

**ESTUDIO DE PROCESOS SUPERFICIALES
ANTE PRESENCIA DE DESORDEN DESDE
UNA NUEVA PERSPECTIVA: “FENÓMENOS
CRÍTICOS Y TRANSICIONES DE FASE”**

T E S I S

Para obtener el grado de Doctora en Ciencias
(Química)

Presenta la Q. Mildred Quintana Ruiz



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

POSGRADO EN QUÍMICA

FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES

ESTUDIO DE PROCESOS SUPERFICIALES ANTE PRESENCIA DE DESORDEN DESDE UNA NUEVA PERSPECTIVA: “FENÓMENOS CRÍTICOS Y TRANSICIONES DE FASE”

T E S I S

Para obtener el grado de Doctora en Ciencias (Química)

Presenta la Q. Mildred Quintana Ruiz

Asesores: Dr. Isaac Kornhauser Straus
Dr. Jorge Andrés Zgrablich

México DF., Noviembre 2005

GLOSARIO DE SÍMBOLOS	i
INTRODUCCIÓN	1
Bibliografía	4
CAPÍTULO 1	
FENÓMENOS SUPERFICIALES	6
1.1 Superficies	6
1.2 Gas reticulado	8
1.3 Adsorción física	8
1.4 Método de Monte Carlo	14
1.5 Superficies heterogéneas utilizadas en la simulación	15
1.6 Simulación de procesos físicos sobre superficies heterogéneas	17
1.6.1 Superficie de energía adsortiva	18
1.6.2 Simulación de Monte Carlo de un proceso de adsorción en equilibrio	20
Bibliografía	23
CAPITULO 2	
FENÓMENOS CRÍTICOS Y TRANSICIONES DE FASE	24
2.1 Cambios de Fase	24
2.2 Clasificación de las transiciones de fase	27

2.3 Propiedades de las transiciones de fase	28
2.3.1 Puntos críticos	28
2.3.2 Simetría	29
2.3.3 Transiciones de fase orden-desorden	29
2.4 Teoría de escalamiento finito o renormalización	30
2.4.1 Modelo de Ising	33
2.4.2 Modelo de Potts	33
2.5 Exponentes críticos	34
2.5.1 Proceso de percolación	39
Bibliografía	41

CAPÍTULO 3

SIMULACIÓN DE MONTE CARLO DEL PROCESO DE PERCOLACIÓN	43
3.1 Teoría de Percolación	43
3.1.1 Cúmulos, percolación y umbral de percolación	43
3.2 Sistemas desordenados	44
3.3 Cinética de adsorción y cubrimiento de saturación	48
3.4 Umbral de Percolación	50
3.5 Diagramas de fase para los procesos de adsorción de monómeros, dímeros y trímeros	54
3.6 Exponentes críticos	59
3.7 Conclusiones y perspectivas	62
Bibliografía	63

CAPÍTULO 4**TERMODINÁMICA DE ADSORCIÓN DE MONÓMEROS EN
SUPERFICIES HETEROGÉNEAS 65**

4.1 Superficies desordenadas, sólidos amorfos y transiciones de fase	65
4.2 Modelo y simulación de Monte Carlo	67
4.3 Comparación de sistemas ordenados y desordenados	72
4.4 Conclusiones y perspectivas	84
Bibliografía	87

CAPÍTULO 5**CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS 88**

5.1 Conclusiones	88
5.2 Perspectivas futuras	90
5.2.1 Modelo	91
5.3 Cálculo de los exponentes críticos usando simulación de MC	98
Bibliografía	106

APÉNDICE I**ALGORITMO DE SIMULACIÓN PARA EL PROCESO DE
PERCOLACIÓN 108**

APÉNDICE II

**ALGORITOMO DE SIMULACIÓN Y CÁLCULO DE
LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICA PARA EL PROCESO DE
ADSORCIÓN**

113

INTRODUCCIÓN

Entender los procesos que se llevan a cabo sobre superficies es importante para muchas áreas de investigación, como en catálisis [1], (reacciones químicas que ocurren en superficies o interfases), recubrimientos, (*e.g.*, aplicar una capa molecular semiconductor o proteger una superficie metálica), para diseñar materiales con determinada fricción donde las fuerzas entre dos superficies son importantes.

El desarrollo de nuevos materiales se ha enfocado a la mezcla de componentes a nivel molecular para generar estructuras con ciertas propiedades superficiales, lo que involucra la química y la mecánica estadística relacionada con las interacciones microscópicas. Otros procedimientos importantes son, combinar materiales en la escala mesoscópica (decenas de cientos de Angstroms) lo que resulta en compuestos con grandes áreas superficiales.

Algunas otras veces no se requiere diseñar un nuevo material, sino modificar una superficie adsorbiéndole una o más capas de otro componente; cualquiera que sea el procedimiento, nos obliga a conocer la fisicoquímica de la superficie, su estructura, sus posibles cambios de fase y la mecánica estadística de los procesos.

Los materiales complejos [2,3], en los que se incluyen [4,5] dispersiones coloidales, polímeros [6,7] y anfífilos auto ensamblados [8,9,10], como micelas, vesículas y microemulsiones; son importantes tecnológicamente y sirven como modelos genéricos para el estudio de sistemas biológicos. Las propiedades únicas de estos sistemas generalmente se determinan por el comportamiento en la interfase, lo que simplifica considerablemente el estudio y la comprensión de estos procesos, ya que en lugar de analizar el sistema en tres dimensiones, el problema se reduce a dos dimensiones: sobre la superficie.

El estudio fisicoquímico de los procesos superficiales empieza por la caracterización de la forma de la superficie. Lo que nos lleva a varias preguntas: ¿Dónde se localiza la superficie o interfase?, ¿Cuál es la energía libre que promueve la formación de la superficie?, ¿Se encuentra la superficie en equilibrio termodinámico y por lo tanto es capaz de cambiar su estructura en respuesta a los cambios de temperatura u otros parámetros, o la interfase tiene una estructura y composición fija? ¿Qué determina que una superficie sea suave o que sea rugosa? y tal vez la más importante ¿Cómo modelar una superficie para facilitar su estudio?

En muchas aplicaciones el comportamiento de una superficie limpia (homogénea) no es suficiente para caracterizar el sistema. Aplicaciones como la recuperación de petróleo (donde la interacción agua-aceite dentro de las rocas es importante), tintas, pigmentos, detergentes y cosméticos, se estudian como dispersiones coloidales, donde, la estructura, la termodinámica y la reología de estos sistemas se enfocan en las interacciones entre dos o más interfases.

Ahora surgen otras preguntas: ¿Cuáles son las interacciones importantes entre superficies?, ¿Cuáles son las fuerzas que hacen que una suspensión coloidal se estabilice?, ¿Qué parámetros determinan el comportamiento de las superficies?

Para responder a todas estas preguntas es necesario construir un modelo que nos permita entender la formación de la superficie, caracterizar su estructura (la topología), y por último explicar los fenómenos o procesos que tienen lugar sobre ella. Esto no es un problema fácil, ya que existen demasiados factores que deben ser considerados.

Los procesos fisicoquímicos en interfases están dirigidos por tres parámetros principalmente: a) las propiedades de los grupos funcionales en la superficie, b) la distribución de los sitios activos sobre la superficie y c) la geometría de la superficie. El primer parámetro y hasta cierto punto el segundo, se pueden estudiar por medio de las herramientas desarrolladas para soluciones homogéneas. Esta

extrapolación de soluciones a superficies ha sido posible gracias a que los grupos funcionales tienen un comportamiento químico similar en un solvente o en una superficie.

El tercer parámetro, es el más complejo, en una solución una molécula de soluto está rodeada por una celda esférica simétrica de solvente y los movimientos traslacionales que realiza dicha partícula se pueden estudiar por medio del movimiento Browniano, por gradientes de concentración y por flujos de convección. En una superficie, los movimientos de translación y las propiedades de la celda dependen fuertemente de la geometría de la misma. El estudio de estas geometrías es un problema complicado debido a que los materiales no poseen una superficie plana y homogénea en dos dimensiones, la mayoría son superficies con fracturas, escalones, defectos y convoluciones.

La necesidad de una herramienta simple, práctica y poderosa se ve enfatizada por una gran lista de fenómenos superficiales que dependen fuertemente de este factor geométrico como son: adsorción, desorción, ciclos de histéresis, procesos catalíticos, difusión, crecimiento de cristales y disolución de fármacos, entre otros.

Actualmente este problema se ha abordado desde diferentes puntos de vista: por medio de teoría de fractales [11], modelos de esferas duras [12], supersitios [13], el modelo dual de sitios y enlaces, MDSE [14-18], y actualmente desde el punto de vista de transiciones de fase en sistemas complejos [19]. Sin embargo, no se ha encontrado una respuesta completamente satisfactoria a interrogantes básicas como: ¿cómo modelar de manera sencilla pero realista un comportamiento tan complejo como lo es una superficie heterogénea? Es decir, cuáles son las características y cantidades relevantes necesarias para reproducir en un sentido estadístico algunas topografías sobre las cuales estudiar los fenómenos que se llevan a cabo sobre superficies.

Por lo general, la superficie de un sólido real es heterogénea, es decir presenta algún tipo de desorden, ya sea en su composición química o en sus

propiedades geométricas [20]. Esto ha creado gran interés en el estudio de la Mecánica Estadística de sistemas desordenados en dos dimensiones. En particular, un problema actual es determinar de qué manera se ven afectados algunos fenómenos críticos por la presencia del desorden.

Por los motivos anteriormente expuestos, en este trabajo de investigación, se estudiaron los procesos superficiales ante presencia de desorden desde una nueva perspectiva: “fenómenos críticos y transiciones de fase.”

En lo referente a la organización del manuscrito: en el Capítulo 1 se hará una revisión de los conceptos básicos referentes al fenómeno de adsorción sobre superficies heterogéneas, introduciendo el concepto de Superficie de Energía Adsorptiva y poniendo en relieve las características fundamentales de la misma que motivan fuertemente este trabajo, y se explicarán brevemente los modelos y las técnicas que se utilizaron para el desarrollo de esta investigación. En el Capítulo 2 se presenta una revisión de la teoría desarrollada con respecto a transiciones de fase y fenómenos críticos, y se expone el comportamiento de los exponentes cerca del punto crítico en el caso general de transiciones de fase en fluidos; con la finalidad de revisar la teoría básica utilizada en los capítulos siguientes (3 y 4) correspondientes a los procesos de percolación y adsorción, respectivamente. En el Capítulo 5, finalmente, se dan las conclusiones generales y perspectivas futuras del trabajo.

Bibliografía

1. W. Gelbart, A. Ben-Shaul y D. Roux, *Micelles, Microemulsions, Membranes and Monolayers*, Springer-Verlag, Nueva York, **1995**.
2. A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, Nueva York, **1990**.
3. C.A. Miller y P. Neogi, *Interfacial Phenomena*, Marcel Dekker, Nueva York, **1985**.
4. R. D. Vold y M.J. Vold, *Colloid and Interface Chemistry*, Addison-Wesley, Reading, MA. **1983**.
5. W. B. Russel, D.A. Saville, y W. R. Schowlater, *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, Cambridge, **1989**.
6. P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymers Physics*, Cornell University Press, Ithaca, Nueva York, **1979**.
7. M. Doi y S.F. Edwards, *Theory of Polymers Dynamics*, Oxford University Press, Oxford, **1988**.
8. K. Mittal, *Series Surfactant in Solutions*, Plenum, Nueva York, Vol. 1-11, **2000**.

9. J. Meunier, D. Langevin, N. Boccara, *Physics for Amphiphilic Layers*, Springer-Verlag, New York, **1987**.
10. S. A. Safran, *Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces, and Membranes*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, **1994**.
11. D. Farin, S. Peleg, D. Yavin y D. Avnir, *Langmuir* **1985**, I, 399-407.
12. L.E. Cascarini de Torre, E.J. Bottani y W. A. Steele, *Langmuir* **1996**, 12, 5399-5406.
13. W. A. Steele, *Langmuir*, **1999**, 15, 6083-6090.
14. V. Mayagoitia, F. Rojas, V.D. Pereyra y G. Zgrablich, *Surface Science*, **1989**, 221, 394-408.
15. V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser, G. Zgrablich, R. J. Faccio, B. Gilot, y C. Guy Glion, *Langmuir* **1996**, 12, 207-212.
16. V. Mayagoitia, F. Rojas, V.D. Pereyra y G. Zgrablich, *Surface Science* **1989**, 221, 394-408.
17. V. Mayagoitia, F. Rojas, V.D. Pereyra y G. Zgrablich, *Physical Review B*, **1990**., 41,10.
18. V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser, E. Ancona, R. J. Faccio, y G. Zgrablich, *Langmuir* **1996**, 12, 213-216.
19. J.M. Yeomans, *Statistical Mechanics of Phase Transitions*, Clarendon-Press, Oxford, **1997**.
20. W. Rudzinski, D.H. Everett, *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*, Academic Press, New York, **1992**.

FENÓMENOS SUPERFICIALES

En este capítulo se hace una revisión de los conceptos básicos referentes al fenómeno de adsorción superficial, en seguida se explica brevemente el modelo de gas reticulado y las técnicas de simulación que se utilizaron en el desarrollo de esta investigación.

1.1 Superficies

Describir una superficie puede ser tan sencillo o tan complejo como se desee. Actualmente las técnicas experimentales de caracterización, *i.e.* la microscopia electrónica de efecto túnel y de barrido, nos permite observar las superficies con gran detalle, sin embargo, aún no existe un modelo o una teoría que sea capaz de predecir cuales serán las propiedades fisicoquímicas correspondientes a tales topologías.

Una herramienta muy poderosa dentro del estudio de superficies ha sido la simetría. Un caso particular son los dibujos del matemático M.C.Escher [\[1\]](#), en donde su interés por la partición regular de la superficie lo llevó a inventar un método para partir las superficies planas, el cual años después, sigue siendo motivo de admiración de cristalógrafos y matemáticos.

Escher emplea estas particiones en la elaboración de sus dibujos, en los cuales las formas estrictamente matemáticas van convirtiéndose paulatinamente en figuras que reconocemos enseguida: hombres, plantas, animales, edificios, etc., figura 1.1. En sus propias palabras la partición regular de la superficie “*es la fuente*

más rica de inspiración que jamás haya encontrado, y muy lejos esta todavía de haberse agotado.”



Figura 1.1 Simetría. "The things I want to express are so beautiful and pure". M. C. Escher

Matemáticamente una partición se define como [2]:

Dado un conjunto A y un conjunto de índices I , sea $0 \neq A_i \subseteq A, \forall i \in I$, entonces $\{A_i\}_{i \in I}$ es una partición de A si,

$$a) A = \bigcup_{i \in I} A_i \text{ y } b) A_i \cap A_j = 0 \text{ para todos } i, j \in I \text{ tales que } i \neq j \quad 1.1$$

Físicamente la ecuación 1.1 significa que cada subconjunto A_i es una celda o bloque de la partición (en cristalografía una celda unitaria). Esta interpretación del espacio hace posible estudiar muchos fenómenos superficiales a través de la simetría.

Hasta ahora han sido extensamente estudiadas redes geométricas [3,4], *i.e.* redes cuadradas, triangulares, etc., con particiones sencillas, donde la simetría se conserva.

En este trabajo se siguió la estrategia general de M. C. Escher. Se generaron por medio del modelo de gas reticulado, el cual se explica a continuación, superficies heterogéneas a partir de redes con formas completamente geométricas, variando paulatinamente su estructura hasta reconocer imágenes vistas experimentalmente, como lo son defectos, fracturas e impurezas.

A continuación se expondrán las herramientas básicas utilizadas para el estudio de los procesos de percolación y adsorción en redes con desorden geométrico.

1.2 Gas reticulado

En los últimos años el modelo de gas reticulado ha sido una herramienta muy importante para el estudio de fluidos, especialmente en los procesos de adsorción en dos dimensiones, ya que simplifica de forma eficiente la descripción de la superficie y permite el desarrollo de la teoría para la termodinámica de adsorción, como se verá a continuación.

El modelo de gas reticulado esta caracterizado por la propiedad de periodicidad en dos dimensiones, consiste de una red de sitios de adsorción (adsorbato o superficie), con energía conocidas de interacción adsorbato-adsorbible, energías de interacción entre los sitios ocupados que dependen de la distancia entre los sitios y un índice de ocupación de sitios que caracterice todos los posibles estados configuracionales. El modelo refleja la naturaleza discreta por cuanto el estado de ocupación de los sitios puede tomar los valores (0 = vacío, 1 = lleno). El Hamiltoniano básico de un gas reticular para monocapa con interacciones laterales es:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} w_{ij} \sigma_i \sigma_j + \epsilon_0 \sum_j \sigma_j \quad 1.2$$

donde ϵ_0 es la energía de enlace de una partícula con el adsorbente, σ_i es el estado de ocupación (1 ó 0) y w_{ij} es el potencial de interacción entre dos sitios llenos.

El gran potencial Ω se obtiene de la gran función de partición [5] con un potencial químico μ como:

$$\Omega = -k_B T \ln Tr \exp[-\beta(H - \mu N)] \quad 1.3$$

donde k_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura, Tr es la traza de la función $\beta=1/k_B T$, y N el número de partículas.

La fracción promedio de sitios ocupados, θ , es

$$\theta = \langle N \rangle / N_S = \left\langle \sum_j \sigma_j \right\rangle / N_S \quad 1.4$$

lo que en adsorción se conoce como el cubrimiento de la superficie. A partir del potencial dado por la ecuación 1.3 se pueden derivar todas las cantidades termodinámicas que describen el comportamiento fisicoquímico de una red en un determinado estado.

1.3 Adsorción física

La habilidad de los sólidos porosos de adsorber reversiblemente grandes cantidades de vapor se observó por primera vez en el siglo XVIII [5], pero no fue hasta las últimas décadas que se encontraron aplicaciones prácticas de este fenómeno, como la purificación de compuestos y la separación de mezclas en procesos industriales. Estos procesos son posibles gracias a que se puede encontrar o diseñar un adsorbente que sea selectivo al compuesto que se desea separar (o a la

impureza), con un bajo costo comercial. En la práctica estos adsorbentes son representados como superficies homogéneas con sitios de adsorción bien definidos; se espera que en un futuro el diseño inteligente de estos materiales se realice considerándolos como superficies heterogéneas de varios componentes.

Experimentalmente el calor de adsorción [6] proporciona una medida directa de la fuerza de enlace entre el adsorbible y la superficie. La adsorción física de un gas es invariablemente exotérmica. Analizando el proceso desde el punto de vista de la mecánica estadística, se debe a que la molécula adsorbida tendrá como máximo dos grados de libertad translacional sobre la superficie y los grados de libertad rotacional de las especies adsorbidas son siempre menores que los de las especies en fase gas, lo que hace que el cambio en la entropía de adsorción ($\Delta S = S_{ads} - S_{gas}$) sea negativo. Para que la adsorción sea significativa, el cambio en la energía libre de adsorción ΔG tiene que ser negativo, de la relación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ se requiere que ΔH sea negativo.

Para describir teóricamente los procesos de adsorción, es necesario considerar las interacciones existentes entre el adsorbente y el adsorbible, además de las interacciones adsorbible-adsorbible, estas interacciones se consideran como fuerzas de van der Waals (atracciones y repulsiones) e interacciones electrostáticas (polarización, dipolos y cuadrupolos).

El potencial de atracción φ_D para dos moléculas aisladas se puede escribir como:

$$\varphi_D = -\frac{A_1}{r_{12}^6} - \frac{A_2}{r_{12}^8} - \frac{A_3}{r_{12}^{10}} \quad 1.5$$

donde r_{12} = distancia entre los centros de masa de las moléculas y A_1 , A_2 , A_3 = constantes.

La energía de repulsión φ_R dentro de un intervalo corto se representa semiempíricamente por:

$$\phi_R = \frac{B}{r_{12}^{12}} \quad 1.6$$

donde B es una constante.

Sin tomar en cuenta las interacciones de orden mayor y combinando los términos de repulsión y atracción, se obtiene el potencial de Lennard-Jones

$$\phi = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad 1.7$$

las constantes ε y σ son características para cada molécula y las más comunes se encuentran tabuladas en la literatura. Estos valores se determinan ya sea experimentalmente por sus propiedades de transporte (viscosidad y conductividad térmica) o por cálculos teóricos del segundo coeficiente del virial.

En los adsorbentes iónicos como las zeolitas, es necesario tomar en cuenta además la existencia de un campo eléctrico significativo sobre la superficie, generado principalmente por la existencia de polarizaciones (ϕ_p), dipolos (ϕ_μ), y cuadrupolos (ϕ_Q).

$$\phi_p = -\frac{1}{2}\alpha E^2 \quad 1.8$$

$$\phi_\eta = -\eta E \quad 1.9$$

$$\phi_Q = \frac{1}{2}Q \left(\frac{\partial E}{\partial r} \right) \quad 1.10$$

donde E = campo eléctrico, α = polarizabilidad, η = momento bipolar, Q = momento cuadrupolar

$$Q = \frac{1}{2} \int q(\rho, \theta) (3 \cos^2 \theta - 1) \rho^2 dV \quad 1.11$$

y $q(\rho, \theta)$ es la densidad de carga local en el punto (ρ, θ) con origen en el centro de masa de la molécula e integrado sobre todo el volumen molecular.

Sumando todos los términos tenemos que el potencial para una molécula polar es:

$$\phi = \phi_D + \phi_R + \phi_P + \phi_\eta + \phi_Q + \phi_S \quad 1.12$$

ϕ_S = contribución de las interacciones adsorbible-adsorbible.

Para adsorbentes no polares donde no hay contribución por dipolos o cuadrupolos y si la contribución por la energía de polarización se ignora, el potencial, y por lo tanto el calor de adsorción, se puede calcular sumando las contribuciones de atracción y repulsión de cada átomo sobre el adsorbente. Como primera aproximación se pueden omitir los términos de orden mayor y considerar el potencial de atracción como en la Ec.(1.7). El potencial de Lennard-Jones resultante es:

$$\phi = -A \left(\frac{1}{r^6} - \frac{r_0^6}{2r^{12}} \right) \quad 1.13$$

La constante A se calcula para cada sustancia y r es la distancia entre los centros de masa de las moléculas de adsorbente y la molécula de adsorbato.

Para calcular el perfil de potencial normal de una superficie de adsorbente, se coloca una molécula prueba de adsorbible a una distancia fija a la superficie, las contribuciones al potencial generadas por cada átomo en el sólido son calculadas de acuerdo a la Ec.(1.7) y después se suman. Para facilitar los cálculos se puede considerar la superficie como homogénea con un cierto número de densidad de átomos, entonces se reemplaza la suma discreta por una integral, este cálculo se repite colocando la molécula prueba a diferentes distancias (r) a la superficie de adsorbente. De este perfil se obtiene un mínimo en una distancia a la superficie, menor que r_o y el valor del potencial en este mínimo (ϕ_{min}) es una buena aproximación del calor de adsorción (ΔH_0).

$$\phi_{min} \approx \Delta H_0 \quad 1.14$$

Estos cálculos confirman la validez de la teoría básica de adsorción física en un límite cualitativo o de predicción ya que generalmente no es posible calcular las constantes de atracción con suficiente precisión, además de que entre más compleja sea la superficie o el adsorbible, las interacciones se incrementan, lo que da como resultado integrales que sólo se pueden resolver numéricamente con un alto costo computacional. Como consecuencia se han desarrollado varios modelos teóricos: La Isoterma de Langmuir [7], la Isoterma BET, la Isoterma de Gibbs, la Isoterma del Virial, la Ecuación de Kelvin para condensación capilar, así como estudios numéricos con métodos de MC.

Uno de los objetivos de este trabajo es describir la termodinámica del proceso de adsorción en superficies heterogéneas.

1.4 Método de Monte Carlo

El método de Monte Carlo, MC [\[8\]](#) fue desarrollado hacia fines de la Segunda Guerra Mundial por von Neumann, Ulam y Metropolis para estudiar la difusión de neutrones en materiales fisionables.

Si bien los “experimentos de muestreo” han sido investigados por diversos autores desde principios de siglo, von Neumann y Ulam demostraron en 1945 que determinados problemas matemáticos pueden ser tratados encontrando un análogo probabilístico que puede resolverse mediante experimentos de muestreo estocástico. Estos experimentos involucran rutinas generadoras de números aleatorios y algunas operaciones lógicas que pueden controlarse mediante una computadora.

En lo que respecta a los fenómenos de adsorción, métodos de simulación como el de Monte Carlo (MC) o Dinámica Molecular (MD), han llenado un espacio intermedio entre la teoría tradicional y el experimento. Los resultados de la simulación pueden ser comparados con aquellos predichos por una teoría, utilizando el mismo conjunto de fuerzas intermoleculares. Esto provee una evaluación exacta de la teoría, evitando el distanciamiento de las hipótesis teóricas que generalmente aparecen en los experimentos, ya que es extremadamente difícil encontrar sistemas experimentales con las características ideales de los modelos. Cuando la simulación es usada en este sentido, conduce a lo que se llaman “experimentos de máquina”[\[9\]](#).

