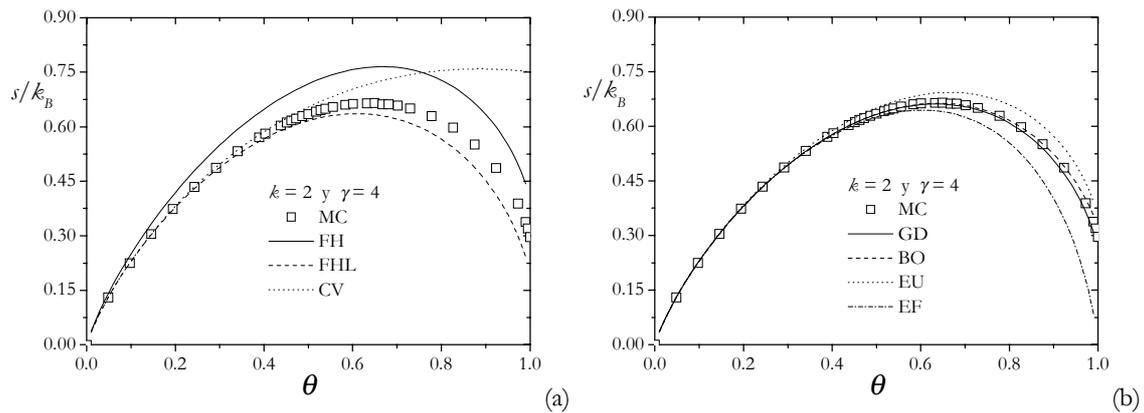


Figura 2.13. Entropía de dímeros en la red cuadrada. Comparación entre los datos de MC (símbolos) y las soluciones analíticas. En (a) se presentan FH, FHL y CV, y en (b) GD, BO, EU y EF.

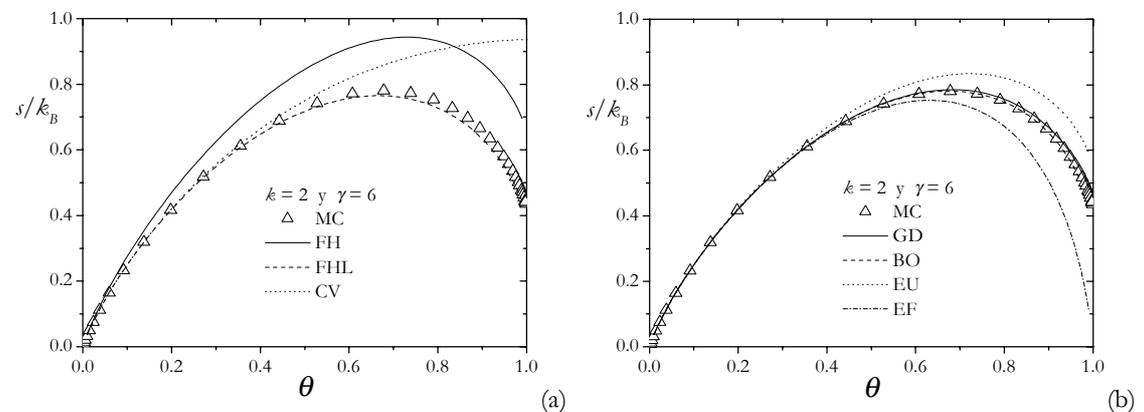


Figura 2.14. Entropía de dímeros en la red triangular. Comparación entre los datos de MC (símbolos) y las soluciones analíticas. En (a) se presentan FH, FHL y CV, y en (b) GD, BO, EU y EF.

Otro tipo de caso lo representa la aproximación FH en la misma figura 2.9 (a). Observemos que a muy bajos cubrimientos el error es muy grande y luego disminuye considerablemente. La comparación entre la curva de entropía analítica y la de MC, figura 2.12 (a), muestra un comportamiento diferente: tanto a bajos como a altos cubrimientos el acuerdo es bueno, existiendo una desviación en la región intermedia. Esto se debe a un efecto de compensación, ya que las isotermas de FH y de simulación se cruzan en $\theta \approx 0,73$.

Para finalizar esta sección analizaremos la adsorción de k -meros lineales de mayor tamaño. Aunque no será mostrado en las próximas figuras, debemos mencionar que hay que tener un especial cuidado con la adsorción sobre la red hexagonal. Consideremos los siguientes razonamientos. El número de formas de adsorber un dímero sobre una red hexagonal de M sitios cuando se encuentra vacía es igual a $3/2 M$. Esto concuerda con nuestro resultado general para un sustrato de conectividad γ , es decir $\gamma/2 M$ (ver por ejemplo el primer término del lado derecho de la ecuación (2.52)). Ahora bien, esta situación cambia para $k > 2$ debido a la forma que hemos elegido para adsorber los k -meros. Observando detenidamente la figura 2.7, podemos constatar que la siguiente variante en el mecanismo de adsorción, debe implementarse para localizar las k -uplas *lineales* sobre la red hexagonal. Primero debemos elegir al azar tanto un sitio como una las tres direcciones sobre la red. Este proceso será suficiente para el caso de dímeros. Sin embargo, para $k > 2$, nos vemos obligados a realizar una nueva elección. La localización de una tercera unidad tendrá dos posibilidades más (ver figura 2.7). A partir de allí, para seleccionar el resto de los sitios, no hay otras chances (esto se debe a que la k -upla tiene que ser elongada). Es decir, luego de pararnos en un sitio seleccionado al azar tendremos 6 formas de elegir una k -upla. De allí que el número total de configuraciones accesibles (con la red vacía) en la adsorción de un k -mero con $k > 2$, será el mismo para las redes hexagonal y triangular (en esta última, luego de la elección del primer sitio también hay 6 direcciones posibles para la k -upla). Por lo tanto, debemos tomar $\gamma = 6$ en las isotermas analíticas para representar la adsorción sobre la red hexagonal para $k > 2$. Aunque el número total de estados accesibles es idéntico para ambas redes, la exclusión depende fuertemente de la conectividad. El que las aproximaciones sean las mismas para la redes hexagonal y triangular (para $k > 2$), únicamente significa que este último efecto no ha sido considerado adecuadamente.

Las figuras 2.15 (a) y (b) muestran como ejemplo la isoterma de MC para $k = 3$ sobre la red cuadrada, comparada con las soluciones analíticas FH, FHL, EF, GD y EU (el BO y CV fueron aproximaciones realizadas únicamente para dímeros). Podemos apreciar cualitativamente que estas tres últimas aproximaciones acuerdan relativamente bien con los datos numéricos. Para un tamaño mayor $k = 6$, figuras 2.16 (a) y (b), sólo EF y EU muestran una predicción importante de los datos de MC. Un análisis cuantitativo para todas las geometrías de red estudiadas, mostraría lo que ya es evidente: al aumentar el tamaño k las aproximaciones comienzan a fallar.

A excepción de FH, el resto de las aproximaciones muestran un buen acuerdo a bajos cubrimientos. Sin embargo este rango de *bajos cubrimientos* se estrecha a medida que crece k . La razón por la cual se incrementan las discrepancias, probablemente se deba al aumento del número medio de entes que participan en la exclusión simultánea de una misma posición. Recordemos que en la sección 2.5 cuando estudiamos el BO, propusimos una forma general para R , el número medio de posiciones en las que puede adsorberse un k -mero si ya hay N de ellos sobre la red. Allí vimos que al incrementarse el cubrimiento, se debe considerar una función L (que nos es desconocida) que tiene en cuenta esta exclusión simultánea. Para dímeros pudimos comprobar que sólo dos entes participan en este proceso, siendo esta la razón por la cual la aproximación de L realizada suponiendo interacciones (configuracionales) de a pares, fue suficiente para obtener una isoterma que acuerda excelentemente con los datos de MC. Sin embargo, a medida que aumenta el tamaño k , el número de entes que pueden excluir simultáneamente una misma posición crece vertiginosamente. De hecho, si analizamos un caso muy particular pero posible, en el

cual tenemos una configuración formada por un número k de k -meros acomodados uno al lado del otro en forma ordenada, veremos que hay posiciones transversales que son simultáneamente excluidos por todos los entes de este conjunto compacto. Es decir, una aproximación adecuada de la isoterma debe contemplar como mínimo un problema de k cuerpos.

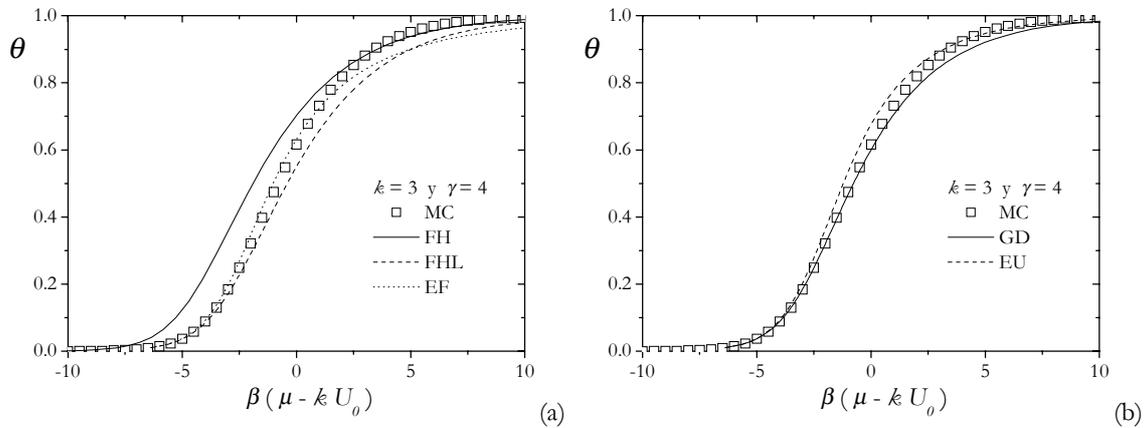


Figura 2.15. Adsorción de trímeros en la red cuadrada. Comparación entre la isoterma de MC (símbolos) y las soluciones analíticas. En (a) se presentan FH, FHL y EF, y en (b) GD y EU.

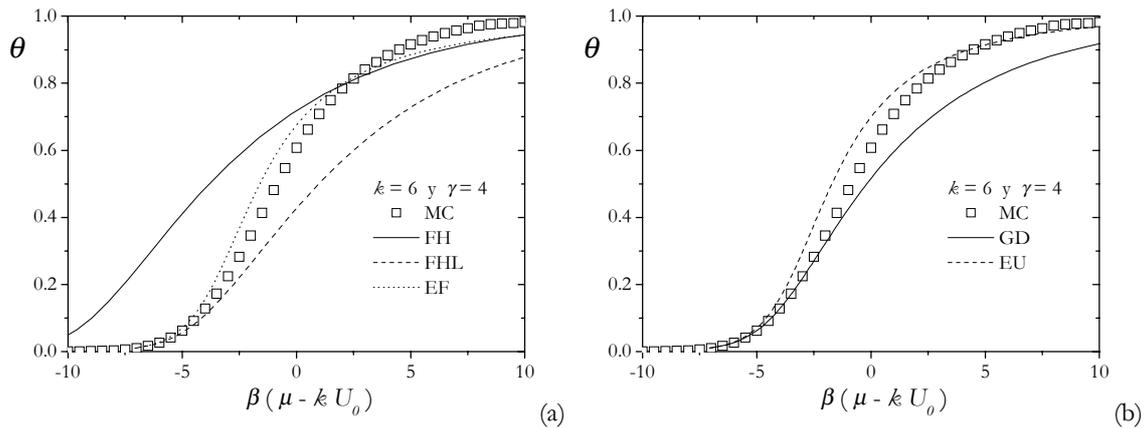


Figura 2.16. Adsorción de k -meros de tamaño $k=6$ en la red cuadrada. Comparación entre la isoterma de MC (símbolos) y las soluciones analíticas. En (a) se presentan FH, FHL y EF, y en (b) GD y EU.

Ninguna de las soluciones analíticas logra salvar esta dificultad. Sin embargo, notemos un hecho interesante. La figura 2.15 (b) muestra que GD representa muy bien los datos de MC a bajos cubrimientos, mientras EU lo hace aproximadamente a altos cubrimientos. Este mismo comportamiento persiste al aumentar k , lo cual puede observarse en la figura 2.16 (b). Entonces, vemos que existe una suerte de *relevo* en la tarea de aproximar los datos de simulación. En la próxima sección, usaremos esta característica para obtener una nueva expresión analítica que de cuenta de los resultados de MC.

2.10 Isoterma semiempírica

Comenzaremos esta sección haciendo un análisis general de la isoterma de adsorción. Para ello usaremos el BO, pero esta vez aproximaremos R de otra forma. Como vimos en la sección 2.2, esta función (que como dijimos anteriormente es igual a $\omega_{\pm 1}$) se puede calcular a partir de un proceso en el cual se va depositando el k -mero de a un segmento por vez. En rigor, R puede escribirse como

$$R = \left(\frac{\gamma}{2} M \right) \prod_{i=1}^k P_i. \quad (2.122)$$

La ecuación anterior esta construida de la siguiente manera. El término entre paréntesis es el número total de k -uplas sobre la superficie (obtenido como el número total de sitios de la red, multiplicado por la cantidad de direcciones posibles y dividido por 2 para evitar contar dos veces una misma posición). Por supuesto, como hemos tenido oportunidad de discutir (ver sección 2.8), estas se dividen en tres grupos: las *llenas* (k -meros), las *vacías* (habilitadas para recibir un k -mero) y las *frustradas* (aquellas parcialmente ocupadas o cubiertas por segmentos de diferentes k -meros). Es por este motivo que se debe incorporar un factor adicional, que es igual a la probabilidad de tener una k -upla vacía. Lo particular de este análisis, es que hemos supuesto una estructura determinada para dicho término. Específicamente, supondremos que estará dado por el producto de k funciones P_i , las cuales representan la probabilidad condicional de que un i -ésimo sitio esté vacío, si y sólo si los sitios anteriores 1, 2, ..., $i-1$ se encuentran desocupados ($i=1$ indica el primer sitio elegido, $i=2$ el que le sigue en la dirección seleccionada, etc...). En particular,

$$P_1 = (1-\theta) \quad (2.123)$$

ya que simplemente representa la probabilidad que un sitio elegido al azar se encuentre vacío. Hasta la ecuación (2.123) podemos realizar cálculos exactos.

Para ver la utilidad de estos conceptos, consideremos primero el caso de la isoterma de FHL. En esta solución analítica se consideró explícitamente la aproximación $P_i = P_1$ para todo i . De hecho, si tomamos en cuenta esto, el BO (2.43) junto con las ecuaciones (2.122) y (2.123), nos permiten recuperar la isoterma FHL ecuación (2.27):

$$\frac{1}{y} = \frac{R}{N} = \frac{\gamma k}{2} \frac{M}{kN} (1-\theta)^k = \frac{\gamma k (1-\theta)^k}{2\theta}. \quad (2.124)$$

Podríamos pensar que en general las P_i tienen la forma

$$P_i = (1-\theta) C_i, \quad (2.125)$$

donde hemos incorporado un función de corrección C_i . Por supuesto, para que se cumpla (2.123), se debería tener $C_i = 1$ para todo θ . Para el resto de estas funciones sólo podemos suponer un comportamiento límite: $C_i \rightarrow 1$ cuando $\theta \rightarrow 0$. Tomando (2.122) y (2.125) obtenemos

$$R = \frac{\gamma}{2} M (1-\theta)^k \prod_{i=2}^k C_i = \frac{\gamma}{2} M (1-\theta)^k \tilde{C}^{k-1}, \quad (2.126)$$

en donde

$$\tilde{C} = \left(\prod_{i=2}^k C_i \right)^{\frac{1}{k-1}} = \sqrt[k-1]{C_2 C_3 \dots C_k} \quad (2.127)$$

es la función de corrección promedio calculada como la media geométrica de las C_i . Tomando ahora la ecuación (2.126) y el BO podemos escribir la forma general de nuestra isoterma de adsorción:

$$\frac{1}{y} = \frac{\gamma k (1-\theta)^k \tilde{C}^{k-1}}{2\theta} \quad (2.128)$$

o

$$\beta(\mu - \kappa U_0) = \ln\left(\frac{\theta}{\kappa}\right) - \kappa \ln(1-\theta) - \ln\left(\frac{\gamma}{2}\right) - (\kappa-1) \ln \tilde{C}. \quad (2.129)$$

Notemos algo muy interesante. Parte de las isothermas de la tabla 2.1, en especial FHL, EU y GD, ya tienen la estructura de la ecuación anterior. Incluso, con un poco de trabajo algebraico, se puede corroborar que también lo tienen FH y EF. La gran diferencia entre ellas es la forma en que se aproximó la función de corrección promedio (se haya hecho en forma explícita o no). En el caso de EU y GD para $\gamma = 2$, sabemos estas funciones nos dan la solución unidimensional exacta. Por lo tanto, comparando (2.129) con cualquiera de estas isothermas (tomadas de la tabla 2.1) obtenemos:

$$\tilde{C}^{-1} = 1 - \frac{(\kappa-1)}{\kappa} \theta. \quad (\gamma = 2) \quad (2.130)$$

El resultado anterior es exacto y se puede demostrar que incluso las C_i son iguales a (2.130) para todo i [DiMarzio 1961]. Es decir, todas las funciones de corrección son iguales. Las hemos diferenciado no sólo con el propósito de abordar el problema en forma general, sino también porque nuestros cálculos de MC muestran que este es el caso en dos dimensiones (este es un ejemplo más de cuan difícil es obtener buenas aproximaciones en dos dimensiones para grandes valores de κ).

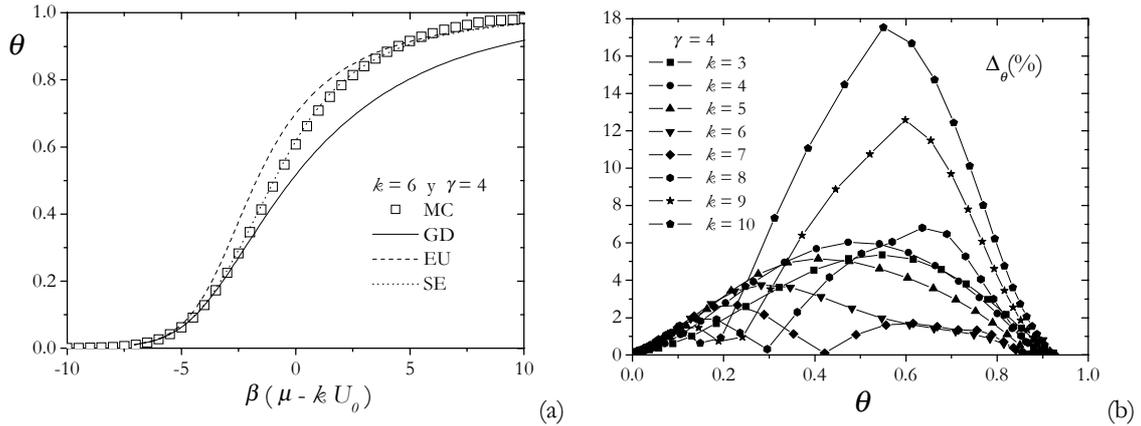


Figura 2.17. (a) Comparación entre la isoterma de MC (símbolos) para la adsorción de κ -meros con $\kappa = 6$ sobre la red cuadrada y las soluciones GD, EU y SE. (b) Error cometido en la aproximación SE para diferentes tamaños κ .

La única diferencia entre GD y EU, es la forma de la función de corrección. Si consideramos la observación efectuada al final de la sección anterior, vemos que el relevo entre ambas isothermas se debe exclusivamente a este término aproximado. Con la intención de construir una solución analítica que represente mejor los datos de simulación para grandes tamaños κ , trataremos de buscar la forma de aprovechar esta suerte de relevo entre GD y EU. Luego de probar diversas funciones, la isoterma siguiente demostró ser la interpolación más sencilla entre ambas soluciones:

$$\begin{aligned} \beta(\mu - \kappa U_0) = & \ln\left(\frac{\theta}{\kappa}\right) - \kappa \ln(1-\theta) - \ln\left(\frac{\gamma}{2}\right) + \\ & + (1-\theta)(\kappa-1) \ln\left[1 - \frac{(\kappa-1)}{\kappa} \frac{2\theta}{\gamma}\right] + \\ & + \theta(\kappa-1) \ln\left[1 - \frac{(\kappa-1)}{\kappa} \theta\right]. \end{aligned} \quad (\text{SE}) \quad (2.131)$$

La ecuación anterior se escribió en tres renglones para facilitar su interpretación. La primer línea corresponde a los términos que tienen en común ambas aproximaciones. Las otras dos son las correcciones de GD y EU pesadas, respectivamente, por $(1-\theta)$ y θ . Esta elección facilita *conmutar* entre una y otra solución. Debido a la forma en la cual fue obtenida, denominaremos a (2.131) isoterma Semi-Empírica (SE).

La figura 2.17 (a) muestra la comparación entre los datos de MC y SE, para la adsorción de k -meros de tamaño $k = 6$ sobre la red cuadrada. Podemos constatar que el criterio con el que se construyó SE es el adecuado, pues aproxima excelentemente la isoterma obtenida numéricamente. Por otro lado, la figura 2.17 (b) muestra el error cometido por dicha solución en todo el rango de tamaños entre $k = 3$ y $k = 10$. A pesar de que las discrepancias disminuyen al principio, a partir de $k \geq 8$ este comportamiento se revierte. Sin embargo, una comparación con las restantes aproximaciones nos daría la pauta que, a excepción de $k = 2$, SE es la solución mejor comportada cuando es comparada con los datos de simulación.

2.11 Sumario

En este capítulo hemos estudiado el proceso de adsorción de k -meros en monocapa, sobre superficies bidimensionales de diferentes geometrías y en ausencia de interacciones laterales adsorbato-adsorbato. Un total de 7 isothermas analíticas aproximadas, denominadas FH, FHL, EU, GD, BO, CV y EF, fueron comparadas con los datos de simulación de MC, con la intención de poner a prueba el grado de exactitud de cada una de ellas. Los resultados muestran claramente que, a excepción de FH y CV, todas ellas acuerdan muy bien con los datos numéricos para el caso particular de dímeros. Por otro lado, al realizar la misma comparación para tamaños mayores de k -meros, encontramos que ninguna de estas soluciones aproximadas representa fielmente las isothermas de MC. Debido a esto, al finalizar el capítulo se propuso la construcción de una nueva aproximación denominada SE, para poder satisfacer este último requerimiento. Los datos muestran que dicha isoterma es la mejor solución obtenida en este trabajo.

Capítulo 3

Adsorción en multicapa de moléculas poliatómicas

La adsorción en multicapa es un campo de investigación de relevancia para la ciencia de superficie debido a que, a partir del estudio de las isothermas experimentales, es posible caracterizar la superficie sólida y las interacciones entre las moléculas en este régimen. El modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [Brunauer *et al.* 1938] ha sido utilizado con éxito para describir la adsorción en el equilibrio termodinámico. Este desarrollo teórico o generalizaciones del mismo que permiten incluir heterogeneidad o interacciones laterales, conservan una propiedad fundamental del modelo original: la molécula adsorbida coincide en tamaño con el sitio de adsorción.

En este capítulo estudiaremos un modelo de adsorción en multicapa similar al de BET, que incluye múltiple ocupación de sitios. En las siguientes secciones veremos entre otras cosas, la solución unidimensional exacta de dicho modelo y distintas aproximaciones de la isoterma de adsorción para redes bidimensionales de diferentes geometrías. Como en el capítulo anterior, usaremos simulación de Monte Carlo para determinar el grado de exactitud de estas soluciones.

3.1 Modelo de adsorción en multicapa

Uno de los primeros intentos por derivar una isoterma teórica de adsorción en multicapa se debe a Langmuir [Langmuir 1918]. Bajo la suposición de que el tipo de mecanismo responsable de la formación de la monocapa, era el mismo que regía el crecimiento de las restantes, en 1918 propuso una isoterma que a causa de su complejidad no llegó a tener un gran éxito [Gregg and Sing 1982]. Unos años más tarde en 1938, Brunauer, Emmett y Teller retomaron las ideas originales de Langmuir, e introdujeron al modelo una serie de simplificaciones obteniendo la conocida y muy usada ecuación de BET [Brunauer *et al.* 1938]. Al igual que en la teoría de Langmuir, en la de Brunauer, Emmett y Teller se supone que el adsorbato es monomérico (una de las simplificaciones del modelo). En esta sección generalizaremos el modelo de BET para describir la adsorción en multicapa de k -meros sin interacciones laterales.

Nuevamente, el adsorbente y el adsorbato son representados geoméricamente de la misma forma que en el modelo de adsorción en monocapas introducido en el capítulo 2. Es decir, el sustrato es una red de M sitios (distinguidos e independientes) con dimensión espacial d y conectividad γ , y las N partículas adsorbidas son k -meros que pueden ocupar k sitios dispuestos linealmente. La diferencia con el modelo del capítulo 2, estriba en que ahora permitiremos la adsorción *ilimitada* de capas de adsorbato. Para introducir esta característica, supondremos que los k -meros podrán adsorberse no sólo en la monocapa sobre k sitios del sustrato, sino también en capas superiores. Con el propósito de simplificar los cálculos, para la adsorción en un nivel por encima de la monocapa,

supondremos que las partículas sólo se podrán situar sobre exactamente otro k -mero adsorbido previamente. De esta forma prohibiremos configuraciones en las cuales un ente se encuentra depositado sobre más de un k -mero. Estas suposiciones y restricciones configuracionales se muestran en la figura 3.1, para la adsorción en multicapa de dímeros sobre un sustrato unidimensional.

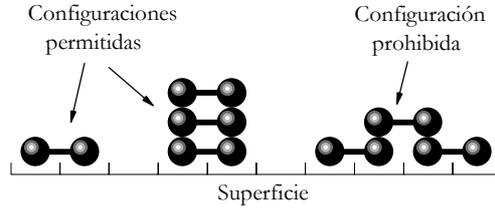


Figura 3.1. Ejemplo de adsorción de dímeros en multicapa sobre una superficie unidimensional. Como podemos apreciar, en este modelo sólo está permitido que un k -mero se deposite sobre el sustrato o sobre exactamente otro k -mero ya adsorbido (en la monocapa o en la capa inferior).

Llamemos U_i a la energía o *calor de adsorción* (por segmento de cada molécula) en la capa i -ésima (la monocapa corresponde a $i = 0$). Entonces, al igual que en el modelo de BET, tomaremos que $U_i = U$ para todo $i \geq 1$, donde kU es igual al calor de condensación del gas en la fase líquida. Es decir, supondremos que las capas por encima de la monocapa no se ven afectadas por la presencia del adsorbente (los entes allí se comportan como si estuvieran en la fase líquida del gas). De acuerdo a esto, el hamiltoniano del sistema será igual a

$$H_k = N_0 kU_0 + (N - N_0)kU \quad (3.1)$$

donde N_0 es el número de k -meros en la monocapa. Por simplicidad, definiremos el parámetro c como el cociente

$$c = \frac{q_0}{q} \quad (3.2)$$

donde

$$q_0 = \exp(-\beta kU_0) \quad \text{y} \quad q = \exp(-\beta kU). \quad (3.3)$$

En resumen, tenemos que las suposiciones más importantes son:

- Un k -mero puede adsorberse sobre k sitios de red vacíos dispuestos en forma lineal, o exactamente sobre otro k -mero. No está permitido que un k -mero se deposite sobre más de un ente ya adsorbido (ver figura 2.1).
- Los k -meros no interactúan lateralmente entre sí.
- A excepción de la primera, el calor de adsorción en todas las capas es igual a calor de condensación del gas en la fase líquida.
- El número de capas adsorbidas no está limitado. De hecho, supondremos que este valor diverge cuando la presión del gas p se iguala a la de saturación p_0 .

En la próxima sección calcularemos directamente la solución exacta del modelo en una dimensión para $k = 1$ (BET) y $k = 2$. Posteriormente deduciremos un vínculo entre la isoterma de monocapa y la de multicapa, que nos permitirá obtener no sólo la solución unidimensional exacta para todo k , sino también las isotermas analíticas aproximadas para la adsorción en multicapa sobre sustratos bidimensionales. Estas últimas serán comparadas con resultados de simulación de MC. Finalmente analizaremos datos experimentales.

3.2 Solución analítica exacta para monómeros y dímeros en una dimensión

A pesar de que originalmente la ecuación de BET fue obtenida a partir de argumentos cinéticos, aquí usaremos la mecánica estadística en el asamblea gran canónica para encontrar la solución del problema de adsorción en multicapa de k -meros. Esta elección no es esencial, ya que los mismos pasos seguidos por Brunauer, Emmett y Teller para calcular BET, pueden usarse para arribar a la solución que obtendremos a continuación.

De acuerdo a la descripción dada en la sección anterior, la gran función de partición para el modelo de adsorción en multicapa puede escribirse como [Riccardo *et al.* 2002a, 2002b; Romá *et al.* 2003c]

$$\Xi_k = \sum_{n=0}^{n_{\max}} \left\{ \Omega_k(M, n) \left(\sum_{N'=0}^{\infty} \lambda^{N'} q_0 q^{(N'-1)} \right)^n \right\} = \sum_{n=0}^{n_{\max}} \Omega_k(M, n) \xi^n, \quad (3.4)$$

donde $\Omega_k(M, n)$ es el número de formas de reordenar n columnas (formada por los N' k -meros) sobre una red de M sitios, $n_{\max} = M/k$ y ξ es la gran función de una sola columna:

$$\xi = \sum_{N'=0}^{\infty} \lambda^{N'} q_0 q^{(N'-1)} = c \sum_{N'=0}^{\infty} (\lambda q)^{N'} = \frac{c \lambda q}{1 - \lambda q}. \quad (3.5)$$

Notemos que, de no haber prohibido las configuraciones con un k -mero depositado sobre más de un ente ya adsorbido, no podríamos haber escrito en una forma tan sencilla la gran función de partición. En la ecuación (3.4) hemos definido la fugacidad como $\lambda = \exp(\beta\mu)$.

A su vez, se ha supuesto que el número de capas no está limitado. En el caso unidimensional, el factor configuracional exacto para k -meros está dado por la ecuación (2.28). Entonces, reemplazando N por n en esa ecuación, podemos reescribir (3.4):

$$\Xi_k = \sum_{n=0}^{n_{\max}} \frac{[M - (k-1)n]!}{n! [M - kn]!} \xi^n. \quad (3.6)$$

A continuación, para resolver la gran función de partición anterior, usaremos el método del término máximo [Hill 1986]. Este consiste en sustituir la suma (3.6) por el valor del sumando de mayor peso. Para encontrarlo, comenzamos definiendo la función Z_k como

$$Z_k(M, n, \xi) = \ln \left\{ \frac{[M - (k-1)n]!}{n! [M - kn]!} \xi^n \right\}. \quad (3.7)$$

Usando una vez más la fórmula de Stirling, obtenemos

$$Z_k(M, n, \xi) = [M - (k-1)n] \ln [M - (k-1)n] - n \ln n - [M - kn] \ln [M - kn] + n \ln \xi. \quad (3.8)$$

El término máximo se encuentra a partir de la condición:

$$\frac{\partial}{\partial n} Z_k(M, n, \xi) = 0. \quad (3.9)$$

Aplicando el criterio anterior a (3.8) obtenemos

$$-(k-1)\ln[M-(k-1)n_0] + k\ln[M-kn_0] + \ln\left(\frac{\xi}{n_0}\right) = 0$$

$$\ln\left\{\left[\frac{M-kn_0}{M-(k-1)n_0}\right]^k \frac{\xi}{n_0} [M-(k-1)n_0]\right\} = 0, \quad (3.10)$$

que conduce a la ecuación no lineal:

$$[M-kn_0]^k = \frac{n_0}{\xi} [M-(k-1)n_0]^{(k-1)}. \quad (3.11)$$

Tanto en (3.10) como en (3.11) hemos usado n_0 en lugar de n , para indicar que este valor se refiere al número de columnas que maximiza la función (3.7). Finalmente, empleando la ecuación anterior y (3.8) (esto nos da el logaritmo del término máximo), podemos reescribir el logaritmo natural de la gran función de partición del sistema:

$$\ln \Xi_k = \frac{M}{k} \ln \left\{ \frac{\xi}{n_0} [M-(k-1)n_0] \right\}. \quad (3.12)$$

Para calcular la isoterma de adsorción de multicapa, debemos comenzar por resolver el sistema formado por las ecuaciones (3.11) y (3.12) para un determinado valor de k . Si $k = 1$, a partir de (3.11) obtenemos la relación

$$\frac{M\xi}{n_0} = 1 + \xi, \quad (3.13)$$

que combinada con (3.12) da

$$\ln \Xi_1 = M \ln(1 + \xi). \quad (3.14)$$

Luego, el cubrimiento puede determinarse diferenciando la ecuación anterior respecto de la fugacidad:

$$\theta = \frac{kN}{M} = \frac{k}{M} \lambda \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Xi_1 \right)_{M,T} = \frac{k}{M} \lambda \left(\frac{\partial}{\partial \xi} \ln \Xi_1 \right)_M \left(\frac{\partial \xi}{\partial \lambda} \right)_T$$

$$\theta = \frac{c \lambda q}{(1 - \lambda q)[1 + (c-1)\lambda q]} = \frac{c p / p_0}{(1 - p / p_0)[1 + (c-1)p / p_0]}. \quad (\text{BET}) \quad (3.15)$$

La relación (3.15) es la conocida ecuación de BET. Notemos dos características muy importantes. La primera de ellas es que, a diferencia de las isotermas de monocapa, ahora el cubrimiento no se refiere a la fracción de la superficie que está cubierta. Por otro lado, como θ diverge cuando $\lambda q \rightarrow 1$ (condensación), entonces hemos identificado dicho producto con la presión relativa:

$$\lambda q = p / p_0 \quad (3.16)$$

y

$$\xi = \frac{c p / p_0}{1 - p / p_0}. \quad (3.17)$$

En el caso de dímeros, le ecuación algebraica (3.11) es de segundo grado:

$$\xi \left(\frac{M-2n_0}{n_0} \right)^2 - \left(\frac{M-2n_0}{n_0} \right) - 1 = 0$$

$$\xi \omega^2 - \omega - 1 = 0, \quad (3.18)$$

donde

$$\omega = \frac{M-2n_0}{n_0}. \quad (3.19)$$

Aunque existen dos raíces que satisfacen (3.18), sólo una de ellas tiene significado físico: debemos elegir $\omega \geq 0$ ya que el número de columnas no puede exceder su máximo valor. Entonces,

$$\omega = \frac{1}{2\xi} \left[1 + \sqrt{1+4\xi} \right] \quad (3.20)$$

y

$$\ln \Xi_2 = \frac{M}{2} \ln \left[(1+\omega)\xi \right] = \frac{M}{2} \ln \left[\xi + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1+4\xi} \right]. \quad (3.21)$$

Al igual que antes el cubrimiento se calcula diferenciado la ecuación anterior respecto de la fugacidad. Luego de algunos pasos algebraicos obtenemos la isoterma unidimensional de multicapa para dímeros [Riccardo *et al.* 2002a, 2002b; Romá *et al.* 2003c]:

$$\theta = \frac{1}{(1-\lambda q)} \left\{ 1 - \sqrt{\frac{(1-\lambda q)}{(4c-1)\lambda q + 1}} \right\}$$

$$\theta = \frac{1}{(1-p/p_0)} \left\{ 1 - \sqrt{\frac{(1-p/p_0)}{(4c-1)p/p_0 + 1}} \right\}, \quad (k=2, \gamma=2) \quad (3.22)$$

donde nuevamente hemos identificado el producto λq con la presión relativa.

La solución del problema para $k \geq 3$, implica encontrar las raíces de una ecuación algebraica de grado k . Ya que esta tarea es sumamente complicada, en la próxima sección demostraremos como es posible encontrar un vínculo entre las isothermas de monocapa y de multicapa. Esto nos permitirá aprovechar la solución unidimensional exacta de k -meros reportada en el capítulo anterior, para obtener la isoterma de multicapa correspondiente. Luego, analizaremos las predicciones de este modelo para todo k .

3.3 Relación entre la isoterma de monocapa y de multicapa

Veremos ahora cómo es posible establecer un vínculo directo entre la isoterma de multicapa y la de monocapa [Romá *et al.* 2005c]. Este nos permitirá resolver nuestro modelo empleando los resultados analíticos exactos obtenidos en el capítulo anterior.

