

INFLUENCIA DEL STRESS SUPERFICIAL EN EL PROCESO DE RECONSTRUCCION

Estudio Analítico y Simulación Mediante el Método de Monte Carlo

P.A. Velasco* y José Luis Rezzano

Dpto. de Física de la Universidad Nacional de San Luis

Chacabuco 917- 5700 San Luis Argentina

pvelasco@unsl.edu.ar lrezzano@unsl.edu.ar

Resumen:

Se desarrolla un modelo ^[1] que permite estudiar el efecto de la interacción sitio-sitio y adsorbato-sitio en un sustrato que presenta reconstrucción superficial espontánea e inducida por adsorbato. Se comparan los resultados analíticos, con la aplicación de la aproximación de campo medio, con los obtenidos mediante la simulación de Monte Carlo. Se analiza el comportamiento del sistema adsorbato-sustrato en función de la interacción entre sitios y entre sitio y el adsorbato de su entorno como una medida del stress superficial.

Abstract.

A model is developed to study the effect of site-site and adsorbate-site interactions on a substrate with spontaneous and adsorbate-induced surface reconstruction. The analytical results obtained by the application of mean field approximation are compared with those obtained by Monte Carlo simulation. The behavior of the adsorbate-substrate system is analyzed as a function of the interaction between sites and that between a site and the adsorbate in its surroundings as a measure of surface stress.

1. INTRODUCCIÓN

Dada la influencia del acomodamiento del sustrato durante la reconstrucción superficial sobre los procesos superficiales, en particular aquellos directamente ligados con procesos catalíticos como la adsorción y difusión, reacción y desorción de especies adsorbidas, distintos autores han propuesto modelos para el estudio del fenómeno de reconstrucción superficial. ^[2-9]

La aplicación de modernas técnicas experimentales y el desarrollo de nuevas teorías para interpretar los resultados han contribuido al conocimiento de este fenómeno por demás complejo. ^[10-16]

En los últimos años ha cobrado especial énfasis el estudio de la reconstrucción cuando la misma es inducida por el adsorbato, no solo por el interés de conocer el fenómeno en sí mismo, sino por las implicancias que el mismo parece tener sobre la cinética de otros procesos superficiales. ^{[17-21].}

Son numerosas las evidencias experimentales que muestran una estrecha relación entre adsorptividad, rugosidad superficial y actividad catalítica y son muchos también los esfuerzos para dar una explicación consistente y satisfactoria que dé cuenta de este tipo de fenómenos.

Son algunos de estos aspectos los que Somorjai ha resumido como "tres enigmas de las ciencias de superficie":

- Sitios de fuerte quimisorción son a la vez sitios de fuerte actividad catalítica
- El rompimiento de los enlaces químicos en especies adsorbidas tiene lugar en un rango de temperatura

muy estrecho y característico del sistema adsorbato-sustrato

- Este rango cambia a bajas temperaturas en presencia de sitios muy adsorptivos o de superficies muy rugosas.

En esta dirección cabe destacar los estudios de Somorjai y Levine que proponen un modelo de reconstrucción del sustrato inducida por quimisorción (CISRM) ^{[22 y 23].}

Este modelo ha sido estudiado por otros autores haciendo uso de la técnica de simulación de Monte Carlo ^[24 y 25] comparando sus resultados con las conclusiones de Somorjai.

El presente trabajo desarrolla un modelo para estudiar el fenómeno de reconstrucción superficial a partir de lo que ocurre a nivel microscópico en la superficie.

Se describe en general el modelo y se analiza el "efecto stress" en el proceso de reconstrucción tanto espontánea como inducida por el adsorbato. Este efecto proviene del hecho de que los sitios de una superficie que se reconstruye no se comportan independiente y aisladamente, sino que su estado depende de la situación del sistema adsorbato-sustrato en su entorno.

Se analizan dos situaciones en las cuales el proceso de reconstrucción de un sitio de la superficie se ve afectado por el entorno

- El estado de un sitio está fuertemente relacionado por el estado de sitios vecinos.
- El estado de un sitio se ve afectado por la presencia de especies adsorbidas en sitios vecinos

La solución es abordada analíticamente haciendo uso de la aproximación de campo medio y mediante la simulación de Monte Carlo, método muy utilizado en la fisicoquímica de superficie y últimamente en el estudio particular de la reconstrucción superficial.

Descripción del Modelo

El modelo supone que la reconstrucción superficial es un proceso activado mediante el cual cada sitio de la red cristalina puede pasar en forma reversible de un estado inicial S1 a otro estado final S2. El estado inicial corresponde a un sitio de la superficie normal y el estado final a un sitio de la superficie reconstruida.

Esta especie de "reacción" de los sitios de la superficie tiene asociada una energía de activación E_{12} para la reacción $S1 \rightarrow S2$ y E_{21} para la reacción $S2 \rightarrow S1$.