Por otro lado, los resultados de la simulación pueden ser comparados con resultados experimentales y servir para verificar las hipótesis de un modelo, principalmente la manera en que las interacciones intermoleculares son tratadas.

En el presente trabajo nos interesa estudiar algunos fenómenos básicos, como son la percolación y la adsorción, en superficies geoméricamente heterogéneas.

Para tal fin se modela el adsorbente como una red de sitios y enlaces, donde los sitios representan los lugares donde una molécula permanece ligada a la superficie y los enlaces, según el problema que se considere, pueden tener varios significados; por ejemplo un enlace puede representar la “accesibilidad entre sitios vecinos, o también la presencia de “interacción” entre moléculas adsorbidas en sitios vecinos. La cantidad de enlaces que emergen de cada sitio determinan lo que se conoce como la “conectividad” de la red. En nuestro estudio utilizaremos redes triangulares, ya que en 2 dimensiones éstas permiten un mayor rango de variación de la conectividad, de 0 a 6.

En general para construir superficies haciendo uso de los modelos de gas reticulado y estudiar sobre éstas redes fenómenos fisicoquímicos por simulación de MC, se siguen los siguientes pasos:

1. Se construye una red triangular de sitios y enlaces, donde cada sitio se encuentra unido por enlaces a seis sitios vecinos en dos dimensiones (ver Figura 2).
2. Se remueve al azar un cierto número de enlaces y se determina cual será la conectividad promedio de la superficie.
3. Finalmente, se estudian sobre estas redes desordenadas los procesos de percolación y adsorción bajo la perspectiva de sistemas complejos como se explicará en los capítulos siguientes.

1.5 Superficies heterogéneas utilizadas en la simulación

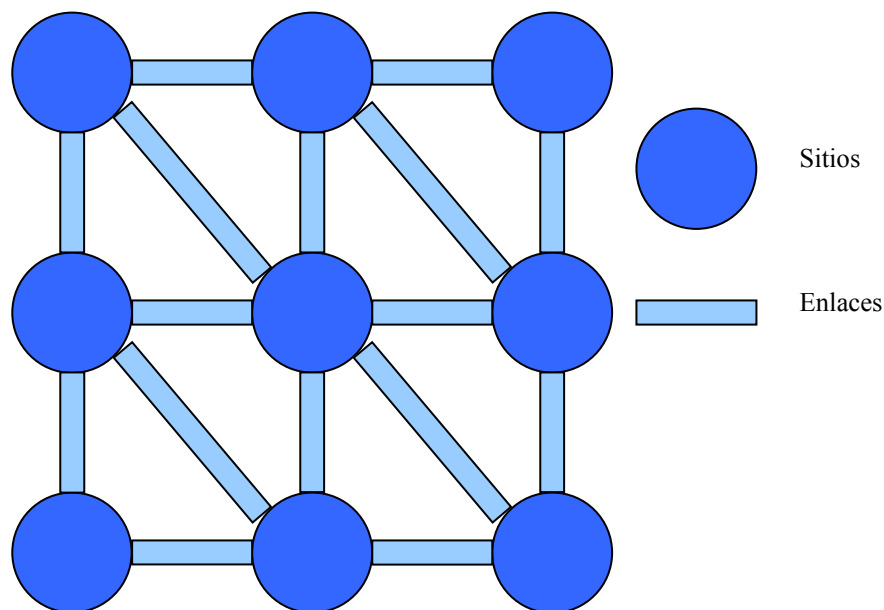
En la simulación de procesos moleculares en superficies heterogéneas se han utilizado hasta ahora [\[10-14\]](#):

1. Superficies homogéneas. Todos los sitios sobre la red tienen igual energía adsortiva y se encuentran conectados al mismo número de sitios.

2. Superficies adsorptivas con parches homotáticos, extensamente estudiados por Olivier y Ross. La superficie presenta una distribución de energías adsorptivas pero éstas se encuentran agrupadas espacialmente en una topografía de “parches” macroscópicos, siendo cada parche homogéneo.

3. Superficies de trampas, donde los pozos de potencial adsorptivo de los sitios tienen profundidad variable, mientras que el potencial de los puntos de ensilladura entre pares de sitios (enlaces) es siempre el mismo.

4. Superficies de barreras, donde la energía de adsorción de los sitios es siempre la misma, mientras que la de los enlaces entre pares de sitios varía de un lugar a otro.



2-D Red triangular
Conectividad $z = 6$.

Figura 1.2. Red triangular

En cuanto a la conectividad, z , que es el número de enlaces a los cuales se encuentra unido un sitio, se han simulado [\[15\]](#):

1. Superficies ordenadas, con conectividad constante, cada sitio esta unido al mismo número de enlaces sobre toda la red.
2. Aglomerados fractales de sitios de adsorción, el cual es un caso particular de conectividad variable.

Se ha visto que la conectividad es una propiedad fundamental tan importante como la energía de adsorción.

1.6 Simulación de procesos físicos sobre superficies heterogéneas

La Distribución de Energías de Adsorción (DEA) se ha considerado clásicamente como la única característica importante para describir el comportamiento de las partículas adsorbidas y se ha dedicado mucho trabajo a la determinación de la inversión de la integral:

$$\bar{\theta}(T, \mu) = \int \theta(T, \mu, \varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad 1.15$$

donde $\bar{\theta}$ es el recubrimiento total promedio a temperatura T y potencial químico μ , θ es el recubrimiento local (isoterma local) correspondiente a la energía de adsorción ε y $f(\varepsilon)$ es la DEA.

La ecuación (1.15) es válida para partículas sin interacción, que es un caso poco real. Si las partículas interaccionan entre ellas, el recubrimiento local en un punto con una energía de adsorción dada depende del recubrimiento local sobre los puntos vecinos con diferentes energías de adsorción y en general la ecuación (1.15) se debe reemplazar por:

$$\bar{\theta}(T, \mu) = \int \dots \int \theta(T, \mu, \varepsilon_1, \dots, \varepsilon_M) f_M(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_M) d\varepsilon_1 \dots d\varepsilon_M \quad 1.16$$

donde ahora θ no sólo depende de la energía de adsorción de un sólo punto sobre la superficie sino también de la energía de adsorción en M puntos vecinos y $f_M(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_M)$ es la función de distribución de probabilidad multivariada que especifica como están distribuidos espacialmente los sitios de energía.

La distribución de energías es un problema aleatorio en función de la posición sobre la superficie, por lo que el problema se complica y no es sencillo construir ni resolver la ecuación (1.16).

Por lo que es de gran importancia desarrollar modelos simples capaces de describir la topología energética superficial en base a pocos parámetros significativos con la idea de lograr una mejor comprensión del efecto de cada uno de los parámetros por separado en diferentes procesos superficiales.

1.6.1 Superficie de Energía Adsorptiva (SEA) [\[15-20\]](#)

Con el objeto de mostrar la complejidad que puede presentar la distribución de energía adsorptiva “vista” por una molécula que se acerca a una superficie heterogénea, calcularemos dicha cantidad para un modelo muy simple, siguiendo la Referencia [20]. Para ello consideremos un sólido heterogéneo como un cristal de átomos A con una pequeña fracción de impurezas de átomos B.

Un átomo prueba P se mueve sobre la superficie (x, y) del cristal, el átomo P interacciona con A y B de acuerdo con el potencial de Lennard-Jones.

$$U_{PS}(r) = -4\varepsilon_{PS} \left[\left(\frac{\sigma_{PS}}{r} \right)^6 - \left(\frac{\sigma_{PS}}{r} \right)^{12} \right] \quad 1.17$$

donde P = átomo prueba, S = sustrato (átomo A o B), ε = energía, σ = diámetro de la partícula.

En cada punto $i = (x, y)$, la energía de interacción total del átomo prueba se calcula como función de z , sumando todas las interacciones por pares a una distancia de corte $r_c = 4\sigma_{PS}$

$$E(x, y, z) = \sum_{r_{ij} \leq r_c} U_{PS}(r_{ij}) \quad 1.18$$

Encontrando el mínimo en la coordenada z , se obtiene el punto de equilibrio z_0 y la energía de adsorción en la posición (x, y) sobre la superficie $E(x, y, z_0)$. Esta función, que es una superficie en el espacio (E, x, y) , es la Superficie de Energía Adsorptiva (SEA) y representa el potencial que experimenta una partícula al adsorberse sobre el sólido. En la Figura 1.3 (a) y (b) se representa la SEA calculada para un 5% de impurezas; las zonas más oscuras representan energías más fuertes y las más claras energías más débiles. En la parte (a) se observa que la topología energética presenta una complejidad considerable y que existen correlaciones espaciales importantes que hacen que las zonas claras y oscuras se agrupan formando parches de tamaño variable. En la parte (b), que es una ampliación de una pequeña zona de (a), se resaltan los “sitios” de adsorción, que son los pozos profundos de potencial donde una partícula adsorbida pasará la mayor del tiempo, y los “enlaces”, que son los puntos de ensilladura del potencial que conectan los diferentes sitios entre sí.

Es importante notar que, a pesar de haber partido de un sólido cristalino perfecto, al introducir impurezas la red geométrica de sitios pierde su simetría original e incluso puede variar la conectividad de un sitio a otro. El hecho de que una partícula adsorbida puede tener una cantidad de vecinos variable según el sitio en el que se halla (heterogeneidad geométrica) hará que la interacción adsorbato-adsorbato varíe según la posición en la superficie. Esto en el magnetismo sería

equivalente a un problema muy general de “vidrio de espines”. Por otra parte, si las partículas de adsorbato son k -meros, es decir son partículas que ocupan varios sitios de adsorción, la probabilidad de que una tal partícula se adsorba puede depender de que exista un camino de enlaces de baja energía que conecten los k sitios necesarios. Estas características, que son reveladas aún por un modelo muy simple de superficie heterogénea generada a partir de un sólido cristalino con impurezas, son las que motivan fuertemente el estudio que llevaremos a cabo en este trabajo, al considerar fenómenos de percolación y de adsorción sobre redes con conectividad variable.

1.6.2 Simulación de Monte Carlo de un proceso de adsorción en equilibrio

El sustrato, considerado como una red de N sitios de adsorción de energías E_i , es expuesto a un gas ideal a una temperatura T y potencial químico μ . El gas ideal se encuentra en equilibrio con la fase adsorbida, que se caracteriza por el Hamiltoniano:

$$H = -\sum_i (E_i - \mu)n_i + \frac{w_1}{2} \sum_{(i,j)} n_i n_j + \frac{w_2}{2} \sum_{(i,j)} n_i n_j \quad 1.19$$

donde n_i es número de ocupación del sitio i (0 para un sitio vacío, 1 para un sitio ocupado), la segunda suma corre sobre todos los pares de sitios NN y la tercera sobre todos los pares NNN, w_1 y w_2 son energías de interacción entre primeros y segundos vecinos, respectivamente.

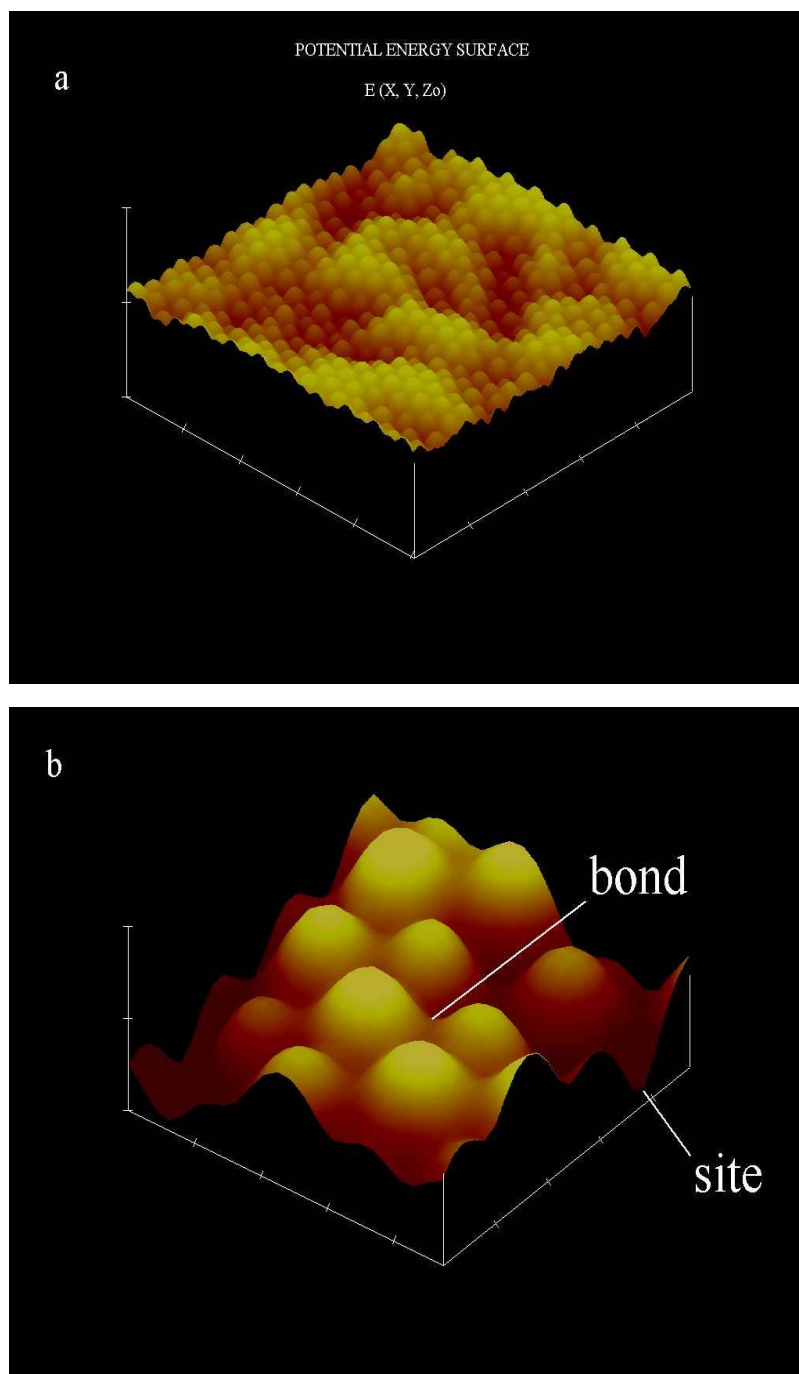


Figura 1.3. Superficie de Energia Adsorptiva (ESA) para un cristal de átomos A con 5% de impurezas de átomos B. (a) vista general; (b) ampliación de una pequeña zona de (a). M. Nazzarro y G Zgrablich, Lagmuir, 2003, 19, 6737-6743.

El proceso de adsorción se simula a través del Ensemble Gran Canónico de Monte Carlo (EGCMC). Se genera una configuración inicial con $M = N / 2$ partículas adsorbidas en posiciones aleatorias para un valor dado de temperatura y potencial químico. El proceso de adsorción-desorción se simula escogiendo un sitio de forma aleatoria y se trata de realizar un cambio en su número de ocupación con una probabilidad dada por la regla de Metrópolis:

$$P = \min \left\{ 1, \exp \left(\frac{-\Delta H}{k_B T} \right) \right\} \quad 1.20$$

donde $\Delta H = H_f - H_i$, que es la diferencia entre los Hamiltonianos del estado final y el estado inicial. Un paso de MC (PMC) se realiza cuando se ha intentado cambiar el estado de ocupación de N sitios. La aproximación al estado termodinámico de equilibrio es monitoreada a través de las fluctuaciones en el número M de partículas adsorbidas, este generalmente se alcanza después de realizar entre 10^4 - 10^5 PMC. Cantidades termodinámicas como el recubrimiento superficial θ y la energía interna U , se obtienen como los promedios sobre m configuraciones:

$$\theta = \frac{\langle M \rangle}{N}, \quad U = \langle H \rangle - \mu \langle M \rangle \quad 1.21$$

donde los corchetes denotan los promedios sobre las configuraciones estadísticas no correlacionadas.

La isoterma a una temperatura dada se obtiene cambiando el valor del potencial químico.

A partir de estas definiciones básicas del modelo de gas reticulado y por medio de la simulación de Monte Carlo, estudiaremos dos procesos importantes que se llevan a cabo sobre superficies. El proceso de percolación, donde aleatoria e

irreversiblemente se adsorben partículas con múltiple ocupación y el proceso de adsorción en el equilibrio, ambos fenómenos desde el punto de vista de la mecánica estadística, y los fenómenos críticos y transiciones de fase que ocurren en dichos procesos. Para ello daremos a continuación una breve reseña de éstos fenómenos desde el punto de vista del modelo de gas reticulado.

Bibliografía

1. B. Ernst, *El espejo mágico de M. C. Escher*, Evergreen, Singapur, **1994**.
2. R.P. Grimaldi, *Matemática discreta y combinatoria. Una introducción con aplicaciones*. Pearson Education, 3ra edición, Nueva York, **1998**.
3. V. Cornette, A.J. Ramírez-Pastor, F. Nieto, *Eur. Phys. J. B.* **2003**, 36, 391-399.
4. Y. Leroyer, E. Pommiers, *Physical Review B.* **1994**, 50-5, 2795-2799.
5. L.W. Bruch, M.C.Cole y E. Zaremba, *Physical Adsorption: Forces and Phenomena*, Oxford Science Publications, Oxford **1997**.
6. M.R. Douglas, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, Canada, **1984**.
7. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, 40, 1361.
8. N. Metropolis y S. Ulam, *J. Am. Stat. Ass.* **1949**, 44, 335.
9. A.J. Ramírez-Pastor, Tesis de Doctorado, *Adsorción y Difusión con Múltiple Ocupación de Sitios*, UNSL, Argentina, **1998**
10. V. Mayagoitia, M. J. Cruz, F. Rojas, I. Kornhauser, G. Zgrablich y V. Pereyda, *Gas Separation and Purification*, **1992**, 6, 1, 35-4,
11. V. Mayagoitia, F. Rojas, V.D. Pereyra y G. Zgrablich, *Surface Science* **1989**, 221, 394-408.
12. F. Bulnes, V. Pereyra, G. Zgrablich, V. Mayagoitia, F. Rojas, P. González, M. Nazzarro, J. Ramirez-Pastor, J. L. Ricardo y K. Sapag, *Langmuir* **1996**, 12, 129-138,
13. S. Ross y J.P. Olivier, *On Physical Adsorption*, Interscience, Nueva York, **1964**.
14. V. Mayagoitia, F. Rojas, I. Kornhauser, G. Zgrablich, B. Gilot, R. J. Faccio y G. Guiglion, *Langmuir* **1996**, 12, 207-210.
15. A. J. Ramírez-Pastor, J. L. Ricardo, y M. Nazzarro y G. Zgrablich, *Surf. Sci.* **1995**, 341, 249.
16. K. Binder, Monte Carlo Methods in Statistical Physics, Vol.7, *Topics in Current Physics*, Springer-Verlag, Berlin, **1978**.
17. M.Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Clarendon Press: Oxford, **1987**.
18. Steele, W. A. *The Interaction of Gases with Solid Surfaces*; Pergamon Press: New York, **1974**.
19. M. Nazzarro, G. Zgrablich, *Langmuir* **2003**, 19, 6737-6743.

FENÓMENOS CRÍTICOS Y TRANSICIONES DE FASE

Los objetivos de este capítulo son en principio hacer una revisión de la teoría desarrollada con respecto a fenómenos críticos. Enseguida, se analizará que es lo que ocurre cerca del punto crítico en el caso general de transiciones de fase en fluidos, ya que estos conceptos se extenderán al caso de adsorción reversible e irreversible de gases sobre redes triangulares.

2.1 Cambios de Fase

Una transición de fase es la transformación de un sistema termodinámico de una fase a otra. Teóricamente ocurre [1] cuando existe una singularidad en la energía libre del sistema o en alguna de sus derivadas.

Un principio fundamental de la física estadística [2] es la hipótesis ergódica, la cual enuncia que sobre periodos de tiempo lo suficientemente largos el sistema muestrea una fracción mayoritaria de los estados accesibles del espacio de las fases. En un sistema ergódico, entonces, el promedio sobre el ensamble estadístico es igual al promedio temporal tomado sobre la evolución del sistema a lo largo de trayectorias en el espacio de las fases. Cuando se produce una transición de fase hay un rompimiento de simetría y de la ergodicidad.

Experimentalmente las transiciones de fase se observan como un cambio abrupto en las propiedades de la sustancias, en particular en la capacidad calorífica con relación a la temperatura como variable termodinámica. Ejemplos de transiciones de fase son:

- La transición entre la fase sólida, líquida y gaseosa (evaporación, condensación, sublimación, liquefacción, congelamiento, etc.)

- La transición entre la fase ferromagnética y paramagnética en materiales magnéticos en el punto de Curie.
- La emergencia de superconductividad en algunos metales cuando se enfrían por debajo de la temperatura crítica.
- La condensación cuántica de fluidos bosónicos, como la condensación Bose-Einstein y la transición a superfluido en el helio líquido.
- Las transiciones orden-desorden que ocurren en capas moleculares adsorbidas sobre superficies como se verá en el desarrollo de este trabajo.

En una transición de fase la energía libre del sistema es una función no analítica para un grupo de variables termodinámicas. Generalmente esta función se vuelve no analítica por la interacción de un número extremadamente grande de partículas del sistema (límite termodinámico) y por lo tanto la transición no aparece, o aparece como una variación continua de una fase a otra, en sistemas muy pequeños.

En el diagrama de fases de un fluido típico como el que se muestra en la figura 2.1 se puede ver como al variar la temperatura y la presión, el agua puede existir como sólido, líquido o vapor.

Las fronteras que separan las diferentes regiones en donde cada estado es estable se encuentran bien definidas, al cruzar cada una de estas líneas existe un salto en los valores de la densidad y en el calor latente, lo que representa una transición de fase de primer orden.

Al moverse sobre la línea de coexistencia líquido-vapor, al aumentar la temperatura, la diferencia entre la densidad del líquido y la densidad del vapor decrece continuamente a cero, como se muestra en la figura 2.2. Esta, se convierte en cero en el punto crítico a partir del cual es posible moverse continuamente de la fase líquida a la fase vapor. La diferencia en las densidades, que es diferente de cero por debajo del punto crítico, se conoce como el parámetro de orden de la transición líquido-vapor.

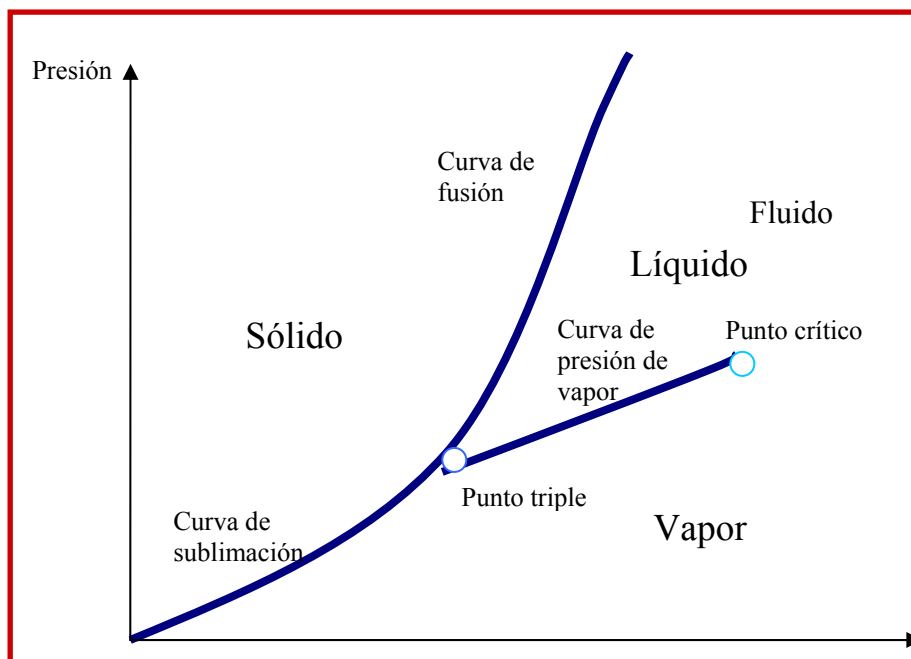


Figura 2. 1 Diagrama de fases del agua. Todas las transiciones son de primer orden excepto la del punto crítico. Después de este punto es posible moverse de forma continua de líquido a vapor. Hasta ahora se cree que la frontera entre las fases sólido-líquido, es siempre de primer orden y no termina en un punto crítico.