La gran función de partición para la adsorción restringida a la monocapa puede escribirse como:

$$\Lambda_k = \sum_{n=0}^{n_{\max}} \Omega_k(M, n) y^n, \quad (3.23)$$

donde $y = \lambda_s q_0$ (λ_s es la fugacidad de monocapa). En este caso, n es el número total de k -meros adsorbidos sobre la superficie. A partir de esta función determinamos el cubrimiento superficial o de monocapa θ_s derivando respecto de y :

$$\theta_s = \frac{k}{M} y \left(\frac{\partial \ln \Lambda_k}{\partial y} \right)_{M,T}. \quad (3.24)$$

Podemos apreciar que hemos tenido la necesidad de distinguir el cubrimiento total θ del superficial θ_s . Esto no fue necesario en el capítulo anterior (en donde $\theta \equiv \theta_s$). Notemos también que la ecuación (3.23) tiene la misma forma que (3.4). Entonces, para que ambas funciones de partición sean numéricamente iguales, se debe cumplir que los factores configuracionales sean los mismos y

$$\begin{aligned} y &= \xi \\ y &= \frac{c p / p_0}{1 - p / p_0}. \end{aligned} \quad (3.25)$$

La igualdad entre los factores configuracionales se dará, por ejemplo, si (3.4) describe la adsorción en multicapa de dímeros sobre una red cuadrada, y (3.23) es la gran función para este mismo proceso pero restringido a la monocapa. A su vez, la condición (3.25) nos dice que y debe ser igual a la gran función de partición de una columna. A partir de esta ecuación podemos despejar la presión relativa:

$$p / p_0 = \frac{y}{y + c}. \quad (3.26)$$

Por otro lado, si se satisface (3.25), entonces el cubrimiento de monocapa (3.24) se puede escribir como

$$\theta_s = \frac{k}{M} \xi \left(\frac{\partial \ln \Xi_k}{\partial \xi} \right)_{M,T}. \quad (3.27)$$

Es decir, θ_s sería igual a la fracción de la superficie ocupada por las columnas en el problema de multicapa. Teniendo en cuenta esta última relación, el cubrimiento total θ es igual a:

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{k}{M} \lambda \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Xi_k \right)_{M,T} = \frac{k}{M} \xi \left(\frac{\partial}{\partial \xi} \ln \Xi_k \right)_{M,T} \frac{\lambda}{\xi} \left(\frac{\partial \xi}{\partial \lambda} \right)_T = \theta_s \frac{\lambda}{\xi} \left(\frac{\partial \xi}{\partial \lambda} \right)_T \\ \theta &= \frac{\theta_s}{1 - \lambda q} = \frac{\theta_s}{1 - p / p_0}. \end{aligned} \quad (3.28)$$

Aunque en principio no es evidente, las ecuaciones (3.26) y (3.28) constituyen el vínculo que estábamos buscando. El proceso completo para obtener la isoterma de multicapa a partir de la de monocapa, es como sigue. En primer lugar debemos considerar que la isoterma de monocapa, viene expresada como una función y del cubrimiento superficial. Las ecuaciones vistas en el capítulo anterior son un claro ejemplo de ello. Luego, para obtener la isoterma de multicapa, usamos el cubrimiento superficial como un parámetro. Para un dado θ_s (entre 0 y 1) podemos calcular la presión relativa p/p_0 a partir

de la ecuación (3.26). Posteriormente, con este mismo par de valores y usando (3.28), calculamos el cubrimiento total de multicapa. Todo el proceso de cálculo se esquematiza a continuación:

$$\theta_s + (3.26) \rightarrow p/p_0 \Rightarrow \theta_s + p/p_0 + (3.28) \rightarrow \theta. \quad (3.29)$$

Como resultado neto del proceso mostrado en (3.29), encontramos para cada presión relativa, el cubrimiento total θ correspondiente. Esta es simplemente la isoterma de multicapa.

3.4 Solución analítica exacta para k -meros en una dimensión

En lo que sigue usaremos el proceso de cálculo (3.29), para determinar la isoterma de multicapa en una dimensión para todo tamaño k . Luego, analizaremos las predicciones de este modelo unidimensional.

Comenzamos por reescribir la isoterma de monocapa, ecuación (2.32) [Ramirez-Pastor 1998a; Ramirez-Pastor *et al.* 1999]:

$$y = \frac{\theta_s}{k} \frac{\left[1 - \frac{(k-1)}{k} \theta_s\right]^{(k-1)}}{(1-\theta_s)^k}. \quad (3.30)$$

Para calcular la presión relativa, reemplazamos la ecuación anterior en (3.26):

$$p/p_0 = \frac{\theta_s \left[1 - \frac{(k-1)}{k} \theta_s\right]^{(k-1)}}{k c (1-\theta_s)^k + \theta_s \left[1 - \frac{(k-1)}{k} \theta_s\right]^{(k-1)}}. \quad (\gamma = 2) \quad (3.31)$$

Las ecuaciones (3.28) y (3.31) constituyen ahora la isoterma de adsorción unidimensional de k -meros en el régimen de multicapa. Como vemos, este resultado es válido para todo valor de k . Es fácil constatar que para $k = 1$ y $k = 2$ recuperamos, respectivamente, la ecuación de BET (3.15) y la isoterma de dímeros (3.22).

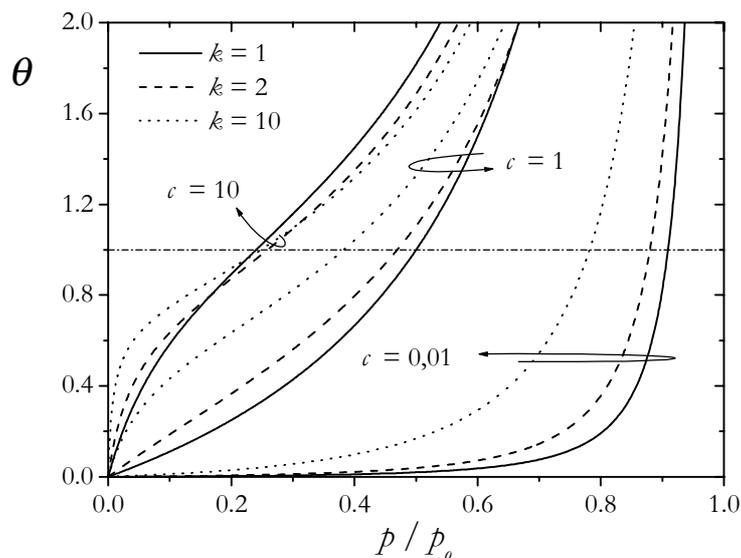


Figura 3.2. Isoterma de multicapa unidimensional exacta, para $c = 0,01, 1$ y 10 , y para $k = 1, 2$ y 10 .

Analicemos ahora este modelo unidimensional. Como vimos anteriormente, el parámetro ϵ ecuación (3.2), expresa la relación que hay entre los factores de Boltzmann de las energías de adsorción sobre la superficie y sobre una multicapa (que es igual al calor de condensación del gas en la fase líquida). Desde un punto de vista energético, para $\epsilon \gg 1$ tendremos que las moléculas preferirán adherirse a la monocapa en lugar de formar columnas unas arriba de otras. Para $\epsilon \ll 1$ tendremos el caso opuesto. Por supuesto, para una partícula que arriba desde la fase gas, también es importante el factor entrópico. Es decir, el destino final de la misma no sólo estará dado por la relación entre las energías de adsorción, sino también por la disponibilidad de posiciones o lugares de adsorción en las distintas capas.

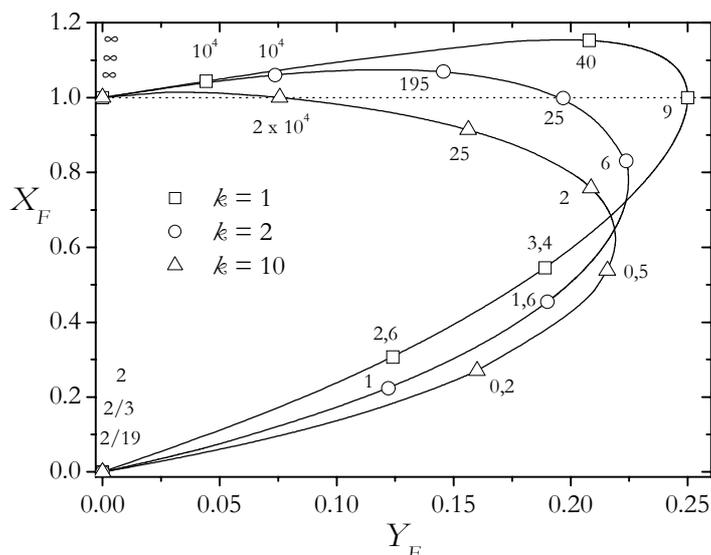


Figura 3.3. Punto de inflexión de la isoterma de multicapa unidimensional exactas, para $k=1, 2$ y 10 . Los números a un lado de los puntos indican el valor del parámetro ϵ .

La figura 3.2 muestra las isotermas de multicapa de monómeros (BET), dímeros ($k=2$) y decámeros ($k=10$), para $\epsilon=0,01, 1$ y 10 . Podemos apreciar que, bajo las mismas condiciones energéticas (el mismo valor de ϵ), la forma de la isoterma difiere de un tamaño de k -mero a otro.

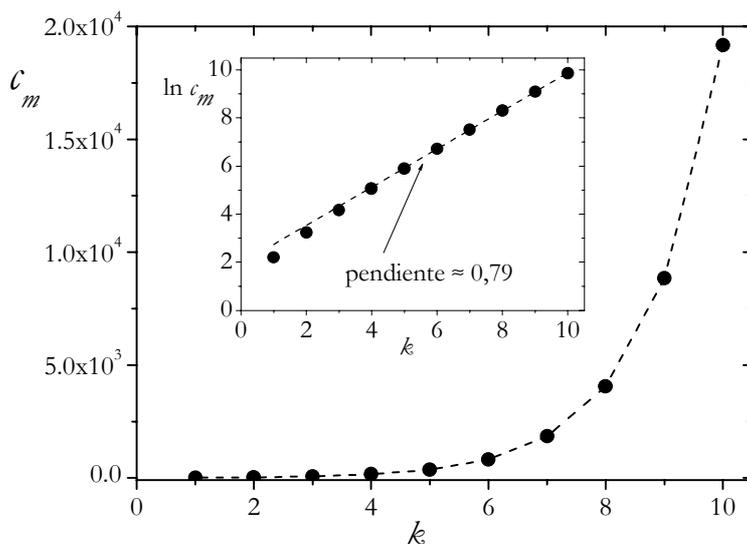


Figura 3.4. Dependencia del valor de c_m con k . En la figura insertada se muestra que para grandes tamaños la función es exponencial.

Una forma de caracterizar este comportamiento consiste en calcular el *codo* o punto de inflexión de la isoterma. La figura 3.3 muestra las coordenadas de este punto para diferentes valores de c y para $k = 1, 2$ y 10 . X_F y Y_F son, respectivamente, el cubrimiento y la presión relativa en el punto de inflexión de la isoterma de multicapa [Gregg and Sing 1982]. Podemos apreciar en esta figura que, para ciertos valores del parámetro c , el punto de inflexión (o el codo de la isoterma) se produce a $\theta = 1$. Este valor que llamaremos c_m , depende de k y es mostrado en la figura 3.4. Por otro lado, existe un valor mínimo de este parámetro, c_n , por debajo del cual no existe un punto de inflexión. Es decir, para $c_n > c$ la isoterma será del tipo II y para $c_n < c$ del tipo III. Esto último es mostrado en la figura 3.5.

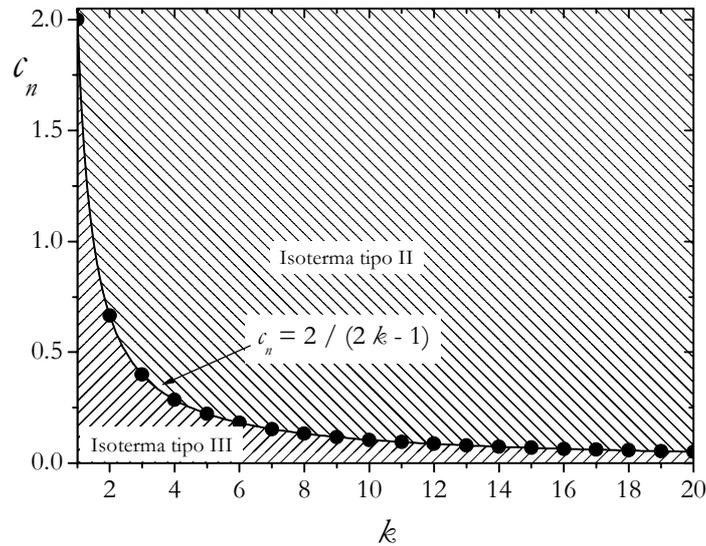


Figura 3.5. Dependencia del valor de c_n con k . Podemos ver que la curva separa dos regiones: en la superior la isoterma es del tipo II y en la inferior del tipo III.

En rigor, las coordenadas del punto de inflexión deben calcularse igualando a cero la segunda derivada del cubrimiento respecto de la presión relativa. Debido a que este es un cálculo muy oneroso, se optó por determinar numéricamente X_F , Y_F y c_m , a partir de la isoterma exacta de k -meros en una dimensión. Sin embargo, como el punto de inflexión desaparece a bajos cubrimientos, es posible obtener una expresión exacta de c_n (ver apéndice A.3) [Romá *et al.* 2005c]:

$$c_n = \frac{2}{2k - 1}. \quad (\gamma = 2) \quad (3.32)$$

Supongamos ahora que deseamos analizar una serie de datos experimentales, con el objeto de calcular la *capacidad* o *volumen de monocapa*, v_m , la cual es proporcional a la cantidad de adsorbato necesario para cubrir totalmente la superficie. En nuestro modelo tendríamos $v_m \propto M/k$ (notemos que esta cantidad es igual al número máximo de columnas n_{max}). Basándonos en esta definición, el cubrimiento total también puede escribirse como

$$\theta = \frac{v}{v_m}, \quad (3.33)$$

donde v es el volumen adsorbido. De acuerdo a la ecuación anterior, $\theta = 1$ significa que la cantidad de partículas en el sistema es suficiente para llenar la monocapa (aunque estas no estén todas sobre la superficie). Como es usual, los datos experimentales no estarán dados como en la figura 3.2. En su lugar, estarán expresados como el volumen v versus la presión relativa. Es decir, generalmente v_m será desconocido para nosotros. Si deseamos calcular esta última cantidad a partir de los datos experimentales, podríamos tomar la capacidad de

monocapa igual al valor de v en el codo de la isoterma de adsorción. En este caso estaríamos en lo correcto sólo si el valor de $c = c_m$. Como vemos en la figura 3.4, c_m aumenta exponencialmente conforme lo hace k . Por último, la figura 3.3 muestra que este criterio para determinar la capacidad de monocapa, será relativamente útil para valores de $c \gg c_m$.

Una forma más popular de analizar los datos experimentales para determinar la capacidad de monocapa, consiste en realizar una linealización de BET [Gregg and Sing 1982]. A partir de (3.15) y luego de algunos pasos algebraicos obtenemos

$$\frac{p/p_0}{v(1-p/p_0)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)}{v_m c} p/p_0. \quad (3.34)$$

La relación anterior muestra que, de cumplirse la ecuación de BET, un gráfico (de los datos experimentales) de $(p/p_0)/[v(1-p/p_0)]$ versus p/p_0 debería ser una función lineal. Lo interesante es que si la pendiente de dicha recta es m y su ordenada al origen b , entonces a partir de (3.34) podemos determinar que

$$v_m = \frac{1}{m+b} \quad \text{y} \quad c = \frac{m}{b} + 1. \quad (3.35)$$

Es decir, si medimos la pendiente y la ordenada al origen podemos calcular la capacidad de monocapa y el parámetro c . La figura 3.6 muestra la linealización de la isoterma de multicapa unidimensional para diferentes valores de k y c (por simplicidad hemos tomado $v_m = 1$).

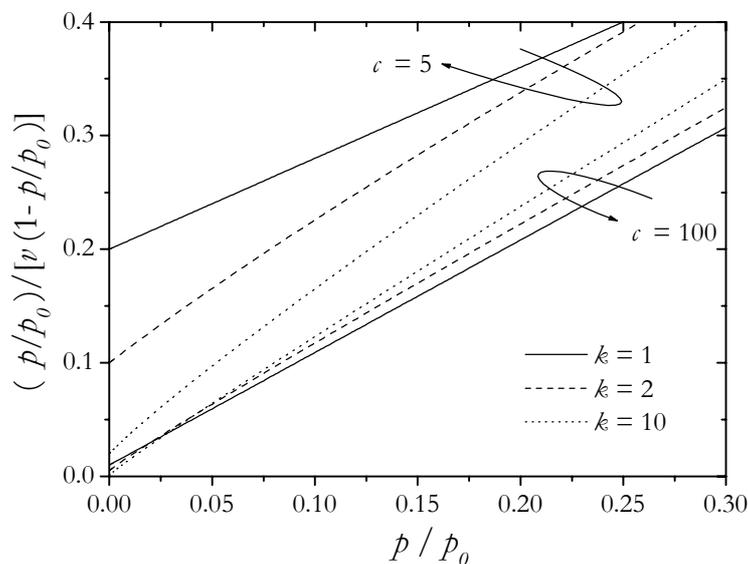


Figura 3.6. Linealización de BET para la isoterma de multicapa unidimensional.

Como podemos apreciar, sólo para monómeros se observa un función lineal. Para $k \geq 2$ la curvatura mostrada dificulta la obtención de una pendiente y una ordenada al origen adecuadas. Esto mismo sucede en los datos experimentales, para los cuales en ocasiones el análisis de BET debe ser restringido a un rango determinado de presión [Gregg and Sing 1982]. Más tarde volveremos sobre este mismo problema.

En lo que sigue describiremos cómo realizar la simulación de MC en la asamblea gran canónica, de la adsorción en multicapa sobre superficies bidimensionales. Posteriormente, usando esta información numérica y resultados analíticos aproximados, efectuaremos un análisis de dicho problema.

3.5 Simulación de Monte Carlo

Al igual que en el capítulo anterior, aquí hemos efectuado un proceso de Markov definido en términos de la probabilidad de aceptación de Metropolis [Metropolis *et al.* 1953; Binder 1979; Nicholson and Parsonage 1982], para realizar la simulación de Monte Carlo del proceso de adsorción en multicapa. La probabilidad de aceptación que usaremos seguirá siendo la dada en la ecuación (2.114). Sin embargo aquí, para llegar al equilibrio termodinámico, debemos considerar cuatro tipos de procesos en lugar de dos:

- la adsorción de un k -mero en la superficie,
- la desorción de un k -mero desde la superficie,
- la adsorción de un k -mero en una capa por encima de la monocapa (o Bulk del líquido), y
- la desorción de un k -mero desde una capa por encima de la monocapa.

A continuación escribiremos las cuatro probabilidades de aceptación, de acuerdo al esquema anterior. Comenzamos por la primera, la probabilidad de adsorción de una sola molécula sobre la superficie:

$$W_{ads}^{sup} = \min \left\{ 1, \exp[-\beta(kU_0 - \mu)] \right\}. \quad (3.36)$$

Tomando en cuenta las definiciones (3.2), (3.3) y que $\lambda q = p/p_0$, rescribimos la ecuación anterior:

$$W_{ads}^{sup} = \min \left\{ 1, c \frac{p}{p_0} \right\}. \quad (3.37)$$

Siguiendo un razonamiento similar, podemos escribir las probabilidades para el resto de los procesos considerados:

$$W_{des}^{sup} = \min \left\{ 1, \frac{1}{c} \frac{p_0}{p} \right\}, \quad (3.38)$$

$$W_{ads}^{bulk} = \min \left\{ 1, \frac{p}{p_0} \right\} \quad (3.39)$$

y

$$W_{des}^{bulk} = \min \left\{ 1, \frac{p_0}{p} \right\}. \quad (3.40)$$

Notemos que para p/p_0 en el rango $[0,1]$, tendremos siempre que las probabilidades de adsorción y desorción en las capas superiores serán iguales a p/p_0 y 1, respectivamente. La figura 3.7 muestra un dibujo esquemático que aclara cada uno de estos procesos de evolución. El algoritmo para efectuar un paso elemental de MC es el siguiente:

Algoritmo II

- a) Elegimos un valor para la presión relativa p/p_0 .
- b) Por simplicidad se comienza con la red de sitios completamente vacía.
- c) Elegimos al azar una k -upla de entre todas las que existen en la configuración i -ésima (la configuración en la que está el sistema). Hay cuatro tipos de k -uplas o entidades a considerar (ver figura 3.7):
 - las k -uplas vacías sobre la superficie,
 - los k -meros sobre la superficie que no tengan otro ente encima,

- las k -uplas vacías que se encuentran sobre cada una de las columnas de k -meros, y
 - los k -meros que se encuentran en los extremos de cada una de las columnas.
- d) Generamos un número aleatorio η en el intervalo $[0,1]$.
- e) Posteriormente intentamos evolucionar el sistema de acuerdo al siguiente esquema:
- si la entidad seleccionada es una k -upla de sitios vacíos sobre la superficie, entonces adsorbemos un nuevo k -mero si $\eta \leq W_{ads}^{sup}$,
 - si la entidad seleccionada es un k -mero que está sobre la superficie, entonces lo desorbemos si $\eta \leq W_{des}^{sup}$,
 - si la entidad seleccionada es una k -upla de sitios vacíos en la parte superior de una columna de altura h , entonces adsorbemos un k -mero en la capa $h + 1$ si $\eta \leq W_{ads}^{bulk}$, y
 - si la entidad seleccionada es un k -mero que se encuentra en el extremo superior de una columna cuya altura es $h > 1$, entonces lo desorbemos si $\eta \leq W_{des}^{bulk}$.
- f) Tomamos la nueva configuración como la i -ésima. Posteriormente regresamos al punto “c”. Esto cumple un ciclo o paso elemental de simulación.

Los mecanismos usados en este código para determinar las k -uplas, fueron los mismos empleados en el algoritmo I el cual describe la adsorción y desorción de k -meros en monocapa. Finalmente, el valor medio del cubrimiento fue determinado mediante un promedio aritmético equivalente al de la ecuación (2.118).

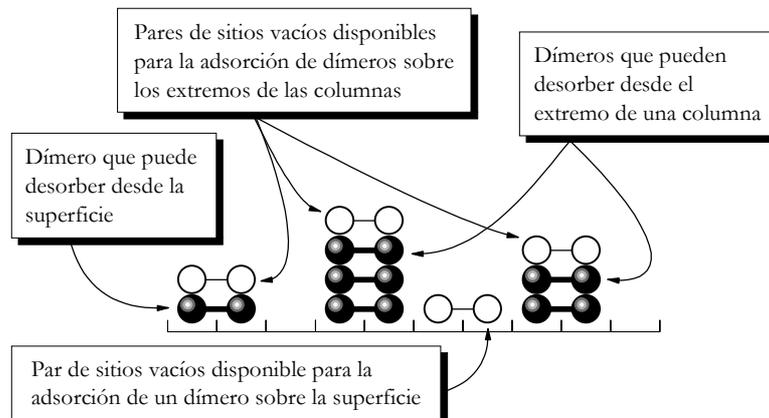


Figura 3.7. Esquema que muestra los cuatro tipos de procesos permitidos en una adsorción en multicapa. Debemos notar que, en la configuración mostrada en la figura, hay tres dimeros que no tienen ninguna posibilidad de desorber.

3.6 Adsorción en multicapa sobre superficies bidimensionales

En esta sección estudiaremos la adsorción en multicapa en dos dimensiones. Realizaremos un análisis similar al efectuado en la sección 3.4, para el caso de dimeros adsorbidos sobre las redes hexagonal, cuadrada y triangular, usando tanto la extensión a multicapa del BO, como los datos de simulación de MC.

Como vimos anteriormente, existe un vínculo entre la isoterma de monocapa y la de multicapa. En principio, este nos permite usar cualquiera de las soluciones analíticas desarrolladas en el capítulo 2. Por simplicidad, aquí sólo estudiaremos la isoterma EU y las obtenidas a partir del BO. La razón de ello estriba en que estas aproximaciones han demostrado tener un acuerdo excelente con los datos de MC. No obstante, el análisis efectuado a continuación puede ser reproducido para cualquier solución analítica. Usando

la relación (3.26) y las isothermas de monocapa calculadas en el capítulo anterior, ecuaciones (2.36), (2.70), (2.65) y (2.71) obtenemos, respectivamente,

$$p/p_0 = \frac{\theta_s \left[1 - \frac{(\kappa-1)}{\kappa} \theta_s \right]^{(\kappa-1)}}{\frac{\gamma}{2} \kappa c (1-\theta_s)^\kappa + \theta_s \left[1 - \frac{(\kappa-1)}{\kappa} \theta_s \right]^{(\kappa-1)}}, \quad (\text{EU}) \quad (3.41)$$

$$p/p_0 = \frac{3\theta_s}{9c + (3-15c)\theta_s + 4c\theta_s^2 + 2c\theta_s^3}, \quad (\text{BO: } \gamma=3 \text{ y } \kappa=2) \quad (3.42)$$

$$p/p_0 = \frac{4\theta_s}{16c + (4-28c)\theta_s + 9c\theta_s^2 + 3c\theta_s^3} \quad (\text{BO: } \gamma=4 \text{ y } \kappa=2) \quad (3.43)$$

y

$$p/p_0 = \frac{6\theta_s}{36c + (6-66c)\theta_s + 23c\theta_s^2 + 7c\theta_s^3}. \quad (\text{BO: } \gamma=6 \text{ y } \kappa=2) \quad (3.44)$$

Como se detalló anteriormente, con estas cuatro ecuaciones y la relación (3.28), se puede reconstruir la isoterma de multicapa.

Al igual que en el capítulo anterior, los cálculos numéricos de MC se realizaron sobre redes con $L = 20\kappa$ y con un número de PMC de $t' = t = 10^6$. Luego de comparar las isothermas en un amplio rango de tamaños y de tiempos de MC, se llegó a la conclusión de que este criterio era suficiente para asegurar que los resultados numéricos son confiables.

La figura 3.8 (a) muestra una comparación entre las isothermas exactas de BET y dímeros para $\gamma=2$, y los resultados de MC para $\kappa=2$ y conectividades $\gamma=3, 4$ y 6 .

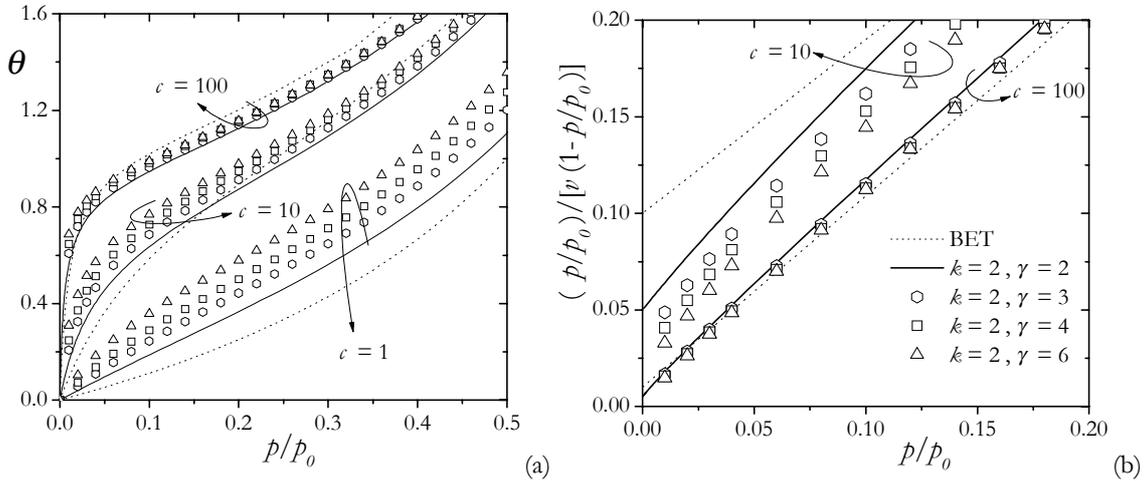


Figura 3.8. Comparación entre las isothermas exactas de BET y dímeros para $\gamma=2$, y los resultados de MC para $\kappa=2$ y $\gamma=3, 4$ y 6 . En (a) podemos ver las curvas del cubrimiento vs. la presión relativa y en (b) la linealización de BET.

A simple vista podemos observar que a medida que aumenta el valor del parámetro c , todas las curvas tienden a parecerse unas con otras. A pesar de ello, cuando analizamos un gráfico típico de BET (linealización de BET con $v_m = 1$) podemos constatar que, incluso para $c = 100$, existen ligeras diferencias en las pendientes y ordenadas al origen (consideremos que, aunque sólo aproximadamente, las soluciones de dímeros son lineales). Esta afirmación se puede verificar en la figura 3.8 (b). La razón por la cual en este modelo las isothermas se parecen entre sí al aumentar c , se debe a un hecho muy simple.

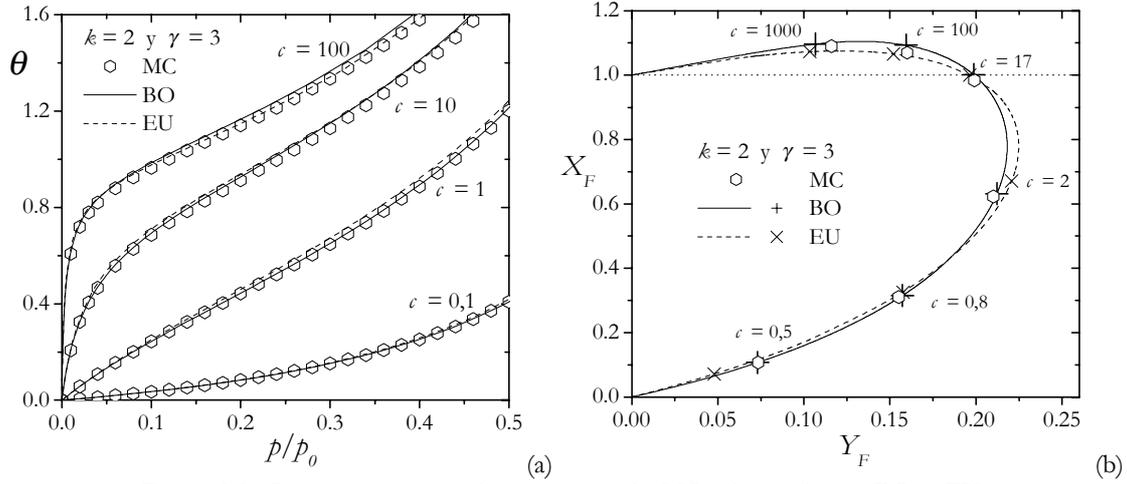


Figura 3.9. Comparación entre las isothermas de MC y las analíticas BO y EU, para la adsorción de dímeros en la red hexagonal. En (a) podemos ver las curvas para diferentes valores de c y en (b) las coordenadas del punto de inflexión.

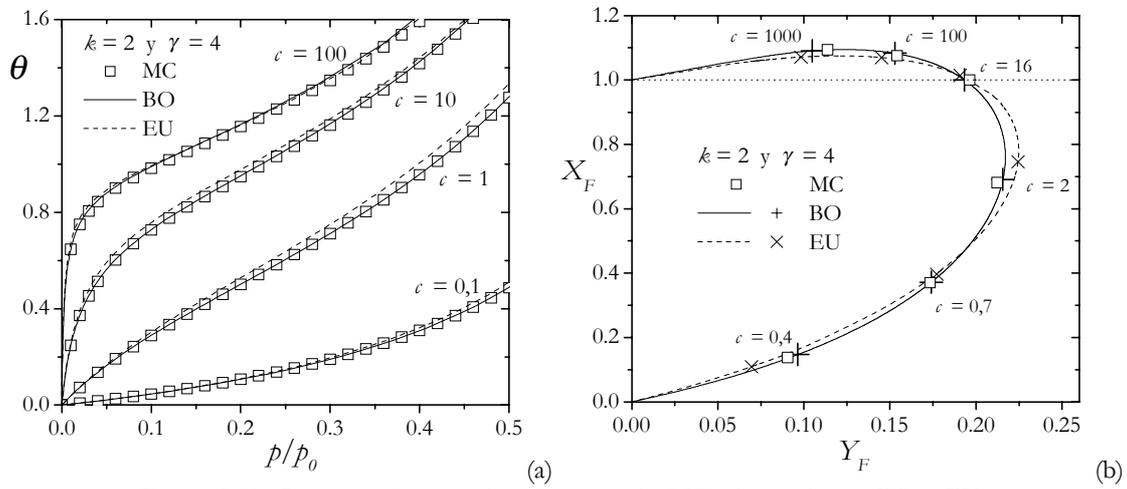


Figura 3.10. Comparación entre las isothermas de MC y las analíticas BO y EU, para la adsorción de dímeros en la red cuadrada. En (a) podemos ver las curvas para diferentes valores de c y en (b) las coordenadas del punto de inflexión.

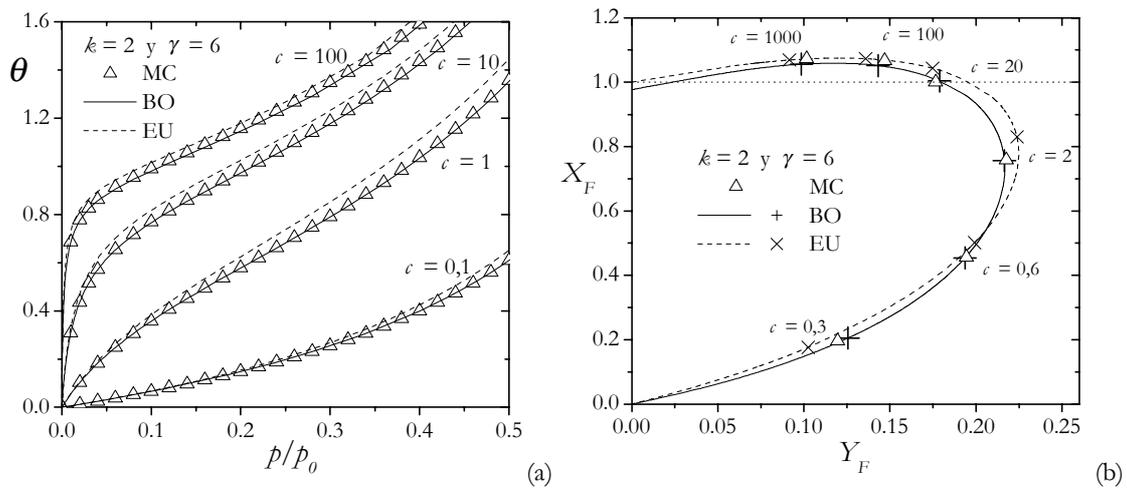


Figura 3.11. Comparación entre las isothermas de MC y las analíticas BO y EU, para la adsorción de dímeros en la red triangular. En (a) podemos ver las curvas para diferentes valores de c y en (b) las coordenadas del punto de inflexión.

Consideremos que para cualquier tamaño de κ -mero y conectividad, la monocapa se llenará casi completamente a muy bajas presiones si $c \gg 1$. Entonces, suponiendo por

simplicidad que el llenado de la superficie es completo, el proceso de adsorción-desorción que sucederá a partir de allí será el mismo para cualquier tipo de adsorbato y red. De hecho en este límite, cada k -mero tendrá disponible como *sitio* de adsorción la parte superior de otro ente que se encuentra en una capa inferior (aquí la palabra sitio es usada como *lugar* disponible para la adsorción). A su vez, una partícula que se deposite en la multicapa, excluirá únicamente un estado de partícula simple. En pocas palabras, el mecanismo de adsorción-desorción será idéntico al de monómero (BET).

Pese a que el razonamiento anterior es correcto, en rigor para un valor de c finito la monocapa sólo se puede llenar a $p/p_0 = 1$. De hecho, si $\theta_s \rightarrow 1$ entonces $y \rightarrow \infty$ y, de acuerdo a (3.26) y (3.28), $p/p_0 \rightarrow 1$ y $\theta \rightarrow \infty$. Por lo tanto, aunque c sea muy grande, el proceso de adsorción será afectado también por la región vacía que quede sobre la superficie. Es en esta porción de sustrato en la cual el tamaño del adsorbato y la conectividad de la red son importantes. Su influencia, aunque sea pequeña, es la causa por la cual las curvas para $c = 100$ en la figura 3.8 (b) no tienen exactamente las mismas pendientes y ordenadas al origen. Como veremos en la sección siguiente, realizando un ejercicio numérico es posible cuantificar estas diferencias y dar conclusiones más precisas sobre la influencia del tamaño del adsorbato en el proceso de adsorción en multiapas.

Las figuras 3.9 (a), 3.10 (a) y 3.11 (a) muestran, respectivamente, una comparación entre los resultados de MC y los analíticos para las aproximaciones BO y EU, de las isothermas de dímeros sobre las redes hexagonal, cuadrada y triangular. Podemos observar que en todos los casos, BO muestra un muy buen acuerdo con los datos numéricos, en especial a bajas presiones y a medida que aumenta la conectividad. Por otro lado, la aproximación EU tiene un comportamiento diferente. A medida que aumenta γ , podemos observar que se incrementan las discrepancias entre la isoterma de MC y EU, fundamentalmente para valores intermedios del parámetro c . Para entender a que se debe esto, consideremos primero el siguiente razonamiento. Si $c \ll 1$ entonces, dentro del rango de presión relativa mostrado en las figuras, tendremos que $\theta_s \ll 1$. Por otro lado como vimos anteriormente, $c \gg 1$ implica una monocapa casi totalmente llena o $\theta_s \approx 1$. Entre estos dos extremos (por ejemplo para $c = 1$ o $c = 10$) deberíamos pensar que el cubrimiento superficial toma valores intermedios entre 0 y 1. Si luego observamos detenidamente las isothermas de monocapa, figuras 2.9 (b), 2.10 (b) y 2.11 (b), podemos ver que el error cometido en EU se incrementa con el aumento de la conectividad, principalmente en el punto medio del rango de θ_s . Entonces la explicación es muy simple: las discrepancias entre esta aproximación y el valor real de la isoterma de monocapa cuando crece γ , se trasladan al régimen de multicapa.