El pasaje de un estado a otro puede implicar un cambio geométrico y /o energético en el sitio de la superficie. Por ejemplo el cambio de estado puede significar un corrimiento o un cambio en el potencial adsorptivo o en la actividad catalítica del sitio.

De acuerdo con este modelo la cinética de reconstrucción está gobernada por un proceso reversible de primer orden de la forma



donde k_{12} y k_{21} son las velocidades de ambas reacciones que se expresan como

$$k_{12} = v_{12} \exp(-E_{12}/RT) \quad (2)$$

$$k_{21} = v_{21} \exp(-E_{21}/RT) \quad (3)$$

donde

v_{ij} es un factor de frecuencia o coeficiente preexponencial

R es la constante universal de los gases

T es la temperatura del sistema

Si suponemos que el proceso de reconstrucción de un sitio es inducida por el adsorbato y depende de su entorno, la energía de activación de ambas reacciones debe depender del sitio, de su estado de ocupación, de los sitios vecinos y del estado de ocupación de los sitios vecinos.

Por lo tanto la energía total de activación para el proceso de reconstrucción de un sitio en particular toma la forma

$$E_{12} = E_{12(0)} + E_{12ad} + E_{12ent} + E_{12adent} \quad (4)$$

$E_{12(0)}$ es la energía de activación para la reconstrucción espontánea del sitio vacío sin tener en cuenta su entorno

E_{12ad} es la contribución que corresponde a la presencia de una especie adsorbida. Si es negativa implica que el adsorbato favorece la reconstrucción del sitio y si es positiva implica que el adsorbato estabiliza el estado inicial.

E_{12ent} es la contribución del entorno del sitio y depende del estado de reconstrucción de los sitios vecinos con la misma convención de signos que el caso anterior

$E_{12adent}$ es la contribución de especies adsorbidas en el entorno del sitio, es decir es la suma de las interacciones del sitio con adsorbatos ubicados en sitios vecinos. En este caso también vale la misma convención de signos.

Un análisis similar se puede hacer para la reacción inversa con lo que

$$E_{21} = E_{21(0)} + E_{21ad} + E_{21ent} + E_{21adent} \quad (5)$$

Con una interpretación similar a la anterior para cada uno de los términos.

CASO 1: Reconstrucción espontánea sin influencia del adsorbato

Si la reconstrucción no es inducida por el adsorbato y si los sitios son independientes de su entorno se tiene que

$$E_{12} = E_{12(0)}$$

$$E_{21} = E_{21(0)}$$

Bajo estas condiciones la velocidad con la cual la superficie se reconstruye está dada por una expresión de la forma

$$dF_2/dt = -dF_1/dt = k_{12}F_1 - k_{21}F_2 \quad (6)$$

donde F_1 es la fracción de los sitios de la red que aun no se han reconstruido (estado S1) y F_2 la fracción de los sitios reconstruidos (estado S2).

Luego para una dada temperatura la fracción de sitios reconstruidos surge de la expresión correspondiente a la situación de equilibrio

$$k_{12}F_{1eq} = k_{21}F_{2eq} \quad (7)$$

como

$$F_{1eq} = 1 - F_{2eq} \quad (8)$$

se tiene que

$$(1 - F_{2eq})/F_{2eq} = k_{21}/k_{12} = K_{eq} = v_{21}/v_{12} \exp(\Delta E/RT) \quad (9)$$

con

$$\Delta E = E_{21} - E_{12} \quad (10)$$

La *Figura 1* muestra la evolución de la superficie en función de la temperatura, con la variación ΔE y del cociente v_{12}/v_{21}

CASO 2: Sitios independientes con reconstrucción inducida por el adsorbato

Para el caso en que la reconstrucción es inducida por el adsorbato el modelo supone que si sobre la superficie están adsorbidas distintas especies las energías totales de activación toman la forma

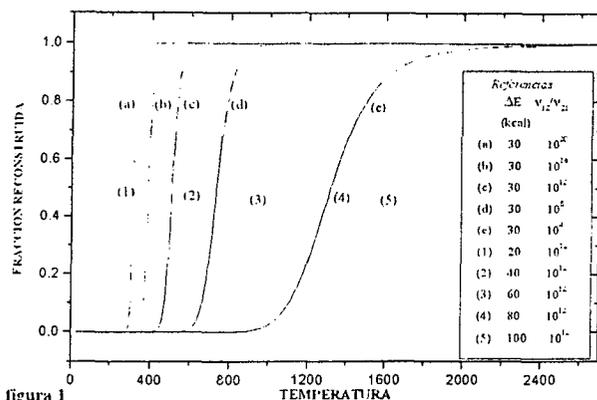


figura 1

Evolución del sistema para sitios que no interactúan con sus vecinos y sin especies adsorbidas en la superficie, las curvas sólidas corresponden a diferentes valores de v_{12}/v_{21} para un mismo ΔE y las curvas punteadas para diferentes valores de ΔE

$$E_{12} = E_{12(0)} + E_{12adj} \quad (11)$$

$$E_{21} = E_{21(0)} + E_{21adj} \quad (12)$$

donde E_{12adj} representa la contribución por la presencia de una especie "j" adsorbida sobre el sitio en el proceso de reconstrucción.