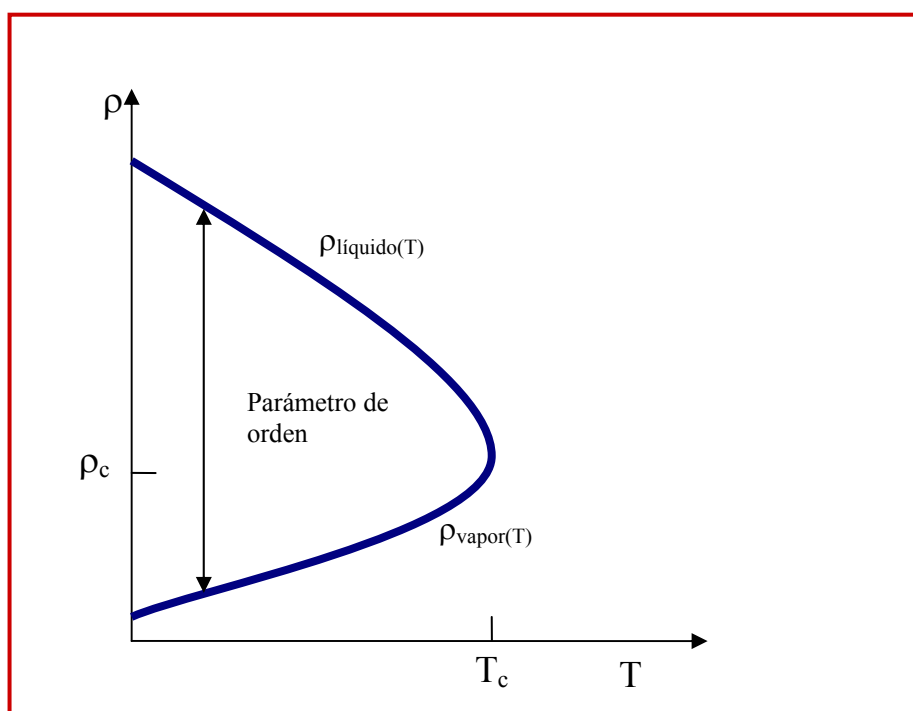


Figura 2.2 Valores de las densidades de la coexistencia del líquido-vapor sobre la curva de presión de vapor. $(\rho_{\text{liquido}}(T) - \rho_{\text{vapor}}(T))$ es el parámetro de orden para la transición líquido-vapor.

Comportamientos análogos son observados en transiciones de fase magnéticas [3], donde el parámetro de orden apropiado es la magnetización M , que mide el grado en que los momentos magnéticos de los espines se encuentran alineados a lo largo del cristal.

Estas transiciones de fase proveen un ejemplo simple de una enorme diversidad de cambios de estado, el cual se puede describir a partir de la función de estado del sistema, *i.e.* en el caso de sistemas de fluidos es una función de la forma $f(p, \rho, T) = 0$, la cual relaciona los parámetros termodinámicos, presión, densidad y temperatura.

2.2 Clasificación de las transiciones de fase

El primer intento de clasificar las transiciones de fase fue el esquema de Ehrenfest [4], que agrupa las transiciones basándose en que tan analítica es la función de energía libre. Las transiciones de primer orden presentan una discontinuidad en la primera derivada de la energía libre en relación a una variable termodinámica, *i.e.* las transiciones sólido/líquido/vapor, son de primer orden por que presentan una discontinuidad en la densidad. Las transiciones de segundo orden presentan una discontinuidad en la segunda derivada de la energía libre. Entre estas se encuentra la transición de fase ferromagnética en materiales como el hierro, donde la magnetización, que es la primera derivada de la energía libre con respecto al campo magnético aplicado, incrementa continuamente desde cero como la temperatura desciende por debajo de la temperatura de Curie. Bajo el esquema de clasificación de Ehrenfest podrían existir transiciones fase de tercero, cuarto y orden mayor.

Sin embargo, esta clasificación no es correcta ya que está basada en la teoría de campo medio, la cual no es precisa en las proximidades a la transición de fase, por que no considera las fluctuaciones termodinámicas. Por ejemplo, predice una discontinuidad finita en la capacidad calorífica en la transición

ferromagnética, mientras que en ferromagnetos reales la capacidad calorífica diverge a infinito durante la transición.

Actualmente las transiciones de fase son de primer orden si tienen que ver con el calor latente. Durante estas transiciones el sistema absorbe o libera una gran cantidad de energía. Como la energía no puede ser transferida de manera instantánea a los alrededores las transiciones de primer orden están asociadas a “regímenes de mezclas de fases” en donde algunas partes del sistema han completado la transición y otras no. Este es el caso de la ebullición del agua, donde no toda se convierte instantáneamente en vapor, sino que forma una mezcla turbulenta de burbujas de vapor de agua y agua. Estos sistemas son difíciles de estudiar, por que su dinámica es violenta y no se puede controlar fácilmente.

El otro tipo de transiciones son las de segundo orden, comúnmente llamadas transiciones continuas, las cuales no están asociadas al calor latente. Algunos ejemplos son: transiciones ferromagnéticas y transiciones orden-desorden.

2.3 Propiedades de las transiciones de fase

2.3.1 Puntos críticos

En algunos sistemas de fluidos que presentan transiciones de fase existe una combinación especial de las variables termodinámicas relevantes para la cual la transición entre las fases se vuelve continua y desaparecen las diferencias entre ellas. Cerca de este punto crítico, por ejemplo en el caso de un fluido, éste se encuentra lo suficientemente caliente y comprimido por lo que la diferencia entre el líquido y el vapor es casi inexistente. Este comportamiento está asociado con el fenómeno de opalescencia crítica [4] debido a las fluctuaciones de la densidad en todas las longitudes de onda.

Otros puntos críticos son los existentes en superconductividad o en superfluides por citar algunos ejemplos.

2.3.2 Simetría

Las transiciones de fase generalmente se encuentran asociadas con arreglos de diferente simetría, la transición que va de una fase más simétrica a otra menos simétrica, es un proceso de rompimiento de simetría. La transición ferromagnética es un ejemplo, la simetría es representada como espines hacia arriba o hacia abajo, y se rompe con la formación de dominios magnéticos.

Este rompimiento de simetría es muy importante en el comportamiento de las transiciones de fase. Landau [5] predijo que dado un estado de un sistema, uno puede predecir inequívocamente si posee o no una simetría dada, por lo que no es posible deformar un estado analíticamente en una fase que posea una simetría diferente. Lo que significa, por ejemplo, que no es imposible para la frontera en la transición de fase sólido-líquido terminar en un punto crítico como en la transición líquido-vapor.

Cuando se rompe la simetría, es necesario introducir una o más variables extras para poder definir el estado del sistema. Por ejemplo, en la fase ferromagnética es necesario dar la magnetización total. Estas variables se pueden considerar como parámetros de orden.

En este trabajo estudiaremos particularmente dos tipos de transición de fase: la percolación que se describirá detalladamente en el capítulo siguiente y la transición de fase orden-desorden en el proceso de adsorción, en el capítulo 4.

2.3.3 Transiciones de fase orden-desorden

Es importante explicar lo que es una transición de fase orden-desorden para el desarrollo de este trabajo, por lo cual se recurrirá a un ejemplo: un gas

reticulado de monómeros sobre una red cuadrada, con energía de interacción lateral repulsiva w , a primeros vecinos.

Supongamos que fijamos el cubrimiento en $\theta = 0.5$ y nos encontramos en un régimen de alta temperatura ($w/k_B T \rightarrow 0$), en este caso las partículas se encuentran distribuidas al azar sobre la red [6], figura 3a; si comenzamos a bajar la temperatura, empieza a ser importante la repulsión entre las partículas de adsorbato. Por debajo de cierta temperatura T_c , la estructura más estable sobre la superficie será del tipo ocupado-vacío y las moléculas de adsorbato formarán una fase ordenada como la que se muestra en figura 3b, llamada fase $c(2 \times 2)$. Este tipo de transición está descrita por una cantidad llamada parámetro de orden φ , este parámetro puede o no tener significado físico, el único requisito fundamental con el que debe cumplir es el de presentar un cambio brusco en su comportamiento en el entorno de T_c , de forma de indicar la presencia de la transición de fase.

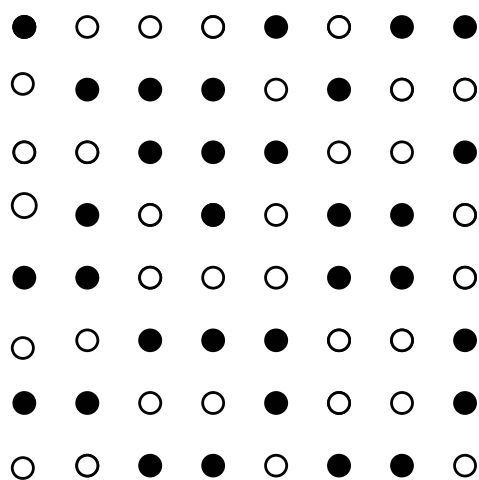
Un parámetro de orden de esta forma, tendrá un valor 1 a bajas temperaturas y 0 para altas temperaturas, mostrando un escalón en el entorno de T_c . Este escalón será más abrupto a medida que aumente el tamaño del sistema estudiado.

2.4 Teoría de escalamiento finito o renormalización.

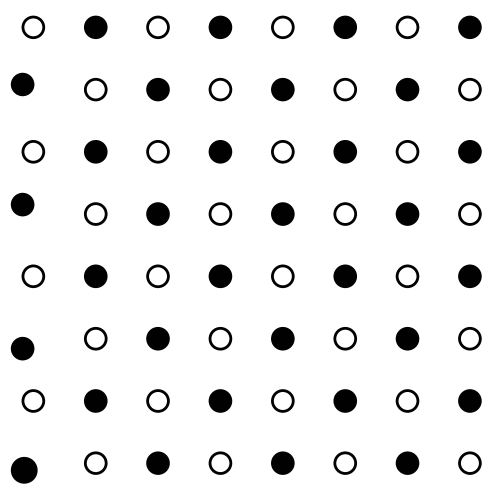
Las transiciones de fase continuas son más sencillas de estudiar que las transiciones de primer orden, porque no están directamente relacionadas con el calor latente, también se les conoce como fenómenos críticos, por tener asociados puntos críticos.

La mecánica estadística establece que una transición de fase puede ocurrir solamente en el límite termodinámico ($N \rightarrow \infty$). Experimentalmente un investigador trabaja con un número de partículas o moléculas $N > 10^{22}$, suficientemente grande para poder observar transiciones de fase, sin embargo en simulaciones computacionales, N siempre es mucho menor a esta cantidad, por

lo que el efecto del tamaño del sistema puede afectar los cálculos físicos del fenómeno sobre todo en las cercanías del punto crítico.



a)



b)

Figura 2. 3 Red cuadrada de sitios a $\theta = 0.5$ y $w > 0$ en donde los círculos llenos representan los sitios ocupados por monómeros y los círculos abiertos son los sitios vacíos. La parte a) muestra una configuración para altos valores de $k_B T/w$, donde los monómeros se distribuyen al azar y $\phi = 0$. La parte b) muestra una configuración c(2x2) típica de un régimen de bajas temperaturas, donde además $\phi = 1$.

La teoría de escalamiento finito o renormalización describe el comportamiento de cantidades físicas para un sistema finito y es una herramienta para determinar las cantidades críticas y obtener los exponentes del punto crítico del sistema con la finalidad de ubicarlo en alguna clase de universalidad. Estos exponentes críticos [3] son cantidades que determinan la clase de universalidad que caracteriza una transición de fase. Para modelos con interacciones de corto alcance estos exponentes dependen sólo de la dimensión del espacio y de la simetría del parámetro de orden.

Dos sistemas con los mismos valores de exponentes críticos y funciones de escalamiento, pertenecen a la misma clase de universalidad. Algunas clases de universalidad [7] son los modelos: 2D Ising, 3D Ising, Potts, 3D XY, 3D Heisenberg y Campo medio. El poder de la universalidad reside en describir fenómenos críticos de sistemas complicados con modelos simples, *i.e.* es más fácil estudiar el modelo de Ising que un complicado hamiltoniano para sistemas de fluidos, como se verá en los capítulos referentes a los procesos de percolación y adsorción.

Estos modelos se han desarrollado para transiciones de fase antiferromagnéticas. La red cuadrada de Ising con interacciones a primeros vecinos (NN) es uno de los pocos modelos que presenta una transición de fase y que además es posible encontrar la solución analítica. Sin embargo, si pasamos de una red cuadrada a cualquier otra simetría mas compleja o si agregamos interacciones del tipo NNN o si incluimos un campo magnético, el problema ya no tiene solución exacta.

El tratar de resolver este tipo de problemas no sólo es un ejercicio de mecánica estadística; muchos fenómenos en varios campos de la física pueden ser representados por el modelo de Ising, en particular los referentes al campo de adsorción en superficies, como es el caso de monocapas adsorbidas en superficies sólidas de simetría (100) [8], como por ejemplo la adsorción de H en W (100) [9] y Te sobre Cu (100) [10].

Para este trabajo partimos del modelo de Ising para estudiar procesos de adsorción en redes triangulares con y sin interacciones.

2.4.1 Modelo de Ising

El sistema está representado por una red de sitios donde una configuración espacial es un arreglo de espines +1 o -1 en cada sitio. Es decir, cada sitio puede estar en uno de los dos estados posibles. Para completar el modelo es necesario definir una interacción $-J$ entre NN, de tal manera que el Hamiltoniano del sistema viene dado por $H = -J \sum_{(i,j)} s_i s_j$, donde s_i es la variable de ocupación del sitio “ i ”. Si $J > 0$ tendremos un modelo ferromagnético y si $J < 0$ uno antiferromagnético. También es posible agregar un campo magnético externo. Este modelo se puede resolver analíticamente para el caso 1D, en cuyo caso la solución no presenta transición de fase y en 2D en ausencia de campo externo.

El modelo de Ising presenta transiciones de fases orden-desorden en redes de dimensión igual o mayor a 2D.

Aunque el modelo de Ising es una descripción muy simplificada de la transición de fase ferromagnética y antiferromagnética, es muy importante porque muchos otros sistemas pueden ser representados exacta o aproximadamente por este modelo. En particular la formulación del gas de red en el ensamble gran canónico, puede ser representada exactamente por la formulación del modelo de Ising.

2.4.2 Modelo de Potts

El modelo de Potts es una generalización del modelo de Ising. En este modelo se consideran espines colocados sobre una red. Las variables correspondientes a los espines s_i pueden tomar valores que van de $1 \dots q$ donde q

es por definición el número de estados. El Hamiltoniano entonces queda dado por:

$$H = -J \sum_{(i,j)} \delta(s_i, s_j) \quad 2.1$$

donde la suma es sobre todos los pares de primeros vecinos y J es la energía interacción entre los espines.

Generalmente el problema ha sido estudiado en 2D, pero cualquier relación entre vecinos es posible. Otra generalización es incluir un campo magnético externo h , y colocar la energía de interacción dentro de la suma.

$$H = -\sum J_{i,j} \delta(s_i, s_j) - \sum_i h_i s_i \quad 2.2$$

A pesar de ser un modelo muy simple, el modelo de Potts es muy útil para el estudio de transiciones de fase. Por mencionar algún ejemplo en una red 2D con $J > 0$ existe una transición de fase de primer orden si $q > 4$. Cuando $q \leq 4$ se observa una transición continua o de segundo orden, como en el modelo de Ising cuando $q = 2$.

2.5 Exponentes críticos

Una definición precisa de los exponentes críticos la encontramos en la referencia [2], estas cantidades describen el comportamiento de las principales cantidades de interés físico cerca del punto crítico.

Supongamos que una cantidad termodinámica es representada por una función $f(\varepsilon)$, donde

$$\varepsilon = \frac{T - T_c}{T_c} = \frac{T}{T_c} - 1 \quad 2.3$$

una variable adimensional que sirve para medir la diferencia de temperatura con respecto a la temperatura crítica. La función $f(\varepsilon)$ es positiva y continua para valores de ε suficientemente pequeños y existe el límite:

$$\lambda = \lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} \frac{\ln f(\varepsilon)}{\ln \varepsilon} \quad 2.4$$

Este límite es llamado exponente crítico que debe ser asociado con la función $f(\varepsilon)$ como $f(\varepsilon) \approx \varepsilon^\lambda$, es importante destacar que esto no implica que:

$$f(\varepsilon) = A\varepsilon^\lambda \quad 2.5$$

En forma general podemos decir que f es una función presenta términos correctivos como:

$$f(\varepsilon) = A\varepsilon^\lambda (1 + B\varepsilon^y + \dots) \quad 2.6$$

con $y > 0$, y B es una constante, tiene a λ como exponente crítico, siendo esta la función más completa para definir la variable de interés.

Y aquí surge la siguiente pregunta: ¿Por qué son tan importantes los exponentes críticos si dan menor información que la forma funcional para todo el intervalo de temperaturas de la cantidad termodinámica en cuestión?

Existen dos posibles respuestas; la primera es que existe evidencia experimental que muestra que en las cercanías del punto crítico, la función $f(\varepsilon)$ esta dominada por el primer término de la ecuación 2.6. Consecuentemente, en un gráfico *log-log* vemos que, en las cercanías del punto crítico, aparece una línea cuya pendiente toma el valor del exponente crítico. Por lo que, el exponente crítico es una función medible mientras que la función completa no lo

es. Una segunda razón es que las relaciones entre los exponentes críticos de distintas cantidades pueden ser obtenidas desde consideraciones de la termodinámica y la mecánica estadística básica, trascendiendo cualquier sistema en particular.

Ahora se introducirán los exponentes del punto crítico, más comúnmente usados tanto para fluidos como para sistemas magnéticos.

Se comenzará por el comportamiento del parámetro de orden, como mencionamos anteriormente, el comportamiento en la diferencia de las densidades entre el vapor y el líquido, ver figura 2.2, nos permite postular que la dependencia de esta diferencia con la temperatura en la vecindad del punto crítico T_c tendrá la forma:

$$\frac{\{\rho_L(T) - \rho_G(T)\}}{2\rho_c} = B \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta [1 + \dots] \quad 2.7$$

Un caso bien estudiado es el gráfico presentado por Guggenheim [2], en el cual muestra la dependencia con la temperatura reducida de la diferencia de las densidades vapor-líquido, para ocho fluidos simples (A, Kr, Xe, N₂, O₂, CO y CH₄). El hecho de que los datos debidamente normalizados caigan sobre una sola curva esta de acuerdo con la ley de estados correspondientes.

Por lo que la definición del exponente crítico β , de acuerdo con la ecuación 2.3, para cualquier parámetro de orden M , queda dada por:

$$\beta = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln M}{\ln(-\varepsilon)} \quad 2.8$$

de donde $M^3 \propto (T_c - T)$ y los términos de corrección se anulan conforme $\varepsilon \rightarrow 0$. Los exponentes del punto crítico son comúnmente calculados midiendo la pendiente de los gráficos en escala log-log de los datos experimentales a partir de la

ecuación 2.8 como $\beta = d(\ln M) / d(\ln(-\varepsilon))$. Este es un procedimiento rápido para calcular el exponente crítico, sin embargo tiene la dificultad de que hay que conocer el valor de la temperatura crítica *a priori*.

Ahora pasaremos al caso de algunas otras cantidades termodinámicas. La inversa de la compresibilidad isotérmica K_T^{-1} diverge a infinito conforme la temperatura se acerca a la temperatura crítica. A partir de esto se pueden definir dos coeficientes γ' y γ , no necesariamente iguales, dependiendo desde donde se aproxima al valor del punto crítico, si desde valores superiores a T_c , ($T \rightarrow T_c^+$) o si lo hace desde valores inferiores a T_c ($T \rightarrow T_c^-$) como:

$$\frac{K_T}{K_T^0} = \begin{cases} C'(-\varepsilon)^{-\gamma'}(1+\dots) & \rightarrow \text{para } [T < T_c, \rho = \rho_L(T) \text{ o } \rho_G(T)] \\ C\varepsilon^{-\gamma}(1+\dots) & \rightarrow \text{para } [T > T_c, \rho = \rho_0] \end{cases} \quad 2.9$$

donde K_T^0 es la compresibilidad de un gas ideal de densidad ρ_c a $T=T_c$.

El exponente δ describe la variación de $p-p_c$ con $\rho-\rho_c$ a lo largo de la isoterma crítica, $T=T_c$ como:

$$\frac{p-p_c}{p_c^0} = D \left| \frac{\rho}{\rho_c} - 1 \right|^\delta \text{sgn}(\rho - \rho_c) \quad 2.10$$

donde p_c^0 es la presión que el sistema tendría en $\rho=\rho_c$ y $T=T_c$, si las partículas del sistema no interactúan.

Los exponentes para el calor específico C_v , son α' y α definidos por la relación:

$$C_v = \begin{cases} A'(-\varepsilon)^{-\alpha'}(1+\dots) & \rightarrow \text{para } [T < T_c, \rho = \rho_L(T) \text{ o } \rho_G(T)] \\ A\varepsilon^{-\alpha}(1+\dots) & \rightarrow \text{para } [T > T_c, \rho = \rho_0] \end{cases} \quad 2.11$$

Los exponentes ν' ν y η se refieren al comportamiento de la función de correlación $G(r)$ de pares en la región crítica. La longitud de correlación ξ es una medida del intervalo sobre el cual la función de correlación toma valores grandes. Una cantidad típica de una transición de fase es que la longitud de correlación tiende a infinito en $T=T_c$, definiéndose los exponente ν y ν' a través de:

$$\xi = \begin{cases} \xi_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-\nu} & \rightarrow \text{para } [T < T_c] \\ \xi_0 \left(\frac{T}{T_c} - 1\right)^{-\nu} & \rightarrow \text{para } [T > T_c] \end{cases} \quad 2.12$$

En muchos casos la función de correlación de pares cae a cero con la distancia r en el punto crítico $T=T_c$, como una simple ley de potencias de la forma:

$$G(r) \approx \frac{W}{r^{d-2+\eta}} \rightarrow \text{para } [T = T_c, p = p_c] \quad 2.13$$

definiendo el exponente crítico η . En la función anterior d es la dimensionalidad del sistema.

Las definiciones de los exponentes críticos se resumen en la tabla 2.1.

Exponente	Definición	ε	Cantidad
α'	$C_v \approx (-\varepsilon)^{-\alpha}$	<0	Calor específico a volumen constante
α	$C_v \approx \varepsilon^{-\alpha}$	>0	Calor específico a volumen constante
β	$\rho_L - \rho_G \approx (\varepsilon)^{-\beta}$	<0	Diferencia de densidad vapor-líquido
γ'	$K_T \approx \varepsilon^{-\gamma}$	<0	Compresibilidad isotérmica
γ	$K_T \approx \varepsilon^{-\gamma}$	>0	Compresibilidad isotérmica

δ	$\Delta\rho = \Delta\rho ^\delta \text{sgn } \Delta\rho$	0	Isoterma crítica
ν'	$\xi_T \approx (-\varepsilon)^{-\nu'}$	<0	Longitud de correlación
ν	$\xi_T \approx \varepsilon^{-\nu}$	<0	Longitud de correlación
η	$G(r) \approx r ^{-(d-2+\eta)}$	>0	Función de correlación de pares ($d = \text{dimensionalidad del sistema}$)

Tabla 2.1 Exponentes críticos para sistemas fluidos.

2.5.1 Proceso de percolación

Una de las razones de por que la percolación ha sido ampliamente estudiada en los últimos años es que es un modelo útil para el estudio de los fenómenos críticos ya que es fácil construir una imagen visual cerca del umbral de percolación o punto crítico y por consecuencia examinar de forma sencilla el comportamiento del sistema para extenderlo a transiciones de fase de sistemas más complejos.

Los temas centrales de la percolación que necesitan ser analizados son la determinación de los umbrales de percolación para varias estructuras, es decir, para valores diferentes de conectividad entre átomos o moléculas y la confirmación de “universalidad” en el sentido de que los exponentes críticos son invariables con respecto a la estructura de la red, dependiendo así únicamente de la dimensión de esta. Ver tabla 2.2

2D	Tipo de superficies	
	Red Periódica	Red no periódica
Conectividad (z)	Red Periódica	Red no periódica
Constante	Parece existir	No estudiadas
Variable	No estudiadas	No estudiadas

Tabla 2.2 Existencia de universalidad en diferentes tipos de redes [11,12]

El proceso de percolación es un ejemplo propiedades físicas que se pueden expresar por medio de los exponentes críticos. Estos exponentes son independientes de la estructura de la red pero dependen de la dimensión en la que esta se encuentre.

En general el proceso de percolación se ha estudiado como percolación de sitios o percolación de enlaces, en forma separada y se ha encontrado que exceptuando algunas estructuras sencillas de redes en dos dimensiones, como son las redes: cuadrada y triangular; los umbrales de percolación a partir de los cuales se deducen los exponentes críticos, se han calculado numéricamente o por medio de simulaciones computacionales. Ver tabla 2.3.

La mayoría de las estimaciones de estas cantidades surge de estudios numéricos o de expansiones de series. A partir de estudios numéricos se ha encontrado que los umbrales de percolación dependen de la dimensión del sistema y del número de coordinación z .

Para el caso de las simulaciones es evidente que entre más grande sea la red más preciso será el valor del umbral de percolación, pero no siempre es posible simular redes muy grandes. En este trabajo, como se explica en el capítulo siguiente, se realizó un estudio de redes que involucran tanto sitios y enlaces con conectividad variable utilizando un método que nos permite extrapolar al infinito el tamaño de red, L , para calcular los umbrales de percolación y algunos exponentes críticos con bastante precisión.

Algunos de los fenómenos físicos que se pueden representar mediante el proceso de percolación son la aparición de orden magnético o cristalino en sistemas desordenados.