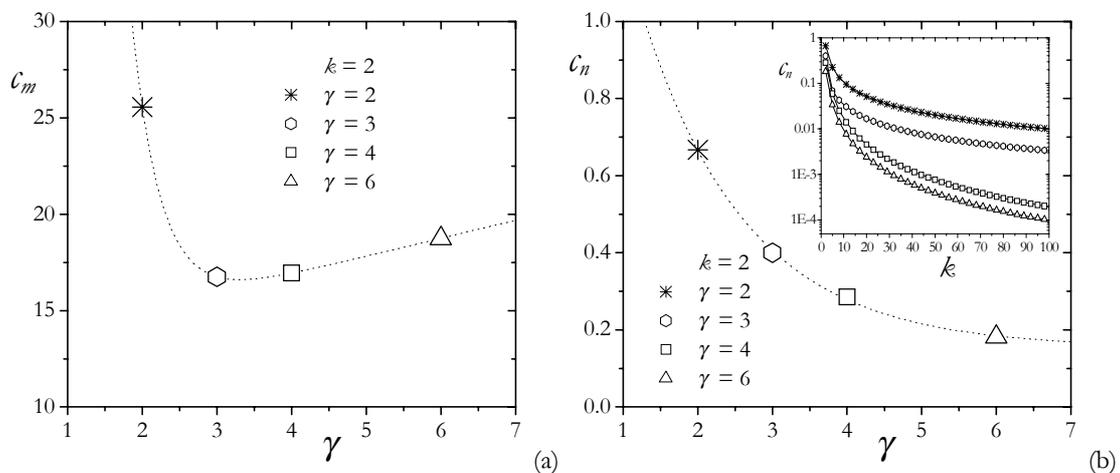


Figura 3.12. (a) Dependencia del valor de c_m con γ para dímeros. En (b) podemos observar la misma información para el caso de c_n . En la figura insertada se muestra la dependencia de c_n con el tamaño del adsorbato k , para diferentes conectividades.

El punto de inflexión en las isothermas de dímeros, tiene un comportamiento similar al observado en una dimensión. Las figuras 3.9 (b), 3.10 (b) y 3.11 (b) muestran, respectivamente, las coordenadas X_F e Y_F calculadas numéricamente sobre las redes hexagonal, cuadrada y triangular, para un amplio rango de valores del parámetro ϵ . Podemos observar que nuevamente tanto BO como EU acuerdan relativamente bien con los datos de simulación de MC, siendo la primera de ellas la aproximación mejor comportada.

Para terminar con el análisis de la adsorción de dímeros, consideremos la figuras 3.12 (a). En ellas se muestra la dependencia de c_m con la conectividad de la red, la cual es monótona creciente para $\gamma \geq 3$. Observando a su vez las figuras 3.9 (b), 3.10 (b) y 3.11 (b), podemos constatar que si $\epsilon > c_m$, entonces el volumen de monocapa obtenido usando el criterio del codo no superará el 10 % del valor real. Esta afirmación es cierta incluso para el caso unidimensional. Por último, la figuras 3.12 (b) muestra como depende c_n con la conectividad y con el tamaño k (figura insertada). Para las tres conectividades es posible determinar dichas curvas en forma exacta (ver apéndice A.3) [Romá *et al.* 2005c]:

$$c_n = \begin{cases} \frac{2}{5} & \text{para } k = 2 \\ \frac{2}{6k-1} & \text{para } k > 2 \end{cases}, \quad (\gamma = 3) \quad (3.45)$$

$$c_n = \frac{2}{k^2 + 2k - 1} \quad \text{para } k \geq 2, \quad (\gamma = 4) \quad (3.46)$$

y

$$c_n = \frac{2}{2k^2 + 2k - 1} \quad \text{para } k \geq 2. \quad (\gamma = 6) \quad (3.47)$$

Como hemos visto en esta sección, la adsorción de dímeros en monocapa sobre las redes hexagonal, cuadrada y triangular, muestra un comportamiento similar al del caso unidimensional. Aunque no fue mostrado en las figuras anteriores, para las conectividades estudiadas las dependencias de los parámetros con el tamaño del adsorbato son cualitativamente similares. En la próxima sección, tendremos la oportunidad de constatar estas afirmaciones.

3.7 Ejercicio numérico y análisis de datos experimentales

Antes de analizar algunos datos experimentales de adsorción en multicapa, comenzaremos esta sección realizando un ejercicio numérico. El mismo tendrá el propósito de determinar cuál es la influencia del tamaño del adsorbato, en las predicciones de la ecuación de BET y de las aproximaciones analíticas obtenidas anteriormente. Para ello, analizaremos las isothermas de MC de la misma forma en que se haría el tratamiento de datos experimentales. Por simplicidad trabajaremos únicamente con k -meros lineales adsorbidos sobre una red cuadrada de sitios.

Para este ejercicio numérico, hemos simulado la adsorción de k -meros de tamaños comprendidos entre $k = 2$ y $k = 10$, para valores típicos de $\epsilon_0 = 2, 10$ y 100 . El subíndice introducido en el parámetro ϵ , indica simplemente que este es el valor exacto con el cual se realizó la simulación (esto nos permitirá en el futuro diferenciar este valor exacto, del obtenido en los ajustes). Tengamos en cuenta que los datos de simulación vienen dados como: el cubrimiento de k -meros adsorbidos en función de la presión relativa. Sin embargo, si tomamos el volumen de monocapa real $v_{m0} = 1$ entonces, de acuerdo a la ecuación (3.33) $v = \theta$. Luego si realizamos un ajuste de las isothermas de simulación (ya sea con BET u otra aproximación), obtendremos un estimador de ϵ y otro del volumen de

monocapa v_m , los cuales serán nuestras mejores predicciones de sus valores exactos c_0 y v_{m0} (donde este último siempre será igual a uno).

Usualmente el análisis de datos experimentales usando BET, debe ser realizado en un rango restringido de presión [Gregg and Sing 1982]. La razón de ello es que, como mencionamos en la sección 3.4, aunque se espera que en un gráfico típico como el de la figura 3.6 los puntos tracen una recta perfecta, experimentalmente esto sucede a bajas presiones relativas típicamente entre $p/p_0 = 0,05$ y $p/p_0 = 0,3$ (el rango incluso puede ser menor). Con el propósito de comparar las predicciones de diferentes teorías, se eligió ese mismo rango para realizar nuestro ejercicio numérico.

La figura 3.13 muestra los resultados del análisis de BET de todas las isothermas de simulación usando el mismo esquema de cálculo empleado en la sección 3.4. Es decir, se realizó una linealización de los datos en el rango de presión relativa (0,05-0,3) (como en la figura 3.6) y se calculo con mínimos cuadrados la mejor pendiente y ordenada al origen. Seguidamente, usando las ecuaciones (3.35), se determinó el volumen de monocapa v_m y el valor de c . La figura muestra los resultados obtenidos, referidos a sus valores reales v_{m0} y c_0 .

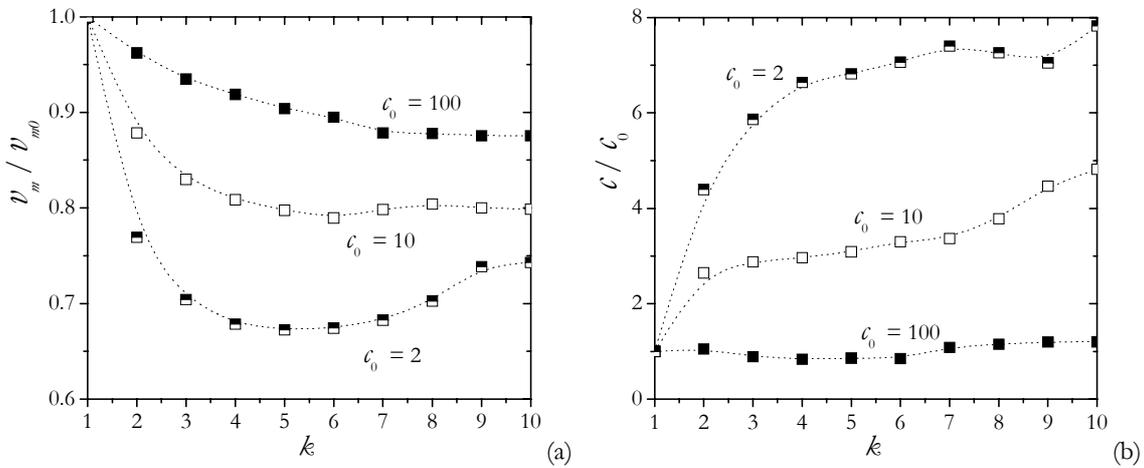


Figura 3.13. Resultados del análisis de BET de la adsorción de k -meros sobre la red cuadrada. Las figuras muestran la dependencia con k de (a) el volumen de monocapa v_m y (b) el parámetro c , ambos referidos a sus valores reales.

Podemos apreciar ciertos rasgos cualitativos. En primer lugar, es evidente que el error o desviación respecto de los valores reales de ambas cantidades, tiende a una saturación a medida que el tamaño k aumenta (salvo un comportamiento anómalo para valores bajos de c_0). A su vez, al incrementarse c_0 , vemos que las predicciones de BET mejoran considerablemente. Por ejemplo, confundir un dímero o trímero con un monómero (eso implica el análisis de BET), implica cometer un error inferior al 5% en la determinación del volumen de monocapa y de no más del 10% en el parámetro c , si la adsorción está caracterizada por un $c_0 = 100$ (adsorción fuerte sobre la superficie). En definitiva, la figura 3.13 nos dice que si deseamos usar BET para analizar una isoterma, obtendremos mejores resultados para valores de c muy grandes (esto es compatible con un codo bien marcado).

Para probar otra forma de analizar los datos de simulación, usaremos la extensión a multicapa de la isoterma EU (3.41). Teniendo en cuenta (3.28) y (3.33), esta ecuación se puede reescribir como

$$p/p_0 = \frac{\frac{v(1-p/p_0)}{v_m} \left[1 - \frac{(k-1)v(1-p/p_0)}{kv_m} \right]^{(k-1)}}{c_{ef} k \left[1 - \frac{v(1-p/p_0)}{v_m} \right]^k + \frac{v(1-p/p_0)}{v_m} \left[1 - \frac{(k-1)v(1-p/p_0)}{kv_m} \right]^{(k-1)}}. \quad (\text{EU}) \quad (3.48)$$

Notemos dos cosas. En primer lugar se ha definido

$$c_{ef} = \frac{\gamma}{2} c. \quad (3.49)$$

El propósito de ello es eliminar parámetros de ajuste innecesarios. De hecho, el producto entre γ y c aparece en un solo lugar en la ecuación (3.48). Por otro lado, como máximo el número de parámetros desconocidos es tres: c_{ef} , v_m y k . Para comenzar supondremos que ya conocemos el tamaño del adsorbato.

Para realizar un ajuste con (3.48), hemos optado por expresar los datos de simulación de la siguiente manera: en la ordenada p/p_0 y en la abscisa v ($1 - p/p_0$) (este producto es simplemente el volumen adsorbido superficialmente). Las figuras 3.14 (a) y (b) muestran el resultado de este ajuste sobre dos isothermas de k -meros de tamaño $k = 2$ y $k = 6$, respectivamente, adsorbidos sobre la red cuadrada con la elección de $c_0 = 10$.

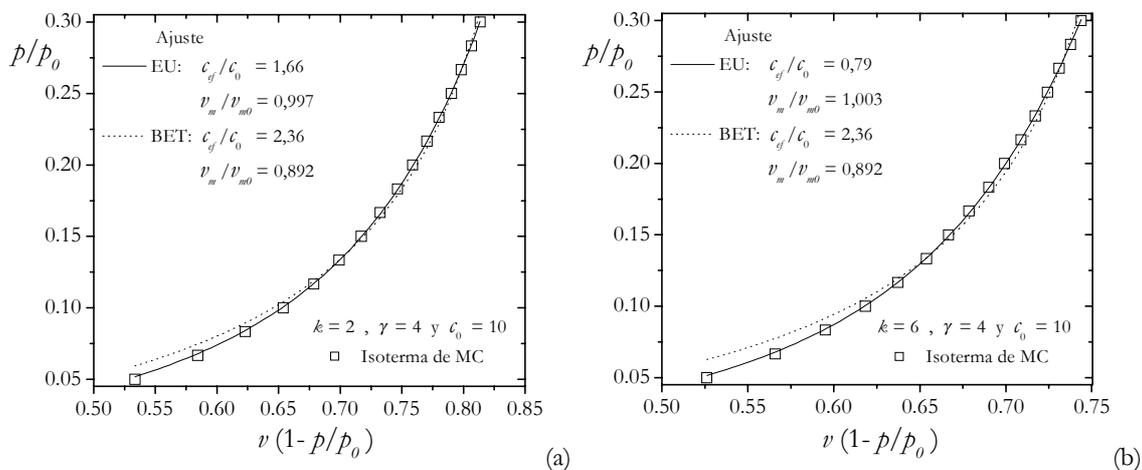


Figura 3.14. Ajuste de las isothermas de adsorción (para $c_0 = 10$) de k -meros sobre la red cuadrada, usando la ecuación (3.48) y BET: tamaños (a) $k = 2$ y (b) $k = 6$.

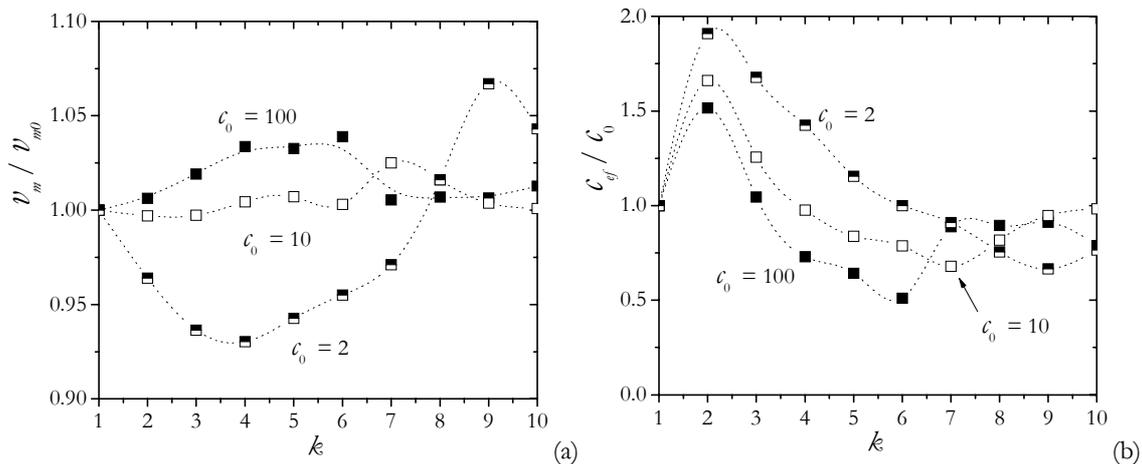


Figura 3.15. Resultados del análisis usando la isoterma (3.48), de la adsorción de k -meros sobre la red cuadrada. Las figuras muestran la dependencia con k de (a) el volumen de monocapa v_m y (b) el parámetro c_{ef} , ambos referidos a sus valores reales.

Este proceso se realizó como sigue. Por ejemplo, para el caso de la adsorción de dímeros figura 3.14 (a), se eligió fijar en la ecuación (3.48) el parámetro de tamaño $k = 2$. El resultado obtenido por mínimos cuadrados fue: $c_{ef} = 16,6$ y $v_m = 0,997$. Considerando que los valores reales de estos parámetros son $c_0 = 10$ y $v_{m0} = 1$ (impuestos en la simulación), tenemos simplemente que: $c_{ef}/c_0 = 1,66$ y $v_m/v_{m0} = 0,997$. Este mismo proceso se realizó

en la figura 3.14 (b) tomando $k = 6$. En dichas gráficas se ha designado con EU (debido al origen de la ecuación (3.48)) los resultados del ajuste anterior. Con el propósito de realizar una comparación, para ambos caso se repitió el análisis fijando $k = 1$. Esto significa realizar nuevamente un ajuste con BET, ya que la ecuación (3.48) es exacta para este tamaño de k -mero (en las figuras dicho ajuste se ha designado como BET). Debemos tener en cuenta que hay una leve diferencia entre este último resultado (para BET), y el reportado en las figuras 3.13 (a) y (b). Esto se debe a que ambos ajustes fueron realizados en diferentes ejes de coordenadas. No obstante, podemos ver en las figuras 3.14 (a) y (b) que BET muestra no tener una *flexibilidad* adecuada para representar las isotermas de simulación.

Repitiendo este proceso para todas las isotermas (eligiendo para cada una de ellas el tamaño exacto k), se construyeron las figuras 3.15 (a) y (b). Podemos notar que las predicción del volumen de monocapa, a pesar de tener un comportamiento errático con k , es muy cercana al valor real. Como antes, este acuerdo es más importante a medida que crece el valor de c_0 . No sucede lo mismo para la predicción de c_{ef} . Sin embargo, debemos notar que este parámetro no sólo encierra al valor de c . De acuerdo a (3.49) la conectividad juega un papel importante. Por lo tanto, el ajuste para $k = 1$ da exactamente $c_{ef} = c_0$ y, en la red cuadrada ($\gamma = 4$), para $k \geq 2$ debería dar $c_{ef} = 2 c_0$. Paradójicamente, esto último se cumple sólo para valores bajos de c_0 . La tendencia mostrada por los ajustes realizados con (3.48), muestran que c_{ef} debe tomarse como la mejor predicción del parámetro c .

Debe destacarse que en el análisis realizado con (3.48), es vital elegir a priori un tamaño de k -mero. Si se intenta hacer un ajuste simultáneo de los tres parámetros c_{ef} , v_m y k , veremos que EU muestra una gran inestabilidad y, de conseguir un conjunto estable de valores, veremos que estos difieren sustancialmente de los reales. No obstante, cabe preguntarse qué sucede con las predicciones de (3.48), cuando se ha elegido un tamaño k errado pero cercano al valor exacto.

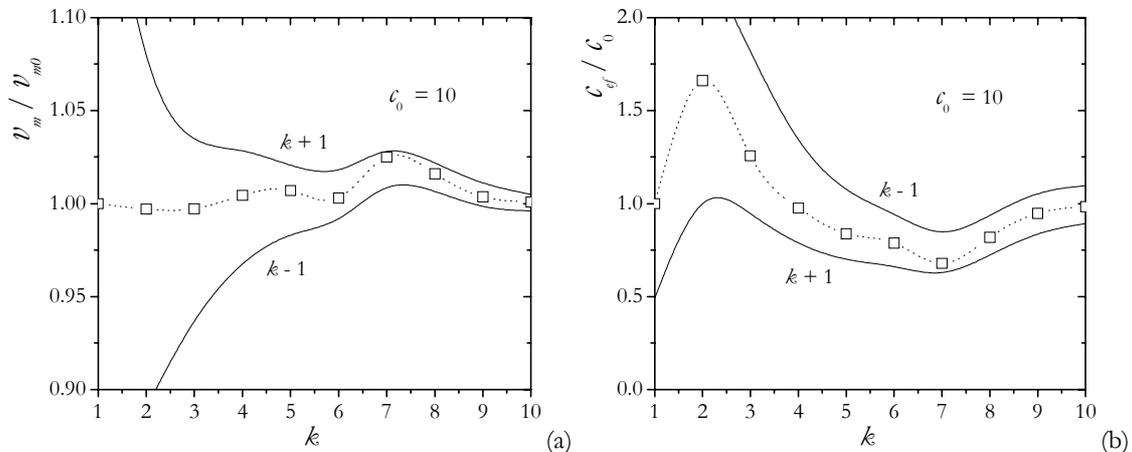


Figura 3.16. Resultados del análisis de estabilidad del ajuste realizado usando la isoterma (3.48), respecto de los cambios en k . Las figuras muestran la dependencia con k de (a) v_m y (b) c_{ef} . Los símbolos son los valores obtenidos tomando k correctamente, y las curvas llenas delimitan la región donde deberían encontrarse los parámetro si se eligiera un tamaño errado de k , entre $k+1$ y $k-1$.

Las figuras 3.16 (a) y (b) muestran, para el caso de la red cuadrada y $c_0 = 10$, cuanto se apartarían los valores de los parámetros de ajuste si se eligiera un tamaño k mayor o menor en sólo una unidad ($k+1$ y $k-1$ respectivamente). Podemos observar que, para las isotermas de grandes k -meros, la predicción no difiere mucho de la obtenida para la elección exacta de k . Sólo existe una mayor sensibilidad para tamaños como $k = 1$ y $k = 2$. De hecho, si un monómero es confundido con un dímero (aquí no es posible considerar el caso $k-1$), el volumen de monocapa diferirá en más del 20% del valor real. Por otro lado, si un dímero se confunde en principio con un monómero y luego con un trímero, el error será del 11% (k menor que el real) y el 6% (k mayor que el real), respectivamente. Como

muestra la figura 3.16 (a), las desviaciones siguen cayendo para $k \geq 3$. Esto último también sucede con el valor de ajuste c_{ef} . Como a lo largo de todo este análisis, la situación mejora siempre que aumenta el valor real del parámetro c . De hecho para $c_0 = 100$, un monómero confundido con un dímero nos dará un error en el volumen de monocapa del 4%. Para un dímero estas diferencias serán del 3,8% ($k - 1$) y el 3,3% ($k + 1$).

Podemos realizar un último intento por lograr mejores predicciones de los parámetros c y v_m , usando la extensión a multicapa de la isoterma semiempírica SE ecuación (2.131). Nuevamente, teniendo en cuenta (3.28) y (3.33):

$$\frac{p}{p_0} = \frac{\frac{v(1-p/p_0)}{v_m} \left[1 - \frac{(k-1) 2v(1-p/p_0)}{k \gamma v_m} \right] \left[1 - \frac{v(1-p/p_0)}{v_m} \right]^{k-1}}{\frac{\gamma_c k}{2} \left[1 - \frac{v(1-p/p_0)}{v_m} \right]^k + \frac{v(1-p/p_0)}{v_m} \left[1 - \frac{(k-1) 2v(1-p/p_0)}{k \gamma v_m} \right] \left[1 - \frac{v(1-p/p_0)}{v_m} \right]^{k-1}}{\left[1 - \frac{(k-1) v(1-p/p_0)}{v_m} \right] \left[1 - \frac{v(1-p/p_0)}{v_m} \right]^{k-1}} \cdot (3.50)$$

La ecuación anterior tiene ya un número de términos considerable. Notemos que, a diferencia de EU, aquí no es posible definir un parámetro c_{ef} . El motivo de ello es que la conectividad de la red no sólo aparece a un lado de c , también lo hace en diferentes términos de la expresión anterior.

Pero, ¿podemos obtener alguna ventaja frente a la isoterma (3.48), que justifique tratar con una expresión tan compleja?. Las figuras 3.17 (a) y (b) muestran para (3.50), el resultado del mismo ejercicio numérico realizado anteriormente con EU.

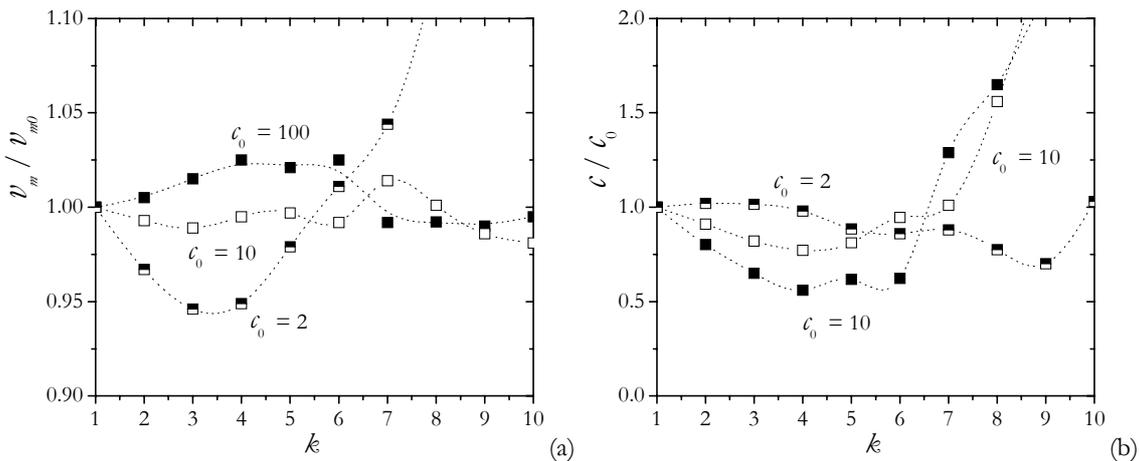


Figura 3.17. Resultados del análisis de la adsorción de k -meros sobre la red cuadrada, usando la isoterma (3.50). Las figuras muestran la dependencia con k de (a) el volumen de monocapa v_m y (b) el parámetro c_{ef} , ambos referidos a sus valores reales.

Comparando estas gráficas con las figuras 3.15 (a) y (b) vemos que, a excepción del caso $c = 2$ y $k > 7$, las predicciones del volumen de monocapa son muy similares a las realizadas con EU. Lo mismo sucede con c , salvo que ahora este no es un parámetro efectivo. Este comportamiento nos lleva a concluir, que las predicciones de la isoterma semiempírica no muestran una mejora respecto de las obtenidas a partir de EU. Por lo tanto, debido a su mayor sencillez, en la práctica será más útil usar la ecuación (3.48).

Antes de finalizar esta sección, analizaremos datos experimentales de la adsorción de argón Ar y nitrógeno N_2 en una superficie de sílica no porosa tomados de la referencia [Gregg and Sing 1982]. La figura 3.18 muestra estas isotermas para un amplio rango de presión relativa. A partir de un análisis de BET entre aproximadamente $p/p_0 = 0,05$ y $p/p_0 = 0,3$, se obtuvieron los valores de c y v_m reportados en la tabla 3.1. Por otro lado, eligiendo $k = 2$, se repitió el ajuste (en el mismo rango) usando la isoterma de multicapa EU, ecuación (3.48). Los resultados también son mostrados en la tabla 3.1.

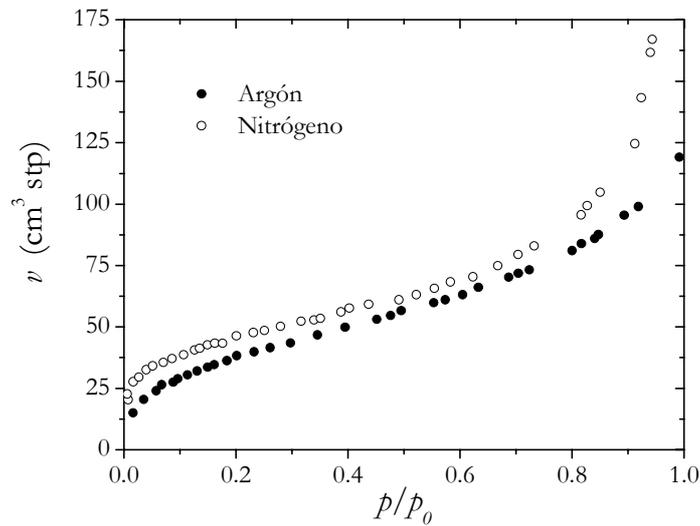


Figura 3.18. Isotermas experimentales. Adsorción de Ar y N₂ sobre una superficie de sílica no porosa.

Podemos apreciar que para ambos adsorbatos, el valor de v_m obtenidos con BET es menor al calculado con EU. En relación a este último, la primer cantidad (la de BET) es un 10% y un 6% menor para, respectivamente, Ar y N₂. Este mismo comportamiento puede observarse en el ejercicio numérico efectuado anteriormente, si consideramos que estos adsorbatos se comportan como dímeros.

	BET		EU		BO $\gamma=3$		BO $\gamma=4$		BO $\gamma=6$	
	c	v_m	c_{ef}	v_m	c	v_m	c	v_m	c	v_m
Ar	43	32,5	27	36,5	21	35,9	16	36,5	10	37,9
N ₂	206	36,5	160	39,0	134	38,1	97	38,7	66	39,9

Tabla 3.1. Resultados del ajuste de los datos experimentales de adsorción de Ar y N₂ sobre una superficie de sílica no porosa. Los volúmenes de monocapa están expresados en cm³ (stp).

Como vimos en la figura 3.16, confundir un dímero con un monómero implicaba un error del 11 % en el valor del volumen de monocapa, para $c = 10$. Y como se nombró en esa oportunidad, las discrepancias disminuían a medida que crece el valor de c . En el caso del valor del parámetro c , vemos en los datos de la tabla 3.1 que siempre es mayor el calculado con BET que el obtenido usando EU (en realidad, c_{ef} para este último caso). Este comportamiento también concuerda con lo mostrado en la figura 3.16, suponiendo nuevamente que el Ar y el N₂ son dímeros.

Finalmente, debemos destacar que si hubiésemos supuesto que el Ar y el N₂ se adsorben como monómeros, los resultados de los ajuste también hubieran sido consistentes con el ejercicio numérico realizado anteriormente. De hecho, en la figura 3.16 podemos ver que confundir un monómero con un dímero arroja un valor de v_m mayor al real. Sin embargo, los cálculos muestran que este es más de un 20% superior.

3.8 Sumario

En este capítulo hemos analizado la adsorción en multicapa de k -meros sobre superficies de diferentes geometrías. El modelo unidimensional se resolvió exactamente y se obtuvieron soluciones aproximadas en dos dimensiones. En todos los casos se supuso que las interacciones laterales adsorbato-adsorbato eran despreciables.

A pesar de que la comparación con datos experimentales no permite realizar verificaciones, en relación a BET estas nuevas isotermas analíticas representan un paso importante en la comprensión del fenómeno de adsorción en multicapa de moléculas de gran tamaño.

Capítulo 4

Transiciones de fase en modelo con múltiple ocupación de sitios

En este capítulo estudiaremos el comportamiento crítico de un modelo de gas de red de k -meros lineales, en el cual las moléculas interactúan lateralmente unas con otras a través de un potencial repulsivo de corto alcance. Este sistema experimenta una transición de fase continua a $\theta = 1/2$. Comenzaremos analizando la dependencia que tiene la temperatura crítica con el tamaño k . Para ello, utilizaremos simulación de MC en la asamblea canónica y diferentes aproximaciones analíticas. Finalmente, determinaremos la universalidad de dicha transición usando MC y técnicas de escaleo de tamaño finito.

4.1 Modelo

Al igual que en el capítulo 2, el sistema será un gas de red de k -meros y prohibiremos la doble ocupación de un mismo sitio, restringiéndonos de esta forma al régimen de monocapa. En este caso en particular, limitaremos la interacción lateral a primeros vecinos y supondremos que es repulsiva.

El hamiltoniano del sistema viene dado por la expresión

$$H_k = w \sum_{(i,j)} \sigma_i \sigma_j - w(k-1)N, \quad (4.1)$$

donde nuevamente N es el número de k -meros adsorbidos sobre una red cuadrada de $M = L^2$ sitios, w la constante de interacción a primeros vecinos ($w > 0$ para el caso repulsivo) y σ_i la variable de ocupación del sitio i -ésimo (0 si está desocupado, 1 si está ocupado). La suma se extiende sobre todos los pares de sitios primeros vecinos. Notemos que el primer término del lado derecho de (4.1) es idéntico al de Ising [Ising 1925] o al de un modelo de adsorción de partículas monoatómicas interactuantes [Hill 1986]. La diferencia con este último, es el segundo término del lado derecho del hamiltoniano. Debido a que a lo largo de este trabajo hemos supuesto que los k -meros no pueden disociarse una vez que se han adsorbido, las interacciones que ligan los componentes internos (o segmentos) de cada partícula no juegan un papel importante en la dinámica del problema. Por este motivo, el segundo término en (4.1), elimina de la cuenta a todos los primeros vecinos considerados en la suma provenientes de pares de segmentos que pertenecen a un mismo k -mero.

Este sistema ha sido estudiado en detalle para $k = 1$. De hecho, tiene una relación directa con el modelo de Ising, ya que es posible demostrar que es isomorfo a un ferromagneto y a un antiferromagneto si se elige, respectivamente, $w < 0$ y $w > 0$ [Hill

1986]. En este último caso, el diagrama de fase de monómeros con interacciones repulsivas a primeros vecinos, muestra la formación de una estructura $c(2 \times 2)$ en el régimen de bajas temperaturas. Esto se puede ver en la figura 4.1, la cual fue tomada de la referencia [Binder 1980]. Aunque el hamiltoniano muestra que el sistema posee una simetría de traslación (tengamos en cuenta que todos los sitios de la red son equivalentes), por debajo de una dada temperatura crítica T_c el sistema experimenta una transición de fase continua que trae aparejado la ruptura de esta simetría.

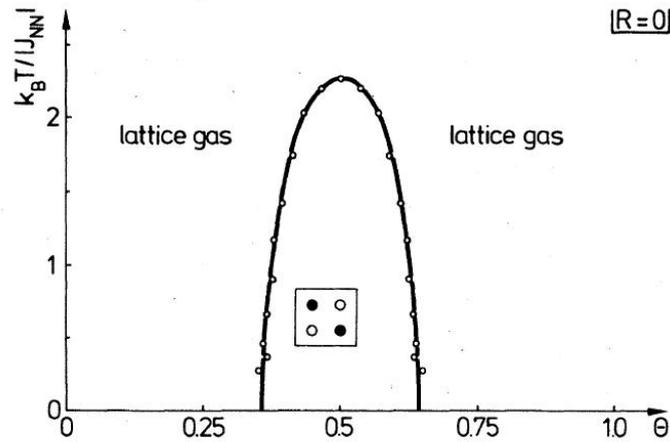


Figura 4.1. Diagrama de fase monómeros tomado de la referencia [Binder 1980]. El eje vertical está en unidades de $J_{NN} = 4w$.

En la figura 4.1 la curva encierra la fase ordenada $c(2 \times 2)$. A $\theta = 1/2$ y cuando $k_B T / w < k_B T_c / w \approx 0,567$, el sistema se ordena en una fase que privilegia el llenado de los sitios de una subred a expensas de la otra (la red cuadrada de sitios puede descomponerse en dos subredes idénticas). Aunque sólo encontramos un arreglo perfecto de esta estructura (dibujada en el interior del diagrama de fase) a $\theta = 1/2$ y $T = 0$, en un rango de cubrimiento entre $\theta \approx 0,355$ y $\theta \approx 0,645$, el sistema también es capaz de experimentar una transición continua que lo lleva a una fase en la cual persiste un orden de largo alcance [Binder 1980].

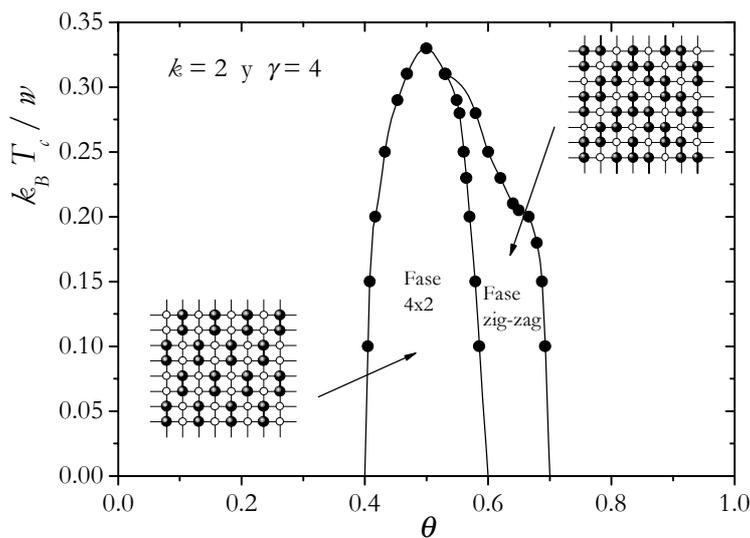


Figura 4.2. Diagrama de fase de dímeros tomado de la referencia [Ramirez-Pastor 1998a].

Estudios recientes muestran que también para $k = 2$ el sistema experimenta una transición continua similar a la de monómeros [Phares 1984; Phares *et al.* 1985a, 1985b,

1993a, 1993b, 1995, 1997, 1999, 2000, 2001; Ramirez-Pastor 1998a y Ramirez-Pastor *et al.* 1998b]. El diagrama de fase de dímeros de la figura 4.2 ha sido tomado de la referencia [Ramirez-Pastor 1998a]. En él se muestra que a bajas temperaturas el sistema se puede ordenar en dos estructuras diferentes, cada una en torno a $\theta = 1/2$ (fase 4×2) y $\theta = 2/3$ (fase Zig-Zag). Notemos que ambas fases se pueden caracterizar por una ruptura en la simetría de traslación. En trabajos posteriores, se determinó que la entropía por sitio de red de este sistema, figura 4.3 (a), presenta dos mínimos correspondientes a la formación de estas fases [Romá 2000a; Romá *et al.* 2000c, 2001]. A su vez, también se probó que en el caso de trímeros a bajas temperaturas al menos existe la estructura para $\theta = 1/2$ (fase 6×2). Esto se puede corroborar en las curvas de entropía mostradas en la figura 4.3 (b) [Romá 2000a; Romá *et al.* 2000b].