Si la superficie no está completamente ocupada para cada sitio que está libre, es decir que no posee una especie adsorbida se tiene que

$$E_{12} = E_{12(0)} \quad (13)$$

$$E_{21} = E_{21(0)} \quad (14)$$

En este caso la situación de equilibrio no puede deducirse de la expresión (9) ya que depende no solo de la temperatura sino que además será función del cubrimiento superficial de cada especie adsorbida, Θ_j .

Si se determinan en la superficie dos zonas diferenciadas, una con los sitios ocupados y otra con los sitios vacíos es posible plantear para la situación de equilibrio el siguiente sistema

$$\sum_j F_{1Oj} + F_{1V} + \sum_j F_{2Oj} + F_{2V} = 1 \quad (15)$$

$$\sum_j F_{1Oj} + \sum_j F_{2Oj} = \sum_j \Theta_j \quad (16)$$

$$\sum_j F_{2Oj} + F_{2V} = F_2 \quad (17)$$

$$k_{12} F_{1V} = k_{21} F_{2V} \quad (18)$$

$$k_{12j} F_{1Oj} = k_{21j} F_{2Oj} \quad (19)$$

donde:

F_{1Oj} es la fracción de sitios ocupados por la especie "j" que están en estado S1

F_{1V} es la fracción de sitios vacíos que están en estado S1

F_{2Oj} es la fracción de sitios ocupados por la especie "j" que están en estado S2 (reconstruidos)

F_{2V} es la fracción de sitios que están en estado S2 (reconstruidos)

F_2 es la fracción de sitios que están en estado S2 (reconstruidos)

La ecuación (18) es la condición de equilibrio para los sitios vacíos y se tiene que

$$k_{12} = v_{12} \exp(-E_{12(0)}/RT) \quad (20)$$

$$k_{21} = v_{21} \exp(-E_{21(0)}/RT) \quad (21)$$

La expresión (19) representa "j" ecuaciones correspondientes a conjuntos de sitios ocupados por la especie "j" para los cuales

$$k'_{12j} = v_{12} \exp(-(E_{12(0)} + E_{12adj})/RT) \quad (22)$$

$$k'_{21j} = v_{21} \exp(-(E_{21(0)} + E_{21adj})/RT) \quad (23)$$

Donde E_{12adj} y E_{21adj} son las contribuciones de una especie "j" adsorbida en el sitio sobre ambas velocidades de transformación de la superficie.

La resolución del sistema es inmediata y a modo de ejemplo y tomando el caso particular de que exista una sola especie adsorbida sobre la superficie la solución es:

$$F_{2O} = G' \Theta \quad (24)$$

$$F_{1O} = \Theta / (1 + f') \quad (25)$$

$$F_{1V} = (1 - \Theta) / (1 + f) \quad (26)$$

$$F_{2V} = G(1 - \Theta) \quad (27)$$

$$F_2 = (G' - G)\Theta + G \quad (28)$$

donde

$$f = k_{12}/k_{21} = Kc \quad (29)$$

$$f' = k'_{12}/k'_{21} = Kc' \quad (30)$$

$$G = f / (1 + f) \quad (31)$$

$$G' = f' / (1 + f') \quad (32)$$

La Figura 2 muestra la situación de equilibrio del sistema para $E_{12adj} = -E_{21adj}$ y pone de manifiesto una variación lineal en función del cubrimiento y el cambio de las pendientes de las rectas en función de la temperatura del sistema.

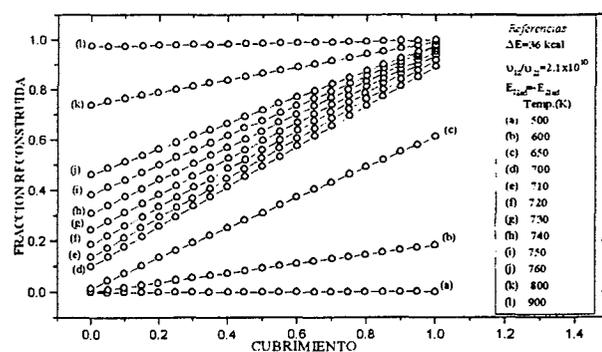


figura 2

Variación de la fracción superficial reconstruida con el cubrimiento para diferentes temperaturas, los círculos representan la sol. por Montecarlo y la línea la sol. analítica

La Figura 3 muestra la situación de equilibrio del sistema en función del cubrimiento para distintos valores de la interacción del adsorbato sobre el proceso de reconstrucción para una temperatura constante. Nuevamente se observa la variación de la pendiente de

la recta en función de la contribución del adsorbato sobre el proceso de reconstrucción.