	Red	Calculado	Teórico	Numérico
Enlaces	Cuadrada	0.5001 ± 0.0003	0.53	
	Triangular	0.3473 ± 0.0002	0.3472913	
Sitios	Cuadrada	0.5930 ± 0.0001		0.593 ± 0.0594

	Triangular		0.5	0.5001±0.0004
--	------------	--	-----	---------------

Tabla 2. 3 Comparación entre umbrales de percolaciones [13]

2.5.2 Exponentes críticos para el proceso de percolación

De acuerdo con la hipótesis de escalamiento de Stauffer [13] las cantidades mostradas en la tabla 2.4 representan las definiciones de los exponentes críticos para el proceso de percolación, donde θ es la concentración de sitios o enlaces, θ_c la concentración crítica en un sistema infinito, d es la dimensión de la red, $n_s(\theta)$ es el número de cúmulos de tamaño s a cubrimiento θ , L es la dimensión lineal de la red, s_{perc} es el tamaño del cúmulo de percolación y f es una función apropiada.

Exponente	Cantidad	Comportamiento Crítico
α	número total de cúmulos	$M_0 \propto \theta - \theta_c ^{(2-\alpha)}$
β	fuerza del cúmulo infinito $\theta > \theta_c$	$P \propto (\theta - \theta_c)^\beta$
γ	tamaño promedio de cúmulo	$S \propto \theta - \theta_c ^{-\gamma}$
ν	longitud de correlación $\theta = \theta_c$	$\xi \propto \theta - \theta_c ^{-\nu}$
τ	número de cúmulos $\theta = \theta_c$	$n_s(\theta_c) \propto s^{-\tau}$
D	dimensión fractal $\theta = \theta_c$	$s_{perc} \propto L^D$
σ	número de cúmulos $\theta \neq \theta_c$	$n_s(\theta) \propto s^{-\tau} f((\theta - \theta_c)s^\sigma)$

Tabla 2.4 Exponentes críticos para el proceso de percolación.

Bibliografía

1. J.M. Yeomans, “*Statistical Mechanics of Phase Transitions*”, Clarendon Press, Oxford, **1997**
2. J.A. Zgrablich, “*Mecánica Estadística Avanzada*”, (en prensa).
3. H.E. Stanley, “*Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena*”, Oxford University Press, Nueva York, **1971**
4. P.W. Anderson, “*Basic Notions of Condensed Matter Physics*”, Perseus Publishing, **1997**

5. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, “*Statistical Physics Part 1* , vol.5 of *Course of Theoretical Physics*”, Pergamon, 3rd Ed. **1994**
6. D.E. Andersson, S. Andersson, *Surf. Sci.* **1970**, 23, 311.
7. N. Goldenfeld, “*Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group*”, Perseus Publishing, **1992**
8. A.J. Ramirez-Pastor, Tesis de Doctorado, Adsorción y Difusión con Múltiple Ocupación de Sitios, UNSL, Argentina, **1998**.
9. K. Binder, L.D. Landau, *Surf. Sci.* **1976** 61, 577.
10. G. Doyen, G. Ertl, M. Plancher, *J. Chem. Phys.* **1975** 62, 2975. F. Yonezawa y S. Sakamoto, *Physical Review B* **1989**, I, 40 1
11. F. Yonezawa y S. Sakamoto, *Physical Review B* **1989**, I, 40 1
12. F. Yonezawa y S. Sakamoto, *Physical Review B* **1989**, II, 40 1
13. D. Stauffer, *Introduction to Percolation Theory* ,Taylor y Francis, Londres, **1985**

SIMULACIÓN DE MONTE CARLO DEL PROCESO DE PERCOLACIÓN

3.1 Teoría de Percolación

La teoría de percolación aleatoria en 2D se encarga de estudiar las trayectorias de partículas adsorbidas que se forman para llegar de un lado a otro de una superficie en cualquiera de sus direcciones. Para este propósito se define una red suficientemente grande en contacto con un baño de partículas que se adsorben aleatoria e irreversiblemente sobre los sitios, con una probabilidad p , independiente de sus vecinos y cada sitio tiene una probabilidad de encontrarse vacío de $(1-p)$. La teoría de percolación se encarga de estudiar los cúmulos que se forman, es decir, los grupos de primeros vecinos ocupados y como éstos tienden a generar el cúmulo o racimo crítico de percolación.

3.1.1 Cúmulos, percolación y umbral de percolación

En un arreglo de cuadrados como el que se muestra en la Figura 3.1, donde una cierta fracción de sitios se encuentra llena (elipses rojas), y el resto se dejan vacíos, se define un cúmulo como el grupo de vecinos ocupados, considerándose vecinos sólo aquellos sitios que comparten un lado del cuadrado.

Hasta ahora se han estudiado por separado la percolación de sitios y la percolación de enlaces, en la primera cada sitio se encuentra ocupado con una probabilidad p y vacío con una probabilidad $(1-p)$, los cúmulos formados son grupos de sitios vecinos ocupados; mientras que en la percolación de enlaces todos los sitios se encuentran ocupados y las líneas entre sitios se consideran enlaces,

cada línea puede ser un enlace abierto (conductor) con probabilidad p o un enlace cerrado (no conductor) con probabilidad $(1-p)$, los cúmulos son grupos de sitios conectados por enlaces abiertos.

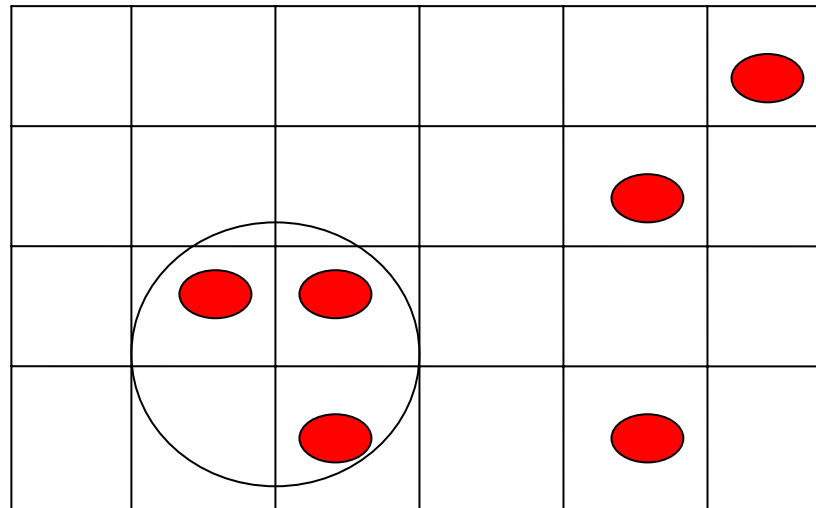


Figura 3.1 Definición de cúmulos, en percolación de sitios, las elipses rojas que se encuentran dentro del círculo, pertenecen a un mismo cúmulo.

El umbral de percolación θ_c , es aquella concentración o cubrimiento θ , en donde aparece una trayectoria infinita en una red infinita. Es decir, para toda $\theta > \theta_c$ existe un cúmulo que va de lado a lado de la red, formando el cúmulo, o racimo, crítico de percolación.

3.2 Sistemas desordenados

Los temas centrales de la percolación superficial 2D que necesitan ser analizados son la determinación de los umbrales de percolación para estructuras desordenadas, es decir, para valores diferentes de conectividad z , entre sitios vecinos y la confirmación de “universalidad” en el sentido de que los exponentes críticos son invariables con respecto a la estructura de la red, dependiendo así únicamente de la dimensión de ésta.

En este trabajo estudiamos la percolación mixta, es decir, redes de sitios-enlaces en donde el proceso de adsorción aleatoria de k-meros se lleva a cabo.

Con la finalidad de comprobar la existencia de estructuras complejas se construyeron los diagramas de fase y se calcularon los exponentes críticos para mostrar que este proceso corresponde a la misma clase de universalidad que la percolación ordinaria en 2D.

El modelo de percolación aleatoria describe el caso más simple de transición de fase que presenta un comportamiento crítico no trivial [1-7]. Este cambio de fase es ocasionado exclusivamente por causas geométricas y es importante para un gran número de procesos. Por mencionar algunos; en ciencias naturales: el modelo se ha usado para estudiar la infección por plagas de algunos árboles y plantas [3], así como también para la propagación de incendios forestales [8]. Aplicaciones en ciencias sociales incluyen el estudio de la propagación de rumores y la distribución y crecimiento de ciudades [9]. En física, el modelo de percolación aleatoria se puede utilizar como un modelo simple e idealizado para el estudio de la distribución de petróleo o gas en los pozos petroleros [3]. El modelo es útil para simular el fenómeno de conducción electrónica en sólidos amorfos [10]. Desde un punto de vista teórico, el modelo de percolación ha sido extensamente estudiado y se han obtenido algunos resultados exactos para redes periódicas [11-16].

Para muchos sistemas de percolación reales, las propiedades físicas más importantes dependen de la geometría detallada del sustrato y de la forma y tamaño de las partículas adsorbidas [14,17-25]. La percolación es un proceso aleatorio que tiene que ver con objetos elementales: sitios y enlaces, colocados aleatoriamente sobre la superficie. Diferentes superficies de percolación presentaran cúmulos de sitios o enlaces de diferentes formas y tamaños. Se ha demostrado, en ambos modelos, precolación de sitios y percolación de enlaces, que un cambio abrupto en alguna de las propiedades del sistema puede ocurrir en algún valor umbral de cubrimiento, θ_c . Aunque este cambio es debido exclusivamente a cambios geométricos, se puede describir en términos de

transiciones de fase de segundo orden. El modelo de percolación presenta dos características esenciales: comportamiento crítico y correlaciones de largo alcance cerca del punto crítico [3,10]. El umbral de percolación θ_c , corresponde a la concentración mínima en la cual aparece un cúmulo infinito formado en una red infinita [27-29]. θ_c depende de la dimensión espacial d , el tipo de percolación (sitios o enlaces) y la geometría de la red. Para calcular los umbrales de percolación en una red finita se desarrolló un modelo estadístico [3]. La teoría de escaleo describe el comportamiento de algunas cantidades en las proximidades de θ_c donde se produce la transición de fase. Estas propiedades se expresan haciendo uso de los exponentes críticos introducidos por la hipótesis de escalamiento. Estos exponentes son independientes de los detalles estructurales de la red y sólo dependen de la dimensión en la que se encuentra descrita la superficie.

Otras generalizaciones del modelo de percolación se han desarrollado por medio de introducir un tipo de correlación entre las probabilidades de ocupación de sitios y enlaces adyacentes que se agrupan en la teoría de percolación correlacionada. De entre ellos, uno de los modelos mas estudiados es la percolación direccionada, en la cual la actividad sólo se puede propagar en una dirección espacial pero no en la otra [30]. En todas las generalizaciones anteriores, una característica es común a todos los modelos: los elementos depositados ocupan solo un sitio al adsorberse sobre la superficie.

Por el contrario, se han hecho pocos estudios con el fin de generalizar el modelo de percolación puro, incluyendo la adsorción irreversible de elementos que ocupan más de un sitio (k-meros) a la vez [17-25]. En este caso, objetos de tamaño finito se depositan aleatoriamente (adsorción irreversible) sobre un sustrato inicialmente limpio. Este proceso es conocido como adsorción aleatoria secuencial RSA, por sus siglas en inglés [31-36]. La cantidad de interés es la fracción total de sitios, $\theta(t)$, cubiertos al tiempo t por las partículas depositadas. A causa del bloqueo de la red por los objetos adsorbidos con anterioridad, el límite de cubrimiento “cubrimiento de saturación” $\theta_{jam} = \theta(t = \infty)$, es menor que el

correspondiente al cubrimiento total ($\theta_{jam} < 1$). En consecuencia θ se encuentra en el intervalo que va de 0 a θ_{jam} para partículas que ocupan más de un sitio. Una extensa revisión de este campo, se ha discutido en varios artículos publicados hasta 1993, un excelente trabajo es el realizado por Evans [34]. Recientemente se han realizado contribuciones al campo en las referencias [24, 25, 37-44].

Desde el punto de vista experimental, numerosos estudios muestran que en algunos tipos de superficies metálicas, la adsorción molecular es el primer paso seguido por la disociación. Entre ellas, la oxidación del monóxido de carbono, que es una de las reacciones catalíticas heterogéneas más estudiadas [45]; la quimisorción disociativa de N_2 sobre Fe (111) [46], O_2 en Pt (111) [47], O_2 en Ir (111) [48], etc. En todos estos casos la molécula diatómica se disocia, se rompe en dos monómeros y cada uno ocupa un sitio de adsorción. La distribución de los monómeros disociados y la estructura de los cúmulos formados por ellos son factores importantes en el proceso catalítico. La adsorción disociativa puede ser estudiada como un proceso de percolación de dímeros, en este sentido, Gao *et al.* [23] investigó el proceso de adsorción disociativa de dímeros y estudió las propiedades de percolación de los monómeros disociados como función de la concentración de dímeros y de la probabilidad de disociación y obtuvo el diagrama de separación de fases.

En la mayoría de los trabajos reportados previamente, la superficie se considera como una red homogénea. Sin embargo, para muchos sistemas reales, las propiedades físicas más importante dependen de la geometría detallada del sustrato, y en contraste con la estadística de partículas simples, la degeneración de arreglos de k -meros esta fuertemente influenciada por la estructura de la superpie de adsorción.

Bajo este contexto proponemos un modelo más realista en el cual: la estructura de la superficie no es periódica (algunos enlaces se han eliminado de forma aleatoria y el número de coordinación o la conectividad cambian de sitio a sitio) y las partículas adsorbidas pueden ocupar k sitios adyacentes.

3.3 Cinética de adsorción y cubrimiento de saturación

Hasta ahora el proceso de RSA ha sido estudiado extensamente para el caso de redes regulares, en el que cada sitio es rodeado por un número igual de sitios [31-36]. Las redes triangulares que se estudiaron en este trabajo están constituidas por sitios y enlaces; cada sitio se encuentra interconectado a sus sitios vecinos por medio de seis enlaces. Con el objetivo de generar una red heterogénea, la conectividad promedio de la red se puede variar desde cero hasta seis, *i.e.*, una superficie con conectividad igual a seis tendrá el total de los enlaces conductores, mientras que una superficie con conectividad igual a tres mantendrá tan sólo el 50% de los enlaces conductores. Una conectividad promedio se alcanza a través de volver no conductores una cantidad apropiada de enlaces seleccionados aleatoriamente.

La simulación de monómeros depositados comienza con la elección aleatoria de un sitio del sustrato. Si el sitio seleccionado no se encuentra ocupado, el monómero es adsorbido, si el sitio se encuentra ocupado el intento falla y se repite el proceso. En la adsorción de monómeros la superficie siempre puede ser recubierta al 100%. Para la adsorción de dímeros, se selecciona un sitio al azar y, si este se encuentra vacío, se trata de adsorber la partícula buscando aleatoriamente entre los seis sitios vecinos alguno que se encuentre desocupado y que también se encuentre conectado al primero por un enlace conductor. Si el segundo sitio se encuentra desocupado y el enlace es conductor, el dímero es adsorbido, si alguno de los pasos falla, el proceso vuelve a comenzar. El mismo procedimiento se sigue para los trímeros, en este caso el tercer sitio se selecciona aleatoriamente de los cinco sitios vecinos restantes. Para los dímeros lineales existen seis posibles orientaciones. Para los trímeros existen tres formas básicas: el trímero lineal con tres posibles orientaciones, los trímeros que forma un ángulo de

60° y 120° con seis posibles orientaciones cada uno. Todas las formas y orientaciones tienen la misma probabilidad de adsorción.

Como se dijo con anterioridad el θ_{jam} , es el cubrimiento límite que se puede alcanzar sobre la superficie en tiempos lo suficientemente largos. El cubrimiento de saturación depende del tamaño y de la simetría de los objetos depositados, en este caso también depende de la conectividad de la superficie. El tiempo se cuenta como el total de intentos de adsorber una partícula que son exitosos o no durante el proceso de adsorción irreversible. La saturación límite es alcanzada cuando ya no es posible adsorber ningún k-mero sobre la superficie. Este punto se alcanza después de realizar aproximadamente unos 3×10^5 MCS. La simulación se realiza de forma separada para monómeros, dímeros y trímeros sobre superficies de tamaño $L/k = 128$ para cada valor de conectividad promedio. Se utilizan condiciones periódicas en todas direcciones. Los datos resultantes se promedian sobre 100 corridas independientes para cada conectividad.

Para el proceso RSA en redes triangulares, el cubrimiento de saturación se aproxima por la función dada por [35, 36]:

$$\theta(t) = \theta(\infty) - A \exp\left(-\frac{t}{\sigma}\right) \quad 3.1$$

donde A y σ son parámetros que dependen de la forma y orientación del k-mero depositado. Estos parámetros son muy sensibles a las reglas de adsorción irreversible. De la ecuación 3.1 puede obtenerse $\theta(\infty)$ de la simulación en tiempo finito. El cubrimiento de saturación decrece exponencialmente conforme el tamaño del k-mero aumenta [37]. Para el caso de la adsorción en redes heterogéneas, encontramos que el cubrimiento de saturación decrece monótonamente a medida que la conectividad de la superficie decrece, como se muestra en la Figura 3.2 donde θ_{jam} es graficado en función de la conectividad de

la superficie, las líneas continuas representan el ajuste por medio de la ecuación 3.1.

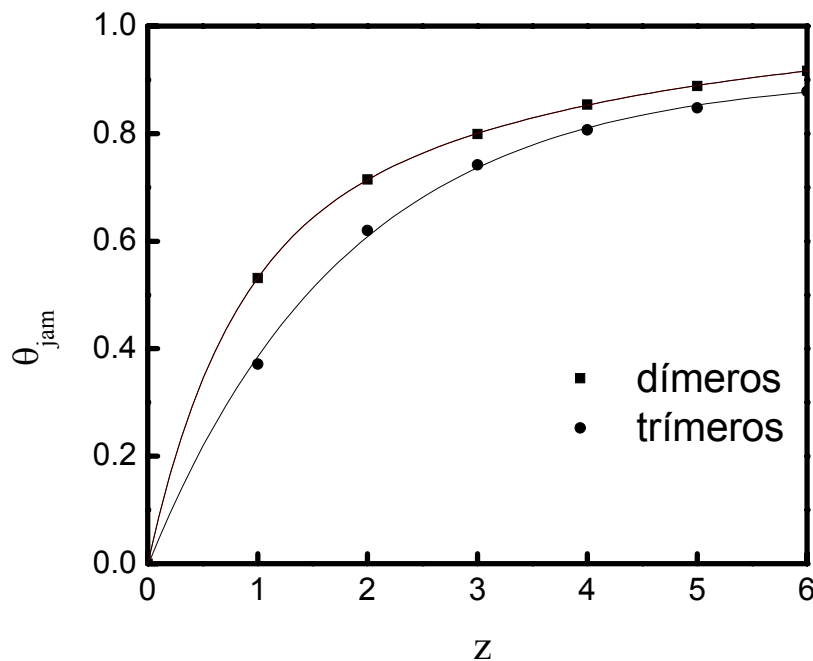


Figura 3.2 La gráfica muestra θ_{jam} versus z para dímeros y trímeros. Para monómeros la red siempre puede recubrirse completamente y la curva queda descrita por $\theta_{jam}=1$.

3.4 Umbral de Percolación.

Es difícil determinar el umbral de percolación, pero existen algunas redes especiales que debido a sus características geométricas nos permiten calcular los valores de los umbrales de percolación exactamente. Se conocen los valores exactos de los umbrales de percolación de enlaces para las redes cuadradas, triangulares y panal de abejas, mientras que para la percolación de sitios se conocen los valores exactos para la red triangular y Kagomé [3].

El proceso de percolación puede ser formulado de forma general asumiendo que tanto sitios como enlaces se encuentran aleatoria e independientemente ocupados con fracciones de ocupación p_s y p_b respectivamente. Esta es conocida como percolación mixta de sitios-enlaces (S-B) [50]. Bajo esta descripción es

posible definir dos tipos de percolación, sitios y enlaces ($S \cap B$) y sitios o enlaces ($S \cup B$): en $S \cap B$, un cúmulo se considera como un conjunto de sitios llenos conectados por enlaces conductores. $S \cap B$ representa la percolación sitio-enlace (SBP), que tiene muchas aplicaciones en distintos campos. Por ejemplo, ha sido utilizada para describir la transición sol-gel (gelación) de polímeros [51]. En este modelo, los enlaces representan los enlaces químicos, los sitios ocupados equivalen a los monómeros y los sitios vacíos representan las moléculas de solvente. Los sitios se encuentran correlacionados como en el modelo de gas reticulado para una mezcla binaria. En la percolación $S \cup B$, tanto los sitios ocupados como los enlaces conductores contribuyen en la formación del cúmulo. En la figura 3, se pueden ver las diferentes configuraciones de conducción local (aquellas que contribuyen a la formación de la trayectoria de percolación) de los dos tipos de percolación descritos.

El diagrama de fases del sistema sitio-enlace en el espacio parametrizado p_s-p_b se ha utilizado ampliamente para percolación de monómeros en redes regulares. El método de cálculo fue desarrollado por Hoshen mediante simulaciones de Monte Carlo (MC) [3, 52]. Agrawal *et al.* [53] y Nakanishi y Reynolds [50] demostraron, usando expansiones de series y renormalización de espacio-posición, respectivamente, que los exponentes críticos de la percolación de sitios son válidos también para la percolación sitio-enlace.

Más tarde, Yanuka y Engoman [54] propusieron una ecuación para la curva crítica que separa la transición sol-gel en el modelo SBP, para las redes: cuadrada, triangular, cúbica simple y cúbica centrada en el cuerpo. Recientemente, Tarasevich y van der Mark [55] presentaron un estudio muy completo, donde los umbrales de percolación se calcularon usando simulaciones numéricas, para una gran cantidad de redes desde 2D hasta 5D.

En este trabajo, nosotros estudiamos por medio de simulación de MC y la teoría de escalamiento finito, la percolación S-B para monómeros, dímeros y trímeros, depositados sobre una red triangular con conectividad variable. Para

realizar las simulaciones numéricas, primero construimos las redes triangulares formadas de N sitios y $3N$ enlaces.

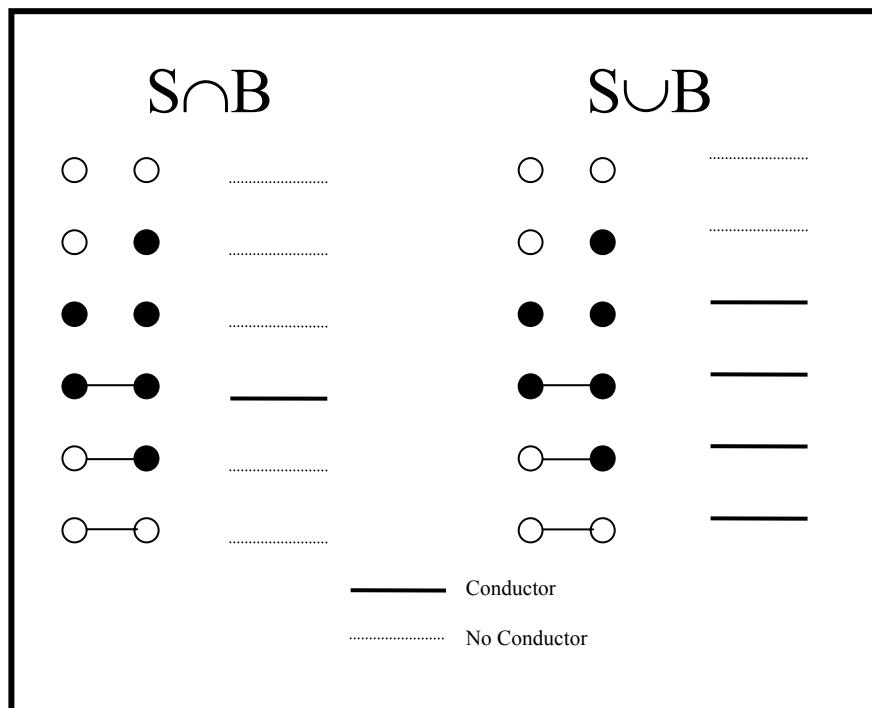


Figura 3.3 Criterios de percolación $S \cap B$ y $S \cup B$. Las líneas continuas representan las trayectorias de percolación.

Definimos una fracción de enlaces no conductores para cada valor de conectividad y estos enlaces se remueven aleatoriamente de la red. La proporción de tamaño L/k se mantiene constante durante todas las simulaciones para evitar los errores que podrían derivar de la relación del tamaño del k -mero con respecto al tamaño de la red. Enseguida, las partículas son adsorbidas mediante el proceso RSA, descrito con anterioridad, hasta un cubrimiento dado θ y finalmente estudiamos las trayectorias de percolación en las redes resultantes. En nuestro problema θ es equivalente a la fracción de sitios ocupados en el problema de percolación de sitios, y $z/6$ es equivalente la fracción de enlaces conductores en la percolación de enlaces.