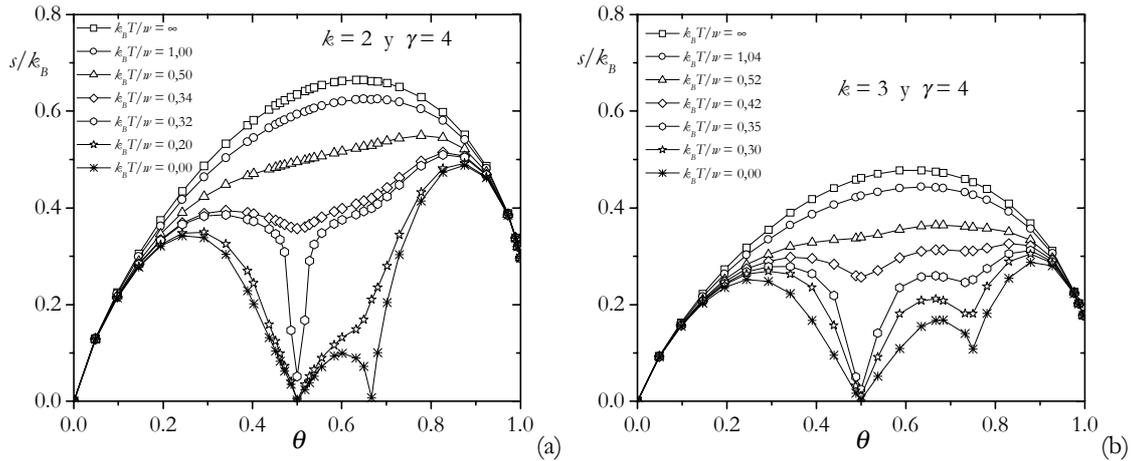


Figura 4.3. Entropía por sitio de red para (a) dímeros y (b) trímeros en la red cuadrada.

Como vemos, es obvio que siempre será posible la formación de la estructura $2k \times 2$ a un cubrimiento de k -meros $\theta = 1/2$. Sin embargo, esto no es evidencia suficiente para asegurar la existencia de una transición de fase continua para cualquier tamaño k . En las siguientes secciones, estudiaremos en detalle el comportamiento crítico de este modelo de k -meros, restringiéndonos a $\theta = 1/2$ y a interacciones laterales repulsivas. Comenzaremos empleando simulación y más tarde usaremos diferentes aproximaciones analíticas. Estas nos servirán para corroborar e interpretar los resultados numéricos de MC.

4.2 Simulación de Monte Carlo

Nuevamente hemos efectuado un proceso de Markov definido en términos de la probabilidad de aceptación de Metropolis [Metropolis *et al.* 1953; Binder 1979; Nicholson and Parsonage 1982], para realizar la simulación de Monte Carlo del sistema de k -meros. La diferencia más importante respecto de las simulaciones realizadas en los capítulos anteriores, es que para estudiar el comportamiento crítico a un cubrimiento fijo, es necesario trabajar en la asamblea canónica.

Como siempre, hemos usado la ecuación (2.114) como probabilidad de aceptación de un dado evento de evolución, bajo la restricción de que el número de partículas N es constante. El algoritmo para generar un intento de cambio en la configuración del sistema, se basa en dos mecanismos que son ejecutados en cada paso elemental de MC.

Algoritmo III

- Se fijan valores de k , θ y $k_B T/w$, los cuales permanecerán sin cambios a lo largo de la simulación.
- Elegimos una configuración arbitraria de k -meros que denominaremos i .

- c- Se selecciona al azar un k -mero de entre todos los que existen en el sistema.
- d- Luego, si hay al menos una k -upla vacía, se selecciona una de ellas al azar de entre todas las que existen.
- e- Si el paso anterior fue efectivo (es decir, si había al menos una k -upla vacía disponible), calculamos la probabilidad de transición W_{ij} a partir del cambio energético $\Delta H_{i,j}$, donde j es la nueva configuración caracterizada por el intercambio de posición entre el k -mero y la k -upla vacía. Posteriormente generamos un número aleatorio η en el intervalo $[0,1]$. Aceptamos el cambio propuesto si y sólo si $\eta \leq W_{ij}$.
- f- Nuevamente selecciona al azar un k -mero de entre todos los que existen en el sistema.
- g- A continuación, se elige al azar una de las k^2+2k-2 k -uplas (este número es válido sólo para la red cuadrada) a las que podría relajar dicho k -mero, bajo la condición de que al menos uno de los sitios que ocupaba siga en ese mismo estado.
- h- Si el paso anterior fue efectivo (es decir, si la k -upla seleccionada para la relajación quedaría eventualmente vacía de haberse retirado el k -mero elegido), calculamos la probabilidad de transición W_{ij} a partir del cambio energético $\Delta H_{i,j}$, donde j es la nueva configuración caracterizada por la relajación del k -mero seleccionado. Posteriormente generamos un número aleatorio η en el intervalo $[0,1]$. Aceptamos el cambio propuesto si y sólo si $\eta \leq W_{ij}$.
- i- Tomamos la nueva configuración como la i -ésima. Posteriormente regresamos al punto “c”. Esto cumple un ciclo o paso elemental de simulación.

Hay varios puntos que deben ser aclarados en el algoritmo anterior. Lo primero que se destacar, es la forma en que se genera una configuración arbitraria para una dado θ fijo. No es posible realizar esta tarea depositando uno a uno los k -meros en la red, pues rápidamente se llega a un estado de saturación o *jamming* antes de completar el cubrimiento superficial. Por ello, tal configuración es construida de la siguiente forma. Primero se depositan la totalidad de los k -meros (necesarios para lograr el θ deseado) en forma ordenada, sin dejar lugares vacíos entre ellos. Luego, para desordenar esta configuración, se corre el algoritmo una dada cantidad de PMC tomando la probabilidad de transición $W_{ij} = 1$, sea cual sea el cambio de energía en el sistema (esto es equivalente a eliminar momentáneamente las interacciones laterales tomando $w = 0$, o a fijar una temperatura infinita).

En cada paso elemental de MC hemos intentado la evolución del sistema por medio de dos mecanismo diferentes. Al primero de ellos lo hemos llamado *intercambio* y al segundo *relajación*, cada uno de los cuales está descrito, respectivamente, entre los pasos “c - e” y “f - h” del Algoritmo III. Notemos la diferencia con los algoritmos de adsorción-desorción detallados en los capítulos anteriores. Aquí, para mantener constante el número de entes, siempre es necesario seleccionar un par formado por un k -mero y una k -upla vacía.

Cada uno de los mecanismos anteriores puede ser usado en forma separada para realizar la simulación de MC. La razón por la cual se han empleado en conjunto, se debe a que esto permite lograr una eficiencia mayor en el muestreo de configuraciones. Si el intercambio es realizado sin la relajación, entonces el algoritmo tendrá grandes dificultades para tratar de armar la fase de bajas temperaturas. Es decir, si se ha formado en algún momento una pequeña imperfección en la estructura ordenada (algunos k -meros fuera de lugar), el mecanismo de intercambio no será muy eficiente para probar cambios configuracionales que arreglen en pocos pasos dicho desorden. Sin embargo, al incluir la posibilidad de relajación, se permite que estas imperfecciones puedan desaparecer debido a que dicho mecanismo intenta cambios de estado de orden *local*.

Otra característica del intercambio efectuado en forma solitaria, es que conserva siempre al menos una k -upla vacía en el sistema. El hecho que en el punto “d” se

cuestione la existencia de entes de este tipo, se debe a que la relajación es capaz de eliminarlos totalmente. La relajación usada sin el intercambio, muestra una dificultad para evolucionar rápidamente hacia el equilibrio. Por lo tanto, la combinación de ambos mecanismos permite salvar la mayoría de las dificultades que se presentan en la simulación.

Finalmente, quizás debamos aclarar un poco más el punto “g” del Algoritmo III. La relajación se basa en un intento de cambio local en la posición del k -mero seleccionado. Como condición se pide que, al menos un de los sitios ocupados por dicho ente siga en ese mismo estado luego de la transición. En la red cuadrada, esto da un número de posibles k -uplas de relajación igual a k^2+2k-2 que podrían cumplir este requisito. La figura 4.4 muestra un ejemplo, en donde los 6 óvalos encierran las posiciones a las que podría relajar el dímero central.

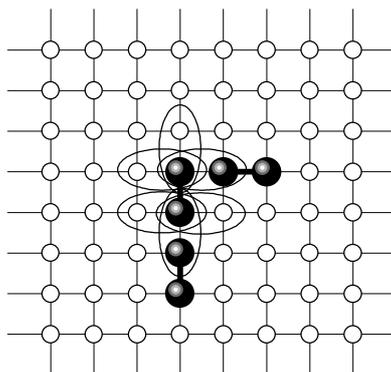


Figura 4.4. Los óvalos en la figura, señalan las posiciones a las que podría relajar el dímero central de haber sido seleccionado.

Notemos que dos de estas k -uplas de relajación *no están disponibles*. Una k -upla de relajación se encuentra disponible sólo si, de haberse retirado el k -mero seleccionado, la misma hubiese quedado vacía. Por lo tanto, de ser elegida alguna de estas dos, el intento sería *frustrado*. Destaquemos que es esencial pesar con $1/6$ cada k -upla de relajación y frustrar el intento si la elección no es adecuada para originar una evolución del sistema. Si en cambio, con el propósito de agilizar el algoritmo, se eligiera al azar una k -upla de relajación de entre las 4 que están disponibles en el ejemplo de la figura 4.4, se estaría pesando cada una de ellas con $1/4$. Esto origina un gran problema. Para entender por qué, regresemos al ejemplo de la figura 4.4. Como vimos en la sección 2.8, debemos ser cautos y prever que el algoritmo no tenga un *sesgo* en particular. En otras palabras, es esencial que la configuración de destino (j -ésima) sea elegida con igual probabilidad, de entre todas las posibles que puedan ser alcanzadas a partir de la inicial (i -ésima). Entonces, si deseamos evolucionar usando el mecanismo de relajación, en rigor tendríamos que seleccionar con igual peso cada una de las 14 configuraciones que pueden ser obtenidas a partir de la relajación de uno solo de los tres dímeros de la figura 4.4 (5 para el dímero superior derecho, 4 para el central y otros 5 para el de abajo). Esto se puede hacer eligiendo en forma aleatoria un dímero (probabilidad $1/3$) y luego una de las 6 posiciones posibles (probabilidad $1/6$), lo que daría una probabilidad total de $1/18$. Por supuesto, de esta forma se alcanzan posiciones de relajación que están prohibidas y deben considerarse como pasos frustrados. A pesar de ello, de esta forma aseguramos que todas las configuraciones de destino son seleccionadas con la misma probabilidad. De haberse tratado de agilizar la búsqueda de posiciones para evitar esta suerte de frustración, el proceso hubiera introducido un sesgo. De hecho, las 4 posiciones de relajación del dímero central hubiesen sido seleccionadas con probabilidad $1/12$ ($1/3$ para elegir el dímero y $1/4$ para elegir la posición de relajación), mientras que para el dímero inferior o el superior derecho, cada una de sus 5 posiciones de relajación tendrían un peso de sólo $1/15$ (nuevamente, $1/3$ para elegir el dímero y $1/5$ para elegir la posición de relajación).

A diferencia de las simulaciones anteriores, aquí calcularemos el valor medio de varias cantidades de interés. Entre ellas podemos destacar la energía media por sitio de red

$$u(\theta, T) = \frac{\langle H \rangle_T}{M} \quad (4.2)$$

y la capacidad calorífica a volumen constante (aquí el número de sitios M es tomado como medida del volumen del sistema)

$$C_M(\theta, T) = \frac{1}{M k_B T^2} \left[\langle H^2 \rangle_T - \langle H \rangle_T^2 \right]. \quad (4.3)$$

En las ecuaciones anteriores, los símbolos $\langle \dots \rangle_T$ indican un promedio aritmético igual que el de la ecuación (2.118), pero esta vez a una temperatura y un cubrimiento fijos [Binder 1979]. Otras cantidades que hemos calculado en la simulación y que nos ayudarán a determinar el comportamiento crítico del sistema, están estrechamente relacionadas con el parámetro de orden φ . Ellas son la dispersión de φ o susceptibilidad

$$\chi_\varphi(\theta, T) = \frac{M}{k_B T} \left[\langle \varphi^2 \rangle_T - \langle \varphi \rangle_T^2 \right] \quad (4.4)$$

y el cumulante de Binder [Binder 1981, 1984]

$$\Psi_\varphi(\theta, T) = 1 - \frac{\langle \varphi^4 \rangle_T}{3 \langle \varphi^2 \rangle_T^2}. \quad (4.5)$$

Más adelante veremos la utilidad de estas funciones. Ahora describiremos cómo obtener un parámetro de orden adecuado para estudiar el comportamiento crítico de este sistema.

La principal característica que debe poseer una función para poder ser usada como parámetro de orden, es la capacidad de identificar las diferentes cuencas o componentes ergódicas que surgen como consecuencia de una transición de fase continua [van Enter and van Hemmen 1984; Romá 2004; Romá *et al.* 2005]. El ejemplo típico que podemos citar es el de un ferromagneto. Como es bien conocido, la magnetización es el parámetro de orden adecuado para estudiar y caracterizar la transición ferromagnética. Para $T \geq T_C$, el valor medio de la magnetización m , es igual a cero. Por otro lado, para $T < T_C$ $|m| > 0$. De esta forma la magnetización señala en que momento se ha quebrado la ergodicidad, la cual trae aparejada una ruptura de la simetría arriba-abajo (supongamos espines 1/2), e indica unívocamente la presencia de cada una de las cuencas ergódicas (o componentes ergódicas): el estado en que se encuentra el sistema pertenecerá a una u otra de las componentes ergódicas, de acuerdo a si $m > 0$ o $m < 0$. En otras palabras, por debajo de T_C el sistema se magnetizará en una de las dos direcciones posibles, cada una de ellas asociada a una cuenca ergódica diferente.

Pasemos ahora al problema de definir un parámetro de orden para nuestro sistema. A $\theta = 1/2$ y $w > 0$, la fase de monómeros c(2x2) a bajas temperaturas es mostrada en la figura 4.5 (a). Una de las características que podemos destacar, es que los entes forman una estructura tipo *tablero de ajedrez*, sin ningún primer vecino ocupado (debido a la energía de repulsión). Por otro lado, la figura 4.5 (b) muestra que la fase c(2x2) también se puede depositar sobre otro conjunto de sitios, distintos a los anteriores. Por lo tanto, sobre la red cuadrada es natural definir dos subredes de sitios como se representa en la figura 4.5 (c). Un parámetro de orden adecuado podría definirse como

$$\varphi_1 = \theta_1 - \theta_2, \quad (4.6)$$

donde θ_1 y θ_2 son los cubrimientos de cada una de las subredes:

$$\theta_1 = \frac{2}{M} \sum_{i \in \text{subred 1}} \sigma_i \quad \theta_2 = \frac{2}{M} \sum_{i \in \text{subred 2}} \sigma_i. \quad (4.7)$$

Teniendo en cuenta estas consideraciones, ahora podemos describir al menos cualitativamente el comportamiento crítico del sistema.

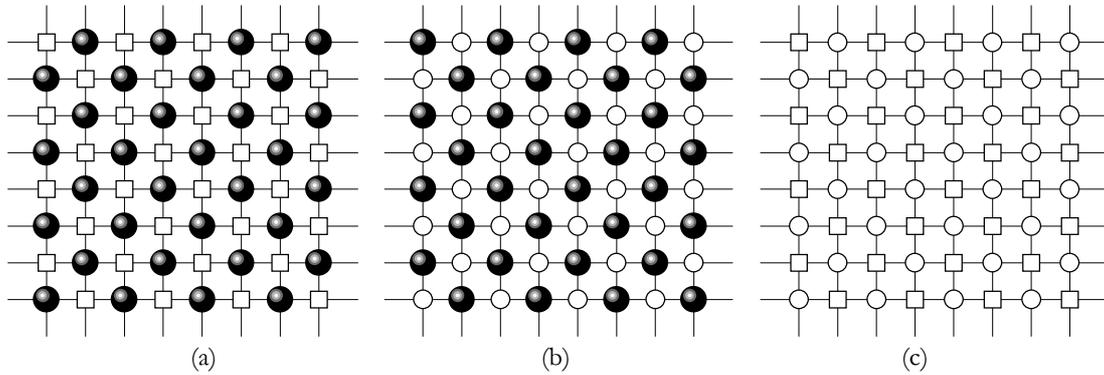


Figura 4.5. Aquí cada una de las esferas llenas indica la presencia de un monómero sobre la red. En (a) y (b) se muestran las dos únicas formas de ordenar la fase sobre la red cuadrada de sitios. En (c) la dos subredes es representada mediante círculos y cuadrados.

Para $T \geq T_C$, los monómeros se encontrarán dispersos, ocupando por igual cada uno de los M sitios de la red. Esto significa que en promedio los valores de θ_1 y θ_2 serán iguales, lo que implica que:

$$\langle \varphi_1 \rangle_T = 0 \quad \text{para } T \geq T_C. \quad (4.8)$$

Por otro lado, para $T < T_C$ la fase comenzará a armarse sobre alguna de las dos subredes (en rigor, sólo estará completamente armada a $T = 0$). De allí que en promedio θ_1 y θ_2 serán diferentes y

$$\langle \varphi_1 \rangle_T \neq 0 \quad \text{para } T < T_C. \quad (4.9)$$

El hecho que en promedio una función como φ_1 sea distinto de cero, implica una ruptura en la simetría de traslación del sistema. Al igual que para la magnetización, el estado del sistema pertenecerá a una u otra de las dos componentes ergódicas, de acuerdo a si el valor medio en (4.9) es mayor o menor que cero (cada cuenca ergódica se puede identificar con una subred diferente).

Desde el punto de vista computacional, es mejor redefinir el parámetro de orden (4.6) como

$$\varphi_1 = |\theta_1 - \theta_2|. \quad (4.10)$$

Hay al menos un motivo por el cual en la ecuación anterior se ha introducido el valor absoluto. Debemos considerar que una simulación se realiza sobre un sistema cuyo tamaño es finito. Esto implica que la ergodicidad del sistema no se romperá incluso a temperaturas muy por debajo de T_C (en rigor, el quiebre de ergodicidad se produce sólo en el límite termodinámico). Por lo tanto, siempre existirá una probabilidad finita de salvar las barreras de energía libre que separan las dos cuencas ergódicas (aunque las llamemos así, sólo en el límite termodinámico estas regiones serán verdaderas cuencas ergódicas). De no haberse tomado el valor absoluto en (4.10), en promedio el parámetro de orden siempre sería igual a cero.

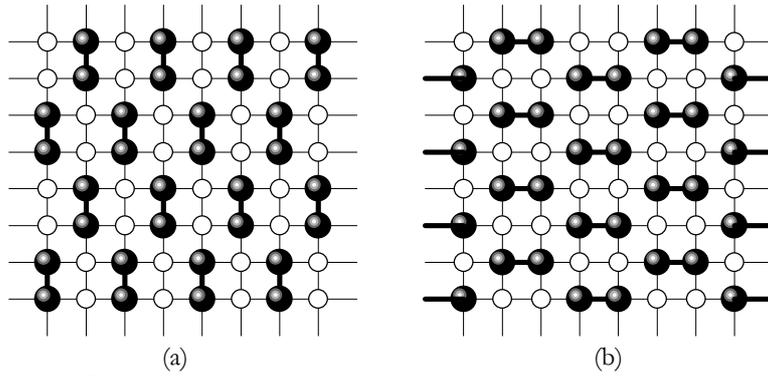


Figura 4.6. Dos de las ocho estructuras de la fase 4x2 de dímeros.

Para estudiar la transición de fase de k -meros a $\theta = 1/2$ y $w > 0$, construiremos una generalización del parámetro de orden (4.10). Tomemos como ejemplo las figuras 4.6 (a) y (b), las cuales muestran dos de las estructuras que puede formar la fase de dímeros a bajas temperaturas.

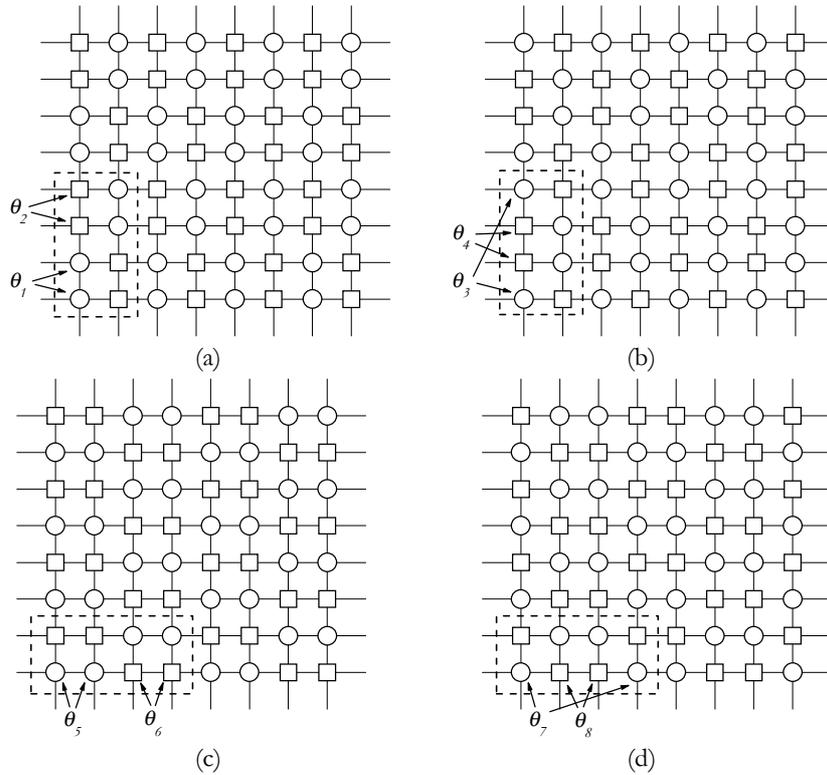


Figura 4.7. Las ocho subredes sobre las que se pueden armar la fase de dímeros.

Como podemos apreciar, nuevamente es evidente que la transición de fase trae aparejada una ruptura en la simetría de traslación del sistema. Para construir un parámetro de orden, debemos tener en cuenta que esta fase 4x2 puede localizarse sobre 8 subredes distintas. Las figuras 4.7 (a), (b), (c) y (d) muestra la disposición de los sitios de cada subred. Al igual que en el caso de monómeros, cada una de ellas tendrá un cubrimiento dado por

$$\theta_j = \frac{8}{M} \sum_{i \in \text{subred } j} \sigma_i \quad \text{con } j = 1, 2, \dots, 8. \quad (4.11)$$

Notemos que las fases representadas en las figuras 4.6 (a) y (b) recaen, respectivamente, sobre las subredes 1 y 7. Para el primer caso, tendremos sin duda que $\theta_1 = 1$ y $\theta_2 = 0$, pues ambas redes son complementarias. Luego, una inspección de las figuras 4.7 (b), (c) y (d),

nos convencerá de que $\theta_3 = \theta_4 = 1/2$, $\theta_5 = \theta_6 = 1/2$ y $\theta_7 = \theta_8 = 1/2$. Esto sugiere que un buen parámetro de orden para dímeros puede ser una función del tipo

$$\varphi_2 = |\theta_1 - \theta_2| + |\theta_3 - \theta_4| + |\theta_5 - \theta_6| + |\theta_7 - \theta_8|. \quad (4.12)$$

De hecho, de acuerdo a los valores de los cubrimientos de las subredes para la fase mostrada en la figura 4.6 (a), el primer término sería igual a uno y el resto igual a cero. Por otro lado, para $T \geq T_C$, el parámetro de orden (4.12) tendría un valor muy pequeño (en rigor igual a cero en el límite termodinámico) pues el cubrimiento promedio de todas las subredes sería el mismo. Debemos notar que incluso en el desorden, en promedio φ_2 no puede ser igual a cero para un sistema de tamaño finito: los valores absolutos en (4.12) impiden que, debido a las fluctuaciones, se cancelen las diferencias entre los cubrimiento de subredes complementarias. Esto mismo sucede con el parámetro de orden de monómeros (4.10) y no trae aparejado ninguna dificultad técnica.

A partir de los razonamientos anteriores, podemos realizar una generalización del parámetro de orden. Es fácil constatar que la fase de k -meros (para $k > 1$) estará caracterizada por $4k$ subredes. Por lo tanto, el parámetro de orden (para $k > 1$) tendrá la forma

$$\varphi = A_k \sum_{i=0}^{2k-1} |\theta_{2i+1} - \theta_{2i+2}|, \quad (4.13)$$

donde A_k es una constante de normalización (ver apéndice A.4)

$$A_k = \begin{cases} \frac{2}{k} & \text{para } k \text{ par} \\ \frac{2k}{k^2 + 3} & \text{para } k \text{ impar, } k \neq 1 \end{cases} \quad (4.14)$$

y cada cubrimiento de subred es de la forma

$$\theta_j = \frac{4k}{M} \sum_{i \in \text{subred } j} \sigma_i \quad \text{con } j = 1, 2, \dots, 4k \quad (4.15)$$

(note que, para mantener la nomenclatura sencilla, hemos eliminado el subíndice en φ). Las figuras 4.8 (a) y (b) muestran, respectivamente, los valores medios de los parámetros de orden φ de monómeros y dímeros como función de la temperatura, para diferentes tamaños de red (por simplicidad, hemos llamado de igual forma al parámetro de orden y a su valor medio). Observemos que, para un mismo intervalo de temperatura, ambos sistemas exhiben un comportamiento diferente. Mientras el cambio del parámetro de orden entre cero y uno se produce en forma gradual para monómeros, para dímeros este salto es muy abrupto, lo cual queda evidenciado si se comparan las curvas de ambos sistemas para un mismo tamaño de red.

En esta sección analizaremos parcialmente los datos de simulación. Por el momento estamos interesados sólo en el valor de la temperatura crítica para los diferentes tamaños de k -meros. Más adelante usaremos los datos de MC para determinar los exponentes críticos que caracterizan la transición de fase.

Una forma usual de determinar T_C , consiste en encontrar el punto de cruce de los cumulantes de Binder (4.5) [Binder 1981, 1984]. La figuras 4.9 (a) muestran el caso de monómeros. Podemos ver que, para todos los tamaños de red, los cumulantes se

interceptan en un punto a una temperatura de $k_B T_C / w = 0,5672 \pm 0,0001$, valor que coincide con el exacto [Hill 1986]:

$$k_B T_C / w = -\frac{1}{2 \ln(\sqrt{2} - 1)} = 0,567296\dots \quad k = 1. \quad (4.16)$$

En el caso de dímeros la situación es un poco diferente. La figura 4.9 (b) muestra que en apariencia no hay un punto de cruce tan limpio como el observado para monómeros. En realidad esto probablemente sucede debido a correcciones de scaling de tamaño finito [Binder and Heermann 1992].

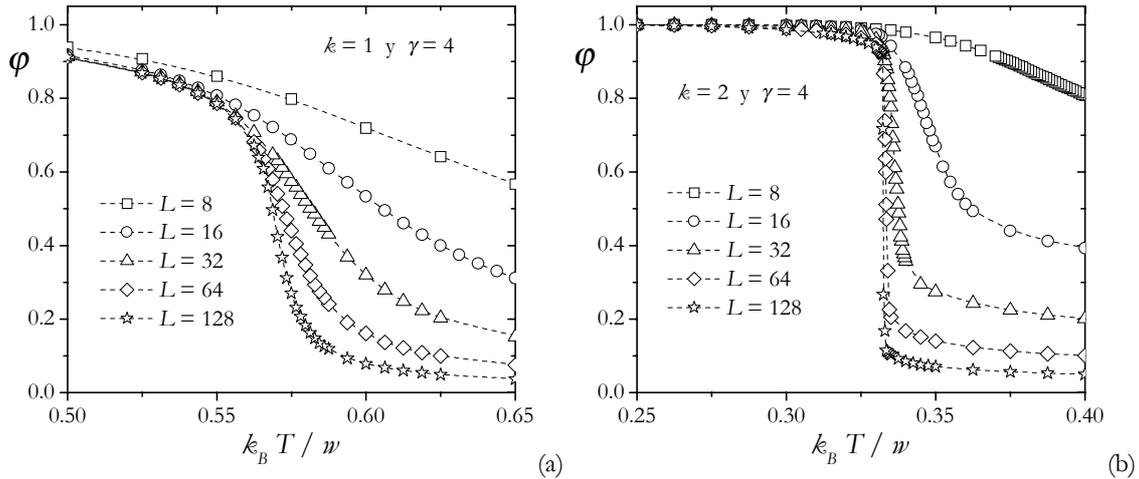


Figura 4.8. Valor medio del parámetro de orden ϕ de (a) monómeros y (b) dímeros, como una función de la temperatura y para diferentes tamaños de red.

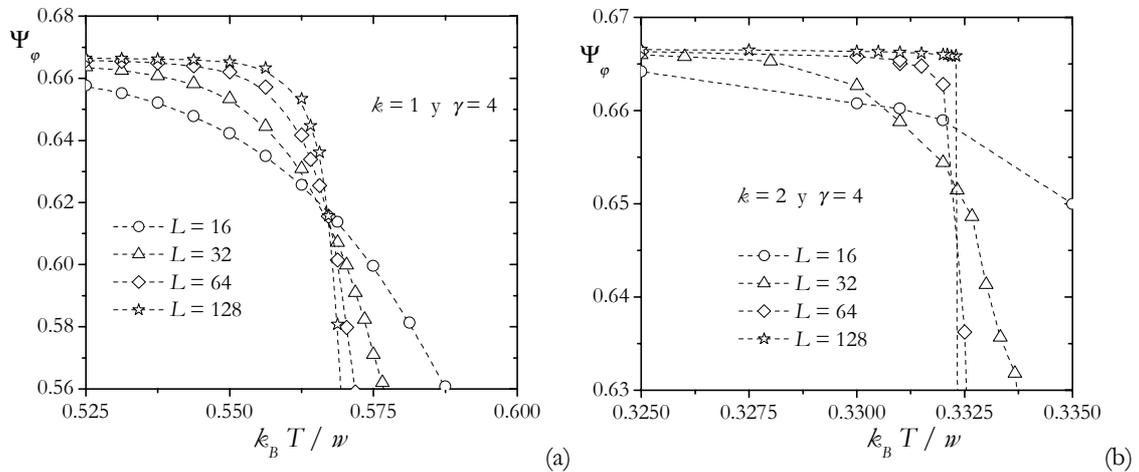


Figura 4.9. Cumulantes del parámetro de orden ϕ de (a) monómeros y (b) dímeros, como una función de la temperatura y para diferentes tamaños de red.

En este trabajo hemos observado este mismo efecto en el cumulante de ϕ para tamaños de k -mero $k \geq 2$. En realidad estas correcciones deben desaparecer a medida que crece L . Si tomamos como temperatura crítica el punto de cruce entre los dos cumulantes de mayor tamaño de red, obtenemos los valores mostrados en la tabla 4.1 [Romá *et al.* 2003b]. Los tamaños de red usados en cada caso fueron tomados como múltiplos enteros de k , $L = 4k, 8k, 12k, 16k$ y $24k$, y se usó un número de PMC de $t' = t = 10^6$.

Por último, notemos que $k_B T_C / w$ disminuye entre $k = 1$ y $k = 2$. A partir de allí aumenta en forma monótona con el tamaño del k -mero. En las próximas secciones trataremos de explicar este fenómeno, usando diferentes tipos de aproximaciones.

k	$k_B T_c / w$	error
1	0,567	-----
2	0,332	$\pm 0,001$
3	0,405	$\pm 0,001$
4	0,482	$\pm 0,002$
5	0,546	$\pm 0,006$

Tabla 4.1. Temperaturas críticas para k entre 1 y 5, obtenidas a partir del cruce de los cumulantes de Binder de ϕ .

4.3 Aproximación de Campo Medio

En esta sección trataremos de obtener una aproximación de Campo Medio (CM), que nos permita realizar un primer estudio analítico del comportamiento crítico del sistema. Debido a que la transición de fase está acompañada de una ruptura de la simetría de traslación, el CM debe contemplar la separación de la red de sitios en subredes. En lo que sigue generalizaremos para k -meros, un método que fue usado por Zhdanov [Zhdanov 1991] para calcular la temperatura crítica de monómeros y el diagrama de fase en todo el rango de cubrimiento.

Consideremos un conjunto o cluster de sitios que son vecinos entre sí, que está embebido en un sistema infinito. Para facilitar los cálculos, impondremos una restricción a la adsorción: los k -meros sólo podrán adsorberse sobre los sitios del cluster. Es decir, estará prohibido que los entes ocupen a la vez sitios dentro y fuera de este pequeño sistema. A medida que crezca el tamaño del cluster, esta restricción debería ser cada vez menos importante. Luego, consideraremos explícitamente las interacciones laterales entre k -meros que se encuentran dentro del cluster, mientras que para introducir la influencia del entorno se tomará una aproximación de tipo CM. Finalmente, trabajando en la asamblea gran canónica, calcularemos el parámetro de orden del sistema. Esto nos permitirá encontrar un valor de la temperatura crítica.

Comencemos con un cluster lineal de tamaño $k \times 1$. La figura 4.10 muestra como ejemplo, los tres sitios que serían seleccionados para tratar el problema de trímeros. Notemos que se han elegido aquellos que pertenecen a la subred 1, por lo que el perímetro estará formado por sitios de la subred complementaria número 2.

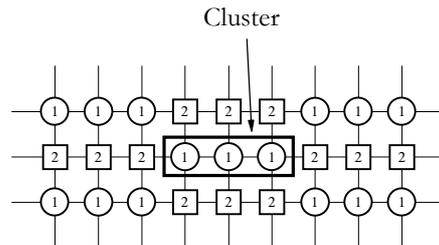


Figura 4.10. Cluster de tamaño $k \times 1$ para el caso particular de trímeros $k = 3$.

Debido a las restricciones en la adsorción, en general para cualquier tamaño k , habrá sólo dos estados de ocupación: el cluster totalmente vacío y el cluster ocupado por un mismo k -mero. Las energías del sistema (cluster) para estas dos configuraciones serán, respectivamente, $H_k = 0$ y $H_k = w (2k+2) \theta_2$. Notemos que, debido a las pequeñas dimensiones del cluster, no hay interacciones explícitas entre los k -meros (sólo tenemos un ente dentro del sistema). Sin embargo, en el último estado se ha considerado la interacción de CM, la cual depende de la ocupación media de los sitios perimetrales (que pertenecen a la subred 2). Esto nos permite en principio escribir la gran función de partición de este pequeño sistema

$$\Xi_1 = 1 + \lambda \exp[-2(k+1)\theta_2 w / k_B T], \quad (4.17)$$

donde nuevamente λ es la fugacidad definida como

$$\lambda = \exp(\mu / k_B T). \quad (4.18)$$

A partir de (4.17) es fácil determinar el cubrimiento medio del cluster:

$$\theta_1 = \frac{1}{\Xi_1} \lambda \exp[-2(k+1)\theta_2 w / k_B T]. \quad (4.19)$$

Por supuesto, también podríamos haber construido nuestro cluster con sitios de la subred 2. Habríamos obtenido

$$\Xi_2 = 1 + \lambda \exp[-2(k+1)\theta_1 w / k_B T] \quad (4.20)$$

y

$$\theta_2 = \frac{1}{\Xi_2} \lambda \exp[-2(k+1)\theta_1 w / k_B T]. \quad (4.21)$$

Combinando las ecuaciones (4.19) y (4.21) podemos eliminar λ , lo cual conduce a la siguiente relación:

$$\frac{\theta_1(1-\theta_2)}{\theta_2(1-\theta_1)} = \exp[2(k+1)(\theta_1 - \theta_2)w / k_B T]. \quad (4.22)$$

Tengamos en cuenta ahora que, para una dado θ , tendremos

$$\theta = \frac{\theta_1 + \theta_2}{2}, \quad (4.23)$$

ya que las dos subredes contienen todos los sitios de adsorción. Por otro lado, vale la pena considerar nuevamente que el parámetro de orden φ puede expresarse simplemente como:

$$\varphi = \theta_1 - \theta_2. \quad (4.24)$$

Notemos que aquí no es necesario usar un valor absoluto ni considerar diferentes subredes (ya han sido consideradas las dos subredes complementarias). A partir de las ecuaciones (4.23) y (4.24) obtenemos

$$\theta_1 = \theta + \frac{\varphi}{2} \quad (4.25)$$

y

$$\theta_2 = \theta - \frac{\varphi}{2}. \quad (4.26)$$

Luego, empleando las dos expresiones anteriores, podemos reescribir la ecuación (4.22):

$$\frac{(2\theta + \varphi)(2 - 2\theta + \varphi)}{(2\theta - \varphi)(2 - 2\theta - \varphi)} = \exp[2(k+1)\varphi w / k_B T]. \quad (4.27)$$

La ecuación anterior es una función implícita, ya que φ aparece en ambos miembros de la expresión.

Veamos hasta ahora la consistencia de nuestros cálculos. La ecuación (4.23) simplemente liga los cubrimientos de las dos subredes. Supongamos por un momento que

$\theta = 1/2$. Entonces, si la fase se arma totalmente sobre la subred 1, tendremos que $\theta_1 = 1$, $\theta_2 = 0$ y, de acuerdo a (4.24), el parámetro de orden será $\varphi = 1$. Como consecuencia de ello, es fácil ver que el lado izquierdo de (4.27) tenderá a infinito. La única forma que diverja el término del lado derecho, es que $k_B T/w \rightarrow 0$ (la fase puede estar armada completamente en el estado fundamental). Lo mismo sucede si la fase se arma totalmente sobre la subred 2. En este caso tendremos: $\theta_1 = 0$, $\theta_2 = 1$ y $\varphi = -1$, y el término del lado derecho de (4.27) será cero. Nuevamente, la única forma de anular el término del lado derecho, es que $k_B T/w \rightarrow 0$ ya que el exponente es negativo.