A partir de la expresión (28) se observa que la pendiente de las rectas está dada por la expresión (G'-G), que depende de la temperatura, de ΔE y de la energía de interacción adsorbato-sitio.

La Figura 4 pone de manifiesto esta dependencia en función de la temperatura y para diferentes valores de la interacción adsorbato-sitio.

La Figura 5 muestra la evolución del sistema sustrato-adsorbato en función de la temperatura para tres valores distintos de cubrimiento (Θ = 0, 0.5 y 1)

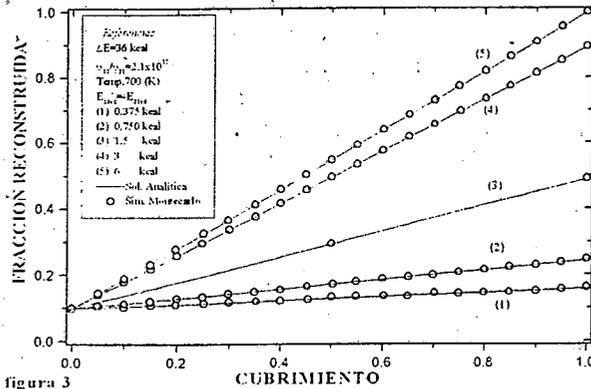


figura 3

Variación de la fracción superficial reconstruida con el cubrimiento

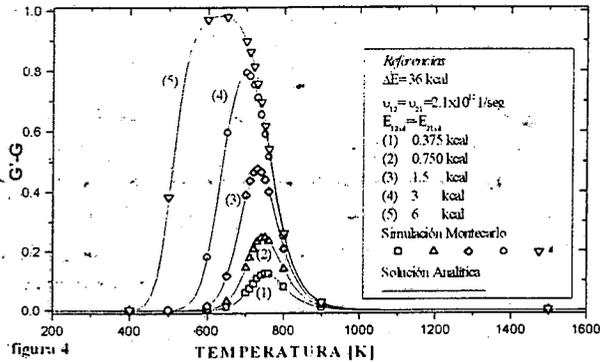


figura 4

Variación de G'-G con la temperatura para distintos valores de interacción sitio-adsorbato

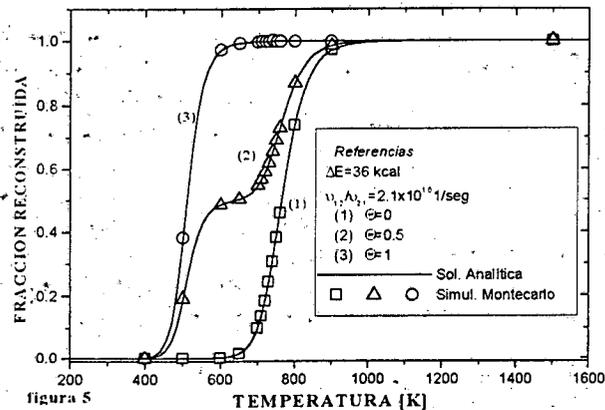


figura 5

Evolución con la temperatura de una superficie con reconstrucción inducida por el adsorbato

CASO 3 Reconstrucción inducida afectada por el entorno

3a) Solo existe interacción entre sitios

En este caso se supone que solo el último término de la expresión (5) es nulo por lo que

$$E_{12adent} = E_{21adent} = 0 \quad (33)$$

o sea

$$E_{12} = E_{12(0)} + E_{12ad} + E_{12ent} \quad (34)$$

$$E_{21} = E_{21(0)} + E_{21ad} + E_{21ent} \quad (35)$$

donde E_{12ent} y E_{21ent} representan la influencia sobre el proceso de reconstrucción de un sitio del estado en que se encuentran los sitios vecinos.

Bajo estas suposiciones la solución del sistema no es inmediata ya que las ecuaciones (20), (21), (22) y (23) dependen, a través de la energía de activación, del estado instantáneo de los sitios a medida que progresa el proceso de reconstrucción de toda la superficie.