Para sistemas como el que nosotros estamos considerando, donde no existe la simetría topológica, los umbrales de percolación sólo pueden ser calculados numéricamente mediante simulación por computadora. En función de encontrar el cubrimiento crítico θ_c hemos seguido el procedimiento descrito por Yonezawa y Sakamoto [56,57]. Como predice la teoría de escalamiento [6], entre mayor sea el tamaño del sistema de estudio, mas precisos serán los valores de los umbrales de percolación calculados. Por lo que, la teoría de escalamiento de tamaño finito, nos da las bases para calcular los umbrales de percolación y los exponentes críticos de forma mas o menos precisa. Con esta finalidad se define la probabilidad de que una red de tamaño $L \times L$ percole a una concentración θ , $R=R_L^X(\theta)$ [3]. En este trabajo como en las referencias [56,57], se pueden hacer las siguiente definiciones con respecto al significado de X : a) $R=R^{R(D)}_L(\theta)$ como la probabilidad de encontrar un cúmulo de percolación en la dirección transversal (longitudinal); b) $R=R^I_L(\theta)$ como la probabilidad de encontrar un cúmulo de percolación en ambas direcciones, longitudinal y transversal y c) $R=R^U_L(\theta)$ como la probabilidad un cúmulo de percolación ya sea longitudinal o transversalmente.

El primer paso para determinar el umbral de percolación es evaluar en el valor del umbral efectivo $\theta_c(L)$ para una red de tamaño L . En la simulación MC, $R=R_L^X(\theta)$ se determina para cada valor discreto de θ de acuerdo a las redes finitas consideradas. Entonces, cada corrida de MC consiste en los siguientes pasos: a) la construcción de las redes para cada cubrimiento, y b) el análisis del cúmulo por medio del algoritmo de Hoshen y Kopelman [52], con este algoritmo se determina el número de cúmulos, n_s , de tamaño s , (un cúmulo de tamaño s esta compuesto por s elementos conectados) con la finalidad de establecer si existe un cúmulo de percolación. Esta isla de percolación puede determinarse utilizando el criterio $X=R, I$ o U . Se realizan m corridas de estos dos pasos para obtener el valor m^X para las cuales se formó un cúmulo de percolación en el criterio X . Entonces, $R=R_L^X(\theta)=m^X/m$ es calculado y se repite el procedimiento. En nuestro caso, usando el criterio U , estimamos los valores de $\theta_c(L)$ para cuatro valores de

L , tal que $L/k=100, 142, 224$ y 316 . Para cada valor de L y z , $m = 500$ repeticiones del sistema se usaron para obtener el valor de $\theta_c(L)$.

El segundo paso es extrapolar el valor de $\theta_c(L)$ al límite $L \rightarrow \infty$ haciendo uso de la hipótesis de escaleo [7-12]. De aquí la longitud de correlación ξ se puede expresar de la forma:

$$\xi \propto [\theta - \theta_c(\infty)]^{-\nu} \quad 3.2$$

donde ν es un exponente crítico cuyo valor analítico es $4/3$.

Para una red finita de tamaño L tenemos un valor crítico $\theta_c(L)$ y la longitud de correlación ξ alcanza el valor de la dimensión lineal L de la red, por lo que:

$$\theta_c(\infty) = \theta_c(L) - BL^{-1/\nu} \quad 3.3$$

donde B es alguna constante. Esto nos permite calcular el valor de $\theta_c(\infty) = \theta_c$.

3.5 Diagramas de fase para los procesos de adsorción de monómeros, dímeros y trímeros.

En seguida discutiremos los resultados para cada tipo de partículas adsorbidas: monómeros, dímeros y trímeros, para los dos tipos de percolación de sitios-enlaces (U, I), descritos con anterioridad.

a) Monómeros

La figura 4 muestra el diagrama de fases para la adsorción de monómeros en el plano (θ, z) . En el diagrama se pueden distinguir tres regiones.

Región I. Se encuentra a valores altos de θ y de z y que se extiende por encima de la curva superior limitante, ver figura. En esta región se lleva a cabo el proceso de percolación del tipo $S \cap B$. La curva delimitante alcanza en los extremos el valor de $\theta_c = 0.5$ para $z = 6$, que es el valor del umbral de

percolación para el caso ya bien estudiado de percolación de sitios en redes triangulares y $z = 2.083746$ para $\theta = 1$, que corresponde al ya bien calculado valor del umbral de percolación de enlaces 0.347291 en redes triangulares.

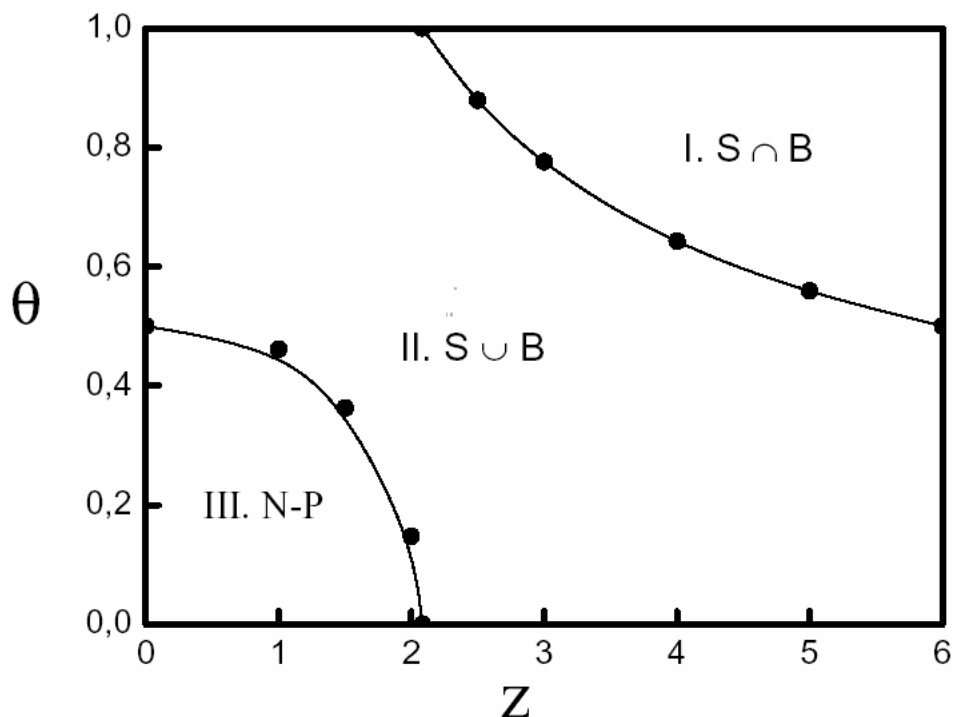


Figura 3.4 Diagrama de fases de percolación para la adsorción irreversible de monómeros. En la región I se lleva a cabo la percolación tipo $S \cap B$, en la región II se lleva a cabo la percolación tipo $S \cup B$ y en la región III no se lleva a cabo ningún tipo de percolación.

Región II. Se extiende por encima de la curva inferior limitante e incluye la región I como una subregión. En esta área se lleva a cabo el proceso de percolación $S \cup B$. La curva limitante alcanza los puntos extremos $(0,5, 0)$, correspondiente a la percolación de sitios y $(0, 2.083746)$ correspondiente a la percolación de enlaces.

Región III. Comprende el área bajo la curva inferior limitante. En esta zona no existe ningún proceso de percolación.

b) Dímeros

El diagrama de fases para la adsorción de dímeros es más complejo que para la adsorción de monómeros, el motivo de este comportamiento es la

existencia del cubrimiento de saturación para cada valor de z . En este diagrama, ver figura 5, las regiones I (percolación tipo $S \cap B$), II (percolación tipo $S \cup B$) y III (sin percolación) se encuentran delimitadas a la izquierda por la curva $\theta_{jam}(z)$ correspondiente a los dímeros, dada en la figura 2. Se puede ver (ver también la tabla 1, donde se encuentran reportados los valores de los umbrales de percolación) que las porciones correspondientes a las curvas limitantes para los procesos de percolación $S \cap B$ y $S \cup B$ por debajo de la curva $\theta_{jam}(z)$, son menores a las correspondientes en el caso de la adsorción de monómeros.

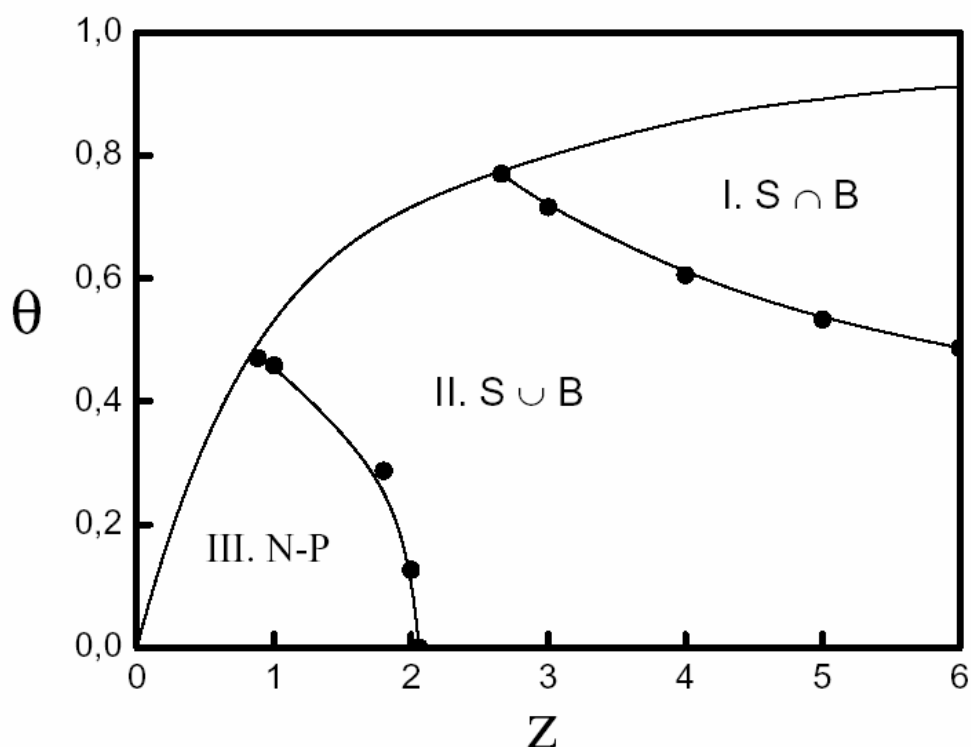


Figura 3.5 Diagrama de fases de percolación para la adsorción irreversible de dímeros. La curva limitante superior izquierda corresponde al cubrimiento de saturación correspondiente a la adsorción de dímeros. En la región I se lleva a cabo la percolación tipo $S \cap B$, en la región II se lleva a cabo la percolación tipo $S \cup B$ y en la región III no se lleva a cabo ningún tipo de percolación.

Esto significa que para una z dada, la percolación de dímeros ocurre a un valor menor de cubrimiento que en el caso de monómeros, lo que significa que la

adsorción de dímeros facilita el proceso de percolación por que asegura que existe conexión entre dos sitios ocupados.

c) Trímeros

El comportamiento para el diagrama de fases para trímeros, mostrado en la figura 6, es similar al de dímeros, las regiones de percolación se encuentran delimitadas por la curva $\theta_{jam}(z)$ correspondiente a la adsorción de trímeros. En este caso, para una z dada, el proceso de percolación se facilita con respecto a la adsorción de dímeros por el hecho de que en el caso de la adsorción de trímeros se garantiza que existirá una trayectoria conectada entre tres sitios vecinos ocupados.

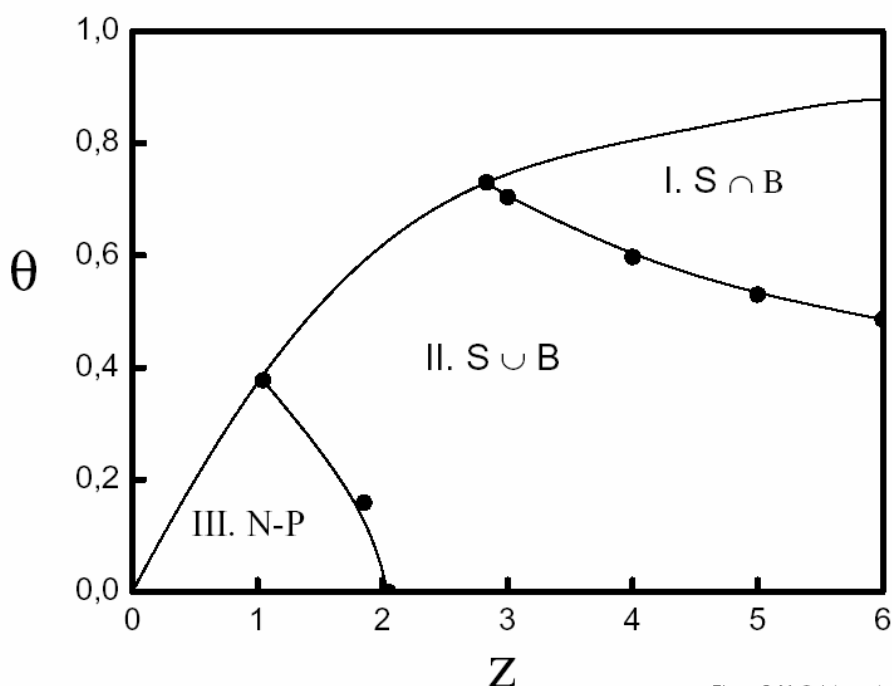


Figura 3.6 Diagrama de fases de percolación para la adsorción irreversible de trímeros. La curva limitante superior izquierda corresponde al cubrimiento de saturación correspondiente a la adsorción de trímeros. En la región I se lleva a cabo la percolación tipo $S \cap B$, en región II se lleva a cabo la percolación tipo $S \cup B$ y en la región III, no se lleva a cabo ningún tipo de percolación.

Monómeros				
Conectividad	θ_c	Teórico	Conectividad	θ_c
	$S \cup B$			$S \cap B$
0	0.49993	Red de sitios	6	0.50001
1.5	0.46131	0.50000 ^a	5	0.55889
2	0.36311		4	0.64269
2.08375	0	Red de enlaces	3	0.7759
		0.34729 ^a	2.5	0.8788
			2.0874	1
Dímeros				
Conectividad	θ_c	Conectividad	θ_c	
	$S \cup B$		$S \cap B$	
0	0.4838	6	0.4867	
1	0.4583	5	0.5326	
1.8	0.2872	4	0.6051	
2	0.12586	3	0.7154	
2.057	0	2.8	0.7472	
Trímeros				
Conectividad	θ_c	Conectividad	θ_c	
	$S \cup B$		$S \cap B$	
0	0.4792	6	0.4856	
1	0.4486	5	0.5298	
1.5	0.2154	4	0.5962	
2.053	0	3	0.7041	

Tabla 3.1 Umbrales de percolación en función de la conectividad de la red.

3.7 Exponentes críticos

Para la obtención de los umbrales de percolación para la adsorción de monómeros, dímeros y trímeros sobre redes de conectividad variable, asumimos que el valor del exponente crítico ν tiene el mismo valor de $4/3$ correspondiente a la misma clase de universalidad que la percolación de monómeros en redes homogéneas.

En esta sección, obtenemos los valores de dos exponentes críticos, ν y la dimensión fractal del cúmulo de percolación D , esto con la finalidad de verificar la hipótesis hecha para calcular los umbrales de percolación y para verificar que ni el tamaño del cúmulo de percolación ni las heterogeneidades introducidas en la red a través de variar la conectividad afectan la clase de universalidad a la que pertenece el proceso de percolación en 2D.

a) Exponente ν

Sea $\Delta_L(L)$ la desviación estándar de $dR_L(\theta)/d\theta$, ajustada mediante una función Gaussiana, para cada curva. Esta desviación también puede escalarse con respecto al tamaño de la red. Entonces,

$$\Delta_L(L) \propto L^{-1/\nu} \quad 3.4$$

Esto nos permite calcular el valor del exponente crítico ν . La figura 7 muestra, en escala *log-log*, Δ_L en función de L/k para los diferentes *k-meros*. De acuerdo con la ecuación 4, la pendiente de cada línea recta corresponde al valor de $-1/\nu$. Los valores de ν obtenidos a partir de la simulación son consistentes con el valor universal de $4/3$.

b) Dimensión fractal

La dimensión fractal D , del cúmulo de percolación se define como

$$S_{perc} \propto \alpha L^D \quad \text{en} \quad \theta = \theta_c \quad 3.5$$

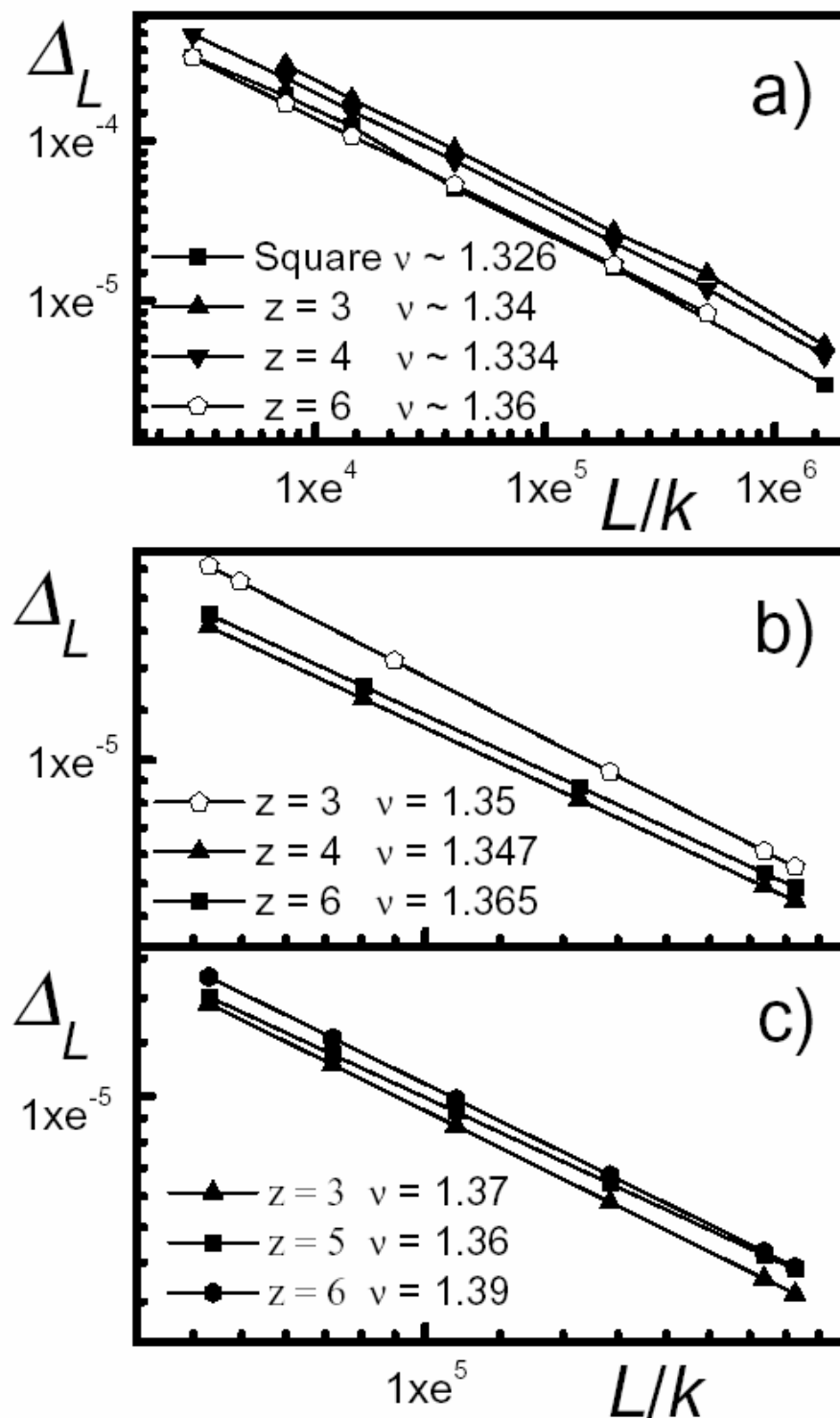


Figura 3.7 Gráfica en escala logarítmica de Δ_L en función de L/k . De acuerdo con la ecuación 4 la pendiente de cada curva corresponde al valor de $-1/\nu$. a) monómeros, b) dímeros y c) trímeros.

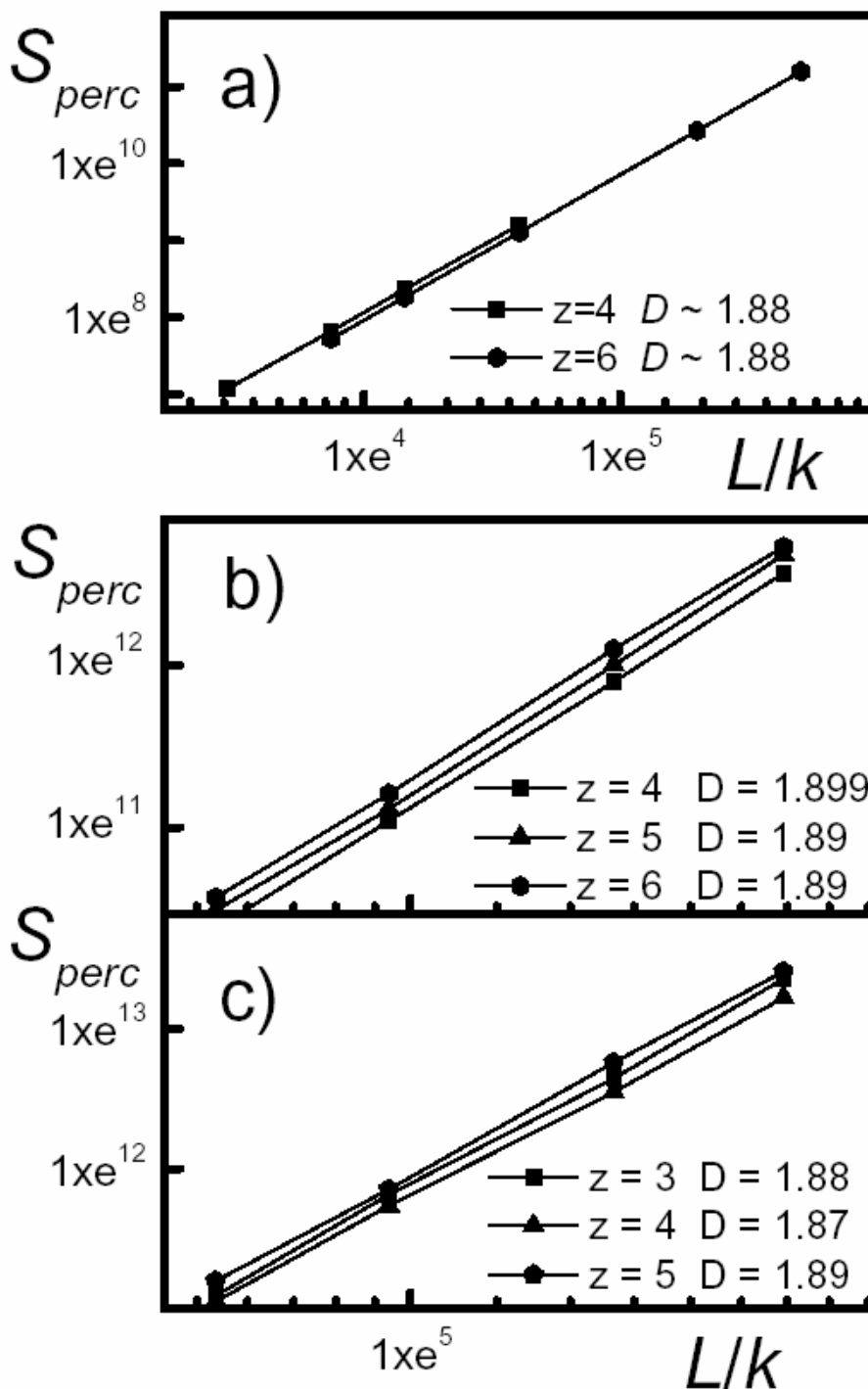


Figura 3.8 La gráfica muestra S_{perc} en θ_c como función de L/k en escala log-log. De acuerdo con la ecuación 5 la pendiente de cada curva corresponde al valor de $-1/\nu$. a) monómeros, b) dímeros y c) trímeros.

donde S_{perc} representa el número de elementos de los que se encuentra formado el cúmulo de percolación. Con la finalidad de evaluar este exponente crítico, se grafica $S_{perc}(\theta_c)$ versus L/k en escala *log-log* para diferentes valores de k . Las pendientes de estas curvas dan una estimación de la dimensión fractal del cúmulo de percolación. Nuevamente nuestros resultados mostraron que los valores de D son consistentes con el valor universal $D=91/48 \approx 1.896$.

Por lo que podemos concluir que en todos los casos estudiados, la clase de universalidad de la percolación ordinaria se mantiene cuando se adsorben partículas con múltiple ocupación en redes heterogéneas.

3.8 Conclusiones y perspectivas

En este trabajo estudiamos el modelo de percolación mixta de sitios-enlaces correspondiente a la adsorción aleatoria e irreversible de k -meros sobre superficies triangulares heterogéneas con conectividad variable. El modelo intenta representar una gran variedad de sistemas realistas en los cuales existe una múltiple ocupación de sitios sobre superficies irregulares donde la simetría de la superficie no se mantiene de un punto a otro. En nuestro modelo un k -mero puede ser adsorbido solo cuando existe una trayectoria de k sitios vacíos, para dos tipos de percolación $S \cap B$ y $S \cup B$.