Para determinar la temperatura crítica, primero debemos despejar en la ecuación (4.27) la inversa de la temperatura, y luego tomar el límite con $\varphi \rightarrow 0$:

$$(k_B T_C / w)^{-1} = \frac{1}{2(k+1)} \lim_{\varphi \rightarrow 0} \frac{1}{\varphi} \ln \left[\frac{(2\theta + \varphi)(2 - 2\theta + \varphi)}{(2\theta - \varphi)(2 - 2\theta - \varphi)} \right]. \quad (4.28)$$

Usando el teorema de L'hospital para resolver la indeterminación obtenemos

$$k_B T_C / w = 2(k+1)\theta(1-\theta) \quad \text{CM}(k \times 1). \quad (4.29)$$

Aunque era de esperar que la ecuación anterior diera valores errados de la temperatura crítica a $\theta = 1/2$ (lo cual puede verificarse comparando con la tabla 4.1), existía la esperanza de que al menos predijera cualitativamente la dependencia de $k_B T_C/w$ con el tamaño k . Sin embargo vemos que, mientras los datos de simulación muestran un quiebre para $k = 2$, (4.29) predice una dependencia lineal con k .

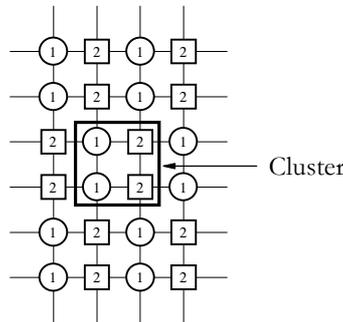


Figura 4.11. Cluster de tamaño 2x2 para el caso particular de dímeros $k = 2$.

Por supuesto, es de esperar que el estudio de CM sobre un cluster de mayor tamaño, proporcionará mejores resultados. Veamos un ejemplo más. La figura 4.11 muestra un cluster de tamaño 2x2, que usaremos para realizar una aproximación de CM para el caso particular de dímeros a $\theta = 1/2$.

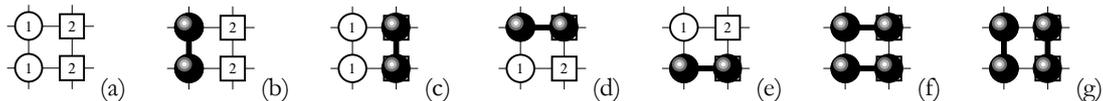


Figura 4.12. Representación de las 7 formas de ocupar el cluster de la figura 4.11. (a) Vacío; (b), (c), (d) y (e) con un solo dímero; (f) y (g) con dos dímeros.

La gran función de partición del sistema será igual a

$$\Xi = 1 + \lambda \left[\exp(-4\theta_1 w / k_B T) + \exp(-4\theta_2 w / k_B T) + 2 \exp(-2w / k_B T) \right] + 2\lambda^2 \exp(-6w / k_B T). \quad (4.30)$$

Todas las configuraciones permitidas necesarias para construir la ecuación anterior, se muestran la figura 4.12. Notemos que en el último término de (4.30) se tuvieron en cuenta explícitamente las interacciones entre los dos dímeros (exactamente dos primeros vecinos ocupados). Seguidamente, podemos determinar el cubrimiento medio de cada subred:

$$\theta_1 = \frac{1}{2\Xi} \left\{ \lambda \left[2 \exp(-4\theta_2 w / k_B T) + 2 \exp(-2w / k_B T) \right] + 4\lambda^2 \exp(-6w / k_B T) \right\} \quad (4.31)$$

y

$$\theta_2 = \frac{1}{2\Xi} \left\{ \lambda \left[2 \exp(-4\theta_1 w / k_B T) + 2 \exp(-2w / k_B T) \right] + 4\lambda^2 \exp(-6w / k_B T) \right\}. \quad (4.32)$$

Ahora observemos que, a diferencia del CM ($k \times 1$), aquí no tenemos dos funciones de partición. Por lo tanto, para eliminar λ emplearemos la relación (4.23). A partir de las ecuaciones (4.31) y (4.32), y usando el hecho de que $\theta = 1/2$ obtenemos

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \exp(3w / k_B T). \quad (4.33)$$

Esta última ecuación, junto a (4.25) y (4.26), nos permite reescribir la gran función de partición (4.30) como

$$\Xi = 2 + \frac{\exp(w / k_B T)}{\sqrt{2}} \left[\exp(2\varphi w / k_B T) + \exp(-2\varphi w / k_B T) + 2 \right]. \quad (4.34)$$

Finalmente, a partir de (4.24), (4.31), (4.32), (4.33) y la ecuación anterior, podemos escribir la función implícita que contiene al parámetro de orden:

$$\varphi = \frac{\exp(w / k_B T)}{\sqrt{2} \Xi} \left[\exp(2\varphi w / k_B T) - \exp(-2\varphi w / k_B T) \right]. \quad (4.35)$$

Observando la ecuación (4.35), vemos que no es posible despejar la temperatura. Entonces, para calcular $k_B T_C / w$, usaremos otra metodología. Expandiendo el lado derecho de (4.35) en serie de potencias de φ obtenemos

$$\varphi = \left(\frac{\sqrt{8} \exp(w / k_B T_C)}{2 + \sqrt{8} \exp(w / k_B T_C)} w / k_B T_C \right) \varphi + \dots \quad (4.36)$$

Como podemos ver, el primer coeficiente de la expansión contiene a la temperatura crítica. Esto es así ya que, cada vez que tomamos el límite con $\varphi \rightarrow 0$ (necesario para calcular el coeficiente de la expansión), $T \rightarrow T_C$. Por lo tanto, igualando los coeficientes de los términos de igual potencia en ambos lados de la ecuación anterior, concluimos que el factor encerrado entre paréntesis debe ser igual a uno:

$$2 + \sqrt{8} \exp(w / k_B T_C) = \sqrt{8} \exp(w / k_B T_C) w / k_B T_C \quad \text{CM}(2 \times 2) \text{ para } k = 2. \quad (4.37)$$

La relación anterior es válida únicamente para dímeros a $\theta = 1/2$. La solución numérica de la misma es igual a

$$k_B T_C / w = 0,82596... \quad \text{CM}(2 \times 2) \text{ para } k = 2. \quad (4.38)$$

Como vemos, este valor de temperatura crítica es inferior a la predicción de $k_B T_C / w = 1,5$ dada por la ecuación (4.29) para un cluster de dimensión 2×1 , pero mayor que el de simulación de MC $k_B T_C / w = 0,332$ (tabla 4.1).

Debemos destacar que hemos efectuado otra simplificación en el estudio de CM anterior. Observemos que sólo demarcamos dos subredes complementarias. Es decir, nos hemos olvidado incluso de aquellas que tenían una dirección transversal a las elegidas. Dentro de este esquema de CM, no nos ha sido posible idear la forma de integrar toda esta información en un mismo cluster. La razón de ello es que las subredes que tienen distinta dirección se superponen entre sí. Por lo tanto el CM en el perímetro, debería estar dado por los cubrimientos de por ejemplo 4 subredes. La superposición entre las mismas conduciría a la relación $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \theta_4$. De cumplirse esta restricción, no habría forma que la fase se armara en una de las cuatro subredes.

Siguiendo un procedimiento similar al realizado en los dos ejemplos anteriores, se resolvió el CM sobre clusters de tamaño: $k \times 2$ para $k \neq 2$, $2k \times 1$, $2k \times 2$ para $k \neq 2$ y 4×2 para $k = 2$ (ver los apéndices A.5 - A.8). La figura 4.13 muestra los resultados de todos estos cálculos, comparados con los datos de MC de la tabla 4.1.

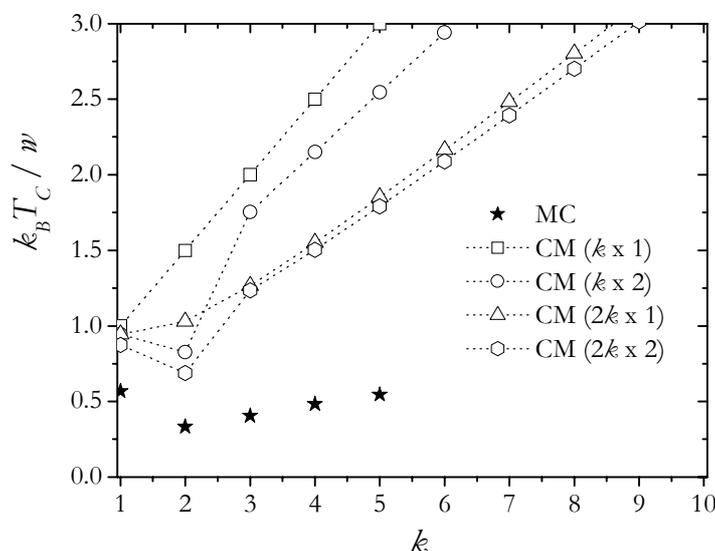


Figura 4.13. Comparación entre los resultados de simulación de MC y los cálculos de CM para diferentes tamaños de cluster.

Podemos apreciar que el quiebre para $k = 2$ en la curva de simulación de $k_B T_C / w$, aparece únicamente en aquellos clusters cuyo tamaño permite que al menos el dímero pueda reorientarse ($k \times 2$ y $2k \times 2$). Para los clusters lineales ($k \times 1$ y $2k \times 1$) sólo se aprecia un crecimiento monótono con k . Posiblemente, la capacidad que tienen los k -meros con $k > 1$ de orientación en la red, es la responsable del comportamiento observado en la simulación.

En la próxima sección veremos una nueva forma de aproximar $k_B T_C / w$. Dicha aproximación nos permitirá interpretar mejor los resultados analíticos y numéricos obtenidos anteriormente.

4.4 Criterio de minimización de energía libre

En esta sección desarrollaremos una metodología que permite aproximar la temperatura crítica [Romá *et al.* 2003b]. El método está basado en la comparación de la energía libre del sistema en dos estados extremos: cuando está totalmente desordenado y cuando la fase se encuentra perfectamente ordenada. Comenzaremos dando una explicación de los fundamentos de la técnica y luego, como un ejemplo, la aplicaremos al modelo de Ising. Más tarde será usada para aproximar la temperatura crítica de k -meros.

Como es bien conocido, la situación de equilibrio estable de un sistema cerrado en contacto con un foco calorífico que se encuentra a la temperatura absoluta T , está caracterizada por la condición [Reif 1965]

$$F = U - TS = \text{mínimo}, \quad (4.39)$$

donde nuevamente U y S son, respectivamente, la energía media y la entropía del sistema. De acuerdo a (4.39), el sistema preferirá aquellos estados que minimicen F . En otros términos se puede afirmar que, un estado termodinámico con energía libre F' es más probable que otro con energía libre F'' , si se cumple que $F' < F''$.

Un sistema que experimenta una transición de fase del tipo orden-desorden, pasa de un estado *casi totalmente desordenado*, a uno *casi totalmente ordenado*. El desorden total sólo se alcanza cuando $T \rightarrow \infty$, y el de orden total sólo cuando $T \rightarrow 0$. Estas consideraciones sugieren como realizar una aproximación de la temperatura crítica. A pesar que el sistema no experimenta una transición abrupta pasando de un estado de total desorden a uno de total orden, la comparación de la energía libre en estas dos situaciones extremas, podría darnos una idea de la magnitud de T_C .

Tomemos como ejemplo al modelo de Ising ferromagnético en dos dimensiones. Aproximadamente, la transición de fase en este sistema (magnetización espontánea) conecta un estado en el que los espines se encuentran orientados al azar, con uno en el que todos están alineados. En lo que sigue comparando ambas energías libres, determinaremos a que temperatura sucede la transición. Consideremos el hamiltoniano de Ising sin campo externo:

$$H_I = -J \sum_{(i,j)} s_i s_j. \quad (4.40)$$

J es la constante de intercambio, $s = \pm 1$ es la variable de espín y la suma se extiende sobre los pares de espines primeros vecinos. Suponiendo que la red tiene N espines y conectividad γ , podemos calcular la energía media y la entropía en los dos estados extremos:

$$U' = -\frac{1}{2} \gamma J N \quad \text{y} \quad S' = k_B \ln 2 \quad (\text{orden}) \quad (4.41)$$

y

$$U'' = 0 \quad \text{y} \quad S'' = N k_B \ln 2. \quad (\text{desorden}) \quad (4.42)$$

Como vemos, en (4.41) se supuso una fase perfectamente armada y en (4.42) un desorden total. Por lo tanto, la energía libre por espín de ambos estados a la temperatura T y en el límite termodinámico será:

$$f' = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{F'}{N} = -\frac{1}{2} \gamma J \quad (\text{orden}) \quad (4.43)$$

$$f'' = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{F''}{N} = -k_B T \ln 2. \quad (\text{desorden}) \quad (4.44)$$

Es evidente que el estado de orden (desorden) total es preferido al de desorden (orden) cuando $T \rightarrow 0$ ($T \rightarrow \infty$). Sin embargo, existe una temperatura para la cual ambas energías libres son iguales y que interpretaremos como la temperatura crítica:

$$f' = f'' \Rightarrow T = T_C \Rightarrow k_B T_C / J = \gamma / \ln 4. \quad (4.45)$$

Para $\gamma = 4$ tenemos que $k_B T_C / J = 2,885$ que es muy cercana al valor real de 2,269 [Hill 1986]. En general para un sistema arbitrario, las energías libres por sitio de red serán iguales a

$$f' = u' - Ts' \quad (\text{orden}) \quad (4.46)$$

y

$$f'' = u'' - Ts'', \quad (\text{desorden}) \quad (4.47)$$

donde u' (u'') y s' (s'') son, respectivamente, la energía media y la entropía por sitio de red en el límite termodinámico para el estado ordenado (desordenado). Como en nuestro ejemplo, tomaremos como T_C , la temperatura para la cual las energías libres (4.46) y (4.47) son iguales:

$$T_C = \frac{u'' - u'}{s'' - s'}. \quad (\text{CMF}) \quad (4.48)$$

Llamaremos a la aproximación anterior, Criterio de Minimización de la energía libre de Helmholtz F (CMF).

Apliquemos este método al problema de k -meros a $\theta = 1/2$. Para el estado ordenado sabemos que la energía media es cero, pues no hay primeros vecinos ocupados. Por otro lado, la entropía puede calcularse como el logaritmo natural de la degeneración del fundamental, la cual es igual al número total de subredes $4k$. De allí que

$$u' = 0 \quad \text{y} \quad s' = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{k_B \ln(4k)}{M} = 0. \quad (4.49)$$

Para el estado desordenado, consideraremos una aproximación rudimentaria (tipo CM) para u'' . La misma se obtiene suponiendo que la ocupación media de cada uno de los sitios vecinos a un k -mero es igual al cubrimiento θ . Para N k -meros adsorbidos sobre una red cuadrada de M sitios podemos escribir

$$u'' = w \frac{1}{2M} N\theta [2(k+1)] = w \frac{k+1}{k} \theta^2. \quad (4.50)$$

Si ahora tomamos $\theta = 1/2$ tenemos:

$$u'' = w \frac{k+1}{4k}. \quad (4.51)$$

Las ecuaciones (4.50) y (4.51) en rigor son exactas sólo para monómeros. Sin embargo, la dependencia con k que predice dicha expresión, coincide al menos cualitativamente con la observada en la simulación de MC. Esto se muestra en la figura 4.14 (a).

Para aproximar la entropía del estado desordenado, se empleó la ecuación (2.10) para $k = 1$, y la aproximación de Guggenheim-DiMarzio (2.40) para $k > 1$. Para $\gamma = 4$ y $\theta = 1/2$ la entropía del estado desordenado por sitio de red en el límite termodinámico es

$$s'' / k_B = \ln 2 \quad \text{para } k = 1 \quad (4.52)$$

$$s'' / k_B = \frac{1}{2k} \ln 4k + \frac{1}{2} \ln 2 + \left(\frac{1}{2k} + \frac{3}{2} \right) \ln \left(\frac{1}{4k} + \frac{3}{4} \right) \quad \text{para } k > 1. \quad (4.53)$$

En la figura 4.14 (b) se puede apreciar una comparación entre la predicción de la entropía de k -meros a $\theta = 1/2$ dada por las ecuaciones anteriores, y los resultados de MC.

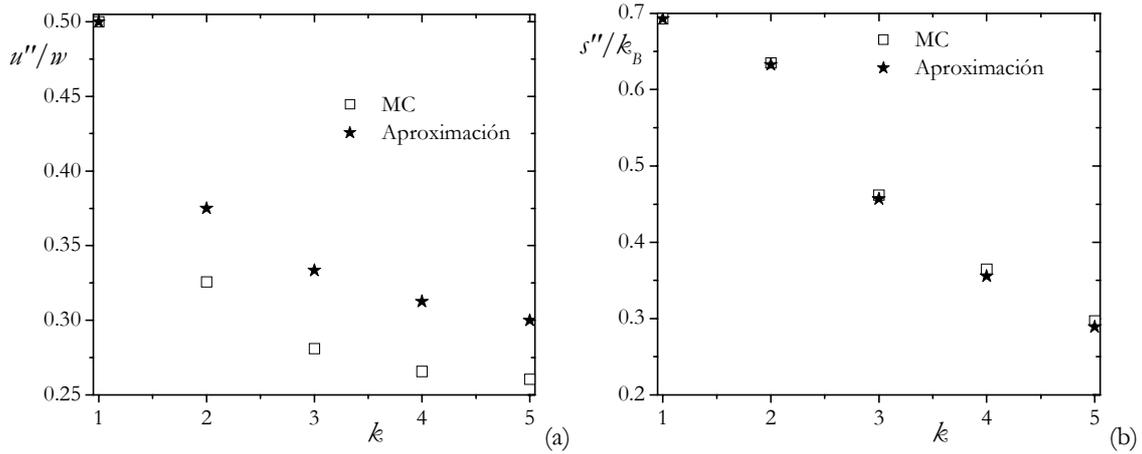


Figura 4.14. Dependencia de u'' y s'' con k . En (a) podemos observar la comparación entre el valor de u'' obtenido con MC y con (4.51). En (b), se muestra s'' determinada con MC y con (4.52) y (4.53).

Finalmente, a partir de (4.49), (4.51), (4.52) y (4.53), es posible calcular la temperatura crítica mediante la ecuación (4.48):

$$k_B T_C / w = \begin{cases} 1/\ln 4 = 0,721 & \text{para } k = 1 \\ (k+1) / \left[2 \ln 4k + 2k \ln 2 + (6k+2) \ln \left(\frac{1}{4k} + \frac{3}{4} \right) \right] & \text{para } k > 1 \end{cases} \cdot (\text{CMF}) \quad (4.54)$$

La figura 4.15 muestra la comparación entre los resultados de MC, CM y CMF. Vemos que CMF ecuación (4.54), presenta un comportamiento cualitativamente similar al de simulación y es nuestra mejor aproximación de la temperatura crítica de MC. A su vez, esta solución nos permitirá a continuación interpretar el quiebre observado para $k = 2$.

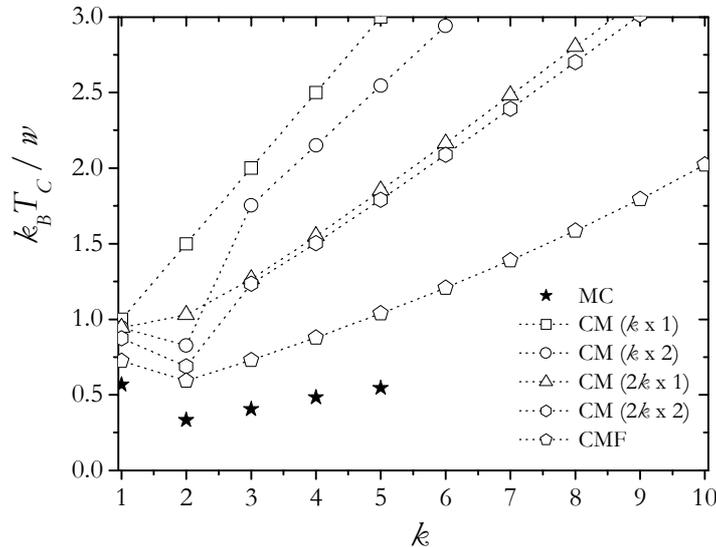


Figura 4.15. Comparación entre los resultados de simulación de MC, los cálculos de CM para diferentes tamaños de cluster y la aproximación CMF.

Como se sugirió al final de la sección anterior, la capacidad que tienen los k -meros con $k > 1$ de orientación en la red, podría ser la responsable del comportamiento observado en la simulación. La aproximación CMF confirma esta suposición. Veamos por qué. Según (4.48), la temperatura a la que sucede la transición, depende directamente de la diferencia Δu entre las energías del estado desordenado y el ordenado. Esta relación directa no

expresa más que la competencia entre el desorden térmico y la tendencia del sistema a minimizar su energía. En otras palabras, a medida que aumenta Δu (por ejemplo variando un parámetro como el tamaño k) será necesario incrementar la temperatura para desordenar la fase. Por otro lado, la ecuación (4.48) también dice que hay una relación inversa entre T_C y la diferencia de entropía Δs entre el estado desordenado y el ordenado. Esto de alguna forma también expresa la competencia entre el desorden térmico y la tendencia del sistema a aumentar su entropía.

Por supuesto, ninguno de estos dos análisis por separado son suficientes: de acuerdo a (4.48) la temperatura crítica dependerá de un balance preciso entre Δu y Δs . El comportamiento de T_C con k ahora puede ser fácilmente explicado. Como hemos visto, todas las fases ordenadas están caracterizadas por una energía libre por sitio de red igual a cero. Por ende, lo único que importa es la energía y la entropía del estado desordenado. Para $k = 1$, $u'' = 0,5w$ y $s'' = 0,693k_B$. Y para $k = 2$, $u'' = 0,326w$ y $s'' = 0,635k_B$. Estos valores nos dicen que hay una disminución importante de la energía al pasar de monómeros a dímeros, mientras que la entropía no sufre mayores cambios. De acuerdo a (4.48), esto origina una temperatura crítica menor para $k = 2$.

Esta disminución de la energía se debe fundamentalmente a que, a $\theta = 1/2$ y para un mismo tamaño de red, el número de dímeros es la mitad del de monómero (aproximadamente la energía debería ser proporcional al número de entes). La única forma que tendría el sistema para compensar esta caída, sería duplicando el perímetro de los entes al pasar de $k = 1$ a $k = 2$. Esto no sucede ya que la cantidad de primeros vecinos es 4 para un monómero y sólo 6 para un dímero. Por lo tanto, el efecto neto del incremento de tamaño es una caída de u'' al pasar de $k = 1$ a $k = 2$. La entropía también debería sufrir una disminución debido a que el número de dímeros es la mitad del de monómeros. Sin embargo, dicho efecto es casi totalmente compensado por la capacidad que tienen los dímeros para orientarse en la red (en una red cuadrada esto representa un factor de 2^N). Por lo tanto podemos decir que, energéticamente, la fase de monómeros es más estable que la de dímeros.

Como hemos visto anteriormente, esta caída de la temperatura crítica se revierte y, a partir de $k = 2$ comienza un crecimiento monótono de T_C . La explicación se encuentra nuevamente haciendo una análisis de lo que sucede con Δu y Δs . Para $k = 3$, $u'' = 0,281w$ y $s'' = 0,462k_B$. Comparando estos valores con los correspondientes para $k = 2$, vemos que ahora también la entropía ha comenzado a caer. La razón de ello se debe exclusivamente a que hay un número inferior de trímeros frente al de dímeros (a $\theta = 1/2$ y para un mismo tamaño de red). Ya no es posible compensar esta caída, pues ambos entes pueden orientarse en la red. Luego, considerando que el cambio energético no es muy importante (aunque el número de entes disminuye, la caída es casi compensada por el incremento en el perímetro) frente al de la entropía, vemos que la temperatura crítica debe aumentar. Observando las figuras 4.14 (a) y (b), vemos que a partir de $k = 3$ la energía u'' tiende a estabilizarse mientras la entropía continúa su disminución. Como consecuencia, la temperatura crítica sigue aumentando según se incrementa de k .

Hagamos unas consideraciones finales. Todo lo discutido en esta sección, no encierra más física que la conocida tendencia que tiene un sistema cerrado a minimizar su energía libre. Dicha característica ha sido usada para construir la expresión (4.48). Esta ecuación no sólo nos proporciona una forma elegante de calcular la temperatura a la cual sucede una transición de fase orden-desorden. También nos permite explicar en términos sencillos, las variaciones del valor de T_C como consecuencia de cambios en los parámetros del sistema (en este caso, el tamaño k). Sin embargo debemos tener cuidado que, al igual que el CM, (4.48) predice incorrectamente la existencia de una transición a una temperatura finita en sistemas que no la tienen. Tal es el caso de los modelos unidimensionales. Por lo tanto, su utilidad quedaría restringida al tipo de predicciones realizadas en este trabajo.

4.5 Exponentes críticos

En esta sección comenzaremos el estudio de los exponentes que caracterizan el comportamiento del sistema en la cercanías del punto crítico. Partiremos haciendo un breve repaso de esta temática, y luego intentaremos obtener información a partir de las soluciones de CM.

El estudio moderno de las transiciones de fase continuas, está íntimamente ligado a los exponentes críticos [Stanley 1971; Yeomans 1992]. Definamos en forma precisa tales cantidades. Es un hecho experimental que, en las cercanías del punto crítico, el comportamiento de una determinada función termodinámica B , está dado por

$$B \sim \varepsilon^\pi, \quad (4.55)$$

donde ε es la temperatura reducida:

$$\varepsilon = \frac{T - T_C}{T_C}. \quad (4.56)$$

El exponente π se denomina *exponente de punto crítico*. Notemos que hemos usado el símbolo \sim para representar la dependencia de B con la variable adimensional ε . Esto no implica una igualdad. Más precisamente indica una funcionalidad del tipo

$$B = a \varepsilon^\pi (1 + a_0 \varepsilon^{\pi_0} + \dots) \quad (4.57)$$

donde, para $\varepsilon \rightarrow 0$, el primer término es el dominante y los restantes, que se encuentran encerrados entre paréntesis, son una corrección que en principio puede ser despreciada en las cercanías del punto crítico. Esto implica que una definición adecuada del exponente crítico es

$$\pi = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln B}{\ln \varepsilon}. \quad (4.58)$$

Cada función termodinámica tiene asociado un exponente crítico. En particular estaremos interesados en estas cuatro:

$$C_M \sim |\varepsilon|^{-\alpha}, \quad (4.59)$$

$$\chi_\phi \sim |\varepsilon|^{-\gamma}, \quad (4.60)$$

$$\xi \sim |\varepsilon|^{-\nu} \quad (4.61)$$

y

$$\varphi \sim (-\varepsilon)^\beta \quad \varepsilon < 0. \quad (4.62)$$

Aquí α , γ y ν nos dicen como divergen, respectivamente, la capacidad calorífica, la susceptibilidad y la longitud de correlación ξ . Por otro lado, β indica que tan rápido crece el parámetro de orden φ , cuando $T < T_C$. El valor absoluto introducido en alguna de las expresiones anteriores se debe a que, de acuerdo a las predicciones de la Teoría de Escaleo Estático, para una función termodinámica el exponente que domina el comportamiento cuando nos acercamos al punto crítico desde una temperatura inferior a T_C , es el mismo que cuando arribamos desde una temperatura mayor [Stanley 1971; Nieto 1998] (esto no es necesario para el parámetro de orden, ya que $\varphi = 0$ para $\varepsilon \geq 0$).

Los exponentes críticos, y en especial α , β , γ y ν , son las cantidades que mejor caracterizan al sistema, incluso más que la temperatura crítica. Mientras que T_C depende

por ejemplo, del tipo de interacciones entre las partículas (o, como hemos visto anteriormente, del tamaño k), los exponentes críticos tienen un alto grado de *universalidad*, que depende de un número muy reducido de parámetros: para modelos con interacciones de corto alcance, estos son la dimensión del espacio d y la simetría del parámetro de orden [Nieto 1998]. La tabla 4.2 muestra los valores reportados de α , β , γ y ν , para diferentes sistemas. Comúnmente, la universalidad se rotula con el nombre del modelo más simple que pertenece a ella o el primero que fue estudiado.

Universalidad	α	β	γ	ν
Ising $d = 2$	0(log)	1/8	7/4	1
Ising $d = 3$	0,10	0,33	1,24	0,63
Modelo X-Y, $d = 2$	0,01	0,34	1,30	0,66
Campo Medio	0(dis)	1/2	1	1/2
Potts $q = 3, d = 2$	1/3	1/9	13/9	5/6
Potts $q = 4, d = 2$	2/3	1/12	7/6	2/3

Tabla 4.2. Exponentes críticos de las universalidades más conocidas.

En la tabla anterior los exponentes de campo medio, son aquellos que se obtienen analíticamente a partir de soluciones de este tipo para sistemas ferromagnéticos o, por ejemplo, para la teoría de van der Waals. Aunque en nuestro caso el CM fue realizado sobre clusters de diferentes formas y tamaños, veremos a continuación que al menos el exponente β sigue siendo $1/2$.

La expresión implícita del parámetro de orden para el CM $k \times 1$, ecuación (4.27), en el caso particular de $\theta = 1/2$ y considerando que la temperatura crítica está dada por (4.29), puede ser escrita como

$$\frac{(1+\varphi)^2}{(1-\varphi)^2} = \exp[4\varphi/T_0], \quad (4.63)$$

donde $T_0 = T / T_C$. Tomando el logaritmo natural en ambos miembros de (4.63) y realizando un expansión en serie de potencias de φ en el lado izquierdo, obtenemos el siguiente desarrollo:

$$\begin{aligned} \ln(1+\varphi) - \ln(1-\varphi) &= 2\varphi/T_0 \\ \varphi - \frac{1}{2}\varphi^2 + \frac{1}{3}\varphi^3 - \frac{1}{4}\varphi^4 + \frac{1}{5}\varphi^5 - \dots + \varphi + \frac{1}{2}\varphi^2 + \frac{1}{3}\varphi^3 + \frac{1}{4}\varphi^4 + \frac{1}{5}\varphi^5 + \dots &= 2\varphi/T_0 \\ 1 + \frac{1}{3}\varphi^2 + \frac{1}{5}\varphi^4 + \frac{1}{7}\varphi^6 + \dots &= 1/T_0 \\ \varphi^2 \left(1 + \frac{3}{5}\varphi^2 + \frac{3}{7}\varphi^4 + \dots \right) &= 3(-\varepsilon) \frac{T_C}{T}. \end{aligned} \quad (4.64)$$

En la ecuación anterior hemos extraído el término φ^2 , ya que domina el lado izquierdo de la expresión (debido a que $\varphi < 1$ el exponente que domina es el más pequeño). Por lo tanto, a partir de (4.64) comprobamos que $\beta = 1/2$:

$$\varphi \sim (-\varepsilon)^{1/2} \quad \beta = 1/2. \quad (4.65)$$

Notemos que este resultado no depende de k . El resultado anterior también se verifica numéricamente para cada uno de los cluster de CM usados.

4.6 Cálculo de los exponentes críticos usando simulación de MC

Como hemos hecho referencia al comienzo de este capítulo, el modelo que estamos estudiando es idéntico al de Ising con enlaces antiferromagnéticos para $k = 1$. Por lo tanto, se espera que los exponentes críticos calculados en simulación para monómeros, sean iguales a los mostrados en la tabla 4.2 para la universalidad de Ising en dos dimensiones. Por otro lado, existen razones para pensar que no es posible generalizar este resultado para $k > 1$. De hecho, si comparamos las figuras 4.5 y 4.6 vemos que, a pesar que en ambas fases hay una pérdida de simetría de traslación, la estructura de dímeros incorpora además una nueva característica: una vez que se ha producido la transición, hay una dirección privilegiada en la cual se orientan la mayoría de los entes sobre la red (supongamos que estamos a $0 < T < T_C$). Esta pérdida de *simetría de orientación* de los dímeros, es compartida por los k -meros con $k > 1$ y al menos a $\theta = 1/2$ (por ejemplo, también se pierde esta simetría para la fase de dímeros a $\theta = 2/3$). Este es el principal motivo que ha impulsado a estudiar en detalle la universalidad de la transición para $k > 1$ en la red cuadrada de sitios [Romá *et al.* 2005d].

Comenzaremos mostrando la forma usual de calcular α , β , γ y ν en una simulación de MC. Tomaremos como ejemplo el caso de monómeros, para el cual conocemos en forma exacta los valores de los exponentes críticos. Esto nos permitirá darnos una idea del grado de exactitud, con que se cumplen las hipótesis de escaleo de tamaño finito [Binder 1984; Privman 1990; Nieto 1998] en una simulación de MC. Posteriormente, calcularemos los exponentes para $k = 2, 3$ y 4 . Como veremos, será necesario introducir un nuevo parámetro de orden para completar este estudio.

Como sabemos, una transición de fase sólo puede ocurrir en el límite termodinámico. Para un sistema de tamaño finito, tanto la función de partición como cualquiera de las cantidades termodinámicas son analíticas. En principio esto sería un gran problema para la simulación de MC, ya que el tamaño máximo de red que nosotros podemos estudiar ronda los 10^5 sitios. Sin embargo, la teoría de Escaleo de Tamaño Finito (ETF) [Binder 1984; Privman 1990; Nieto 1998] describe el comportamiento de las cantidades físicas a medida que $L \rightarrow \infty$, y nos enseña a determinar tanto la temperatura crítica como los exponentes críticos. Un caso especial ya fue empleado en la sección 4.2: el cruce de los cumulantes de Binder es suficiente para calcular T_C . Ahora nosotros estamos interesados en ir más allá. Para determinar los exponentes críticos en simulación, nos basaremos en las siguientes relaciones de escaleo:

$$C_M = L^{\alpha/\nu} \tilde{C}_M(\epsilon L^{1/\nu}), \quad (4.66)$$

$$\varphi = L^{-\beta/\nu} \tilde{\varphi}(\epsilon L^{1/\nu}), \quad (4.67)$$

$$\chi_\varphi = L^{\gamma/\nu} \tilde{\chi}_\varphi(\epsilon L^{1/\nu}) \quad (4.68)$$

y

$$\Psi_\varphi = \tilde{\Psi}_\varphi(\epsilon L^{1/\nu}). \quad (4.69)$$

Aquí cada una de las funciones \tilde{C}_M , $\tilde{\varphi}$, $\tilde{\chi}_\varphi$ y $\tilde{\Psi}_\varphi$, se denomina función universal de escaleo de la cantidad a la que está asociada. Las ecuaciones anteriores nos dicen algo muy importante: si calculamos una dada cantidad en función de la temperatura para diferentes tamaños de red, todas estas curvas deberían colapsar en una sola (la función universal), si corrigiéramos adecuadamente los ejes. Por ejemplo, observando (4.66) vemos que, si graficamos para cada L la capacidad calorífica C_M multiplicada por $L^{-\alpha/\nu}$ versus la

temperatura reducida ε multiplicada por $L^{1/\nu}$, entonces todas las curvas deberían ser igual a \tilde{C}_M la cual no depende del tamaño de red. Por lo tanto, uno de los caminos para determinar los exponentes críticos en simulación, consiste en encontrar el mejor conjunto de valores que permite colapsar las cantidades calculadas.

Las figuras 4.16 (a), (b), (c) y (d) muestran, respectivamente, los cálculos de simulación de MC de la capacidad calorífica, el parámetro de orden φ , la susceptibilidad y el cumulante de Binder para el caso de monómeros a $\theta = 1/2$.

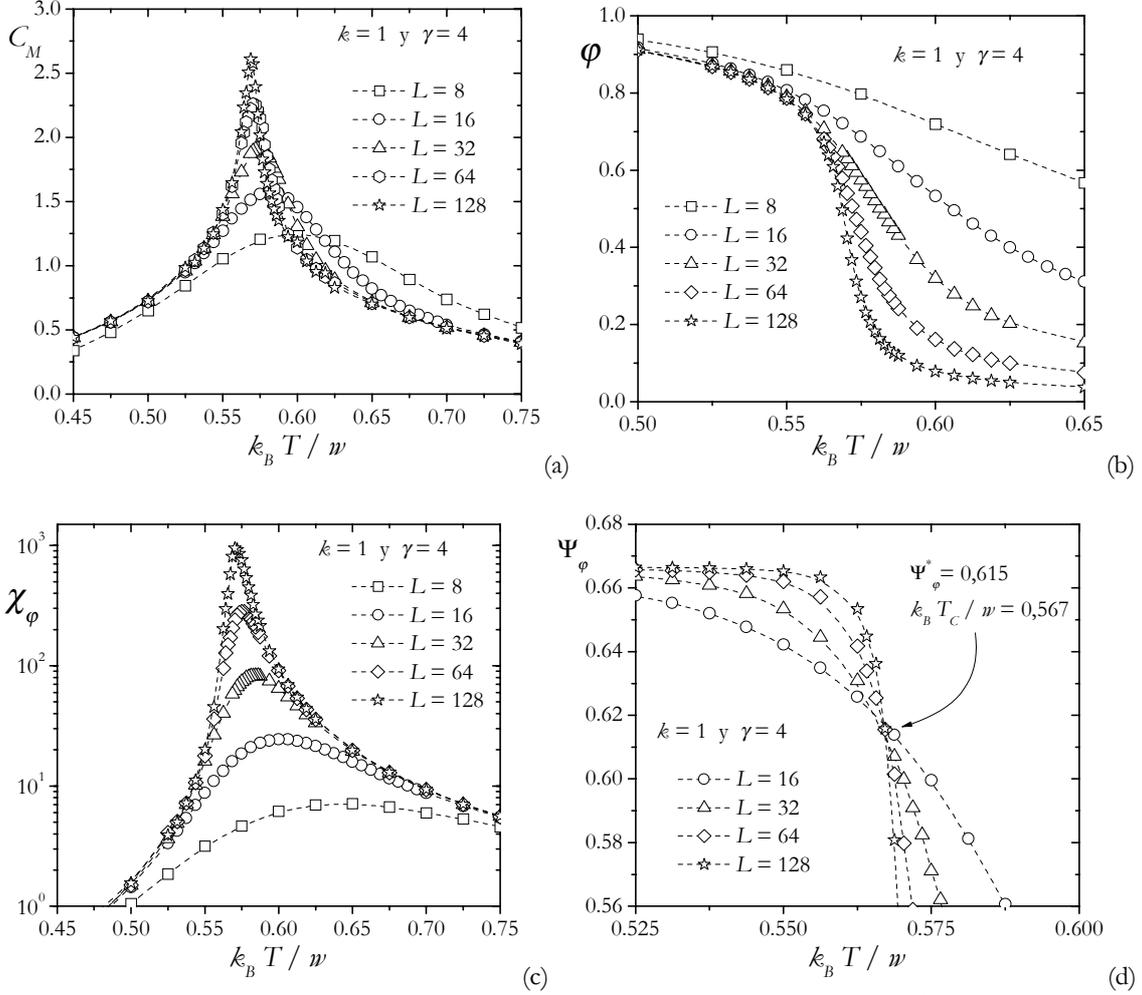


Figura 4.16. Datos de simulación de MC para $\kappa = 1$. (a) Capacidad calorífica, (b) parámetro de orden φ , (c) susceptibilidad y (d) cumulante de Binder.