Para resolver analíticamente el sistema se aplica la aproximación de campo medio con lo que, en el caso de considerar interacciones de primeros y segundos vecinos y tomando nuevamente por separados los sitios ocupados y los sitios vacíos, las velocidades responden a expresiones de la forma:

para los sitios vacíos

$$k_{12} = v_{12} \exp(-(E_{12(0)} + \Delta E_{12ent})/RT) \quad (36)$$

$$k_{21} = v_{21} \exp(-(E_{21(0)} + \Delta E_{21ent})/RT) \quad (37)$$

y para los sitios ocupados por la especie "j" se tiene que

$$k_{12j} = v_{12} \exp(-(E_{12(0)} + E_{12adj} + \Delta E_{12ent})/RT) \quad (38)$$

$$k_{21j} = v_{21} \exp(-(E_{21(0)} + E_{21adj} + \Delta E_{21ent})/RT) \quad (39)$$

con

$$\Delta E_{12ent} = F_2 \cdot (z_1 \cdot E_{12R1} + z_2 \cdot E_{12R2}) + (1-F_2)(z_1 \cdot E_{12N1} + z_2 \cdot E_{12N2}) \quad (40)$$

$$\Delta E_{21ent} = F_2 \cdot (z_1 \cdot E_{21R1} + z_2 \cdot E_{21R2}) + (1-F_2)(z_1 \cdot E_{21N1} + z_2 \cdot E_{21N2}) \quad (41)$$

F_2 es la fracción de sitios reconstruidos

z_1 es el número de primeros vecinos

z_2 es el número de segundos vecinos

E_{12R1} es la interacción de un primer vecino reconstruido sobre la reacción $S1 \rightarrow S2$ del sitio

E_{12R2} es la interacción de un segundo vecino reconstruido sobre la reacción $S1 \rightarrow S2$ del sitio

E_{21R1} es la interacción de un primer vecino reconstruido sobre la reacción $S2 \rightarrow S1$ del sitio

E_{21R2} es la interacción de un segundo vecino reconstruido sobre la reacción $S2 \rightarrow S1$ del sitio

E_{12N1} es la interacción de un primer vecino sin reconstruir sobre la reacción $S1 \rightarrow S2$ del sitio

E_{12N2} es la interacción de un segundo vecino sin reconstruir sobre la reacción $S1 \rightarrow S2$ del sitio

E_{21N1} es la interacción de un primer vecino sin reconstruir sobre la reacción $S2 \rightarrow S1$ del sitio

E_{21N2} es la interacción de un segundo vecino sin reconstruir sobre la reacción $S2 \rightarrow S1$ del sitio

La *Figura 6* muestra los resultados de la solución analítica tomando solo interacción de primeros vecinos.

3 b) La reconstrucción es inducida por el adsorbato y solo existe interacción entre el sitio y especies adsorbidas en sitios vecinos

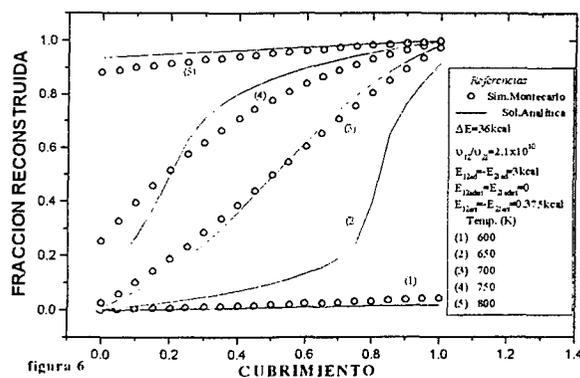


figura 6 Evolución de la superficie con el cubrimiento en presencia de interacción con los sitios vecinos

En este caso se supone que

$$E_{12ent} = E_{21ent} = 0 \quad (42)$$

o sea que la expresión (5) toma la forma

$$E_{12} = E_{12(0)} + E_{12ad} + E_{12adent} \quad (43)$$

y para la reacción inversa se tiene

$$E_{21} = E_{21(0)} + E_{21ad} + E_{21adent} \quad (44)$$

donde $E_{12adent}$ y $E_{21adent}$ representan la influencia sobre el proceso de reconstrucción de un sitio del estado de ocupación de los sitios vecinos.

Bajo estas suposiciones la solución no es inmediata ya que las ecuaciones (20), (21), (22) y (23) dependen, a través de la energía de activación, de la presencia o no de adsorbato en los sitios vecinos.

Aplicado nuevamente la aproximación de campo medio en la resolución analítica del sistema y considerando interacciones de primeros y segundos vecinos, las velocidades responden a expresiones de la forma:

para los sitios vacíos

$$k_{12} = v_{12} \exp(-(E_{12(0)} + \Delta E_{12adent}))/RT \quad (45)$$

$$k_{21} = v_{21} \exp(-(E_{21(0)} + \Delta E_{21adent}))/RT \quad (46)$$

y para los sitios ocupados por la especie "j" se tiene que

$$k_{12j} = v_{12} \exp(-(E_{12(0)} + E_{12adj} + \Delta E_{12adent}))/RT \quad (47)$$

$$k_{21j} = v_{21} \exp(-(E_{21(0)} + E_{21adj} + \Delta E_{21adent}))/RT \quad (48)$$

con

$$\Delta E_{12adent} = \sum_j \{ \Theta_j \cdot (Z_1 \cdot E_{1j12} + Z_2 \cdot E_{2j12}) \} \quad (49)$$

$$\Delta E_{21adent} = \sum_j \{ \Theta_j \cdot (Z_1 \cdot E_{1j21} + Z_2 \cdot E_{2j21}) \} \quad (50)$$

donde

Θ_j es el cubrimiento superficial de la especie "j"