Obtuvimos los diagramas de fase los cuales presentan una estructura compleja, para monómeros, dímeros y trímeros. Finalmente para todos los casos considerados, el estudio de escalamiento finito indica que este modelo pertenece a la misma clase de universalidad que el modelo de percolación aleatoria.

Una determinación más precisa de la clase de universalidad en los valores límites de z , donde el proceso de percolación se ve frustrado por la saturación de la red, requiere simulaciones más detalladas y será objeto de nuevas investigaciones.

Bibliografía

1. J.M. Hammersley, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 53, 642, **1957**
2. S. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.* 45, 574, **1973**
3. D. Stauffer, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor y Francis, Londres, **1985**
4. R.Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, John Willey y Sons, NY, **1983**
5. J.W. Essam, *Report on Progress in Physics* **1980**, 43, 833
6. K. Binder, *Reports on Progress in Physics* **1997**, 60, 488
7. C. Lorenz, R. May y R. Ziff, *J. of Statistical Physics* **2000**, 98, 961
8. G. Mackay y N. Jan, *J. Phys. A* **1984**, 17, L757
9. L. Efros, *Physics y Geometry of Disorder Percolation Theory*, MIR, Moscú, **1986**
10. M.B. Isichenko, *Percolation, statistical topography, y transport in random media*, The American Physical Society, **1992**
11. P.J. Reynolds, H. E. Stanley, y W.Klein, *Phys. A* 1976, 9, 97
12. P.D. Eschbach, D. Stauffer, y H. J. Hermann, *Phys. Rev. B*, **1981**, 23, 422
13. D. C. Rapaport, *J. Phys. A* **1985**, 18, L175
14. Y. Leroyer y E. Pommiers. *Phys. Rev. B.* **1994**, 50, 2795
15. S. Galam, J. Maugier, *Phys. Rev. E* 53, **1996**, 2177
16. S. Galam, J. Maugier, *Phys. Rev. E* **1997**, 56, 322
17. J. W. Evans y D. E. Syers, *Phys. Rev. B* **1989**, 39, 1587
18. H. Harder, A. Bunde y W. Dieterich, *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 4123
19. H. Holloway, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 874
20. M. Henkel y F. Seno, *Phys. Rev. E* 53, **1996**, 3662
21. E. L. Hinrichsen, J. Feder y T. Jossang, *J. Stat. Phys.* **1986**, 44, 793
22. B. Bonnier, M. Honterbeyrie, Y. Leroyer, C. Meyers y E. Pommiers, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 305
23. Z. Gao y Z.R. Yang, *Physica A*, **1998**, 255, 242
24. V. Cornette, A.J. Ramirez-Pastor y F. Nieto, *Physica A* **2003**, 327, 71
25. V. Cornette, A.J. Ramirez-Pastor, y F. Nieto, *Eur. Phys. J. B* **2003**, 36
26. M. Aizenman, *Nuclear Phys. B* **1997**, 485, 551
27. J. Cardy, *J. Phys A* **1998**, 31, L105
28. L. N. Shchur y S. S. Kosyakov, *Int. J. Mod. Phys. C* **1997**, 8, 473
29. L. N. Shchur, *Incipient Spanning Clusters in Square y Cubic Percolation in Springer Proceedings in Physics*, Vol. 85, Eds. D.P. Lyau, S.P. Lewis, y H.B. Schuettler, Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, **2000**
30. W. Kinzel, *Directed Percolation*, in *Percolation Structures y Processes*, Eds. G. Deutscher, R. Zallen, J. Adler, Hilger, Bristol, **1983**.
31. M.C. Barlelt y V. Privman, *J. Chem Phys.* **1990**, 93, 6820
32. V.Privman, J.-S.Wang, P.Nielaba, *Phys.Rev.B* **1991**, 43, 3366
33. P.Nielaba, V.Privman, J.-S.Wang, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **1994**, 98, 451
34. J.W. Evans, *Rev. Mod. Phys.*, **1993**, 65, 4
35. Lj. Budinski-Petkovic y U. Kozmidis-Luburic, *Physical Review E*, **1997**, 56, 6
36. S.S: Manna y N.M. Svarakic, *J. Phys. A* **1991**, 24, L671
37. H.S. Choi, J. Talbot, G. Tarjus, y P. Viot, *Phys. Rev. E* **1995**, 51, 1353
38. N. Vyewalle, S. Galam, y M. Kramer, *Eur. Phys. J. B* **2000**, 14, 407
39. M. Porto y E. Roman, *Phys. Rev. E* **2000**, 62, 100
40. G. Kondrat y A. Pekalski, *Phys. Rev. E* **2001** 63, 051108
41. G. Kondrat y A. Pekalski, *Phys. Rev. E* **2001**, 64, 056118
42. F. Rampf y E.V. Albano, *Phys. Rev. E* **2002**, 66, 061106
43. E. S. Loscar, R. A. Borzi y E.V. Albano, *Phys. Rev. E* **2005**, 68, 041106
44. P. Danwanichakul y E.D. Glyt, *Journal of Colloid y Interface Science* **2005**, 283, 41
45. R. M. Ziff, E. Gulari, y Y. Barshad, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 2553, y referencias
46. C.T. Rettner y H. Stein, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 59, 2768
47. C.T. Rettner y C.B. Mullins, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 1626
48. J.E. Davis, P.D. Nolan, S.G. Karseboom y C.B. Mullins, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 943
49. D. Stauffer, *Phys. Rep.* **1979**, 54, 1
50. H. Nakanishi y J. Reynolds, *Phys. Lett.* **1979**, A71, 252
51. A. Coniglio, H.E. Stanley y W. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **1979**, 42, 518

52. J. Hoshen y R. Kopelman, *Phys. Rev. B* **1976**, 14, 3438; J. Hoshen, R. Kopelman y E. M. Monberg, *J. Statist. Phys.* **1978**, 19, 219
53. P. Agrawal, S. Render, P.J. Reynolds, y H.E. Stanley, *J. Phys. A: Math. Gen.* **1979**, 12, 2073
54. M. Yanuka y R. Engelman, *J. Phys. A: Math. Gen.* **1990**, 23, L339
55. Y. Y. Tarasevich y S. C. van der Marck, cond- mat/ 9906078
56. F. Yonezawa y S. Sakamoto, *Physical Review B* **1989**, I, 40 1
57. F. Yonezawa y S. Sakamoto, *Physical Review B* **1989**, II, 40 1

TERMODINÁMICA DE ADSORCIÓN DE MONÓMEROS EN SUPERFICIES HETEROGÉNEAS

En este capítulo se estudiará el proceso de adsorción de monómeros en redes desordenadas. El objetivo es estudiar la influencia del desorden sobre las transiciones de fase que existen en el proceso de adsorción de monómeros en redes triangulares. El desorden es introducido por medio de eliminar enlaces los cuales físicamente equivalen a las interacciones entre las partículas de adsorbato.

4.1 Superficies desordenadas, sólidos amorfos y transiciones de fase

El proceso de adsorción sobre superficies sólidas heterogéneas [1,3] es un campo ampliamente estudiado en ciencia e ingeniería. Las heterogeneidades superficiales usualmente se separan en heterogeneidades geométricas y energéticas [1,2]. Generalmente los sólidos reales presentan combinaciones de ambos tipos. Sin embargo, estudiar esta clase de problemas por separado es útil, ya que nos ayuda a entender los efectos que causan en la adsorción de partículas que interactúan. Las heterogeneidades energéticas se manifiestan a través de la variación de la energía de adsorción de un sitio a otro, mientras que las heterogeneidades geométricas se encuentran asociadas con la existencia de irregularidades en la red de sitios de adsorción, como pueden ser distintas distancias entre los sitios vecinos o conectividad variable, cuyos efectos se ven reflejados en las interacciones adsorbato-adsorbato.

Las heterogeneidades energéticas han sido muy estudiadas en la literatura mientras que se ha prestado poca atención a las heterogeneidades geométricas

[1,4,5]. Sin embargo, estas últimas son, tal vez, las más importantes para una gran variedad de sólidos, conocidos como sólidos amorfos [6].

Los sólidos amorfos son el prototipo de sistemas con desorden geométrico y han sido el objeto de muchos estudios en el campo del magnetismo, donde sobre las bases de modelos simples como los modelos de Ising, Potts o Heisemberg con “dilución de sitios” o “dilución de enlaces” han surgido preguntas interesantes como si las transiciones de fase y si la universalidad sobreviven bajo cierto desorden, lo que ha dado origen a problemas aun sin una respuesta única [7-10]. Como es bien sabido [11], la adsorción de monómeros sobre una superficie de sitios es isomórfica al modelo de Ising para el magnetismo en 2D. Sin embargo, los estudios mencionados con anterioridad en el caso del magnetismo se llevan acabo en ausencia de un campo externo, mientras que el caso de la adsorción este campo no puede ser ignorado ya que esta directamente relacionado con el potencial químico μ , del adsorbato. Este hecho, además de sus posibles aplicaciones potenciales, hace que el estudio de la adsorción de monómeros sea aún más interesante.

El objetivo de este estudio es la determinación de los efectos del desorden geométrico del sustrato en la termodinámica de adsorción de monómeros, el desorden es representado mediante la conectividad variable sobre la misma red, inspirado por el problema de la adsorción en sólidos amorfos. En el capítulo anterior se discutió el proceso de percolación en redes que presentan este tipo de heterogeneidades geométricas y se encontraron propiedades interesantes [12]. Para la simulación se generaron redes triangulares por que al ser su conectividad máxima igual a seis nos permiten variar la conectividad en un amplio intervalo. La conectividad variable induce un cambio en la energía de interacción adsorbato-adsorbato para diferentes sitios de adsorción. En este estudio se consideró el caso de energías de interacción repulsivas a primeros vecinos (NN) para las partículas de adsorbible, debido a que este caso muestra un comportamiento complejo con un número mayor de cambios de fase en el adsorbato. La red triangular regular con interacciones NN repulsivas muestra dos

cambios de fase en los valores de cubrimiento $1/3$ y $2/3$, correspondiente a la clase de universalidad del modelo 2D Potts con tres estados, $q=3$ [13]. Como sucede en el caso del magnetismo, es de esperar que al eliminar algunos enlaces que representan las interacciones entre los sitios conectados el comportamiento del sistema y de las transiciones de fase se modifiquen, pero que las transiciones de fase se mantengan hasta un cierto valor crítico de desorden.

La termodinámica de adsorción será estudiada a partir de simulación de MC para calcular las isothermas de adsorción, el calor diferencial de adsorción y la entropía de adsorción. Esta última ha demostrado ser particularmente útil para la caracterización de la formación de fases ordenadas, cuando existe cierto desorden introducido en el sistema [14,15].

4.2 Modelo y simulación de Monte Carlo

Consideramos una red triangular con conectividad máxima $z_{max} = 6$, formada por $M = L \times L$ sitios y $m = 3M$ enlaces, con condiciones periódicas en todas direcciones. Un sitio representa un mínimo en el potencial de adsorción, donde las partículas de la fase gas se pondrán en contacto con la superficie para que se lleve a cabo el proceso de adsorción. Los enlaces representan la interacción adsorbato-adsorbato entre partículas adsorbidas en sitios conectados. Solo se permite la adsorción de una partícula sobre cada sitio. Las partículas interactúan a NN con una energía repulsiva, $w > 0$. Si un número m' de enlaces es eliminado aleatoriamente de la red, existirá un grado de desorden, $0 \leq \rho \leq 1$, que se puede definir como $\rho = m'/m$, de modo que la red presente una conectividad promedio dada por $z = z_{max} (1-\rho)$. Si la red se expone a una fase gas a temperatura T y potencial químico μ , las partículas se adsorberán de tal forma que en el equilibrio se alcanzara un cubrimiento θ . El Hamiltoniano para el sistema queda descrito por:

$$H = w \sum_{(i,j)} c_i c_j b_{ij} - (\varepsilon_i - \mu) \sum_i c_i \quad 4.1$$

donde la suma en el primer término es sobre todos los pares NN de sitios, c_k representa los números de ocupación, $=0$ si el sitio k está vacío, $=1$ si se encuentra ocupado, b_{ij} son los números de ocupación que caracterizan los enlaces, $=0$ si no existe el enlace que conecta los sitios vecinos i y j , $=1$ si éste se encuentra presente, y ε_i es la energía de adsorción del sitio i . En el caso de superficies energéticamente homogéneas, como el aquí considerado, todas las ε_i son iguales y pueden ser consideradas igual a cero sin perder información relevante para el sistema.

El proceso de adsorción es simulado en el Ensamble Gran Canónico de Monte Carlo (EGCMC)[16].

Para un valor dado de temperatura T y potencial químico μ , se genera una configuración inicial con $N=M/2$ partículas adsorbidas en posiciones aleatorias. Entonces se inicia el proceso de adsorción-desorción, se elige un sitio al azar y se intenta cambiar su estado de ocupación con una probabilidad dada por la regla de Metropolis:

$$P = \min\{1, \exp(-\Delta H / k_B T)\} \quad 4.2$$

donde $\Delta H = H_f - H_i$, es la diferencia entre los Hamiltonianos del estado final e inicial del sistema.

Se realiza un paso de Monte Carlo PMC, cuando se ha intentado cambiar el estado de ocupación de M sitios. La aproximación al estado de equilibrio termodinámico es monitoreada a través de las fluctuaciones en el número de partículas adsorbidas; este estado usualmente se alcanza en $10^4 - 10^5$ PMC.

Después de esto, se calculan los valores promedios de las cantidades termodinámicas, como el cubrimiento de la superficie θ y la energía interna U , que se obtienen por promedios simples sobre n configuraciones.

$$\theta = \langle N \rangle / M \quad ; \quad U = \langle H \rangle - \mu \langle N \rangle \quad 4.3$$

donde los braquetes indican los promedios estadísticos sobre las configuraciones no correlacionadas.

Cambiando el valor de μ , se obtienen las isothermas de adsorción a una dada T . De los resultados obtenidos a partir de las simulaciones se puede calcular el valor del calor diferencial q_d como función del cubrimiento [17]:

$$q_d(\theta) = \left[\frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \theta} \right]_T \quad 4.4$$

El cálculo del grado de orden de la fase adsorbida de cada configuración se obtiene por medio del método propuesto por Landau [18] para redes triangulares. La red es dividida en tres subredes que se interceptan, identificadas por el parámetro $\alpha = 1, 2$ y 3 , como se muestra en la figura 4.1.

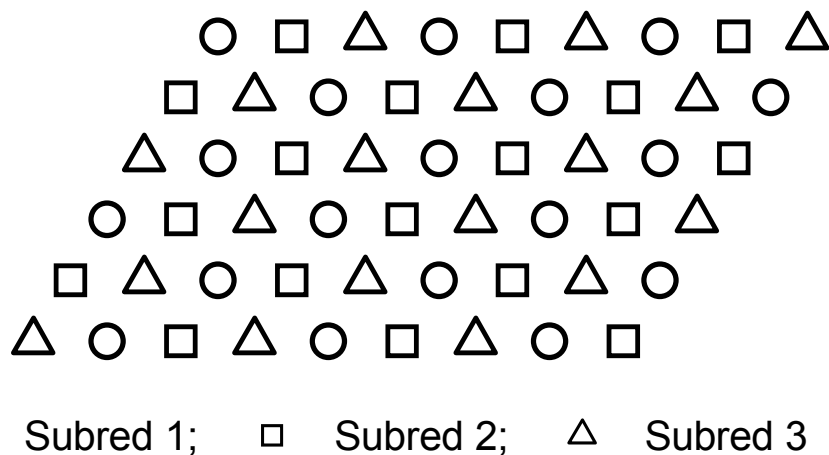


Figura 4.1. En la figura se muestran las tres subredes en las que puede dividirse una red triangular de sitios.

Para cada una de ellas se obtienen las funciones:

$$f_{\alpha} = \frac{3}{M} \sum_{i \in \alpha} c_i \quad 4.5$$

y el parámetro de orden ψ del sistema queda dado por:

$$\psi = \frac{4}{\sqrt{6}} \left(\sum_{\alpha} \psi_{\alpha}^2 \right)^{1/2} \quad 4.6$$

donde $\psi_{\alpha} = [f_{\alpha} - (f_{\beta} + f_{\gamma})/2] \delta_{\alpha\beta\gamma} / 2$ y δ toma el valor de 1 para una permutación cíclica de los subíndices (1, 2 y 3), y 0 para cualquier otro caso.

En general nosotros usamos para realizar nuestros cálculos $M \approx 10^4$ y $n = 10^5$. Con este tamaño de redes ($L \approx 100$) verificamos que los efectos de tamaño finito, que afectan las isothermas en el caso de interacciones repulsivas a tamaños mucho menores no estuvieran presentes en nuestro estudio. Se debe de tener precaución al elegir los tamaños de red para permitir la formación de fases ordenadas, en este caso L tiene que ser un múltiplo de 3. En algunos casos se utilizaron tamaños de otros tamaños de red.

A diferencia de las cantidades descritas con anterioridad, la entropía, S, de la fase adsorbida se obtuvo por simulación de Monte Carlo en el Ensamble Canónico, a cubrimiento θ fijo. En esta sección utilizamos el Método de Integración Termodinámica (TIM) descrito en [\[14,15,19,20\]](#), basado en la relación termodinámica:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,M} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,M} \quad 4.7$$

de donde integrando obtenemos:

$$S(N, M, T) = S(N, M, T_0) + \int_{T_0}^T \frac{dU}{T} \quad 4.8$$

Por lo que, si conocemos un estado de referencia a temperatura T_0 , se puede calcular la entropía a partir de simulaciones de Monte Carlo de la energía interna $U(T)$ a una N y M dadas. En nuestro caso la entropía del estado de referencia es trivial. Para monómeros en el modelo de gas reticulado simplemente tenemos:

$$\lim_{T_0 \rightarrow \infty} S(N, M, T_0) = k_B \ln \left[\frac{M!}{N!(M-N)!} \right] \approx k_B M [-\theta \ln \theta - (1-\theta) \ln(1-\theta)] \quad 4.9$$

La integral en la ecuación número 8 puede ser correctamente evaluada mediante la determinación de $U(T)$ a través de la simulación en el Ensamble Canónico con las probabilidades de transición dadas por la regla de Metropolis [16]. Estas probabilidades se encuentran determinadas por el cambio en la energía interna del sistema, provocado al intentar cambiar los estados opuestos (vacío *versus* lleno) de dos sitios escogidos de forma aleatoria. El equilibrio termodinámico generalmente se alcanza en 10^5 PMC, después de esto se calcula el valor promedio de U a una T dada como el valor promedio sobre 10^5 PMC adicionales. Después se ajusta gráficamente el valor $U(T)$ y se integra numéricamente.

Dado que nuestro sistema es desordenado, es importante mencionar que todos los cálculos anteriores se repiten sobre 100 replicas del mismo sistema para cada grado de desorden fijo y todas las cantidades termodinámicas se promedian sobre estas. En lo que sigue es conveniente utilizar la entropía por sitio, $s = S/M$.

4.3 Comparación de sistemas ordenados y desordenados

Para poder realizar una comparación es necesario empezar la discusión con el caso de sistemas completamente ordenados, es decir, $\rho=0$. La figura 4.2 muestra (a) las isothermas de adsorción, (b) el calor diferencial de adsorción y (c) la entropía configuracional, para diferentes valores de $w/k_B T$ para la adsorción de monómeros sobre una red triangular con $z=6$. Podemos ver que para valores suficientemente altos de $w/k_B T$ de tal forma que $k_B T/w$ se encuentre por debajo del valor crítico $k_B T/w = 0.335$, las isothermas de adsorción, (a), desarrollan dos mesetas bien definidas en $\theta=1/3$ y $\theta=2/3$, correspondientes a la formación de las fases ordenadas $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ y $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})^*$, respectivamente, que son caracterizadas por una simetría partícula-vacancia. Esto significa que en la fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ las partículas no ocupan las posiciones NN, mientras que en la fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})^*$ las vacancias no ocupan las posiciones NN. Estas dos transiciones de fase también se pueden ver en la gráfica (b) correspondiente a $q_d(\theta)$ como escalones o mesetas y como un mínimo en la entropía (c). En particular se puede ver como la entropía tiende a cero en los dos mínimos cuando $k_B T/w$ tiende a cero, representando un único estado fundamental ordenado en cada transición. Estas dos transiciones de fase separan el comportamiento del sistema en tres regiones donde diferentes regimenes de adsorción dominan a bajas temperaturas:

a) $0 \leq \theta \leq 1/3$, las partículas se adsorben de tal manera que las posiciones NN en los sitios no son ocupadas por lo que $q_d \approx 0$, la fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ se empieza a formar y se encuentra completamente llena en $\theta=1/3$.

b) $1/3 \leq \theta \leq 2/3$, los monómeros llenan las vacancias centrales de los triángulos formados por las partículas adsorbidas anteriormente, como cada nueva partícula adsorbida tiene 3 NN sitios ocupados, $q_d \approx 3w$, la fase

$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})^*$ se empieza a formar y se encuentra completamente formada en $\theta=2/3$.

c) $2/3 \leq \theta \leq 1$, los sitios que aún se encontraban vacíos comienzan a llenarse, por lo que cada partícula adsorbida tiene 6 NN sitios ocupados y $q_d \approx 6w$.

El comportamiento descrito para una red triangular regular se ve reforzado si analizamos simultáneamente la variación del cubrimiento y el cambio en el parámetro de orden como función de μ . Como se ve en la figura 4.3, para un valor fijo de $w/k_B T=6$, $\psi \approx 1$ sobre un intervalo amplio de valores de μ que se expande sobre las dos mesetas de la isoterma en $\theta=1/3$ y $\theta=2/3$.

Resumiendo, para una red donde no se ha introducido ningún tipo de desorden, las cantidades termodinámicas, *i.e.* isoterma de adsorción, calor diferencial de adsorción, la entropía y el parámetro de orden, muestra la existencia de simetría vacancia-partícula.

A medida que se van removiendo aleatoriamente los enlaces de la red, esta se empieza a desordenarse con $\rho > 0$ y $z < z_{\max}$. La isoterma de adsorción, el calor diferencial de adsorción y la entropía para diferentes valores de ρ se muestran en la figura 4.4 (a), (b) y (c) respectivamente.

Se puede observar que para valores altos de $w/k_B T$, las mesetas en las isotermas, los escalones en el calor diferencial y los mínimos en la entropía de adsorción gradualmente van desapareciendo conforme ρ se incrementa. Por lo que se ve que la simetría vacancia-partícula se pierde. Esto puede ser mejor apreciado en la figura 4.5 donde las cantidades termodinámicas se presentan para un valor fijo de $w/k_B T$ y para diferentes grados de desorden. El rompimiento de simetría se puede explicar tomando en cuenta que las interacciones repulsivas promoverán, conforme el cubrimiento vaya aumentando, que las partículas se adsorban, preferentemente en los sitios a los cuales se les han removido enlaces.

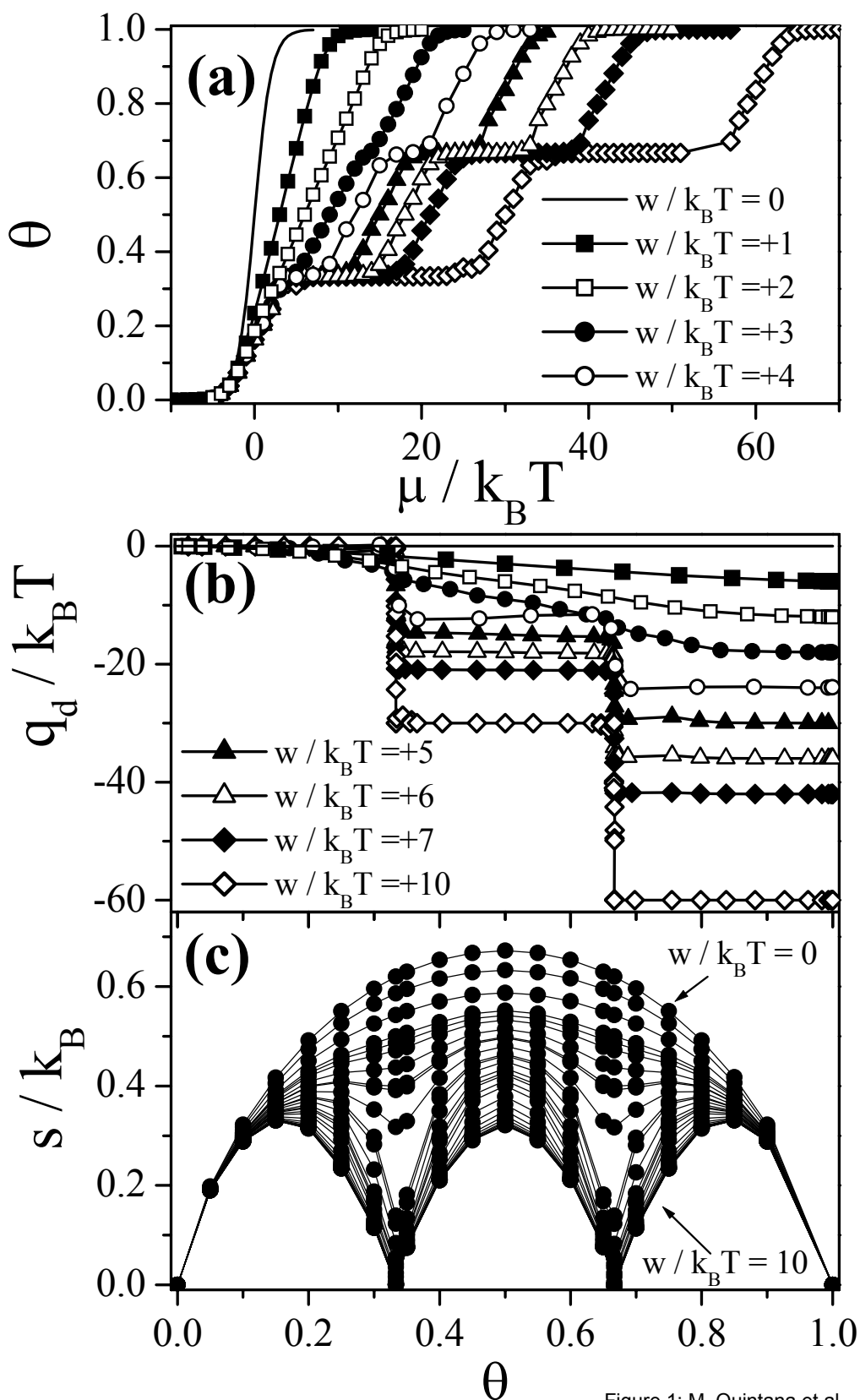


Figura 4.2 (a) Isotherma de adsorción, (b) calor diferencial de adsorción y (c) entropía por sitio de adsorción, para una red triangular regular y para diferentes energías de interacción.