Como podemos apreciar, a medida que el tamaño del sistema aumenta, C_M exhibe la formación de un máximo que se torna cada vez más agudo. Sólo en el límite termodinámico este se convertirá en una divergencia logarítmica. Lo mismo sucede con la susceptibilidad, salvo que en este caso $\chi_\varphi \rightarrow \infty$ con un exponente distinto de cero. Por otro lado, podemos ver que el parámetro de orden no se comporta como uno esperaría. Por definición, cuando $\varepsilon > 0$ ($T > T_C$) deberíamos esperar que $\varphi = 0$ y para $\varepsilon \leq 0$ ($T \leq T_C$) que $\varphi > 0$. En particular a $T = 0$, la fase debería estar armada sin imperfecciones por lo que $\varphi = 1$ (esto último es cierto sólo a cubrimiento $1/2$). Lo único que no se cumple para un sistema de tamaño finito, es que el parámetro de orden no es cero para $T > T_C$. Esto es una consecuencia del valor absoluto con el que se definió φ , ecuación (4.10). Sin embargo podemos ver en la figura 4.16 (b) que, a medida que crece el tamaño de la red, el parámetro de orden comienza a comportarse de la manera esperada. Por último, nuevamente podemos apreciar que los cumulantes de Binder muestran un cruce a la temperatura crítica del sistema (esta figura es idéntica a la 4.9 (a)).

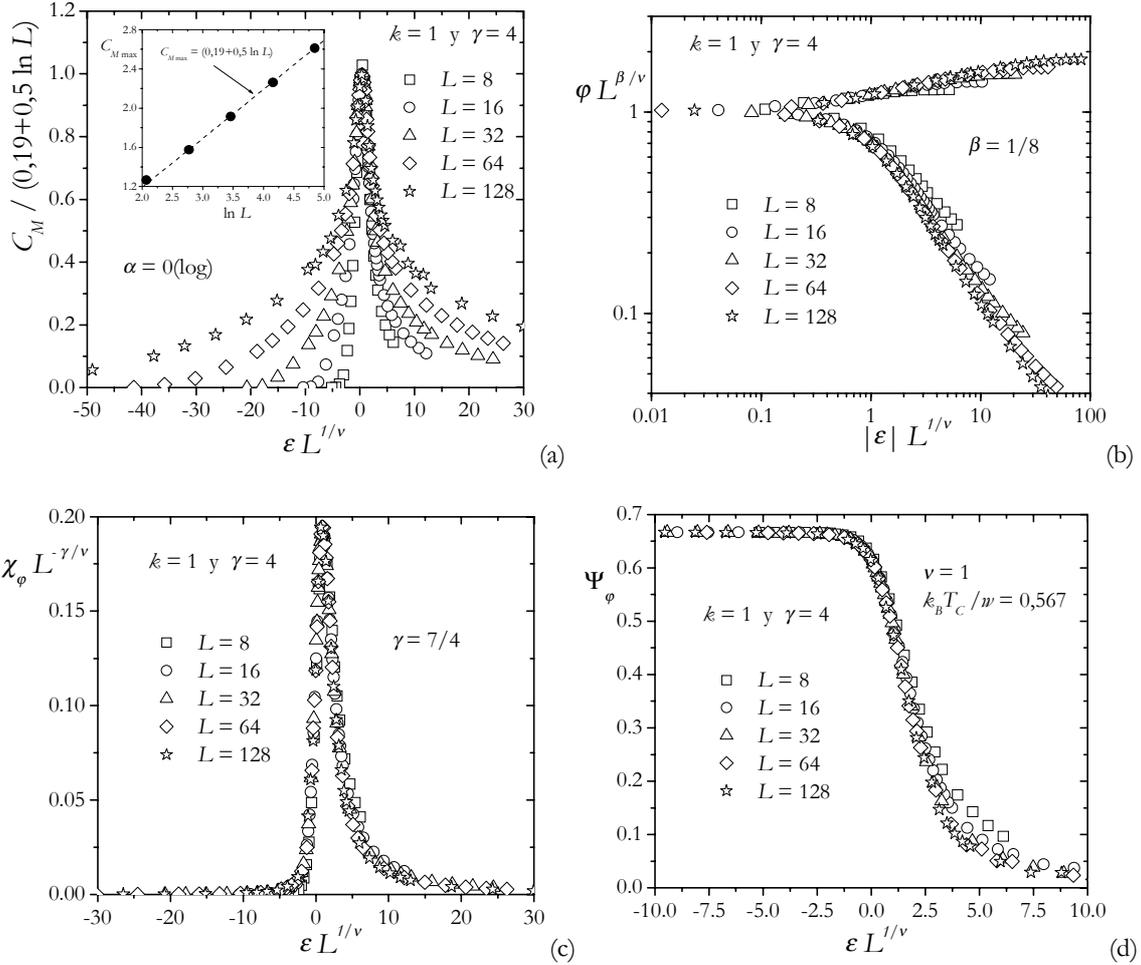


Figura 4.17. Colapso de los datos de simulación de MC para $\kappa = 1$. (a) Capacidad calorífica, (b) parámetro de orden ϕ , (c) susceptibilidad y (d) cumulate de Binder.

A continuación, las figuras 4.17 (a), (b), (c) y (d), muestran el colapso de las curvas de monómeros para, respectivamente, la capacidad calorífica, el parámetro de orden, la susceptibilidad y el cumulate de Binder. Este ha sido realizado teniendo en cuenta las relaciones (4.66) a (4.69). De hecho, lo que se muestra en dichas figuras es la forma de la función universal de escalo para cada una de las cantidades consideradas. El colapso fue realizado usando los valores exactos de los exponentes críticos, los cuales están dados en la tabla 4.2 (universalidad de Ising $d = 2$).

Un caso muy especial lo constituye el colapso de la capacidad calorífica. Para esta cantidad termodinámica tenemos que $\alpha = 0$. Un exponente igual a cero está asociado a una divergencia tipo cúspide o, como sucede aquí, a una divergencia logarítmica [Stanley 1971]. Este comportamiento se ve corroborado en la gráfica insertada en la figura 4.17 (a), la cual muestra la tendencia hacia el límite termodinámico del máximo de la capacidad calorífica $C_{M \max}$. Por lo tanto, para lograr el colapso es necesario dividir el eje vertical por esta ley logarítmica y multiplicar el horizontal por el tamaño lineal L (recordemos que para esta universalidad $\nu = 1$). Como podemos apreciar, el resultado de tal proceso muestra que C_M colapsa adecuadamente sólo para un segmento muy pequeño entorno a $\varepsilon = 0$. Por otro lado, un mejor colapso se observa para el resto de las cantidades a medida que crece L .

Los colapsos mostrados en las figuras 4.17 constituyen la evidencia numérica de la validez de la teoría ETF. No debemos esperar una corroboración perfecta, pues las correcciones de tamaño finito introducen desviaciones del comportamiento esperado. En

algunos casos estas pueden ser considerables, como las exhibidas por la capacidad calorífica. Y en otros casi despreciables, como lo muestra el colapso de la susceptibilidad.

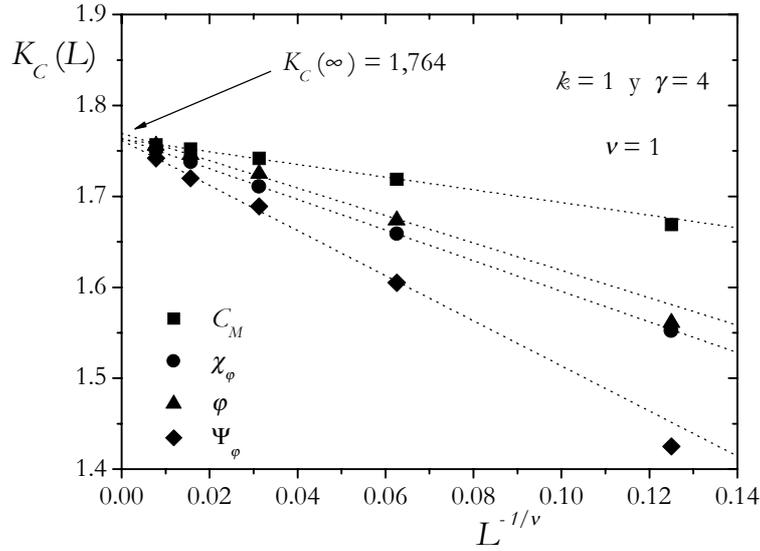


Figura 4.18. Escaleo de la inversa de la temperatura crítica con el tamaño L del sistema para $k = 1$.

Como hemos señalado anteriormente, la transición de fase sucede sólo en el límite termodinámico. Aunque un sistema finito siempre es ergódico, podemos definir $T_C(L)$ como la *temperatura crítica* para un dado tamaño L , la cual es evidenciada por un cambio en el comportamiento de una dada cantidad física. Por ejemplo, para la capacidad calorífica, la temperatura a la que sucede el máximo $C_{M \max}$ marca $T_C(L)$. Esto es igualmente aplicable para el máximo de la susceptibilidad $\chi_{\phi \max}$, y para los puntos de inflexión del parámetro de orden y su cumulante versus la inversa de la temperatura: $(d\phi/dK)_{\max}$ y $(d\Psi_\phi/dK)_{\max}$, respectivamente, donde $K = w/k_B T$ es la inversa de la temperatura. Según la teoría ETF, para cada una de estas cantidades $K_C(L)$ sigue la ley de escaleo [Nieto 1998; Ramirez-Pastor 1998a]:

$$K_C(L) = K_C(\infty) + B_0 L^{-1/\nu}, \quad (4.70)$$

donde $K_C(\infty)$ es la temperatura crítica en el límite termodinámico y B_0 una constante de carácter no universal. La figura 4.18 muestra el escaleo de $K_C(L)$ para las cuatro cantidades mencionadas. Como podemos apreciar, para el exponente $\nu = 1$ se observa que todas las curvas tienden hacia una misma ordenada al origen de aproximadamente 1,764 ($\approx 1/0,567$). Si se conoce el valor de ν , la ecuación (4.70) es otra forma de determinar la temperatura crítica del sistema.

A continuación, calcularemos los exponentes críticos de dímeros. Durante mucho tiempo uno de los principales obstáculos que impedía realizar esta tarea, lo constituía el parámetro de orden. Como se hizo notar oportunamente en la figura 4.9 (b), el corte de los cumulantes de ϕ no es muy preciso para $k = 2$. Esto sugiere que existen importantes correcciones de tamaño finito que afectan a dicho parámetro de orden. Como la mayoría de las cantidades necesarias para determinar los exponentes críticos se encuentran vinculadas a ϕ (el parámetro de orden mismo, su susceptibilidad y su cumulante), es vital encontrar una solución a este problema. Entonces, regresemos momentáneamente a las consideraciones realizadas en la sección 4.2.

Recordemos que el parámetro de orden ϕ para $k > 1$, fue construido teniendo en cuenta cada una de las $4k$ subredes existentes. Como se hizo notar oportunamente, era indispensable que esta función nos permitiera identificar las cuencas ergódicas del sistema. De hecho para $T < T_C$, los términos que componen la ecuación (4.13), toman valores que

en conjunto permiten precisar la subred sobre la que se ha depositado la fase de k -meros (aunque esta tenga imperfecciones). Sin embargo, φ se construyó como una suma sobre el valor absoluto de esos términos. Como consecuencia, la información detallada que teníamos se sacrificó para obtener una función cuyo comportamiento fuese muy simple: en el límite termodinámico, para $T > T_C$ $\varphi = 0$ y para $T \leq T_C$ $\varphi > 0$. Es decir, aunque en una primera etapa es vital que seamos capaces de describir en detalle el paisaje ergódico, en la práctica no es necesario que el parámetro de orden que finalmente será utilizado para determinar T_C y los exponentes críticos, pueda darnos toda esa información.

Con esto en mente es posible construir una nueva función aún más simple que φ . Consideremos nuevamente que, la formación de la fase de k -meros para $k > 1$ no sólo implica la ruptura en la simetría de traslación. También es afectada la simetría de orientación de los entes que forman el sistema. Como discutimos anteriormente, esta cualidad que aparece al aumentar el tamaño de las partículas, en parte es la responsable del comportamiento peculiar de la temperatura crítica con el tamaño k . Si analizamos la figura 4.7, podemos ver que las $4k$ subredes pueden separarse en dos grupos de acuerdo a su orientación. Por lo tanto, si no estamos interesados en describir en detalle la separación ergódica del espacio fase, bastaría con un parámetro de orden que nos dijera el grado de orden orientacional del conjunto de k -meros. Definamos N_v y N_h como, respectivamente, el número de entes que tienen una orientación vertical y horizontal (por llamar de algún modo a estas dos direcciones). Entonces, un nuevo parámetro de orden δ puede ser definido como [Romá *et al.* 2005d]

$$\delta = \left| \frac{N_v - N_h}{N} \right|, \quad (4.71)$$

donde por supuesto $N_v + N_h = N$. Notemos que en promedio el interior del valor absoluto de (4.71), necesariamente tiene que ser cero para $T > T_C$ (siempre en el límite termodinámico). De otra forma, el sistema tendría una orientación preferencial. Luego, para $T < T_C$ debemos tener que $\delta > 0$, ya que la fase se habrá comenzado a armar sobre alguna de las subredes del sistema. En particular, por definición a $T = 0$, $\delta = 1$ (todos los entes tendrán una misma orientación). Este comportamiento del parámetro de orden, es suficiente para describir la transición de fase de k -meros exclusivamente para $k > 1$.

Las figuras 4.19 (a), (b), (c) y (d) muestran, respectivamente, los cálculos de simulación de MC de la capacidad calorífica, parámetro de orden δ , su susceptibilidad y su cumulante de Binder para el caso de dímeros a $\theta = 1/2$. Notemos que (4.71) es más que una función sencilla de las variables del sistema. Comparando las figuras 4.9 (b) y 4.19 (d) vemos que, las correcciones de tamaño finito que afectan al cálculo del cumulante de φ , parecen no estar presente cuando es usado el parámetro de orden δ . De hecho, un punto de cruce tan estable como el observado para el cumulante de monómero, ahora es obtenido para dímeros. Esto nos permitirá calcular en detalle el valor de los exponentes críticos del sistema.

A continuación, las figuras 4.20 (a), (b), (c) y (d), muestran el colapso de las curvas de dímeros para, respectivamente, la capacidad calorífica, el parámetro de orden δ , la susceptibilidad y el cumulante de Binder. Por otro lado, la figura 4.21 muestra como escala la inversa de la temperatura crítica con el tamaño del sistema. Aunque estas gráficas son equivalentes a las figuras 4.17 y 4.18 de monómeros, el proceso con el que se obtuvieron fue diferente. Mientras que anteriormente nuestro propósito fue el de probar y observar el grado de exactitud con el que se podía colapsar las curvas de simulación de MC para $k = 1$, ahora nuestro trabajo consistió en obtener los exponentes críticos para el caso de dímeros.

Una serie de pasos pueden ser realizados en forma sistemática para obtener una temperatura crítica y un conjunto de exponentes críticos. Por ejemplo, una posibilidad

consiste en calcular primero el valor de T_C a partir del cruce de cumulantes de Binder, figura 4.19 (d). A continuación, ν puede determinarse buscando el *mejor colapso* de Ψ_δ , figura 4.20 (d), ya que el mismo es afectado sólo por este exponente crítico. Luego, el proceso continua para el resto de las cantidades hasta obtener valores de α , β y γ tal que los colapsos de, respectivamente, la capacidad calorífica, el parámetro de orden y su susceptibilidad, sean lo mejor posible. Una vez concluida esta etapa, es posible constatar que habremos conseguido que alguna de estas cantidades colapsen mejor que otras. De allí que es propicio modificar levemente los valores obtenidos, hasta lograr repartir estas cargas en forma aproximadamente equitativa.

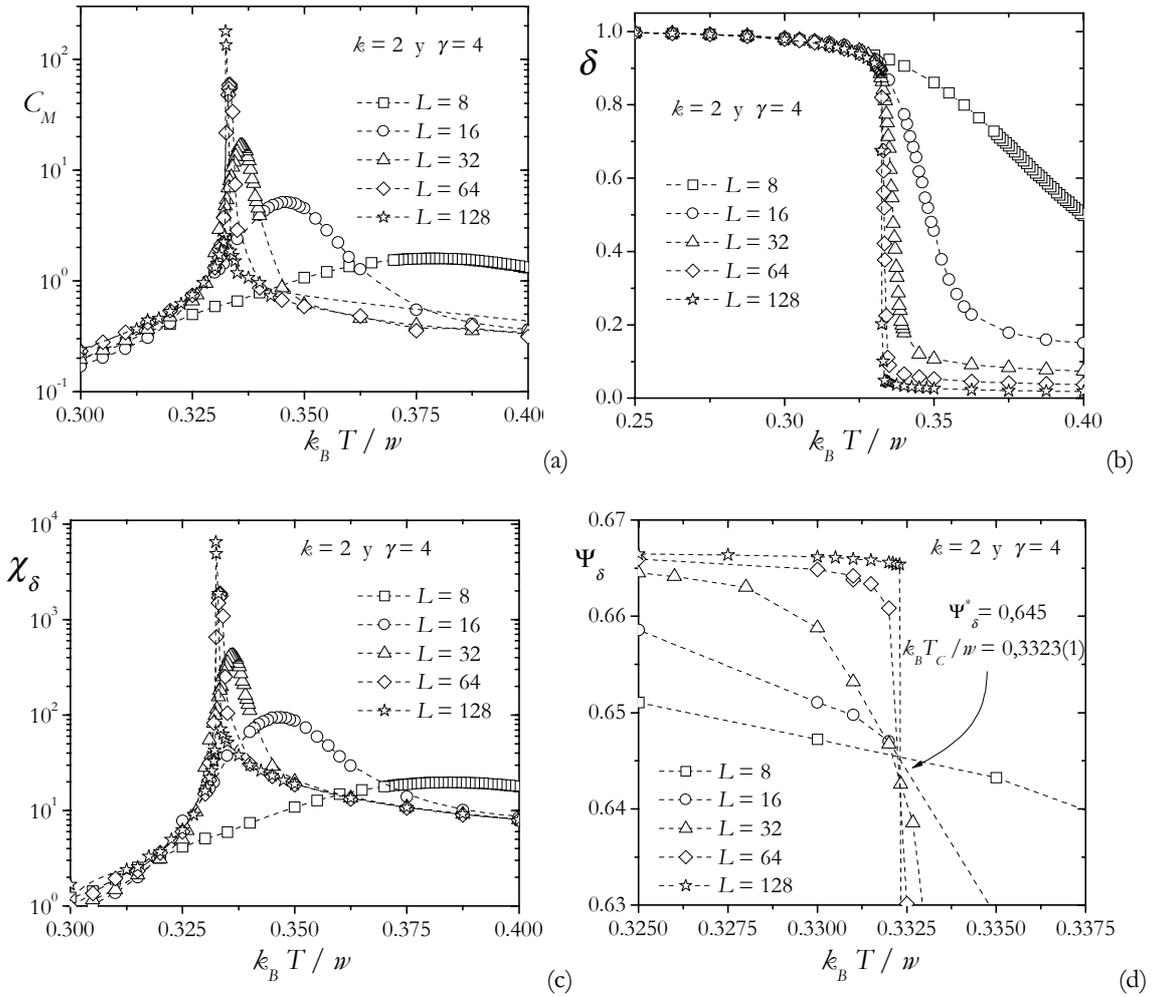


Figura 4.19. Datos de simulación de MC para $k = 2$. (a) Capacidad calorífica, (b) parámetro de orden δ , (c) susceptibilidad y (d) cumulante de Binder.

Aunque el proceso descrito anteriormente no es riguroso (por ejemplo no hemos cuantificado que es un *buen colapso*), en la práctica seguir un camino más formal conduce a valores de exponentes que logran un colapso de menor calidad. Por ejemplo, en principio ν puede determinarse observando como escala con el tamaño el punto de inflexión del cumulante versus la inversa de la temperatura, $(d\Psi_\delta/dK)_{\max}$. De acuerdo a la teoría ETF tenemos que [Nieto 1998]:

$$\left. \frac{d\Psi_\delta}{dK} \right|_{\max} \sim L^{1/\nu}. \quad (4.72)$$

Luego, el resto de los exponentes pueden determinarse en forma similar:

$$C_{M \max} \sim L^{\alpha/\nu}, \quad (4.73)$$

$$\left| \frac{d\delta}{dK} \right|_{\max} \sim L^{-(1-\beta)/\nu} \quad (4.74)$$

y

$$\chi_{\delta \max} \sim L^{\gamma/\nu}. \quad (4.75)$$

Los valores obtenidos suelen mostrar una inconsistencia. Aunque ν permite colapsar muy bien las curvas de cumulantes, para la capacidad calorífica y la susceptibilidad, el colapso es más pobre y se observa un corrimiento sistemático de los máximos. La solución consiste en corregir levemente el valor del exponente ν hasta alcanzar que todas las curvas se encuentren centradas.

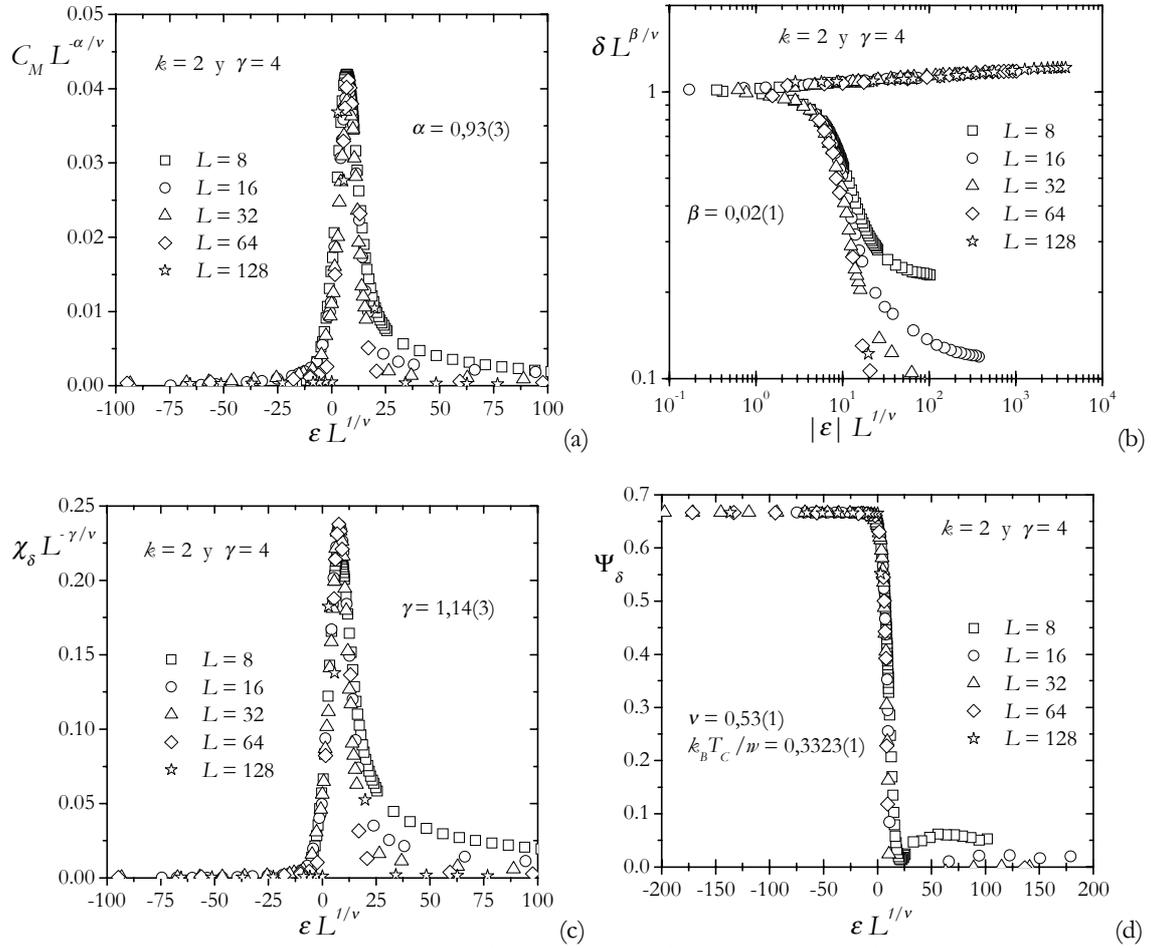


Figura 4.20. Colapso de los datos de simulación de MC para $k = 2$. (a) Capacidad calorífica, (b) parámetro de orden δ , (c) susceptibilidad y (d) cumulante de Binder.

Dichos cambios afectan muy poco el colapso de los cumulantes. El motivo por el cual las leyes de escalo (4.72) a (4.75) conducen a estas pequeñas inconsistencias, se debe a que la transición de fase orden-desorden se desarrolla en un intervalo muy estrecho de temperatura. Por lo tanto, las gráficas para $k = 2$ mostrados en las figuras 4.20 (a), (b), (c) y (d), así como los valores de los exponentes críticos $\alpha = 0,93(3)$, $\beta = 0,02(1)$, $\gamma = 1,14(3)$ y $\nu = 0,53(1)$, fueron obtenidos siguiendo un proceso basado en la optimización de los colapsos de cada una de las cantidades medidas. En este contexto, la figura 4.21 muestra

una corroboración de que el valor de ν es el adecuado (por ejemplo, de haber tomado $\nu = 1$, no hubiésemos obtenido una recta tan perfecta).

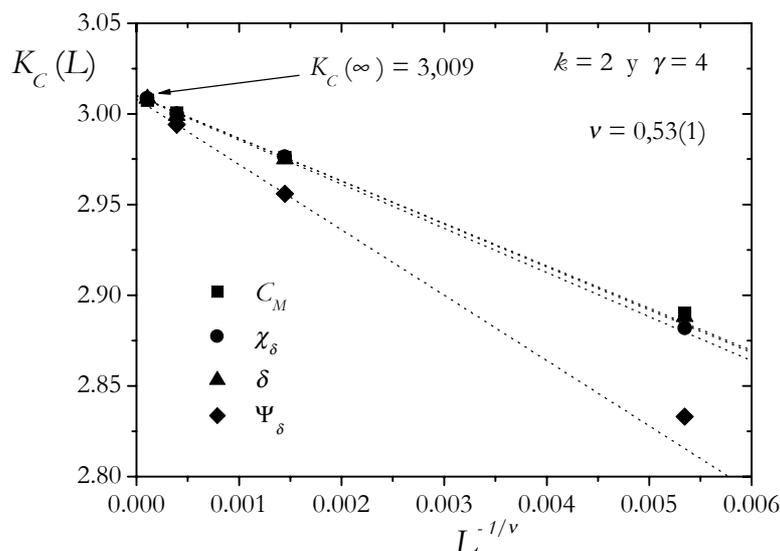


Figura 4.21. Escaleo de la inversa de la temperatura crítica con el tamaño L del sistema para $k = 2$.

Como ya es evidente, los valores de los exponentes críticos difieren sustancialmente de la universalidad de Ising en dos dimensiones. De hecho, si son comparados con los reportados en la tabla 4.2 (para $d = 2$), podemos suponer que estamos ante una *nueva clase de universalidad*. Esta sugerencia se ve fortalecida por el hecho de que hay estudios de la clasificación de las transiciones orden-desorden en superficies, que muestran que los modelos pertenecen sólo a un puñado de clases de universalidad [Schick 1981] (las cuales se reportan en la tabla 4.2).

Un estudio similar fue realizado para trímeros y tetrámeros, usando el nuevo parámetro de orden δ . Los resultados se muestran en las figuras 4.22 a 4.25. La tabla 4.3 compila los valores de los exponentes críticos, así como los valores recalculados de $k_B T_C / w$ (recordemos que en la sección 4.2 ya habíamos obtenido la temperatura crítica usando el parámetro de orden ϕ) [Romá *et al.* 2005d].

k	α	β	γ	ν	$k_B T / w$	Ψ_δ^*
1	0(log)	1/8	7/4	1	0,567296	0,615
2	0,93(3)	0,02(1)	1,14(3)	0,53(1)	0,3323(1)	0,645
3	0,89(3)	0,03(1)	1,16(3)	0,54(1)	0,4061(1)	0,638
4	0,89(4)	0,02(1)	1,14(3)	0,53(2)	0,4853(2)	0,649

Tabla 4.3. Exponentes críticos de k -meros calculados con simulación de MC.

Podemos observar que la incorporación del nuevo parámetro de orden, produjo entre otras cosas una temperatura crítica con un error menor al reportado en la tabla 4.1. Los exponentes entre $k = 2$ y $k = 4$ muestran ser iguales dentro del error de simulación. Esto hace pensar en que la nueva universalidad engloba a todos los sistema con $k \geq 2$. Este resultado está restringido a la red cuadrada de sitios. Es de esperar que sobre otras geometrías y dimensiones del espacio, puedan existir nuevas clases de universalidad. En realidad, los datos de simulación no permiten distinguir si los exponentes críticos son los mismos para $k \geq 2$, o si la dependencia con k es muy pequeña. Estudios futuros podrían aclarar este punto.

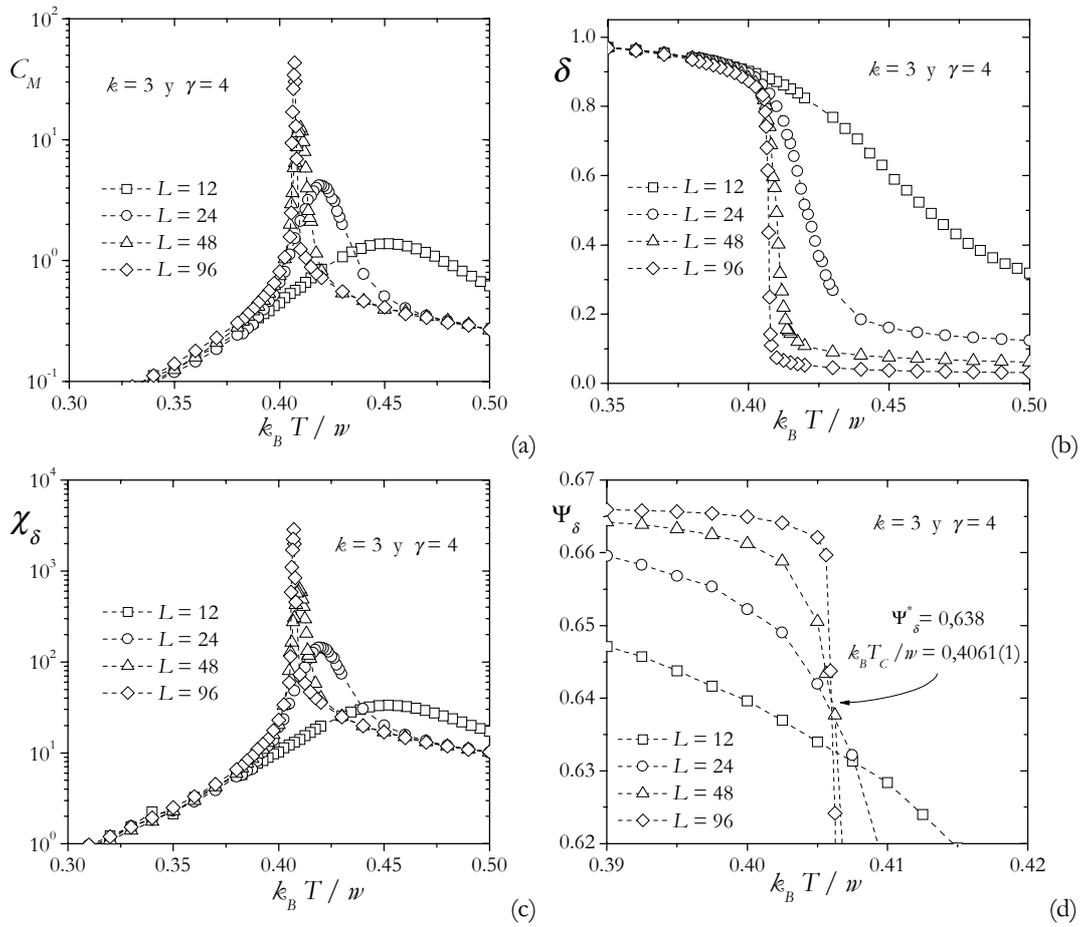


Figura 4.22. Datos de simulación de MC para $\kappa = 3$.

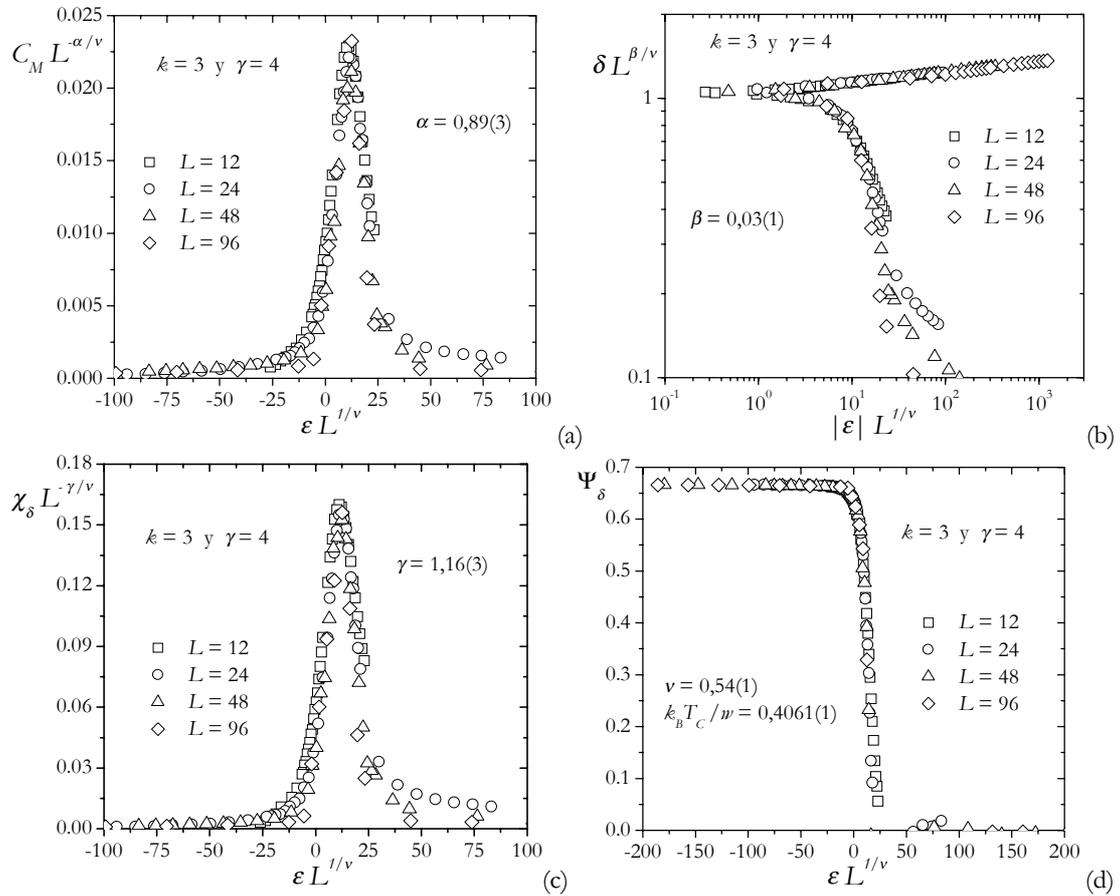


Figura 4.23. Colapso de los datos de simulación de MC para $\kappa = 3$.