Z_1 es el número de primeros vecinos

Z_2 es el número de segundos vecinos

E_{1j12} es la interacción de un primer vecino ocupado por la especie "j" sobre la reacción $S1 \rightarrow S2$ del sitio

E_{2j12} es la interacción de un segundo vecino ocupado por la especie "j" sobre la reacción $S1 \rightarrow S2$ del sitio

E_{1j21} es la interacción de un primer vecino ocupado por la especie "j" sobre la reacción $S2 \rightarrow S1$ del sitio

E_{2j21} es la interacción de un segundo vecino ocupado por la especie "j" sobre la reacción $S2 \rightarrow S1$ del sitio

Los resultados de la aplicación del modelo considerando solo una especie adsorbida e interacciones a primeros vecinos se muestran en la *Figura 7*.

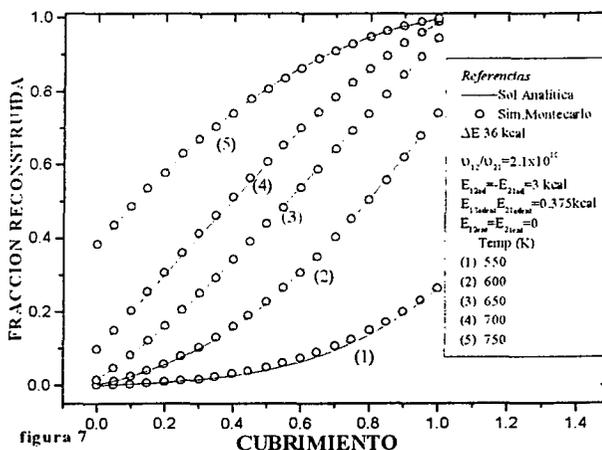


figura 7 Evolución de la superficie con el cubrimiento en presencia de interacción con los sitios vecinos y especies adsorbidas

3c) La reconstrucción es inducida por el adsorbato y están presentes tanto interacciones sitio-sitio y como sitio-adsorbato

Es el caso más general y que más se ajusta a las evidencias experimentales. Los sitios interactúan entre sí y la presencia de especies adsorbidas afecta al proceso no solo localmente sino que presentan efectos de mayor alcance.

Datos experimentales muestran que pequeñas cantidades de adsorbato pueden provocar la reconstrucción total de la superficie.

En este caso aplicando los resultados anteriores las ecuaciones (20), (21), (22) y (23) toman la forma:

para los sitios vacíos

$$k_{12} = v_{12} \exp(-(E_{12(0)} + \Delta E_{12adent} + \Delta E_{12ent}))/RT \quad (51)$$

$$k_{21} = v_{21} \exp(-(E_{21(0)} + \Delta E_{21adent} + \Delta E_{21ent}))/RT \quad (52)$$

y para los sitios ocupados por la especie "j" se tiene que

$$k_{12j} = v_{12} \exp(-(E_{12(0)} + E_{12adj} + \Delta E_{12adent} + \Delta E_{12ent})) / RT \quad (53)$$

$$k_{21j} = v_{21} \exp(-(E_{21(0)} + E_{21adj} + \Delta E_{21adent} + \Delta E_{21ent})) / RT \quad (54)$$

Simulación de Monte Carlo

La simulación de Monte Carlo ha demostrado ser una técnica muy poderosa para estudiar procesos que como los que se desarrollan en superficies presentan grandes dificultades para las técnicas tradicionales [26-29]

A los fines de aplicar la simulación de Monte Carlo se debe tener en cuenta que la probabilidad de que un sitio "i" pase en un tiempo Δt del estado S1 al estado S2 está dada por la expresión:

$$P_{12}(\Delta t) = v_{12} \exp(-E_{12}^i / RT) \Delta t \quad (55)$$

Donde E_{12}^i es la energía de activación tomada como una barrera de energía positiva. R es la constante de los gases. T la temperatura absoluta y v_{12} un factor pre exponencial. En el caso más general, de acuerdo con el modelo y suponiendo un solo tipo de adsorbato, para un sitio "i" se tiene que:

$$E_{12}^i = E_{e12}^i + s_i E_{ad12} + E_{1ad12} \sum_{j \in NN_i} s_j + E_{2ad12} \sum_{j \in NNN_i} s_j + E_{1R12} \sum_{j \in NN_i} r_j + E_{2R12} \sum_{j \in NNN_i} r_j + E_{1N12} \sum_{j \in NN_i} n_j + E_{2N12} \sum_{j \in NNN_i} n_j \quad (56)$$

donde:

E_{e12}^i es la energía de activación para la reconstrucción espontánea del sitio "i"