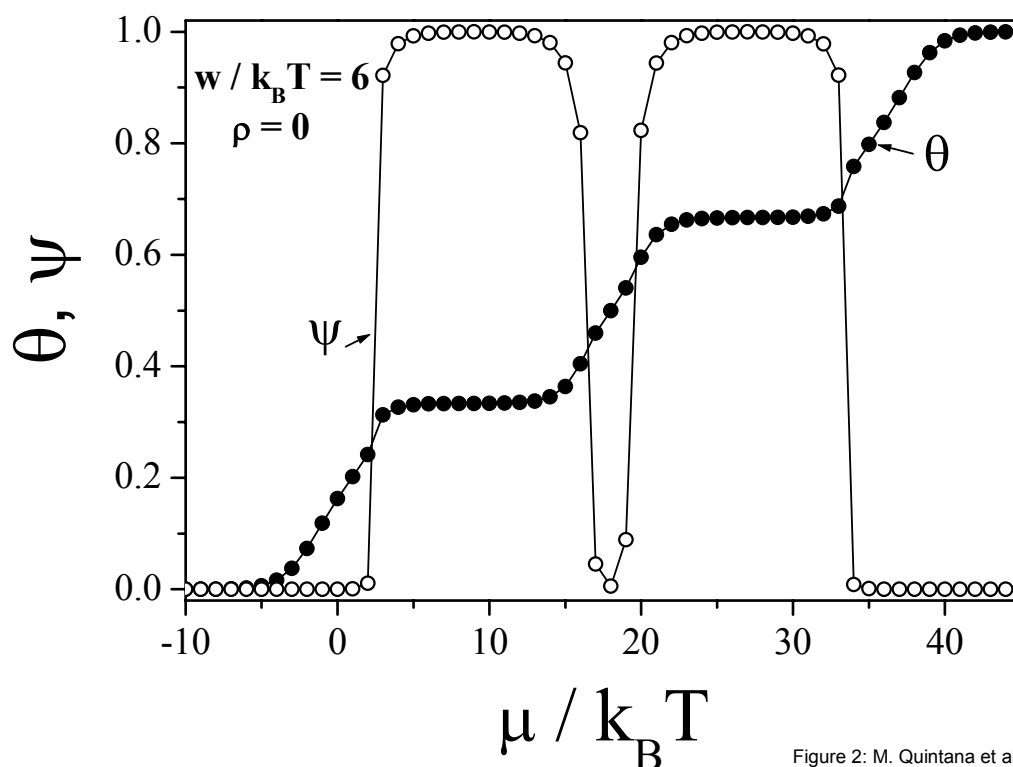


Figure 2: M. Quintana et al.

Figura 4.3 Isoterma de adsorción y parámetro de orden para una red triangular regular en una energía de interacción fija.

Es importante notar que el área a la izquierda de cada isoterma de adsorción en la figura 4.5(a) corresponde a la cantidad:

$$\Delta f / k_B T = \int_0^1 \mu / k_B T d\theta \quad 4.10$$

y representa la diferencia en la energía libre por sitio en la superficie llena y es una función lineal de ρ , como se puede observar en la figura 4.6, con una pendiente igual a $-3w/k_B T$, y una ordenada al origen $3w/k_B T$. Este comportamiento puede ser fácilmente explicado si consideramos que:

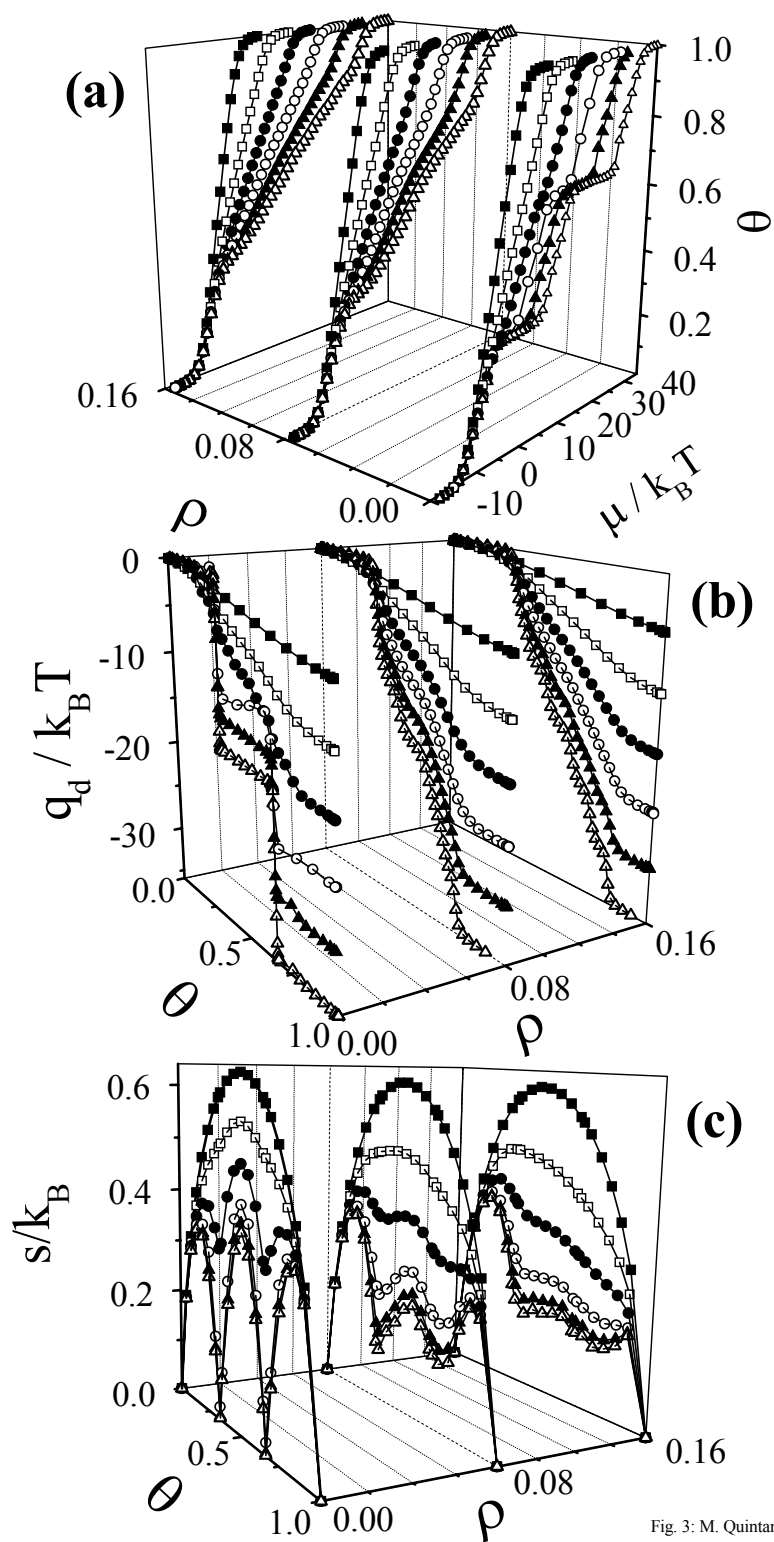


Fig. 3: M. Quintana et al.

Figura 4.4 (a) Isothermas de adsorción, (b) calor diferencial de adsorción y (c) entropía de adsorción por sitio, para redes triangulares con diferente grado de desorden y diferentes energías de interacción

$$\begin{aligned} \Delta f / k_B T &= [f(\theta = 1, \rho) - f(\theta = 0, \rho)] / k_B T = [u(\theta = 1, \rho) - Ts(\theta = 1, \rho)] / k_B T \\ &= [\varepsilon + \frac{w}{M}(3M - m')] / k_B T = (\varepsilon + 3w - 3w\rho) / k_B T \end{aligned}$$

4.11

donde u es la energía interna por sitio y ε , la energía de adsorción por sitio, la cual ha tomado el valor fijo igual a cero en nuestro desarrollo. Esta interesante propiedad puede ser utilizada en un futuro como una herramienta para estimar la conectividad media z de un material, a través de la isoterma de adsorción.

Los resultados anteriores sugieren la existencia de una cantidad crítica para el grado de desorden ρ_c , que es equivalente a una conectividad crítica media z_c , por arriba de la cual la transición de fase existente en redes ordenadas sigue observándose.

En lo siguiente exploraremos con mayor detenimiento esta posibilidad y trataremos de calcular el valor de esta cantidad. Empezaremos analizando la transición en $\theta=1/3$. Como primer paso es importante corroborar la estabilidad del parámetro de orden en relación al tamaño de la red. La figura 4.7(a) muestra una sección de la isoterma de adsorción y el parámetro de orden para $w/k_B T=6$ en una red desordenada donde sólo se ha removido un enlace. Los valores correspondiente a la variación del parámetro de orden como función del tamaño de la red L para diferentes valores de μ se muestran en la figura 4.7(b). Se puede ver que ψ es estable aun para valores muy pequeños de L . Este hecho, refuerza la idea de que la transición de fase, se observa hasta cierto valor crítico de desorden.

Ahora, la variación de ψ con respecto a ρ para distintos tamaños de red y dos valores de μ : 5 y 7.5, en la región de la primera meseta $\theta=1/3$, se muestra en la figura 4.8(a) y (b) respectivamente. Un ajuste de la curva nos permite extrapolar los resultados a $L \rightarrow \infty$, obteniendo una aproximación de $\rho_c \approx 0.027$ o $z_c \approx 5.84$.

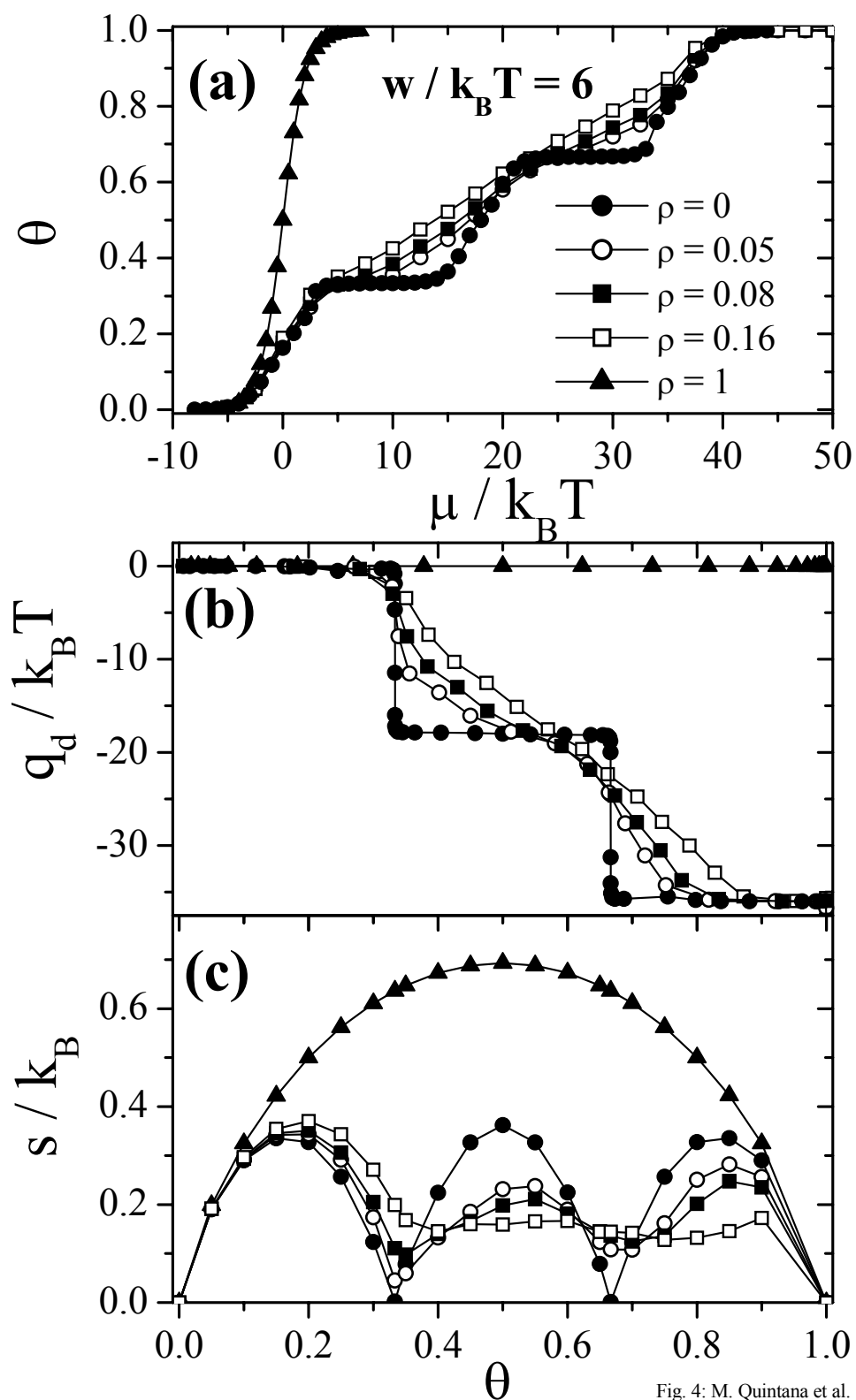


Fig. 4: M. Quintana et al.

Figura 4.5 (a) Isotherma de adsorción, (b) calor diferencial de adsorción y (c) entropía por sitio, para una red triangular con diferentes grados de desorden a una energía de interacción fija.

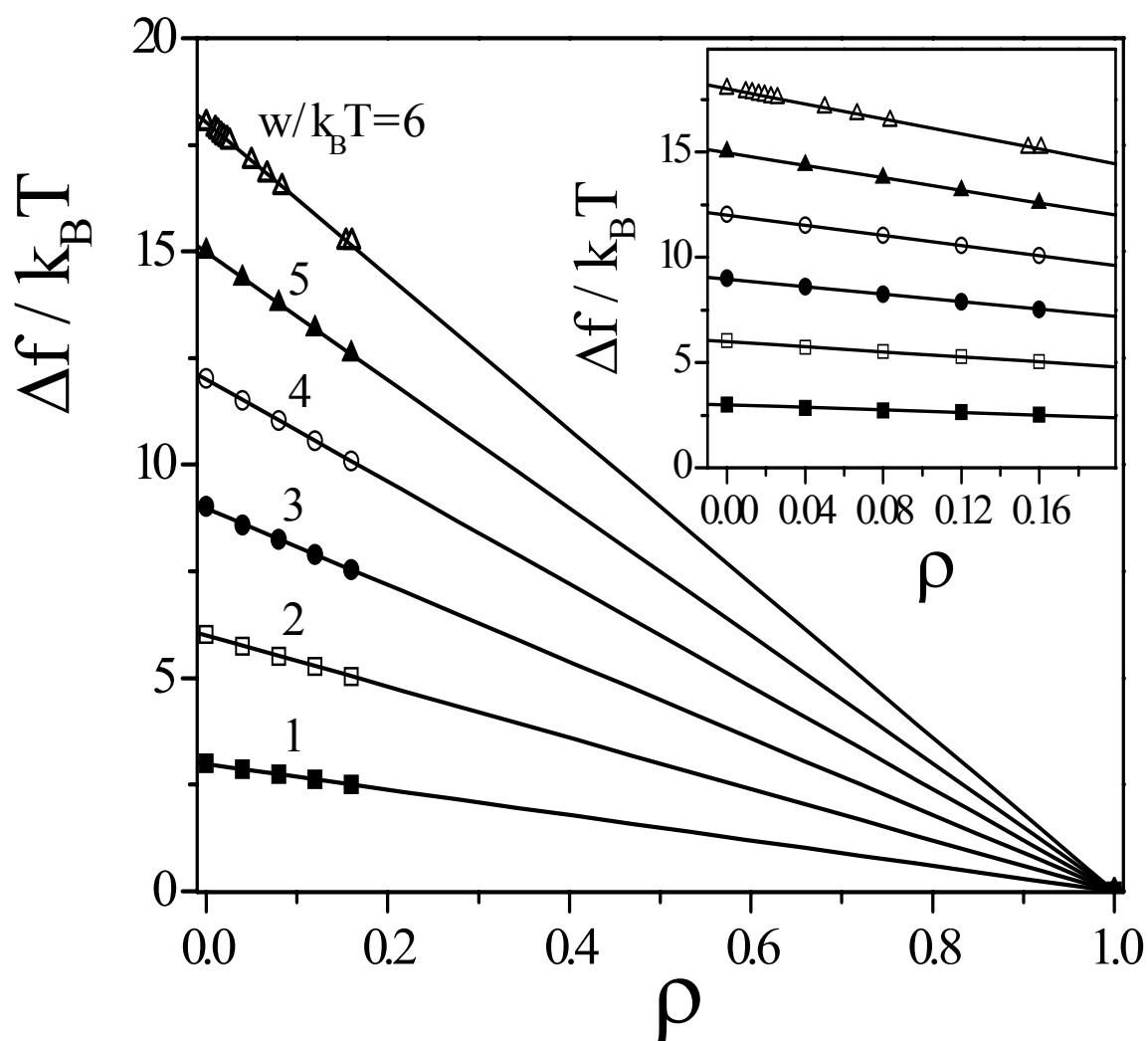


Fig 5: M Quintana et al.

Figura 4.6 Variación de la energía libre por sitio para el proceso de llenado una red triangular con diferentes grados de desorden.

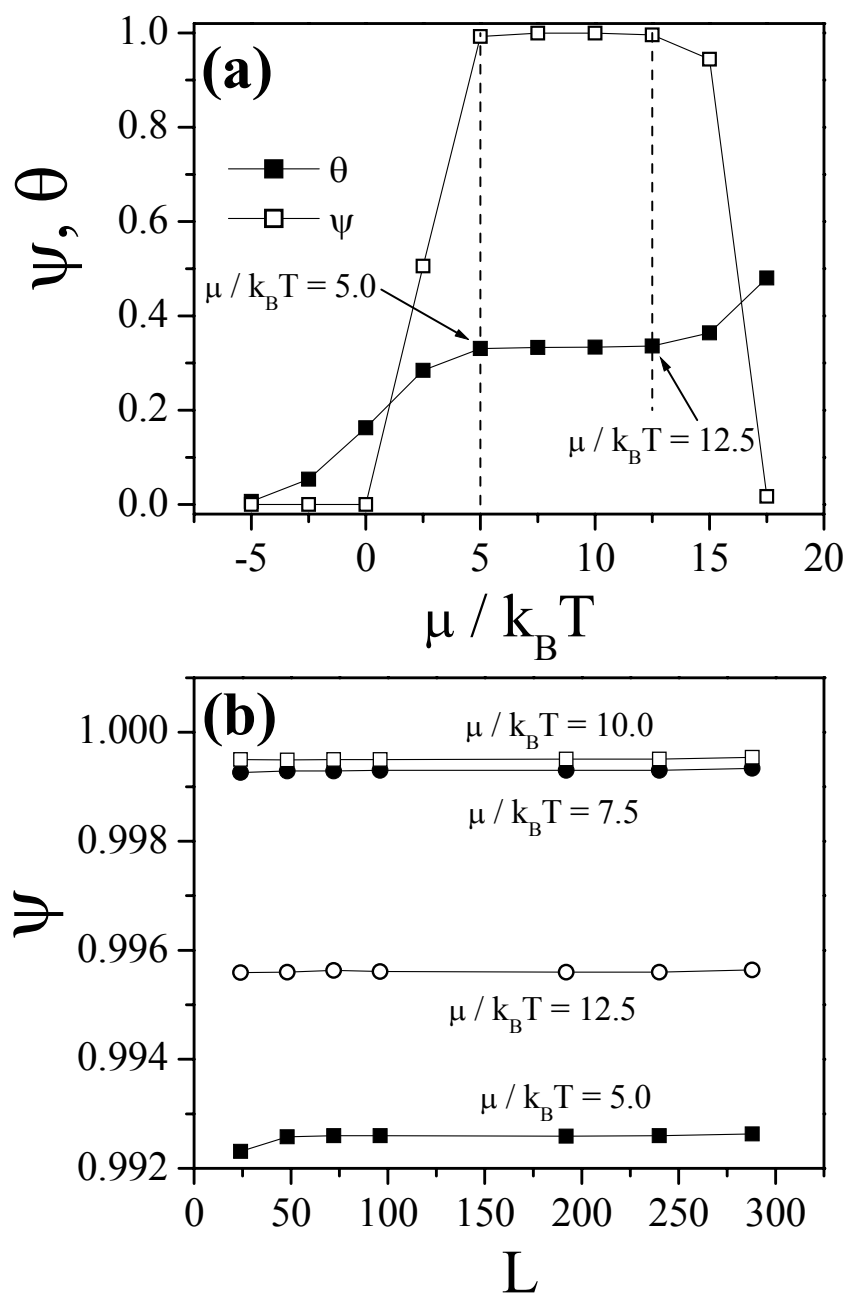


Fig. 6: M. Quintana et al.

Figura 4.7. (a) Sección de la isoterma de adsorción y parámetro de orden para una red triangular donde se ha removido sólo un enlace, (b) variación del parámetro de orden con respecto al tamaño de la red y para varios valores de potencial químico.

Para estimar la variación de la temperatura crítica con respecto al grado de desorden existente en la red se analiza el resultado obtenido para la entropía como función de $k_B T/w$ para diferentes valores de ρ . Este método, sugerido en la referencia [21] y después validado por el análisis de escaleo finito en la referencia [22], indica que la posición del pico en la derivada de la entropía con respecto a la temperatura da una buena aproximación de la temperatura crítica. La variación de s y ds/dT con respecto a la temperatura para diferentes valores de ρ se muestran en la figura 4.9 (a) y (b) respectivamente. Encontramos que $k_B T_c/w$ toma el valor inicial de 0.34, que es muy cercano al valor exacto de 0.335, para redes con $\rho=0$ y después decrece apreciablemente cuando ρ se incrementa, ver tabla 4.1.

$\theta = 1/3$	
ρ	$k_B T_c / w$
0	0.34
0.02	0.31
0.05	0.24
$\theta = 2/3$	
ρ	$k_B T_c / w$
0	0.34
0.01	0.31
0.02	0.29

Tabla 4.1 Variación de la temperatura crítica para diferentes grados de desorden en ambas transiciones de fase.