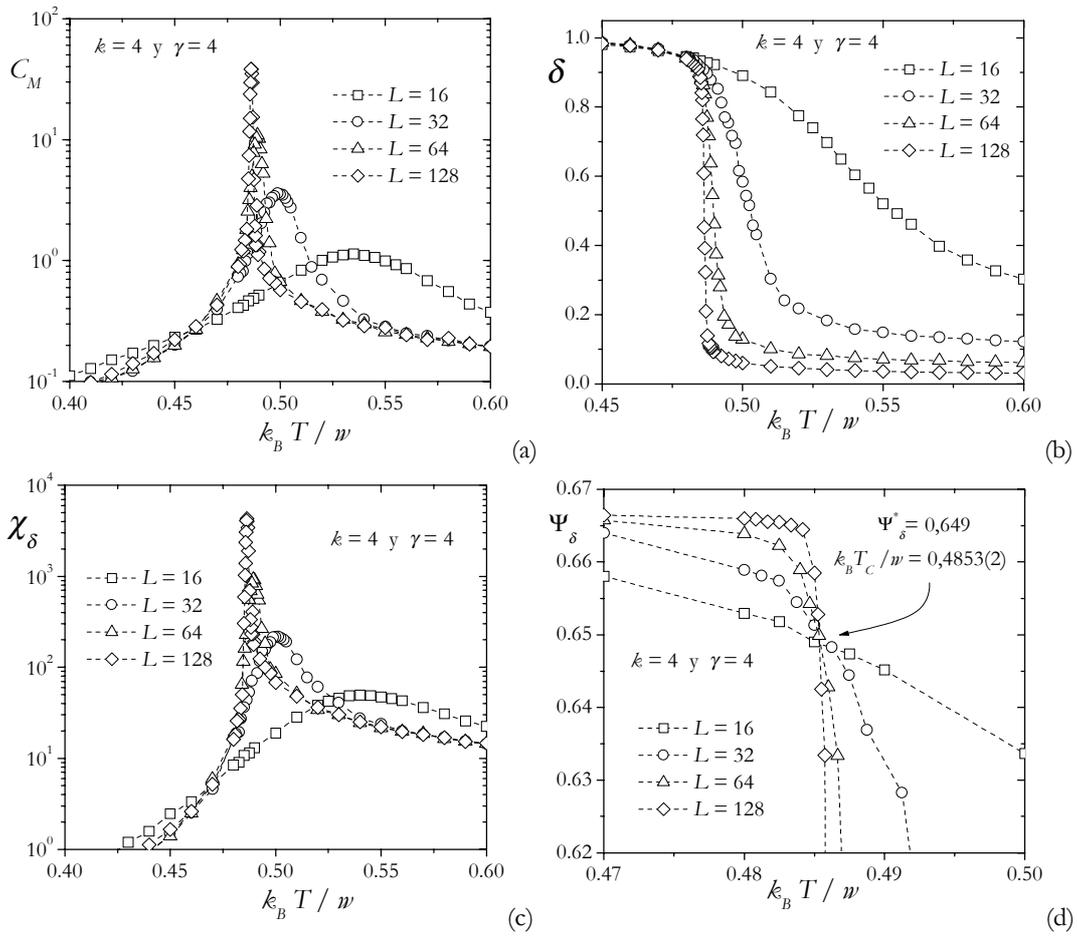


Figura 4.24. Datos de simulación de MC para $k = 4$.

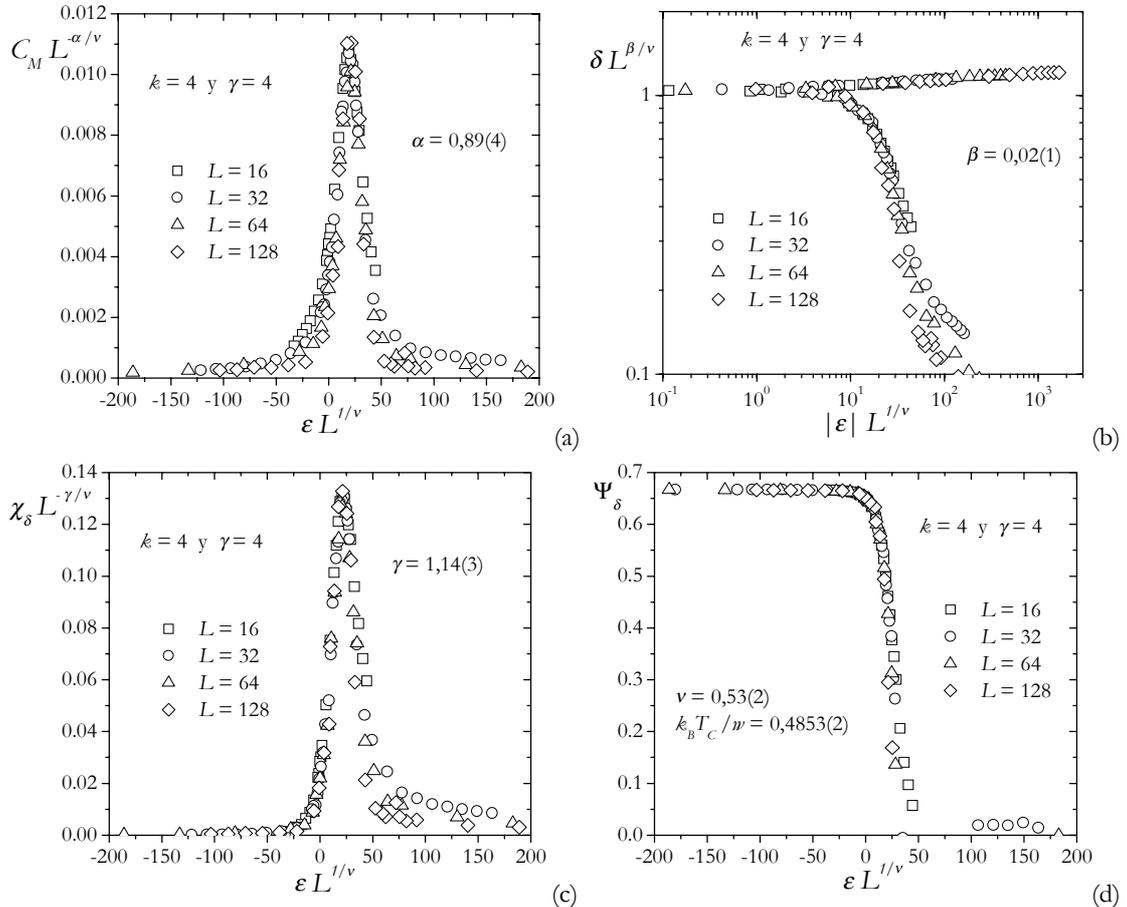


Figura 4.25. Colapso de los datos de simulación de MC para $k = 4$.

Por último, podemos verificar que los exponentes reportados en la tabla 4.3 para cada tamaño k , satisfacen dentro del error de simulación las desigualdades de Rushbrooke

$$\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2 \quad (4.76)$$

y Josephson

$$d\nu + \alpha \geq 2. \quad (4.77)$$

Es de destacar, que para $k = 2$ y $k = 3$ la ecuación (4.76) no se cumple como una igualdad (dentro del error de simulación).

4.7 Sumario

En este último capítulo, hemos estudiado un modelo de k -meros lineales con interacciones repulsivas de corto alcance, sobre la red cuadrada de sitios. En primer lugar se obtuvo con simulación de MC la temperatura crítica en el rango $k = 1$ a $k = 5$. Esta curva muestra un quiebre para $k = 2$. Luego, usando cálculos de CM para clusters de distintos tamaños y la aproximación CMF, se determinó que la causa de este comportamiento se debe a que para $k > 1$ los entes son capaces de orientarse en la red. Un balance delicado entre la energía media y la entropía del estado desordenado, gobierna el valor de la temperatura crítica.

Finalmente, incorporando un nuevo parámetro de orden que tiene en cuenta la ruptura de la simetría de orientación de la fase para $k > 1$, se calcularon los exponentes críticos del sistema. Los resultados muestran la existencia para $k > 1$, de una nueva clase de universalidad diferente a la de Ising en dos dimensiones.

Conclusiones y perspectivas futuras

En este trabajo hemos estudiado tres modelos de gas de red de adsorción de moléculas poliatómicas sobre superficies homogéneas. En un comienzo nos interesamos sólo en la influencia del tamaño del adsorbato en el número de configuraciones accesibles del sistema. Esto se tradujo en el estudio de las isothermas de adsorción en monocapa y de la entropía de k -meros lineales adsorbidos sobre redes de tres geometrías diferentes: hexagonal, cuadrada y triangular. Dicho análisis se realizó teniendo en cuenta soluciones analíticas reportadas en la literatura, tales como FH y GD, y nuevas aproximaciones desarrolladas en este trabajo de tesis: FHL, EU, BO, CV y EF. A su vez, se efectuó simulación de MC en la asamblea gran canónica para determinar el grado de exactitud que tienen estas isothermas analíticas. Se concluyó que la mayoría de ellas son buenas aproximaciones para valores de k pequeños. Para tamaños de adsorbato mayores, se propuso una isoterma semiempírica SE la cual acuerda muy bien con los datos numéricos hasta aproximadamente $k = 8$.

El motivo por el cual nos interesamos sólo en la parte configuracional del problema, se debe a que este es el mayor obstáculo a vencer cuando se pretende hacer un estudio que incluya interacciones laterales. De hecho, frecuentemente la forma de realizar dicho análisis, consiste en proponer una función de partición que sea simplemente un producto de un factor configuracional y un término de CM. En el caso de interacciones atractivas, esto da buenos resultados. La diferencia entre dos aproximaciones de este tipo, la marcará fundamentalmente el grado de exactitud del factor configuracional (que es equivalente a la isoterma de adsorción sin interacciones laterales). Por este motivo nuestro trabajo se centró en este último punto. En el futuro, con la ayuda de todas estas aproximaciones, esperamos explorar aún más la influencia de las interacciones laterales atractivas. Esto nos permitirá realizar una comparación con diversos resultados de simulación de MC reportados en la literatura [Rzysko and Borówko 2002a, 200b; Borówko *et al.* 2004].

Por otro lado, es bien conocido que el modelo de BET es ampliamente usado para analizar procesos de adsorción en multicapa. Como hicimos notar en la introducción de este trabajo, esta teoría supone entre otras cosas, que el adsorbato es de carácter monoatómico. Nuestra tarea consistió en generalizar dicho modelo para incluir múltiple ocupación de sitios. Con la intención de mantener la simplicidad, en este primer estudio hemos despreciado las interacciones laterales y la heterogeneidad de la red. Ello nos permitió encontrar una solución unidimensional exacta para este modelo de adsorción de k -meros en multicapa. A su vez, diversas aproximaciones analíticas en dos dimensiones y simulación de MC fueron realizadas para estudiar este proceso sobre las redes hexagonal, cuadrada y triangular.

Los resultados de nuestro trabajo muestran que la influencia del tamaño del adsorbato, provoca que las isothermas se comporten de forma cualitativamente similar a los datos experimentales. Más precisamente, mientras que BET predice que para un gráfico de $(p/p_0)/[v(1-p/p_0)]$ versus p/p_0 las isothermas tienen que ser lineales, tanto los experimentos como las soluciones analíticas y la simulación de MC para modelos de gas de red de k -meros, muestran lo contrario. Por supuesto, estas desviaciones pueden tener diversos orígenes. Por un lado, a altas presiones o cuando se han formado multicapas, esperamos que cualquier modelo de gas de red comience a fallar. Esto se debe a que el mecanismo de adsorción que domina en dicho proceso, se basa en que las moléculas de adsorbato se comportan aproximadamente como si estuvieran en el seno de la fase líquida del gas. Esta teoría propuesta originalmente por Frenkel [Frenkel 1946], fue desarrollada más tarde por Halsey [Halsey 1948] y por Hill [Hill 1952].

Sin embargo, incluso a muy bajas presiones es observada una desviación con respecto a la linealidad. Frecuentemente, este comportamiento se atribuye a la presencia de microporosidad en la superficie. Sin embargo, otras causas probables son las interacciones laterales y la heterogeneidad superficial [Rudzinski and Everett 1992]. Nuestro estudio de adsorción en multicapa, ha pretendido iniciar un nuevo análisis sistemático de este

fenómeno físico. La intención fue simplemente observar cuál es la influencia del tamaño del adsorbato en el desarrollo de este proceso. Por lo tanto, en esta primera etapa fue necesario despreocuparse del resto de las interacciones (laterales y con la superficie). En un futuro pretendemos identificar, por medio de ejercicios numéricos y aproximaciones analíticas similares a las realizadas en este trabajo, cuál es la incidencia de las interacciones laterales y la heterogeneidad superficial cuando se desarrolla un proceso de adsorción con múltiple ocupación de sitios. Trabajos en este sentido, han sido realizados únicamente para adsorbatos monoatómicos [Cortés and Araya 1987].

Finalmente, en esta tesis también estudiamos un modelo de gas de red de k -meros con interacciones laterales repulsivas de corto alcance. Nuestro trabajo constituye una continuación lógica de anteriores estudios de este sistema [Phares *et al.* 1993; Ramirez-Pastor 1998a y Ramirez-Pastor *et al.* 1998b]. En primer lugar, elegimos como punto de partida el cálculo de la temperatura crítica a $\theta = 1/2$ para diferentes valores de k . Como discutimos oportunamente, tal elección fue motivada por la presencia de un mínimo en las curvas de entropía de dímeros y trímeros lineales. Esto sugirió que al menos a este cubrimiento, la fase $2k \times 2$ existe para todo k . Nuestros estudios de carácter analítico muestran que, el quiebre para $k = 2$ observado en la curva de T_c versus k calculada con simulación de MC, se debe a un balance delicado entre la energía media y la entropía del estado desordenado.

Un punto controversial era la universalidad de esta transición continua. Por mucho tiempo este problema no pudo ser resuelto aceptablemente, debido a la carencia de un parámetro de orden adecuado. En este trabajo se explotaron diversas ideas al respecto para solucionar dicho problema. Sólo una de ellas prosperó. Como hicimos hincapié en el capítulo 4, el parámetro de orden orientacional δ , resuelve muchos de los problemas surgidos en la implementación de φ . Esto abrió la posibilidad de estudiar en detalle la universalidad de la fase $2k \times 2$.

Como pudimos constatar, los resultados del estudio de tamaño finito efectuado con simulación de MC, indican que la transición de fase para $\theta = 1/2$ y $k > 1$ en la red cuadrada, pertenece a una nueva clase de universalidad diferente a la de Ising en dos dimensiones. Este resultado sugiere que en sistemas similares que tienen diferente geometría, podría suceder lo mismo. En el futuro repetiremos dichos estudios del comportamiento crítico de k -meros, en las redes hexagonal y triangular, así como en la red cúbica. Por lo pronto, en la actualidad el parámetro orientacional nos está permitiendo analizar la fase Zig-Zag de dímeros a $\theta = 2/3$, así como rehacer en detalle el diagrama de fase correspondiente, figura 4.2. Creemos que es importante remarcar, que la incorporación de δ no sólo ha servido para destrabar el estudio crítico a $\theta = 1/2$. Este mismo parámetro de orden ya está siendo usado y a su vez puede emplearse, para estudiar todas las fases de k -meros que impliquen una ruptura de la simetría de orientación (entre ellas la Zig-Zag de dímeros a $\theta = 2/3$, y todas aquellas estructuras señaladas por los mínimos de entropía como posibles fases del sistema). Dichos estudios están en curso o serán iniciados en un futuro cercano.

Apéndices

A.1 Cálculo de la entropía a partir de la isoterma BO

Consideremos la isoterma BO en la red cuadrada para $k = 2$ ecuación (2.64):

$$y^{-1} = \frac{4}{\theta} - 7 + \frac{9}{4}\theta + \frac{3}{4}\theta^2. \quad (\text{A.1})$$

Para calcular la entropía configuracional por sitio de red debemos resolver la siguiente integral:

$$s_2(\theta)/k_B = \frac{1}{2} \int_0^\theta \ln \left(4 - 7\theta' + \frac{9}{4}\theta'^2 + \frac{3}{4}\theta'^3 \right) d\theta' - \frac{1}{2} \int_0^\theta \ln(\theta') d\theta'. \quad (\text{A.2})$$

El segundo término del lado derecho de (A.2) se integra directamente:

$$-\frac{1}{2} \int_0^\theta \ln(\theta') d\theta' = \frac{\theta}{2} - \frac{\theta}{2} \ln(\theta). \quad (\text{A.3})$$

En cambio, para integrar el primero, debemos comenzar por buscar las raíces del polinomio que se encuentra en el argumento del logaritmo. Para realizar esta tarea tengamos en cuenta que, debido a que (A.1) cumple con la condición $\theta \rightarrow 1, y \rightarrow \infty$, una de las raíces es $\theta = 1$. Esto nos permite escribir

$$4 - 7\theta + \frac{9}{4}\theta^2 + \frac{3}{4}\theta^3 = (\theta - 1) \left(\theta^2 + 4\theta - \frac{16}{3} \right) \frac{3}{4} = (\theta - 1)(\theta - A)(\theta + B)C, \quad (\text{A.4})$$

donde

$$A = 2 \left(\sqrt{\frac{7}{3}} - 1 \right) \quad B = 2 \left(\sqrt{\frac{7}{3}} + 1 \right) \quad C = \frac{3}{4}. \quad (\text{A.5})$$

Usando este resultado, el primer término del lado derecho de (A.2) es

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \int_0^\theta \ln [(\theta' - 1)(\theta' - A)(\theta' + B)C] d\theta' = \\ & = \frac{\theta}{2} \ln C + \frac{1}{2} \int_0^\theta \ln(1 - \theta') d\theta' + \frac{1}{2} \int_0^\theta \ln(A - \theta') d\theta' + \frac{1}{2} \int_0^\theta \ln(\theta' + B) d\theta'. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Cada una de las integrales anteriores son triviales de resolver, eligiendo un cambio de variable adecuado: $x = (1 - \theta)$, $x = (A - \theta)$ y $x = (B + \theta)$ para, respectivamente, el segundo, el tercero y el cuarto término del lado derecho de (A.6). Finalmente la entropía por sitio de red queda

$$\begin{aligned} s_2(\theta)/k_B = & \frac{\theta}{2} [\ln C - \ln \theta - 2] - \frac{(1-\theta)}{2} \ln(1-\theta) - \frac{(A-\theta)}{2} \ln(A-\theta) + \\ & + \frac{(B+\theta)}{2} \ln(B+\theta) + \frac{A}{2} \ln A - \frac{B}{2} \ln B. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

A.2 Cálculo de la entropía a partir de la isoterma CV

Tomemos el caso particular de la red cuadrada. La ecuación (2.86) puede escribirse como

$$y = \frac{\theta}{4} + \frac{7}{16}\theta^2 + \frac{5}{8}\theta^3 = A\theta \left[(\theta + C)^2 + B^2 \right], \quad (\text{A.8})$$

donde

$$A = \frac{5}{8} \quad B = \sqrt{\frac{111}{400}} \quad C = \frac{7}{20}. \quad (\text{A.9})$$

La entropía configuracional se calcula a partir de la integral

$$s_2(\theta) / k_B = -\frac{1}{2} \int_0^\theta \ln(A\theta') d\theta' - \ln(B) \int_0^\theta d\theta' - \frac{1}{2} \int_0^\theta \ln \left[\left(\frac{\theta' + C}{B} \right)^2 + 1 \right] d\theta'. \quad (\text{A.10})$$

El tercer término del lado derecho de la ecuación anterior es el único que no es trivial de integrar. Hagamos el siguiente cambio de variables:

$$\text{tg}(\phi) = \left(\frac{\theta' + C}{B} \right) \Rightarrow B \sec^2(\phi) d\phi = d\theta' \quad \text{y} \quad \sec^2(\phi) = 1 + \left(\frac{\theta' + C}{B} \right)^2. \quad (\text{A.11})$$

Entonces la integral puede escribirse como

$$-\frac{1}{2} \int_0^\theta \ln \left[\left(\frac{\theta' + C}{B} \right)^2 + 1 \right] d\theta' = -\frac{B}{2} \int_{\phi_0}^{\phi_1} \ln[\sec^2(\phi)] \sec^2(\phi) d\phi, \quad (\text{A.12})$$

donde los límites son

$$\phi_0 = \text{arctg} \left(\frac{\theta + C}{B} \right) \quad \text{y} \quad \phi_1 = \text{arctg} \left(\frac{C}{B} \right). \quad (\text{A.13})$$

Ahora podemos integrar por partes:

$$\begin{aligned} -\frac{B}{2} \int_{\phi_0}^{\phi_1} \ln[\sec^2(\phi)] \sec^2(\phi) d\phi &= -\frac{B}{2} \left\{ \ln[\sec^2(\phi)] \text{tg}(\phi) \right\}_{\phi_0}^{\phi_1} + B \int_{\phi_0}^{\phi_1} \text{tg}^2(\phi) d\phi = \\ &= \frac{C}{2} \ln \left[1 + \left(\frac{C}{B} \right)^2 \right] - \frac{(\theta + C)}{2} \ln \left[1 + \left(\frac{\theta + C}{B} \right)^2 \right] + B \int_{\phi_0}^{\phi_1} \text{tg}^2(\phi) d\phi. \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

A continuación integramos en forma directa el último término de (A.14):

$$\begin{aligned} B \int_{\phi_0}^{\phi_1} \text{tg}^2(\phi) d\phi &= B \int_{\phi_0}^{\phi_1} [\sec^2(\phi) - 1] d\phi = B \{ \text{tg}(\phi) - \phi \}_{\phi_0}^{\phi_1} = \\ &= \theta - B \arctan \left(\frac{\theta + C}{B} \right) + B \arctan \left(\frac{C}{B} \right). \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Finalmente, la entropía por sitio de red es:

$$s_2(\theta)/k_B = \frac{\theta}{2} \left\{ 3 - \ln(\mathcal{A}\theta) - \ln \left[B^2 + (\theta + C)^2 \right] \right\} - \frac{C}{2} \ln \left[\frac{B^2 + (\theta + C)^2}{B^2 + C^2} \right] + \\ + B \left[\arctan \left(\frac{C}{B} \right) - \arctan \left(\frac{\theta + C}{B} \right) \right]. \quad (\text{A.16})$$

A.3 Cálculo exacto de c_n

Para determinar c_n , debemos calcular el punto de inflexión de la isoterma de adsorción a bajas densidades. La condición que debe cumplirse es:

$$\frac{d^2\theta}{d(p/p_0)^2} = 0 \quad \text{cuando} \quad p/p_0 \rightarrow 0. \quad (\text{A.17})$$

Para calcular esta segunda derivada usamos la ecuación (3.28). Derivando ambos miembros de dicha expresión respecto de la presión relativa obtenemos

$$\theta'' = \frac{\theta_s''}{(1 - p/p_0)} + \frac{2\theta_s'}{(1 - p/p_0)^2} + \frac{2\theta_s}{(1 - p/p_0)}, \quad (\text{A.18})$$

donde las funciones han sido *primadas* para indicar el orden de derivación. Igualando a cero la relación anterior y tomando el límite $p/p_0 \rightarrow 0$ (que implica a su vez el límite $\theta_s \rightarrow 0$), llegamos a ecuación

$$0 = \theta_s'' + 2\theta_s'. \quad (\text{A.19})$$

Esta última relación y la isoterma de monocapa nos permitirán encontrar c_n . Como estamos interesados en el régimen de bajas densidades, podemos usar el BO ecuación (2.43):

$$y^{-1} = \frac{R(M, n)}{n}. \quad (\text{A.20})$$

En principio esta expresión es exacta. Como vimos en la sección 2.5, la función R puede escribirse de la siguiente forma:

$$R = G - gn + nl, \quad (\text{A.21})$$

donde las constantes G y g son, respectivamente, el número de configuraciones accesibles y la exclusión, para una partícula cuando la red está totalmente vacía. Como el segundo término sobrestima la exclusión promedio causada por los n entes, se ha sumado una función l para corregir este defecto. Por ejemplo, para $k = 1$ tenemos que: $G = M$, $g = 1$ y $l = 0$. Por otro lado, para dímeros sobre la red cuadrada tenemos: $G = 2M$, $g = 7$ y $l \neq 0$. Aunque no sepamos la forma exacta de l , podemos expandirla en serie de potencias de θ_s (supongamos que es una función analítica):

$$l = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \theta_s^i. \quad (\text{A.22})$$

Notemos que la suma comienza en $i = 1$, ya que l debe ser igual a cero cuando $\theta_s = 0$ (a cero cubrimiento no hay corrección). Por lo tanto, usando la relación anterior, reescribimos el BO:

$$y^{-1} = \frac{G}{n} - g + \sum_{i=1}^{\infty} a_i \theta_s^i. \quad (\text{A.23})$$

A continuación, empleamos (A.23) y la ecuación (3.26) para expresar la presión relativa como función del cubrimiento superficial:

$$p/p_0 = \frac{\theta_s}{c G_k + (1-c g)\theta_s + c \sum_{i=1}^{\infty} a_i \theta_s^{i+1}}, \quad (\text{A.24})$$

donde $G_k = kG/M$ y $\theta_s = kn/M$. Derivando ambos miembros de la ecuación anterior respecto de la presión relativa obtenemos

$$1 = \frac{\theta_s' \left[c G_k + (1-c g)\theta_s + c \sum_{i=1}^{\infty} a_i \theta_s^{i+1} \right] - \theta_s \left[c G_k + (1-c g)\theta_s' + c \sum_{i=1}^{\infty} (i+1) a_i \theta_s^i \theta_s' \right]}{\left[c G_k + (1-c g)\theta_s + c \sum_{i=1}^{\infty} a_i \theta_s^{i+1} \right]^2}. \quad (\text{A.25})$$

Luego, tomando el límite $\theta_s \rightarrow 0$, llegamos a la expresión

$$\theta_s' = c_n G_k. \quad (\text{A.26})$$

Diferenciando nuevamente (A.25) y luego de algunos pasos algebraicos obtenemos:

$$\theta_s'' = 2 c_n G_k (1 - g c_n). \quad (\text{A.27})$$

Finalmente, partiendo de las ecuaciones (A.19), (A.26) y (A.27), llegamos a una expresión muy sencilla para el valor de c_n :

$$c_n = \frac{2}{g}. \quad (\text{A.28})$$

Como en (A.28) no están presente los coeficientes de la expansión (A.22) (que con frecuencia son desconocidos), entonces la ecuación anterior será exacta y de carácter general.

En el caso unidimensional, el número de posiciones excluidas por un k -mero cuando la red está completamente vacía es $g = 2k - 1$. Por lo tanto, a partir de (A.28) obtenemos

$$c_n = \frac{2}{2k-1}. \quad (\text{A.29})$$

Por otro lado, en dos dimensiones debemos considerar también la conectividad. Para la red hexagonal es fácil demostrar que

$$g = \begin{cases} 5 & \text{para } k = 2 \\ 6k-1 & \text{para } k > 2 \end{cases}. \quad (\gamma = 3) \quad (\text{A.30})$$

Entonces, usando nuevamente (A.28) obtenemos

$$c_n = \begin{cases} \frac{2}{5} & \text{para } k = 2 \\ \frac{2}{6k-1} & \text{para } k > 2 \end{cases} . \quad (\gamma = 3) \quad (\text{A.31})$$

Un razonamiento similar nos lleva al cálculo de c_n para la red cuadrada y triangular:

$$g = k^2 + 2k - 1 \quad \text{para } k \geq 2, \quad (\gamma = 4) \quad (\text{A.32})$$

$$c_n = \frac{2}{k^2 + 2k - 1} \quad \text{para } k \geq 2, \quad (\gamma = 4) \quad (\text{A.33})$$

y

$$g = 2k^2 + 2k - 1 \quad \text{para } k \geq 2, \quad (\gamma = 6) \quad (\text{A.34})$$

$$c_n = \frac{2}{2k^2 + 2k - 1} \quad \text{para } k \geq 2 . \quad (\gamma = 6) \quad (\text{A.35})$$

A.4 Normalización del parámetro de orden φ

Como se mencionó en el capítulo 4, el número total de subredes es de $4k$ o, lo que es equivalente, $2k$ pares de subredes complementarias. Estas se pueden separar en dos grupos, de acuerdo a la dirección en la que apuntaría la fase de haberse depositado sobre dichas subredes: k pares complementarios en una dirección que llamaremos x y k en la otra que llamaremos y (no debemos confundir esta dirección, con la variable y usada en el capítulo 2 para escribir las isoterma de adsorción). Por ejemplo, las figuras 4.7 (a) y (b) formarían un grupo y las figuras 4.7 (c) y (d) formarían otro. Esto nos permite reescribir el parámetro de orden como

$$\varphi = \mathcal{A}_k (\varphi_x + \varphi_y) = \mathcal{A}_k \left[\sum_{i=0}^{k-1} |\theta_{2i+1} - \theta_{2i+2}| + \sum_{i=k}^{2k-1} |\theta_{2i+1} - \theta_{2i+2}| \right]. \quad (\text{A.36})$$

Consideremos ahora que los cubrimientos de subredes complementarias deben cumplir la relación

$$\theta_{2i+1} + \theta_{2i+2} = 1, \quad (\text{A.37})$$

con $i = 0, 1, \dots, 2k-1$. Si la fase está armada sobre la subred 1 (esta elección es arbitraria), entonces tendremos que $\theta_1 = 1$ y $\theta_2 = 0$. ¿Cuál será el cubrimiento de las restantes?. Para las que están en el mismo grupo de las subredes 1 y 2, fácilmente se puede demostrar que

$$\theta_{2i+1} = 1 - \frac{i}{k} \quad \text{y} \quad \theta_{2i+2} = \frac{i}{k} \quad 0 \leq i < k. \quad (\text{A.38})$$

Para k par φ_x es

$$\varphi_x = \sum_{i=0}^{k-1} |\theta_{2i+1} - \theta_{2i+2}| = \sum_{i=0}^{k-1} \left| 1 - \frac{2i}{k} \right| = \sum_{i=0}^{k/2-1} \left(1 - \frac{2i}{k} \right) + \sum_{i=k/2}^{k-1} \left(\frac{2i}{k} - 1 \right). \quad (\text{A.39})$$

Reemplazando i por j en la primera suma del lado derecho de (A.39), e i por $k/2+j$ en la segunda obtenemos

$$\varphi_x = \sum_{j=0}^{k/2-1} \left(1 - \frac{2j}{k}\right) + \sum_{j=0}^{k/2-1} \left(1 + \frac{2j}{k} - 1\right) = \frac{k}{2}. \quad (\text{A.40})$$

Por otro lado es fácil ver que, para k par, todas las subredes en la dirección y tendrán el mismo cubrimiento:

$$\theta_{2i+1} = \frac{1}{2} \quad \text{y} \quad \theta_{2i+2} = \frac{1}{2} \quad k \leq i < 2k, \quad (\text{A.41})$$

lo cual implica que $\varphi_y = 0$. Tomando en cuenta este último resultado y las ecuaciones (A.36) y (A.40) obtenemos:

$$\varphi = A_k \frac{k}{2} = 1 \quad \Rightarrow \quad A_k = \frac{2}{k} \quad \text{para } k \text{ par}. \quad (\text{A.42})$$

Si k es impar (con $k \neq 1$), φ_x debe sumarse de otra manera:

$$\varphi_x = \sum_{i=0}^{k-1} |\theta_{2i+1} - \theta_{2i+2}| = \sum_{i=0}^{k-1} \left|1 - \frac{2i}{k}\right| = \sum_{i=0}^{(k-1)/2} \left(1 - \frac{2i}{k}\right) + \sum_{i=(k+1)/2}^{k-1} \left(\frac{2i}{k} - 1\right). \quad (\text{A.43})$$

Reemplazando i por j en la primera suma del lado derecho de (A.43), e i por $(k+1)/2+j$ en la segunda obtenemos

$$\begin{aligned} \varphi_x &= \sum_{j=0}^{(k-1)/2} \left(1 - \frac{2j}{k}\right) + \sum_{j=0}^{(k-1)/2-1} \left(\frac{1}{k} + \frac{2j}{k}\right) = 1 - \left(\frac{k-1}{k}\right) + \sum_{j=0}^{(k-1)/2-1} \left(\frac{k+1}{k}\right) \\ &= 1 + \frac{(k-1)^2}{2k}. \end{aligned} \quad (\text{A.44})$$

Para los cubrimientos de las subredes en la dirección y es fácil demostrar que

$$\theta_{2i+1} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2k^2} \quad \text{y} \quad \theta_{2i+2} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2k^2} \quad k \leq i < 2k. \quad (\text{A.45})$$

Por lo tanto

$$\varphi_y = \sum_{i=k}^{2k-1} |\theta_{2i+1} - \theta_{2i+2}| = \sum_{i=k}^{2k-1} \frac{1}{k^2} = \frac{1}{k}. \quad (\text{A.46})$$

Finalmente, tomando en cuenta (A.36), (A.44) y (A.46), obtenemos

$$\begin{aligned} \varphi &= A_k (\varphi_x + \varphi_y) = A_k \left[1 + \frac{(k-1)^2}{2k} + \frac{1}{k}\right] = A_k \frac{k^2 + 3}{2k} = 1 \quad \Rightarrow \\ &\Rightarrow \quad A_k = \frac{2k}{k^2 + 3} \quad \text{para } k \text{ impar, } k \neq 1. \end{aligned} \quad (\text{A.47})$$

A.5 Cálculos de CM para el cluster de tamaño $k \times 2$ para $k \neq 2$

Consideremos la figura A.1 (a). Esta muestra un ejemplo del cluster de tamaño $k \times 2$ para trímeros, en cuyo entorno se ha dibujado sólo los sitios perimetrales. A su vez, las figuras A.1 (b), (c) y (d), representan los restantes estados de ocupación de este pequeños sistema.

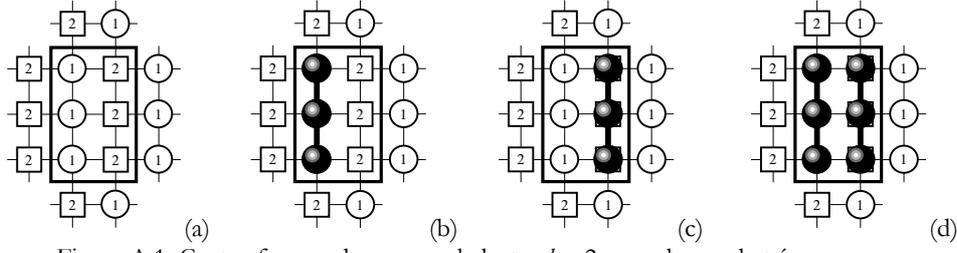


Figura A.1. Cuatro formas de ocupar el cluster $k \times 2$ para el caso de trómeros.

Si dejamos de lado el caso particular de dímeros (es decir, si suponemos que $k = 1$ o $k \geq 3$) entonces, la gran función de partición y los cubrimientos de las subredes a $\theta = 1/2$ son

$$\Xi = 1 + \lambda \left\{ e^{-[(k+2)\theta_1 w / k_B T]} + e^{-[(k+2)\theta_2 w / k_B T]} \right\} + \lambda^2 e^{-[2(k+1)w / k_B T]}, \quad (\text{A.48})$$

$$\theta_1 = \frac{1}{\Xi} \left\{ \lambda e^{-[(k+2)\theta_2 w / k_B T]} + \lambda^2 e^{-[2(k+1)w / k_B T]} \right\} \quad (\text{A.49})$$

y

$$\theta_2 = \frac{1}{\Xi} \left\{ \lambda e^{-[(k+2)\theta_1 w / k_B T]} + \lambda^2 e^{-[2(k+1)w / k_B T]} \right\}. \quad (\text{A.50})$$

La fugacidad, calculada a partir de la relación

$$\theta_1 + \theta_2 = 2\theta = 1, \quad (\text{A.51})$$

es

$$\lambda = e^{[(k+1)w / k_B T]}. \quad (\text{A.52})$$

Por lo tanto, la gran función de partición y el parámetro de orden son iguales a

$$\Xi = 2 + e^{[kw / 2k_B T]} \left\{ e^{[(k+2)\varphi w / 2k_B T]} + e^{-[(k+2)\varphi w / 2k_B T]} \right\} \quad (\text{A.53})$$

y

$$\varphi = \frac{1}{\Xi} e^{[kw / 2k_B T]} \left\{ e^{[(k+2)\varphi w / 2k_B T]} - e^{-[(k+2)\varphi w / 2k_B T]} \right\}. \quad (\text{A.54})$$

Finalmente, expandiendo el lado derecho de (A.54) y tomando el límite con $\varphi \rightarrow 0$, obtenemos una relación para la temperatura crítica:

$$2 + 2 e^{[kw / 2k_B T_C]} = \frac{(k+2)w}{k_B T_C} e^{[kw / 2k_B T_C]} \quad \text{CM}(k \times 2) \quad \text{para } k \neq 2. \quad (\text{A.55})$$

A.6 Cálculos de CM para el cluster de tamaño $2k \times 1$

La figura A.2 muestra los 6 estados de ocupación de un cluster 6×1 para el caso particular de trómeros. Ayudándonos con esta figura podemos escribir en general la gran función de partición y los cubrimientos de las subredes:

$$\Xi = 1 + \lambda \left\{ e^{-[(2k+1)\theta_2 w / k_B T]} + e^{-[(2k+1)\theta_1 w / k_B T]} + e^{[k(\theta_1 - \theta_2 - 1)w / k_B T]} \sum_{n=1}^{k-1} e^{-[2(\theta_1 - \theta_2)n w / k_B T]} \right\} + \lambda^2 e^{-[2(k+1)w / k_B T]}, \quad (\text{A.56})$$

$$\theta_1 = \frac{\lambda}{\Xi} \left\{ e^{-[(2k+1)\theta_2 w / k_B T]} + e^{[k(\theta_1 - \theta_2 - 1)w / k_B T]} \sum_{n=1}^{k-1} \left(\frac{k-n}{k} \right) e^{-[2(\theta_1 - \theta_2)nw / k_B T]} \right\} + \frac{\lambda^2}{\Xi} e^{-[2(k+1)w / k_B T]} \quad (\text{A.57})$$

y

$$\theta_2 = \frac{\lambda}{\Xi} \left\{ e^{-[(2k+1)\theta_1 w / k_B T]} + e^{[k(\theta_1 - \theta_2 - 1)w / k_B T]} \sum_{n=1}^{k-1} \frac{n}{k} e^{-[2(\theta_1 - \theta_2)nw / k_B T]} \right\} + \frac{\lambda^2}{\Xi} e^{-[2(k+1)w / k_B T]}. \quad (\text{A.58})$$

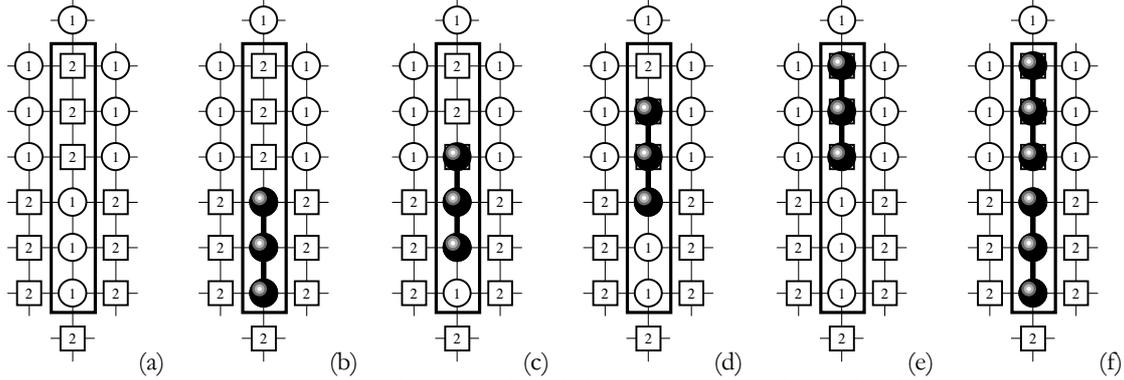


Figura A.2. Seis estados de ocupación del cluster $2k \times 1$ para el caso de trímeros.