E_{ad12} es la contribución de la especie adsorbida en el sitio

E_{1ad12} es la interacción con una especie adsorbida en un primer vecino

E_{2ad12} es la interacción con una especie adsorbida en un segundo vecino

E_{1R12} es la interacción con un sitio primer vecino reconstruido

E_{2R12} es la interacción con un sitio segundo vecino reconstruido

E_{1N12} es la interacción con un sitio primer vecino no reconstruido

E_{2N12} es la interacción con un sitio segundo vecino no reconstruido

s_i es el número de ocupación del sitio "i" (1 ocupado, 0 vacío)

n_j es el número de estado no reconstruido del sitio "i" (1 no reconstruido, 0 reconstruido)

r_j es el número de estado reconstruido del sitio "i" (1 reconstruido, 0 no reconstruido)

$\sum_{j \in NN_i}$ indica la suma sobre todos los primeros vecinos del sitio "i"

$\sum_{j \in NNN_i}$ indica la suma sobre todos los segundos vecinos del sitio "i"

De la misma manera la probabilidad de que un sitio "i" pase en un tiempo Δt del estado S2 al estado S1 está dada por una expresión de la forma

$$P_{21}(\Delta t) = v_{21} \exp(-E_{21}^i / RT) \Delta t \quad (57)$$

donde

$$E_{21}^i = E_{e21}^i + s_i E_{ad21} + E_{1ad21} \sum_{j \in NN_i} s_j + E_{2ad21} \sum_{j \in NNN_i} s_j + E_{1R21} \sum_{j \in NN_i} r_j + E_{2R21} \sum_{j \in NNN_i} r_j + E_{1N21} \sum_{j \in NN_i} n_j + E_{2N21} \sum_{j \in NNN_i} n_j \quad (58)$$

con un significado similar para cada término pero referido a la reacción inversa

Nuestro conjunto estadístico está dado por un arreglo bidimensional de N sitios que satisface condiciones de borde periódicas.

El esquema de simulación queda determinado por los siguientes pasos:

1) Se prepara la superficie de N sitios sin reconstruir ($est(i)=1$) y con un estado de ocupación ($ocup(i)=1$, si esta ocupado, $ocup(i)=0$ si esta vacío) al azar y de acuerdo con un cubrimiento preestablecido. Se fija la temperatura T del sistema y un Δt de tal forma que bajo ninguna condición las probabilidades obtenidas mediante las expresiones (55) y (57) superen la unidad

2) Se elige un sitio al azar y se calcula la probabilidad de reacción mediante la expresión (55) si el sitio no está reconstruido o mediante la expresión (57) si está reconstruido

3) Se compara la probabilidad obtenida en el paso anterior con un número al azar RND entre 0 y 1. Si de dicha comparación surge que la probabilidad es mayor que RND se deduce que el sitio ha cambiado de estado. Si el sitio inicialmente no estaba reconstruido ($est(i)=0$) se considera que se ha reconstruido (de $est(i)=1$ a $est(i)=2$). Si inicialmente el sitio estaba reconstruido se efectúa el cambio inverso (de $est(i)=2$ a $est(i)=1$). Si RND es menor que la probabilidad se considera que el sitio no participa de la reacción y no se efectúa ningún cambio en su estado inicial.

4) Cada $10 \times N$ veces de efectuar los pasos 2) y 3) se computa la fracción de sitios que se ha reconstruido y se observa si dicho valor tiende a permanecer constante. Si es esta la situación se interpreta que el sistema llegó al estado de equilibrio finalizando el proceso. En caso contrario se vuelve al paso 2) continuando el proceso hasta alcanzar el estado de equilibrio.

Las distintas simulaciones se efectuaron sobre una superficie de 1000000 sitios lográndose una reproducibilidad en los resultados superior al 0,1 %.

Los resultados para las distintas situaciones están representados en las Figuras y se comparan con los resultados analíticos.

Conclusiones

El modelo muestra una excelente capacidad para estudiar el fenómeno de la reconstrucción superficial en situaciones muy similares a las que se observan en la experiencia.

Tiene además solución analítica exacta para los casos de reconstrucción espontánea o inducida que no presentan interacciones de los sitios con el entorno. En este caso los resultados son coincidentes con los obtenidos mediante la simulación de Monte Carlo.

En caso de sistemas que presentan interacciones laterales la solución analítica no es inmediata, se puede aplicar la aproximación de campo medio y los resultados que se obtienen difieren de los obtenidos por Monte Carlo en la medida que las energías de interacción aumentan.