Nuevamente calculamos la fugacidad a partir de la ecuación (A.51), y los cubrimientos (A.57) y (A.58):

$$\lambda = e^{[(k+1)w / k_B T]}. \quad (\text{A.59})$$

Tomando la expresión anterior podemos reescribir la gran función de partición y el parámetro de orden:

$$\Xi = 2 + e^{[(k+1)w / k_B T]} \left\{ e^{-[(2k+1)(1-\varphi)w / 2k_B T]} + e^{-[(2k+1)(1+\varphi)w / 2k_B T]} \right\} + e^{[(k\varphi+1)w / k_B T]} \sum_{n=1}^{k-1} e^{-[2\varphi n w / k_B T]} \quad (\text{A.60})$$

y

$$\varphi = \frac{1}{\Xi} e^{[(k+1)w / k_B T]} \left\{ e^{-[(2k+1)(1-\varphi)w / 2k_B T]} - e^{-[(2k+1)(1+\varphi)w / 2k_B T]} \right\} + \frac{1}{\Xi} e^{[(k\varphi+1)w / k_B T]} \sum_{n=1}^{k-1} \left(\frac{k-2n}{k} \right) e^{-[2\varphi n w / k_B T]}. \quad (\text{A.61})$$

Luego, teniendo en cuenta las identidades

$$\sum_{i=1}^m i = \frac{1}{2}(m^2 + m) \quad \text{y} \quad \sum_{i=1}^m i^2 = \frac{1}{6}(2m^3 + 3m^2 + m), \quad (\text{A.62})$$

podemos calcular el primer término de la expansión del lado derecho de (A.61) en serie de potencias de φ . Finalmente, tomando el límite con $\varphi \rightarrow 0$, obtenemos una relación para la temperatura crítica:

$$\begin{aligned}
& 2 + 2e^{\lceil w/2k_B T_C \rceil} + (k-1)e^{\lceil w/k_B T_C \rceil} = \\
& = \frac{(2k+1)w}{k_B T_C} e^{\lceil w/2k_B T_C \rceil} + \frac{(k^2 - 3k + 2)w}{3k_B T_C} e^{\lceil w/k_B T_C \rceil}. \quad \text{CM}(2k \times 1)
\end{aligned} \tag{A.63}$$

A.7 Cálculos de CM para el cluster de tamaño $2k \times 2$ para $k \neq 2$

Consideremos la figura A.3, la cual muestra esquemáticamente las configuraciones de k -meros en un cluster de tamaño $2k \times 2$, para $k \neq 2$. Podemos apreciar que estos clusters se dividen en cuatro *celdas*, cada una compuesta exclusivamente por k sitios de una dada subred. Debajo de alguno de ellos, se ha indicado el número de posiciones *intermedias* que los k -meros pueden ocupar. Aquellos clusters que no tienen ninguna indicación, representan una sola configuración en la cual cada k -mero ocupa íntegramente los sitios de una dada celda.

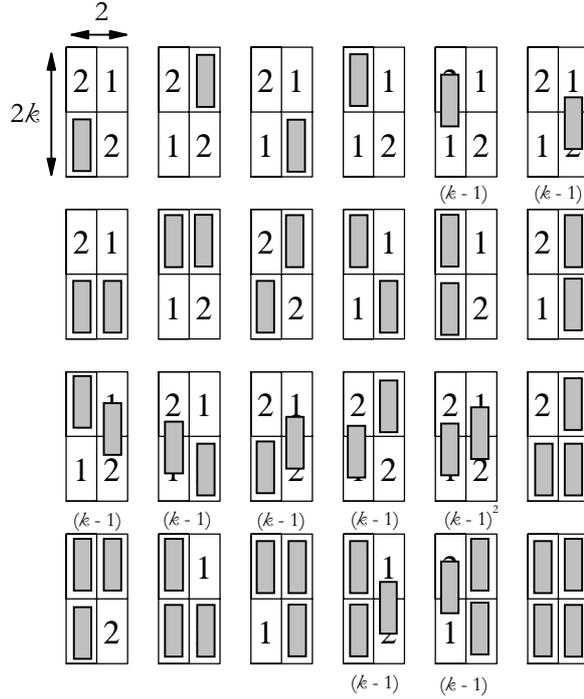


Figura A.3. Estados de ocupación para el cluster $2k \times 2$, para $k \neq 2$. Los rectángulos grises representan k -meros.

Con la ayuda de esta figura, podemos escribir la gran función de partición y los cubrimientos de ambas subredes (debe incluirse una configuración más con la red vacía):

$$\begin{aligned}
\Xi = & 1 + 2\lambda \left\{ e^{-\lceil (k+1)\theta_2 w / k_B T \rceil} + e^{-\lceil (k+1)\theta_1 w / k_B T \rceil} + e^{-\lceil k\theta_2 w / k_B T \rceil} \sum_{n=1}^{k-1} e^{-\lceil (\theta_1 - \theta_2) n w / k_B T \rceil} \right\} + \\
& + \lambda^2 \left\{ 2e^{-\lceil (2k+1)w / k_B T \rceil} + e^{-\lceil 2(k+1)\theta_2 w / k_B T \rceil} + e^{-\lceil 2(k+1)\theta_1 w / k_B T \rceil} + 2e^{-\lceil (k+2)w / k_B T \rceil} \right\} + \\
& + \lambda^2 \left\{ 2e^{-\lceil (2k+\theta_2)w / k_B T \rceil} \sum_{n=1}^{k-1} e^{\lceil 2\theta_1 n w / k_B T \rceil} + 2e^{-\lceil (2k+\theta_1)w / k_B T \rceil} \sum_{n=1}^{k-1} e^{\lceil 2\theta_2 n w / k_B T \rceil} \right\} + \\
& + \lambda^2 \left\{ e^{-\lceil 2kw / k_B T \rceil} \sum_{n=1}^{k-1} \sum_{m=1}^{k-1} e^{-\lceil (\theta_1 - \theta_2)(n-m)w / k_B T \rceil} e^{\lceil (n-m)w / k_B T \rceil} \right\} + \\
& + 2\lambda^3 e^{-\lceil 2(k+1)w / k_B T \rceil} \left\{ e^{-\lceil (k+1)\theta_2 w / k_B T \rceil} + e^{-\lceil (k+1)\theta_1 w / k_B T \rceil} + e^{-\lceil k\theta_2 w / k_B T \rceil} \sum_{n=1}^{k-1} e^{-\lceil (\theta_1 - \theta_2) n w / k_B T \rceil} \right\} + \\
& + \lambda^4 e^{-\lceil 4(k+1)w / k_B T \rceil},
\end{aligned} \tag{A.64}$$

$$\begin{aligned}
\theta_1 = & \frac{\lambda}{\Xi} \left\{ e^{-[(k+1)\theta_2 w / k_B T]} + e^{-[k\theta_2 w / k_B T]} \sum_{n=1}^{k-1} \left(\frac{k-n}{k} \right) e^{-[(\theta_1 - \theta_2) n w / k_B T]} \right\} + \\
& + \frac{\lambda^2}{\Xi} \left\{ e^{-[(2k+1)\theta_2 w / k_B T]} + e^{-[2(k+1)\theta_2 w / k_B T]} + e^{-[(k+2)w / k_B T]} \right\} + \\
& + \frac{\lambda^2}{\Xi} \left\{ e^{-[(2k+\theta_1)w / k_B T]} \sum_{n=1}^{k-1} \left(\frac{k-n}{k} \right) e^{[2\theta_2 n w / k_B T]} + e^{-[(2k+\theta_2)w / k_B T]} \sum_{n=1}^{k-1} \left(\frac{k+n}{k} \right) e^{[2\theta_1 n w / k_B T]} \right\} + \\
& + \frac{\lambda^2}{\Xi} \left\{ e^{-[2k w / k_B T]} \sum_{n=1}^{k-1} \sum_{m=1}^{k-1} \left(\frac{k-n+m}{2k} \right) e^{-[(\theta_1 - \theta_2)(n-m)w / k_B T]} e^{[|n-m|w / k_B T]} \right\} + \\
& + \frac{\lambda^3}{\Xi} e^{-[2(k+1)w / k_B T]} \left\{ 2e^{-[(k+1)\theta_2 w / k_B T]} + e^{-[(k+1)\theta_1 w / k_B T]} + e^{-[k\theta_2 w / k_B T]} \sum_{n=1}^{k-1} \left(\frac{2k-n}{k} \right) e^{-[(\theta_1 - \theta_2) n w / k_B T]} \right\} + \\
& + \frac{\lambda^4}{\Xi} e^{-[4(k+1)w / k_B T]}
\end{aligned} \tag{A.65}$$

y

$$\begin{aligned}
\theta_2 = & \frac{\lambda}{\Xi} \left\{ e^{-[(k+1)\theta_1 w / k_B T]} + e^{-[k\theta_2 w / k_B T]} \sum_{n=1}^{k-1} \left(\frac{n}{k} \right) e^{-[(\theta_1 - \theta_2) n w / k_B T]} \right\} + \\
& + \frac{\lambda^2}{\Xi} \left\{ e^{-[(2k+1)w / k_B T]} + e^{-[2(k+1)\theta_1 w / k_B T]} + e^{-[(k+2)w / k_B T]} \right\} + \\
& + \frac{\lambda^2}{\Xi} \left\{ e^{-[(2k+\theta_1)w / k_B T]} \sum_{n=1}^{k-1} \left(\frac{k+n}{k} \right) e^{[2\theta_2 n w / k_B T]} + e^{-[(2k+\theta_2)w / k_B T]} \sum_{n=1}^{k-1} \left(\frac{k-n}{k} \right) e^{[2\theta_1 n w / k_B T]} \right\} + \\
& + \frac{\lambda^2}{\Xi} \left\{ e^{-[2k w / k_B T]} \sum_{n=1}^{k-1} \sum_{m=1}^{k-1} \left(\frac{k+n-m}{2k} \right) e^{-[(\theta_1 - \theta_2)(n-m)w / k_B T]} e^{[|n-m|w / k_B T]} \right\} + \\
& + \frac{\lambda^3}{\Xi} e^{-[2(k+1)w / k_B T]} \left\{ e^{-[(k+1)\theta_2 w / k_B T]} + 2e^{-[(k+1)\theta_1 w / k_B T]} + e^{-[k\theta_2 w / k_B T]} \sum_{n=1}^{k-1} \left(\frac{k+n}{k} \right) e^{-[(\theta_1 - \theta_2) n w / k_B T]} \right\} + \\
& + \frac{\lambda^4}{\Xi} e^{-[4(k+1)w / k_B T]} .
\end{aligned} \tag{A.66}$$

Calculamos ahora la fugacidad a partir de la ecuación (A.51) y los cubrimientos (A.65) y (A.66):

$$\lambda = e^{[(k+1)w / k_B T]} . \tag{A.67}$$

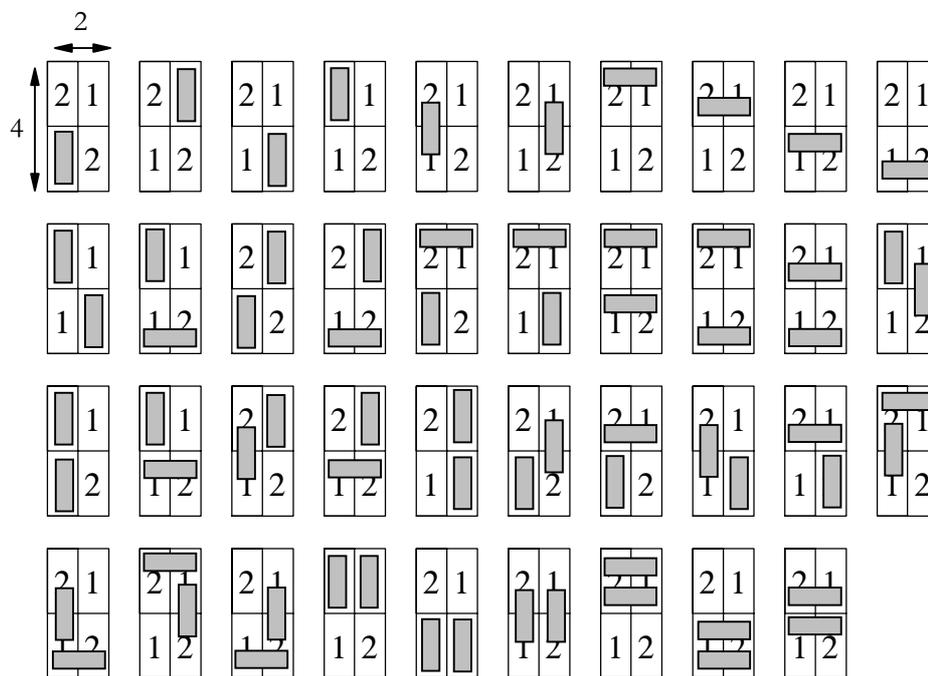
Finalmente, tomando la expresión anterior podemos escribir el parámetro de orden para el cluster $2k \times 2$ ($k \neq 2$):

$$\begin{aligned}
\varphi = & \frac{e^{[(k+1)w / k_B T]}}{\Xi} \left\{ e^{-[(k+1)(1-\varphi)w / 2k_B T]} - e^{-[(k+1)(1+\varphi)w / 2k_B T]} + e^{-[k(1-\varphi)w / 2k_B T]} \sum_{n=1}^{k-1} \left(\frac{k-2n}{k} \right) e^{-[\varphi n w / k_B T]} \right\} + \\
& + \frac{e^{[2(k+1)w / k_B T]}}{\Xi} \left\{ e^{-[2(k+1)(1-\varphi)w / 2k_B T]} - e^{-[2(k+1)(1+\varphi)w / 2k_B T]} \right\} + \\
& + \frac{e^{[2(k+1)w / k_B T]}}{\Xi} \left\{ e^{-[(4k+1-\varphi)w / 2k_B T]} \sum_{n=1}^{k-1} \left(\frac{2n}{k} \right) e^{[(1+\varphi)n w / k_B T]} - e^{-[(4k+1+\varphi)w / 2k_B T]} \sum_{n=1}^{k-1} \left(\frac{2n}{k} \right) e^{[(1-\varphi)n w / k_B T]} \right\} + \\
& + \frac{e^{[2(k+1)w / k_B T]}}{\Xi} \left\{ e^{-[2k w / k_B T]} \sum_{n=1}^{k-1} \sum_{m=1}^{k-1} \left(\frac{m-n}{k} \right) e^{-[\varphi(n-m)w / k_B T]} e^{[|n-m|w / k_B T]} \right\} + \\
& + \frac{e^{[(k+1)w / k_B T]}}{\Xi} \left\{ e^{-[(k+1)(1-\varphi)w / 2k_B T]} - e^{-[(k+1)(1+\varphi)w / 2k_B T]} + e^{-[k(1-\varphi)w / 2k_B T]} \sum_{n=1}^{k-1} \left(\frac{k-2n}{k} \right) e^{-[\varphi n w / k_B T]} \right\} .
\end{aligned} \tag{A.68}$$

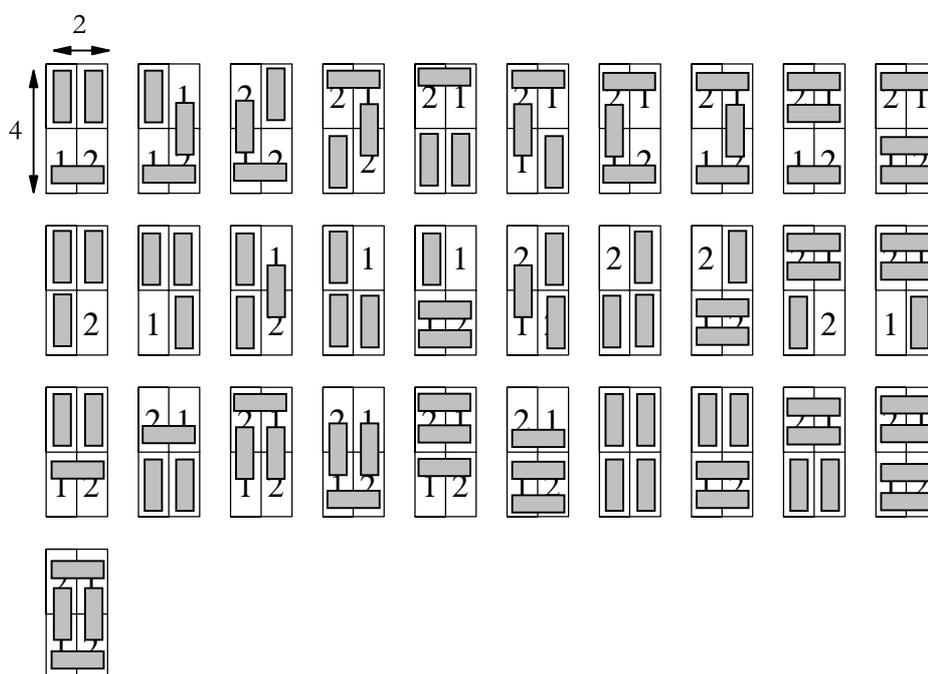
Debido a la complejidad de la ecuación anterior, para obtener la temperatura crítica no hemos calculado una expansión en serie de potencias de φ . En su lugar, (A.68) se resolvió numéricamente para cada tamaño k .

A.8 Cálculos de CM para dímeros en el cluster de tamaño 4 x 2

Consideremos las figuras A.4 (a) y (b), las cuales muestran esquemáticamente las configuraciones de dímeros en un cluster de tamaño 4 x 2. Podemos apreciar que al igual que en la sección anterior, estos clusters se dividen en cuatro *celdas*, cada una compuesta exclusivamente por 2 sitios de una misma subred.



(a)



(b)

Figura A.4. Estados de ocupación para el cluster 4 x 2. Los rectángulos grises representan dímeros. En la figura podemos ver las configuraciones (a) con 1 y 2 dímeros, y (b) con 3 y 4 dímeros.

Con la ayuda de estas figuras podemos escribir la gran función de partición, los cubrimientos de ambas subredes y el parámetro de orden (debe incluirse una configuración con la red vacía) para el caso especial de $\theta = 1/2$:

$$\begin{aligned}
\Xi = & 1 + \lambda \left\{ 2e^{-[3\theta_2 w / k_B T]} + 2e^{-[3\theta_1 w / k_B T]} + 4e^{-[w / k_B T]} + 2e^{-[2w / k_B T]} \right\} + \\
& + \lambda^2 \left\{ e^{-[6\theta_2 w / k_B T]} + e^{-[6\theta_1 w / k_B T]} + 2e^{-[(5\theta_1 + 2\theta_2)w / k_B T]} + 2e^{-[(2\theta_1 + 5\theta_2)w / k_B T]} + 2e^{-[3w / k_B T]} + e^{-[4w / k_B T]} \right\} + \\
& + \lambda^2 e^{-[w / k_B T]} \left\{ 4e^{-[(4\theta_1 + \theta_2)w / k_B T]} + 4e^{-[(\theta_1 + 4\theta_2)w / k_B T]} + 6e^{-[3w / k_B T]} \right\} + \\
& + \lambda^2 e^{-[2w / k_B T]} \left\{ 4e^{-[3w / k_B T]} + 2e^{-[2w / k_B T]} \right\} + \\
& + \lambda^3 e^{-[2w / k_B T]} \left\{ 2e^{-[(6\theta_1 + 3\theta_2)w / k_B T]} + 2e^{-[(3\theta_1 + 6\theta_2)w / k_B T]} + 6e^{-[5w / k_B T]} + 6e^{-[6w / k_B T]} \right\} + \\
& + \lambda^3 e^{-[3w / k_B T]} \left\{ 4e^{-[(6\theta_1 + 3\theta_2)w / k_B T]} + 4e^{-[(3\theta_1 + 6\theta_2)w / k_B T]} + 2e^{-[4w / k_B T]} \right\} + \\
& + \lambda^4 5e^{-[12w / k_B T]}, \tag{A.69}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\theta_1 = & \frac{\lambda}{\Xi} \left\{ e^{-[3\theta_2 w / k_B T]} + e^{-[w / k_B T]} + \frac{1}{2}e^{-[2w / k_B T]} \right\} + \\
& + \frac{\lambda^2}{\Xi} \left\{ e^{-[6\theta_2 w / k_B T]} + \frac{1}{2}e^{-[(5\theta_1 + 2\theta_2)w / k_B T]} + \frac{3}{2}e^{-[(2\theta_1 + 5\theta_2)w / k_B T]} + e^{-[3w / k_B T]} + \frac{1}{2}e^{-[4w / k_B T]} \right\} + \\
& + \frac{\lambda^2}{\Xi} e^{-[w / k_B T]} \left\{ e^{-[(4\theta_1 + \theta_2)w / k_B T]} + 3e^{-[(\theta_1 + 4\theta_2)w / k_B T]} + 3e^{-[3w / k_B T]} \right\} + \\
& + \frac{\lambda^2}{\Xi} e^{-[2w / k_B T]} \left\{ 2e^{-[3w / k_B T]} + e^{-[2w / k_B T]} \right\} + \\
& + \frac{\lambda^3}{\Xi} e^{-[2w / k_B T]} \left\{ e^{-[(6\theta_1 + 3\theta_2)w / k_B T]} + 2e^{-[(3\theta_1 + 6\theta_2)w / k_B T]} + \frac{9}{2}e^{-[5w / k_B T]} + \frac{9}{2}e^{-[6w / k_B T]} \right\} + \\
& + \frac{\lambda^3}{\Xi} e^{-[3w / k_B T]} \left\{ 2e^{-[(6\theta_1 + 3\theta_2)w / k_B T]} + 4e^{-[(3\theta_1 + 6\theta_2)w / k_B T]} + \frac{3}{2}e^{-[4w / k_B T]} \right\} + \\
& + \lambda^4 5e^{-[12w / k_B T]}, \tag{A.70}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\theta_2 = & \frac{\lambda}{\Xi} \left\{ e^{-[3\theta_1 w / k_B T]} + e^{-[w / k_B T]} + \frac{1}{2}e^{-[2w / k_B T]} \right\} + \\
& + \frac{\lambda^2}{\Xi} \left\{ e^{-[6\theta_1 w / k_B T]} + \frac{3}{2}e^{-[(5\theta_1 + 2\theta_2)w / k_B T]} + \frac{1}{2}e^{-[(2\theta_1 + 5\theta_2)w / k_B T]} + e^{-[3w / k_B T]} + \frac{1}{2}e^{-[4w / k_B T]} \right\} + \\
& + \frac{\lambda^2}{\Xi} e^{-[w / k_B T]} \left\{ 3e^{-[(4\theta_1 + \theta_2)w / k_B T]} + e^{-[(\theta_1 + 4\theta_2)w / k_B T]} + 3e^{-[3w / k_B T]} \right\} + \\
& + \frac{\lambda^2}{\Xi} e^{-[2w / k_B T]} \left\{ 2e^{-[3w / k_B T]} + e^{-[2w / k_B T]} \right\} + \\
& + \frac{\lambda^3}{\Xi} e^{-[2w / k_B T]} \left\{ 2e^{-[(6\theta_1 + 3\theta_2)w / k_B T]} + e^{-[(3\theta_1 + 6\theta_2)w / k_B T]} + \frac{9}{2}e^{-[5w / k_B T]} + \frac{9}{2}e^{-[6w / k_B T]} \right\} + \\
& + \frac{\lambda^3}{\Xi} e^{-[3w / k_B T]} \left\{ 4e^{-[(6\theta_1 + 3\theta_2)w / k_B T]} + 2e^{-[(3\theta_1 + 6\theta_2)w / k_B T]} + \frac{3}{2}e^{-[4w / k_B T]} \right\} + \\
& + \lambda^4 5e^{-[12w / k_B T]} \tag{A.71}
\end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned}
\varphi = & \frac{\lambda}{\Xi} \left\{ e^{-[3(1-\varphi)w / 2k_B T]} - e^{-[3(1+\varphi)w / 2k_B T]} \right\} + \\
& + \frac{\lambda^2}{\Xi} \left\{ e^{-[3(1-\varphi)w / k_B T]} - e^{-[3(1+\varphi)w / k_B T]} - e^{-[(7+3\varphi)w / 2k_B T]} + e^{-[(7-3\varphi)w / 2k_B T]} \right\} + \\
& + 2\frac{\lambda^2}{\Xi} e^{-[w / k_B T]} \left\{ e^{-[(5-3\varphi)w / 2k_B T]} - e^{-[(5+3\varphi)w / 2k_B T]} \right\} + \\
& + \frac{\lambda^3}{\Xi} e^{-[2w / k_B T]} \left\{ e^{-[(9-3\varphi)w / 2k_B T]} - e^{-[(9+3\varphi)w / 2k_B T]} \right\} \left\{ 1 - 2e^{-[w / k_B T]} \right\}. \tag{A.72}
\end{aligned}$$

Debido a que no es posible obtener una expresión sencilla para la fugacidad, la ecuación (A.51) (a $\theta = 1/2$ y junto con los cubrimientos (A.71) y (A.72)) fue resuelta

numéricamente. Luego, con este valor de λ , se determinó también numéricamente la temperatura crítica para el límite $\varphi \rightarrow 0$.

Referencias

- Barton S. S., J. R. Dacey and D. F. Quinn, *Fundamentals of Adsorption* (Editores: A. L. Myers and G. Belfort) página 65 (1983).
- Binder K., Z. Phys. B **26**, 339 (1977).
- Binder K., *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Vol. 7 of Topics in Current Physics, Springer, Berlin (1979).
- Binder K. and D. P. Landau, Phys. Rev. B **21**, 1941 (1980).
- Binder K., Z. Phys. B **43**, 119 (1981).
- Binder K., *Applications of the Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Vol. 36 of topics in current physics, Springer, Berlin (1984).
- Binder K., Journal of Computational Physics **59**, 1 (1985).
- Binder K. and D. W. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, Springer, Berlin (1992).
- Binnig G. and H. Rohrer, Helv. Phys. Lett. **55**, 726 (1982).
- Bonzel M. P., Surf. Sci. **68**, 236 (1977).
- Brunauer S., P. H. Emmet and E. Teller, J. Am. Chem. Soc. **60**, 309(1938).
- Clark W. M., A. Bonsal, M. Sontakke and Y. H. Ma, J. Men. Sci. **55**, 21 (1991).
- Cortés J. and P. Araya, J. coll. Interface Sci. **115**, 271 (1987).
- DiMarzio E. A., J. of Chem. Phys. **35**, 658 (1961).
- Fisher M. E., *Critical Phenomena*, Academic Press, N.Y. (1991).
- Flory P. J., J. Chem. Phys. **10**, 51 (1942).
- Flory P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. (1953).
- Frenkel J., *Kinetic Theory of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1946).
- Gordon P. A. and E. D. Glandt, *Fundamentals of Adsorption* 6, Elsevier Science, Amsterdam, página 105 (1998).
- Gregg S. J. and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*; Academic Press, N.Y. (1982).
- Guggenheim E. A., Proc. Roy. Soc. (London) **A183**, 203-213 (1944).
- Haldane F. D. M., Phys. Rev. Lett. **67**, 937 (1991).
- Halsey G. D., J. of Chem. Phys. **16**, 931 (1948).
- Hill T. L., Adv. Catalysis **4**, 211 (1952).
- Hill T. L., *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Dover Publications, N.Y. (1986).
- Huggins M. L., J. Chem. Phys. **46**, 151 (1942a).
- Huggins M. L., Ann. N. Y. Acad. Sci **41**, 151 (1942b).
- Huggins M. L., J. Am. Chem. Soc. **64**, 1712 (1942c).
- Isaacson M., D. Kopf, M. Utlaut, N. W. Parker and A. V. Crewe, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **74**, 1802 (1977).
- Ising E., Z. Physik **31**, 253 (1925).
- Kellogg G. L., Surf. Sci. Rep. **21**, 1 (1994).
- Langmuir I., J. Am. Chem. Soc. **38**, 2221 (1916).
- Langmuir I., J. Am. Chem. Soc. **40**, 1361 (1918).
- Leinaas M. J. and J. Myrheim, Nuovo Cimento **37B**, 1 (1977).
- Lichtman D. and R. B. McQuistan, J. Math. Phys. **8**, 2441 (1967).
- Lyklema J., *Fundamentals of interface and colloid science*, Academic Press, London (1991).
- Ma S-K., *Statistical Mechanics*, World Scientific, Singapur (1985).
- Ma Y. H. and W. M. Clark, *Adsorption News* **2**, 8 (1991).
- Martin J. C., J. P. Coulomb, Y. Grillet and R. Kahn, *Fundamentals of Adsorption*, Academic Publishers, Boston, página 587 (1996).
- McQuarrie D. A., *Statistical Mechanics*, Harper Collins Publishers, N. Y. (1976).

- Metropolis N., A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).
- Mo Y. W., Science **261**, 886 (1993).
- Nicholson D. and N. G. Parsonage, *Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption*, Academic Press, London (1982).
- Nieto F., Tesis Doctoral, UNSL (1998).
- Otto K., Proc. 4th *International Conference on Alternative Energy Sources* (Florida, EU) **6**, 241 (1981).
- Phares A.J., J. Math. Phys. **25**, 1756 (1984).
- Phares A.J., D. E. Shaw and F. J. Wunderlich, J. Math. Phys. **26**, 1762 (1985a).
- Phares A.J. and F. J. Wunderlich, J. Math. Phys. **26**, 2491 (1985b).
- Phares A. J., F. J. Wunderlich, D. W. Grumbine Jr. and J. D. Curley, Physics Letters A **173**, 365 (1993a).
- Phares A.J., F. J. Wunderlich, J. D. Curley and D. W. Grumbine Jr., J. Phys. A: Math. Gen. **26**, 6847 (1993b).
- Phares A.J. and F. J. Wunderlich, Phys. Rev. E **52**, 2236 (1995).
- Phares A.J. and F. J. Wunderlich, Phys. Rev. E **55**, 2403 (1997).
- Phares A.J. and F. J. Wunderlich, Surf. Sci. **425**, 112 (1999).
- Phares A.J. and F. J. Wunderlich, Surf. Sci. **452**, 108 (2000).
- Phares A.J. and F. J. Wunderlich, Surf. Sci. **479**, 43 (2001).
- Privman V., *Finite-Size Scaling and Numerical Simulation of Statistical Systems*, Word Scientifics (1990).
- Ramirez-Pastor A. J., Tesis Doctoral, UNSL (1998a).
- Ramirez-Pastor A. J., J. L. Riccardo and V. Pereyra, Surf. Sci. **411**, 294 (1998b).
- Ramirez-Pastor A. J., T. P. Eggarter, V. Pereyra and J. L. Riccardo, Phys. Rev. B **59**, 11027 (1999).
- Ramirez-Pastor A. J., J. L. Riccardo and V. Pereyra, Surf. Sci. **411**, 294 (2000a).
- Ramirez-Pastor A. J., A. Aligia, F. Romá and J. L. Riccardo, Langmuir **16**, 5100 (2000b).
- Ramirez-Pastor A. J., F. Romá, A. Aligia, V. Pereyra and J. L. Riccardo, *Studies in Surface Science and Catalysis* 129, (Editor A. Sayari et al.) Elsevier Science, Amsterdam, página 655 (2000c).
- Reif F., *Fundamentos de física estadística y térmica*, McGraw-Hill (1965).
- Riccardo J. L., A. J. Ramirez-Pastor and F. Romá, Langmuir **18**, 2130-34 (2002a).
- Riccardo J. L., A. J. Ramirez-Pastor and F. Romá, *Fundamentals of Adsorption* 7, Elsevier Science, Amsterdam, página 616 (2002b).
- Riccardo J. L., A. J. Ramirez-Pastor and F. Romá, *Adsorption Science and Technology*, World Scientific Publishing, Singapore, página 640 (2003).
- Riccardo J. L., A. J. Ramirez-Pastor and F. Romá, Phys. Rev. Lett. **93**, 186101 (2004).
- Riccardo J. L., A. J. Ramirez-Pastor and F. Romá, aceptado para su publicación en Applied Surface Science (2005).
- Romá F., Tesis de Licenciatura en Física, UNSL (2000a).
- Romá F., A. J. Ramirez-Pastor and J. L. Riccardo, Langmuir **16**, 9406 (2000b).
- Romá F., A. J. Ramirez-Pastor and J. L. Riccardo, *Adsorption Science and Technology*, World Scientific Publishing, Singapore, página 527 (2000c).
- Romá F., A. J. Ramirez-Pastor and J. L. Riccardo, J. of Chem. Phys. **114**, 10932 (2001).
- Romá F., A. J. Ramirez-Pastor and J. L. Riccardo, *Fundamentals of Adsorption* 7, Elsevier Science, Amsterdam, página 481 (2002).
- Romá F., A. J. Ramirez-Pastor and J. L. Riccardo, Langmuir **19**, 6770-77 (2003a).
- Romá F., A. J. Ramirez-Pastor and J. L. Riccardo, Phys. Rev. B **68**, 205407 (2003b).

- Romá F., A. J. Ramirez-Pastor and J. L. Riccardo, *Adsorption Science and Technology*, World Scientific Publishing, Singapore, página 645 (2003c).
- Romá F., Tesis de Licenciatura de Maestría en Física, UNSL (2004).
- Romá F., J. L. Riccardo and A. J. Ramirez-Pastor, *Langmuir* **21**, 2454-59 (2005a).
- Romá F., J. L. Riccardo and A. J. Ramirez-Pastor, enviado para su publicación a *Ind. Eng. Chem. Res.* (2005b).
- Romá F., A. J. Ramirez-Pastor and J. L. Riccardo, en prensa en *Surface Science* (2005c).
- Romá F., J. L. Riccardo and A. J. Ramirez-Pastor, enviado para su publicación a *Phys. Rev. B* (2005d).
- Rudzinski W. and D. H. Everett, *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*, Academic Press, London (1992).
- Rudzinski W., W. A. Steele and G. Zgrablich, *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces*, Elsevier, Amsterdam (1997).
- Rżysko W. and M. Borówko, *Surface Science* **520**, 151 (2002a).
- Rżysko W. and M. Borówko, *J. of Chem. Phys.* **117**, 4526 (2002b).
- Borówko M., W. Rżysko and T. Staszewski, *Phys. Rev. B* **69**, 014209 (2004).
- Schick M., *Prog. in Surf. Sci.* **11**, 245 (1981).
- Sircar S., and A. Myers, *Surf. Sci.* **205**, 353 (1988).
- Stanley H. E., *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford Univerity Press, N.Y. (1971).
- Steele W. A., *The interaction of Gases with Solid Surfaces*, Pergamon, N.Y. (1974).
- Talu O., *Adsorption News* **1**, 3 (1990).
- Tejwani M. J., O. Ferreira and O. E. Vilches, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 152 (1980).
- van Enter A. C. D. and J. L. van Hemmen, *Phys. Rev. A* **29**, 355 (1984).
- Wilczek F., *Phys. Rev. Lett.* **49**, 957 (1982).
- Wu Y. S., *Phys. Rev. Lett.* **73**, 922 (1994).
- Yeomans J. M., *Statistical Mechanics of Phase Transitions*, Clarendon Press, Oxford (1992).
- Zgrablich G., *Annales Universitatis Mariae Curie-Sklodowska, Vol.LIV/LV* **17**, 285, Lublin (2000).
- Zhdanov V. P., *Elementary Physicochemical Processes on Solid Surfaces*, Plenum Press, N.Y. (1991).