Se logra mejor ajuste entre los resultados analíticos y los obtenidos por simulación en el caso de la interacción entre los sitios y el adsorbato en sitios vecinos que en el caso de la interacción sitio-sitio. Esto se debe a que la distribución azarosa del adsorbato en la superficie presenta un mejor acuerdo con la aproximación de campo medio. No ocurre lo mismo con la forma en que se distribuyen los sitios reconstruidos a medida que avanza el proceso de reconstrucción. En el caso analizado en el presente trabajo y debido a la presencia de interacciones entre los sitios, a medida que éstos se van reconstruyendo no tienen a una distribución azarosa, que sería lo deseado para aplicar la aproximación de campo medio, sino que tienden a formar islas sobre la superficie.

La técnica de simulación de Monte Carlo permite aplicar el modelo a otras situaciones que no pueden abordarse analíticamente como por ejemplo superficie heterogénea frente al proceso de reconstrucción, interacciones de mayor alcance, más de una especie adsorbida, adsorción de especies que ocupan más de un sitio de la superficie, presencia de impurezas en la superficie, etc.

A su vez la simulación de Monte Carlo permite también estudiar la cinética del proceso de reconstrucción superficial y su efecto sobre la cinética de otros procesos que se desarrollan simultáneamente sobre la superficie.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer la contribución del Dr. Giorgio Zgrablich y del Dr. Victor Pereyra por las discusiones enriquecedoras

Referencias

- [1] P.A.Velasco "Un modelo para el estudio de la reconstrucción superficial y su influencia en los procesos superficiales" 79 Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina, Córdoba, Octubre 1994
- [2] T.E.Felter et al. Phys.Rev. Lett 38 (1977) 1138

- [3] F.J.Estrup "Chemistry and Physics of Solid Surface", Eds. R. Vanselow and R.Howe, Springer, Berlin (1984)
- [4] R.Willis "Dynamical Phenomena at Surfaces, Interfaces and Superlattices", Eds. F.Nizzoli, K.H.Reider and R.F.Willis, Springer, Berlin (1985)
- [5] V.P.Zhdanov, J.Phys. Chem. 93 (1989) 5582
- [6] V.P.Zhdanov, Surface Sci. 164 (1985) L807
- [7] K.H.Lau and S.C.Ying, Phys.Rev.Lett. 44(1980) 1222
- [8] R.A.Cowley, Adv.Phys.29 (1980) 1
- [9] L.D.Roelofs and S.C.Ying, Surf.Sci 147(1984) 203
L.D.Roelofs, Surf.Sci 178 (1986) 396
L.D.Roelofs, J.W.Chung,S.C.Ying and P.J.Estrup, Phys.Rev.B 33(1986)6537
L.D.Roelofs and J.F.Wendelken, Phys.Rev. B 34 (1986) 3319
experimental
- [10] C.Zuppa et al. Phys.Rev.B 51(1995) 2618
- [11] F.Nieto and V.Pereyra Surf.Sci 383(1997) 308
- [12] F.Nieto and V.Pereyra Surf.Sci 399(1998) 96
- [13] V.Bustos,G.Zgrablich and V.P.Zhdanov, Appl. Phys.A 56 (1993)73
- [14] F.Nieto, A.Ramirez, J.Ricardo,P.A.Velasco and G.Zgrablich, Journal of Phis C: Condensed Matter.5 (1993) A235
- [15] P.A.Velasco, V.Bustos y G.Zgrablich, Proceedings XIV Simposio Iberoamericano de Catalisis, Concepción (Chile)(1994) Vol 1 pp 299
- [16] V.Bustos, P.A.Velasco and G.Zgrablich, CLACSA-8, Cancún 1994, Y.Hernandez Calderón, R.Asozoza and A.Rockett, Eds. American Vacuum Society, in press
- [17] G.A. Somorjai " Chemistry in two dimensions:Surfaces" Cornell University Press, Ithaca, NY (1981)
- [18] D.P. Woodruff and T.A. Delchar, "Modern Techniques in Surface Science", Cambridge University Press, Cambridge, UK (1986)
- [19] D.W.Jhonson and R.W.Roberts.Surf.Sci.87(1979)L255
- [20] M.Salmeron and G.A.Somorjai,J.Phys.Chem.86(1982)341
- [21] S.Lehwald and M.Ibach, Surf.Sci 89(1979) 425
- [22] R.D.Levine and G.A.Somorjai, Surf.Sci.232 (1990)407
- [23] G.A.Somorjai, Surf.Sci.242(1991) 481
- [24] F.Nieto, J.Riccardo and G.Zgrablich, Langmuir 9 (1993) 2504
- [25] F.Nieto,P.A.Velasco,J.L.Riccardo and G.Zgrablich, Surf.Sci. 315(1994)185
- [26] K.Binder, D.W.Heermann, Monte Carlo Simulation in Statistical Physics. An Introduction, SPRINGER, Berlin, 1992.
- [27] K.Binder, Monte Carlo Methods in Statistical Physics, SPRINGER, Berlin, 1979.
- [28] M.Dumont and P.Dufour, Computer Physics Communications 41 (1986) 1
- [29] J.Lombardo and A.Bell, Surf.Sci.245(1991) 213