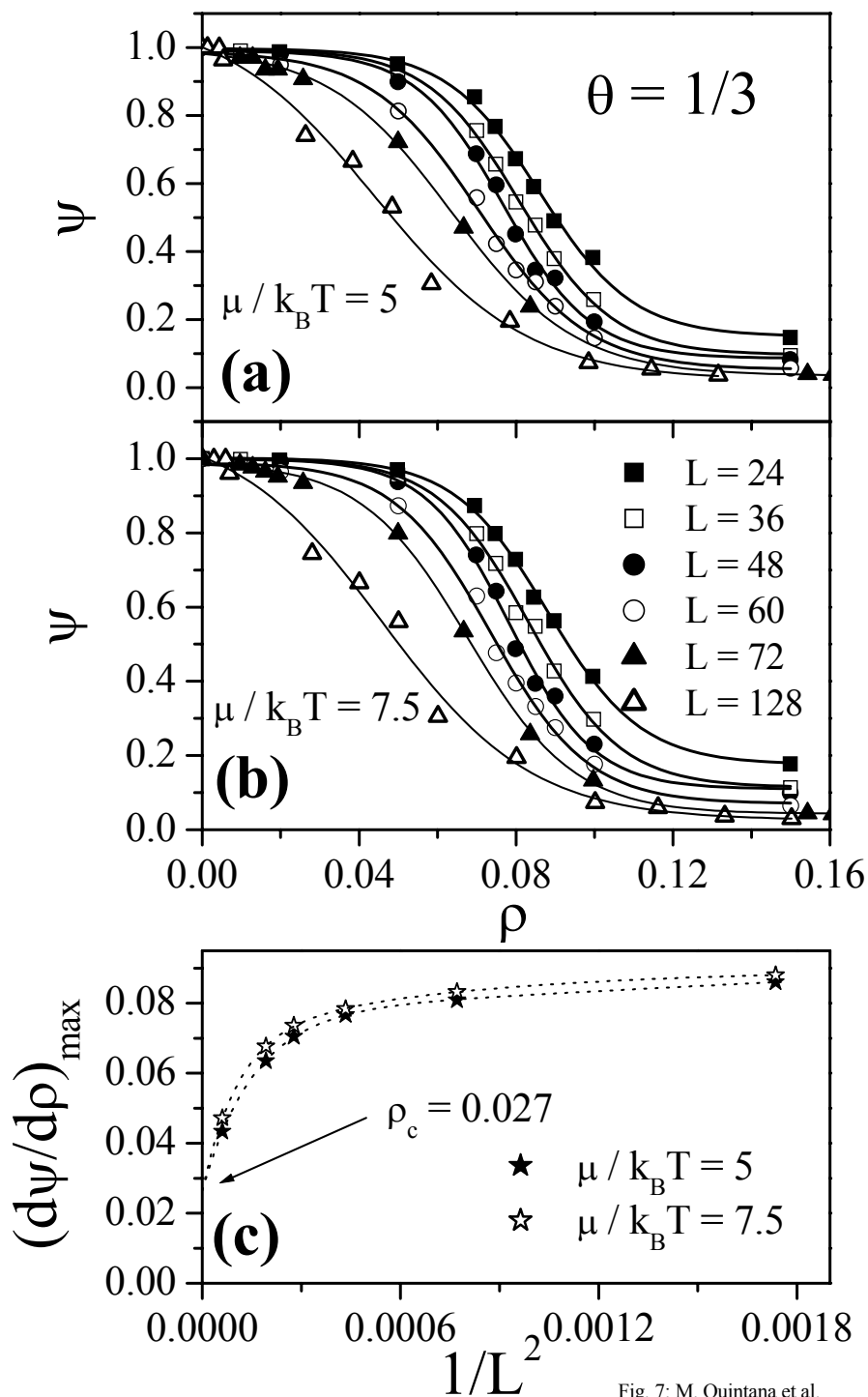


Fig. 7: M. Quintana et al.

Figura 4.8 (a) Análisis de la variación del tamaño de red para la transición de fase a bajo cubrimiento, $\theta=1/3$ y (b) variación del parámetro de orden para diferentes tamaños de redes a dos valores de potencial químico; (c) variación en la posición del punto máximo en la derivada del parámetro de orden con respecto al tamaño de la red para diferentes valores de potencial químico.

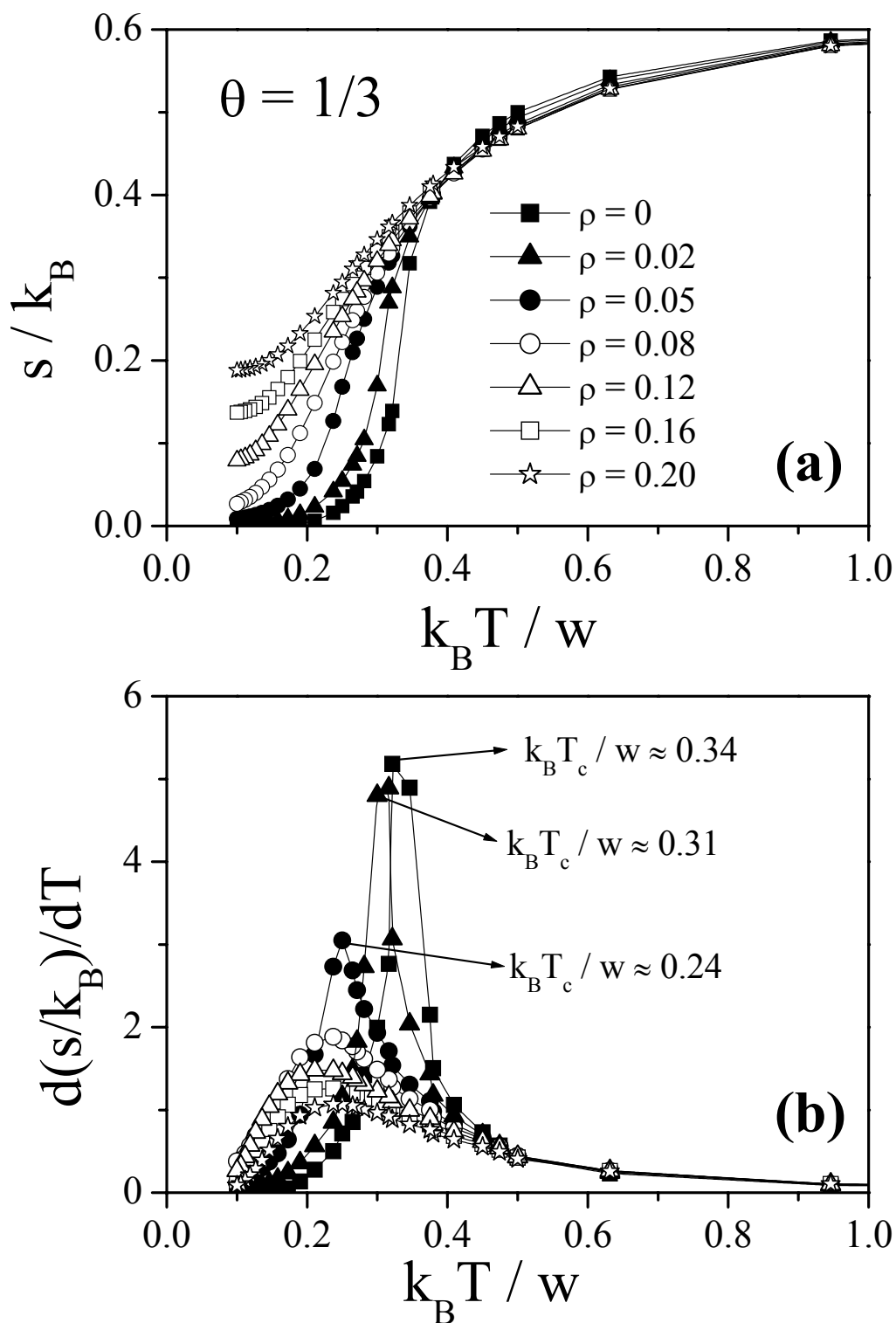


Fig. 8: M. Quintana et al.

Figura 4.9 (a) Entropía por sitio y (b) derivada de la entropía en función de la energía de interacción para redes con diferentes grados de desorden, para la fase $\theta=1/3$.

La transición en $\theta = 2/3$ se vuelve mucho más sensitiva al grado de desorden. Después de realizar los mismos estudios que para $\theta = 1/3$, ver figuras 4.10 y 4.11, se encontró que $\rho_c \approx 0.003$ o $z_c \approx 5.982$, y el valor de $k_B T_c/w$ toma el valor inicial de 0.34, cercano al valor exacto de 0.335, para $\rho=0$ y decrece rápidamente cuando ρ aumenta. Ver tabla 4.1.

Es claro que los parámetros de orden críticos tienen un comportamiento diferente en las transiciones de fase localizadas en los cubrimientos $\theta = 1/3$ y $\theta = 2/3$, siendo el último mucho más sensible al desorden, lo que significa que para el mismo valor de $k_B T/w$, la segunda transición desaparece a un valor menor de ρ y la temperatura crítica decrece más rápido con respecto a ρ .

4.4 Conclusiones y perspectivas

Estudiamos la termodinámica de adsorción para monómeros con interacciones repulsivas en redes triangulares desordenadas. El desorden es introducido a través de cambiar la conectividad de cada sitio removiendo de forma aleatoria una fracción de enlaces. Estos enlaces representan las interacciones entre las partículas adsorbidas en los sitios NN, inspirándonos en los sólidos amorfos.

Obtuvimos mediante simulación de Monte Carlo y explicamos su comportamiento de las cantidades termodinámicas como: las isothermas de adsorción, el calor diferencial, la entropía por sitio y el parámetro de orden. Existen dos transiciones de fase para las redes ordenadas por debajo de la temperatura crítica $k_B T_c/w=0.34$ en $\theta = 1/3$ y $\theta = 2/3$. Todas las cantidades termodinámicas para estas estructuras muestran una simetría vacancia-partícula alrededor de $\theta = 0.5$.

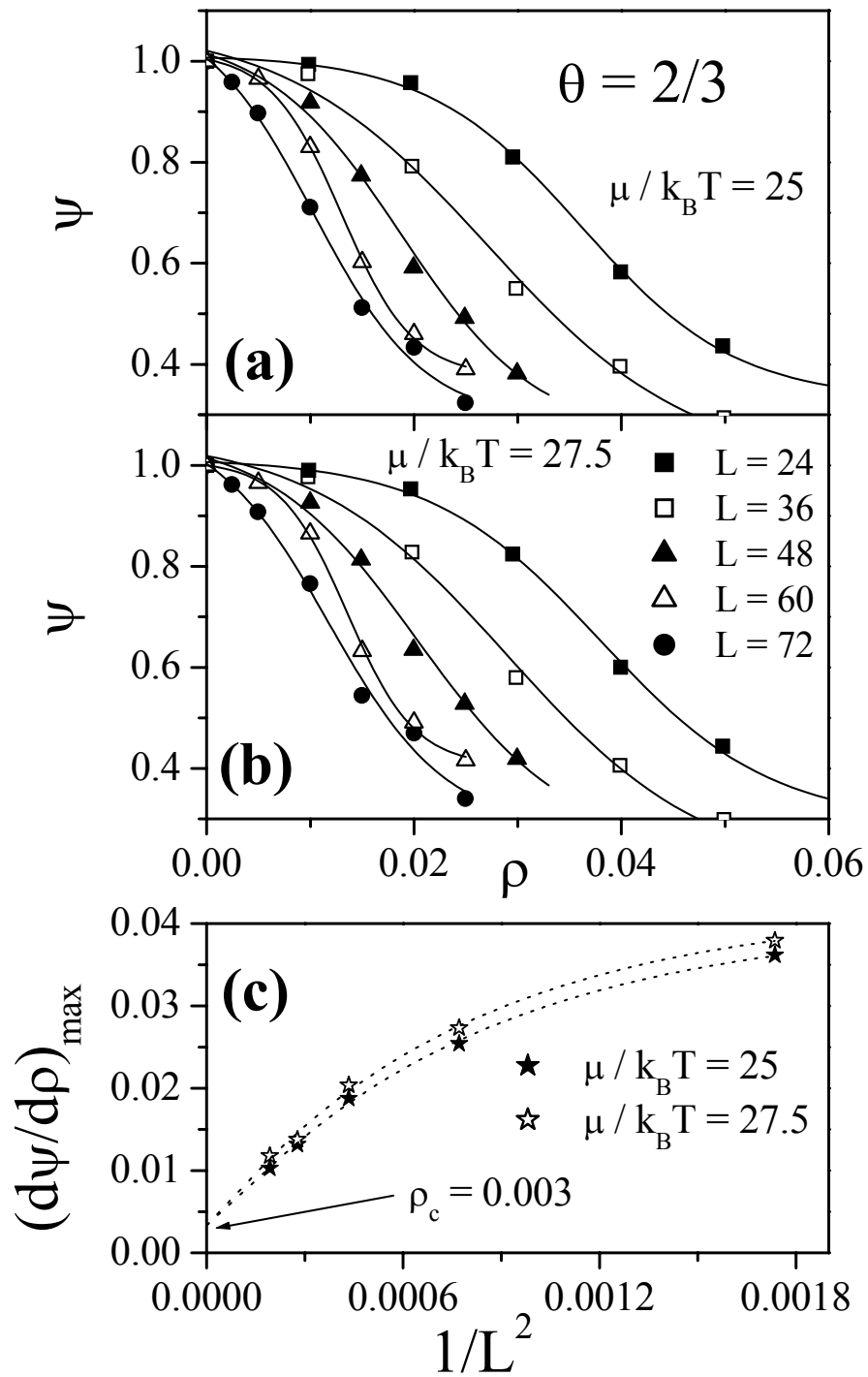


Fig. 9: M. Quintana et al.

Figura 4.10 (a) Análisis de la variación del tamaño de red para la transición de fase a bajo cubrimiento, $\theta=2/3$ y (b) variación del parámetro de orden para diferentes tamaños de redes a dos valores de potencial químico; (c) variación en la posición del punto máximo en la derivada del parámetro de orden con respecto al tamaño de la red para diferentes valores de potencial químico.

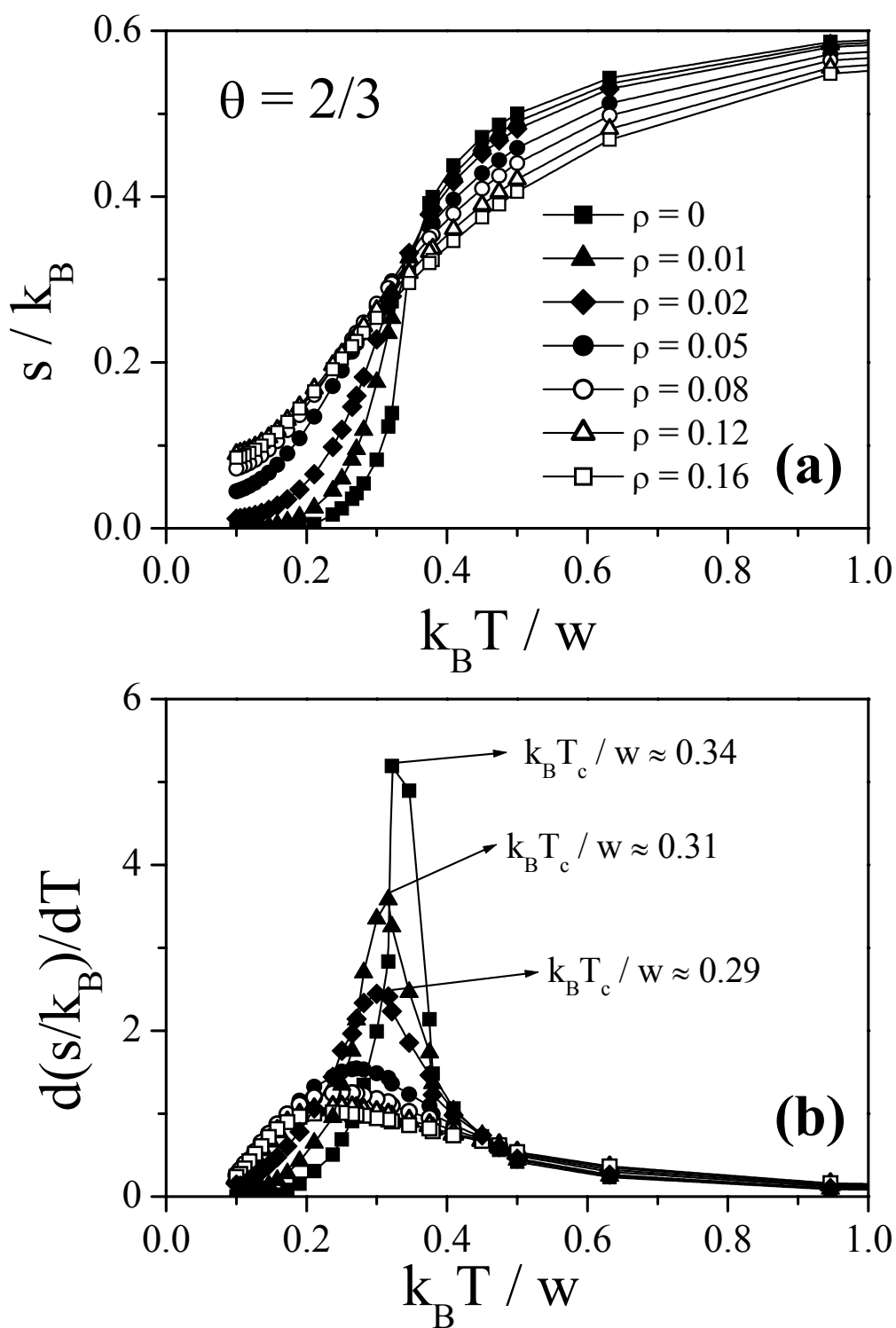


Fig. 10: M. Quintana et al.

Figura 4. 11. (a) Entropía por sitio y (b) derivada de la entropía en función de la energía de interacción para redes con diferentes grados de desorden, para la fase $\theta=2/3$.

A medida que el grado de desorden en estas redes aumenta, esta simetría partícula-vacancia se va perdiendo, sin embargo la transición de fase sobrevive hasta un valor crítico, el cual es mayor para la región de bajo cubrimiento que para la de valores altos de cubrimiento. La temperatura crítica en las dos transiciones decrece con el grado de desorden, este decremento es más rápido para la región de alto cubrimiento.

Estos resultados están basados en un análisis crítico aproximado, una perspectiva es realizar estudios más precisos basados en el análisis de escalamiento finito y presentar el diagrama de fases preciso del sistema y el comportamiento de los exponentes críticos.

Bibliografía

1. W. Rudzinski, y D. H. Everett, *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*; Academic Press: New York, **1992**.
2. M. J Jaroniec y R. Madey, *Physical Adsorption on Heterogeneous Surfaces*; Elsevier: Amsterdam, **1988**.
3. W. Rudzinski, W. A Steele y Zgrablich, G. *Equilibria y Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces*; Elsevier: Amsterdam, **1996**.
4. E. I. Benegas, V. Pereyra y G. Zgrablich, *Surface Science* **1987**, 187, L647
5. W.A. Steele, *Langmuir* **1999**, 15 6083
6. R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, Wiley, New York, **1998**
7. M. Fähnle, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1983**, 16 L819
8. G. Mazzeo y R. Kühn, *Phys. Rev. E* **1999**, 60, 3823
9. S. Galam y P.V. Koseleff, *Eur. Phys. J. B* **2002**, 28, 149
10. W. Janke y M. Weigel, in: High Performance Computing in Science y Engineering, Munich **2004**, Transactions of the Second Joint HLRB y KONWIHR Result y Reviewing Workshop, March 2-3, **2004**, Technical University of Munich, Springer-Verlag, Berlin, **2004**, pp. 363-373
11. K. Binder, *Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics*, Vol. 36 of Topics in Current Physics, Springer, Berlin, **1984**
12. M. Quintana, I. Kornhauser, R. López, A. J. Ramirez-Pastor y G. Zgrablich, "Monte Carlo Simulation of the Percolation Process Caused by the Ryom Sequential Adsorption of k -mers on Heterogeneous Triangular Lattices", *Physica A*, en prensa
13. M. Plischke y B. Bergersen, *Equilibrium Statistical Physics*, Prentice Hall, New Jersey, **1989**
14. F. Romá y A.J. Ramirez-Pastor, *Physica A* **2003**, 328, 513
15. F. Romá, F. Nieto, E. E. Vogel y A. J. Ramirez-Pastor, *Journal of Statistical Physics*, **2004**, 114, 1325,
16. D. Nicholson y N.G. Parsonage, *Computer Simulation y the Statistical Mechanics of Adsorption*, Academic Press, Londres, **1982**
17. V. Bakaev y W.A. Steele, *Langmuir* **1992**, 8, 148
18. D.P. Lyau, *Phys. Rev. B* **1983**, 27, 5604
19. K. Binder, *J. Stat. Phys.* **1981**, 24, 69
20. K. Binder, *Z. Phys. B* **45** (1981) 61
21. J. E. González, A. J. Ramirez-Pastor y V. D. Pereyra. *Langmuir*, **2001**, 17, 6974-6980, ()
22. F. Romá, A.J. Ramirez-Pastor y J. L. Riccardo, Critical behavior of repulsive linear k -mers on triangular lattices, para publicar

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

5.1. Conclusiones

A través de construir la Superficie de Energía Adsorptiva (SEA) para el caso simple de una superficie heterogénea correspondiente a un sólido cristalino con impurezas distribuidas al azar (un caso particular de sólido amorfo), la motivación de este trabajo se centra en el estudio de los procesos de percolación de k -meros y de adsorción de monómeros con interacciones sobre redes de sitios y enlaces (en particular, redes triangulares) en las que se introduce desorden mediante la eliminación de enlaces al azar.

El estudio de la percolación de k -meros en tales redes arroja resultados nuevos que consisten en:

- Determinación de los cubrimientos de saturación para distintos k en función de la conectividad media de la red. Los cubrimientos de saturación disminuyen con k a una z fija y aumentan en forma exponencial con z para un k fijo.
- Determinación de los diagramas de fase en los que se distinguen diferentes zonas de percolación en el plano (θ, z) , los que son fuertemente influenciados por el valor de k .
- Determinación de los exponentes críticos de la transición percolativa. Dentro de los errores estadísticos de nuestras simulaciones podemos decir que la clase de universalidad es la misma que la correspondiente a redes ordenadas.

El estudio de la adsorción de partículas con interacciones repulsivas a primeros vecinos en estas redes también arroja resultados novedosos, en cuanto sistemas similares fueron estudiados en relación al magnetismo solamente en el caso de campo magnético externo nulo, que no es el caso de la adsorción. Los principales resultados consisten en:

- Determinación de la existencia de dos transiciones de fase orden-desorden a cubrimientos $1/3$ y $2/3$. En el caso de una red ordenada existe alrededor de cubrimiento $1/2$ una simetría partícula-vacancia. Esta simetría se rompe al introducirse desorden. Estas transiciones se infieren a través del comportamiento de la isoterma de adsorción, del calor diferencial de adsorción, del parámetro de orden y, muy especialmente, de la entropía de adsorción, la que resulta una cantidad muy interesante para el estudio de transiciones en presencia de desorden.
- Determinación de la existencia de un grado de desorden crítico, por debajo del cual se mantiene la transición de fase. Este valor crítico es mayor para la transición correspondiente a cubrimiento $1/3$ que para la correspondiente a $2/3$, lo que es otra manifestación del rompimiento de simetría partícula-vacancia.
- Determinación de la variación de la temperatura crítica de la transición con el grado de desorden, a través del comportamiento de la derivada de la entropía con respecto a la temperatura. Esto demuestra la conveniencia de estudiar este tipo de procesos en base a la entropía. La temperatura crítica disminuye con el grado de desorden, más rápidamente para la transición en $2/3$ que para aquella en $1/3$.

5.2. Perspectivas futuras

Actualmente existe una controversia sobre el mantenimiento de la clase de universalidad de los modelos tipo Ising y Potts ante la introducción de un leve desorden en el sistema. La discusión se resume en el planteamiento de dos tipos de escenarios que corresponden al grado de relevancia de las perturbaciones en el comportamiento crítico:

- a) Escenario de correcciones logarítmicas, en el que el desorden produciría la aparición de términos extra del tipo de la ecuación 2.6, con lo que las perturbaciones serían irrelevantes para la clase de universalidad.
- b) Escenario de la universalidad débil, en el que los exponentes críticos varían en forma continua con el grado de desorden pero la relación entre exponentes se mantiene independiente de él.

Cálculos teóricos y simulaciones de Monte Carlo han dado resultados que sostienen uno u otro de estos escenarios sin haberse podido alcanzar una conclusión definitiva sobre la relevancia de las perturbaciones.

El sistema de un gas de partículas con interacciones repulsivas adsorbidas en una red triangular desordenada, como hemos visto, presenta un caso de sumo interés para estudiar dicha relevancia por varias razones: la presencia de un campo externo que involucra al potencial químico, la duplicidad de las transiciones, en $1/3$ y $2/3$, con rompimiento de la simetría partícula-vacancia y el hecho de que en el caso de desorden nulo la transición pertenece a la clase de universalidad Potts con $q = 3$ incorporando el efecto de “frustración” que es característico de los vidrios de espines. Por otra parte, la idea de utilizar la entropía como cantidad termodinámica para estudiar el comportamiento crítico aparece como muy conveniente cuando hay presencia de desorden. Todo esto hace que sea sumamente atractivo intentar un estudio minucioso, con simulaciones de elevada precisión, de los diagramas de fase

del sistema y del comportamiento de los exponentes críticos en las dos transiciones mediante el uso de la teoría de escalamiento de tamaño finito.

Para ello describiremos brevemente a continuación el camino a seguir. Usando simulación de MC en la asamblea canónica y técnicas de escalamiento de tamaño finito, estudiaremos el comportamiento crítico de un modelo de gas de red con geometría triangular, en el cual las moléculas interactúan lateralmente unas con otras a través de un potencial repulsivo de corto alcance. Nuestro objetivo es reproducir los principales resultados asociados a una red triangular homogénea, sentando las bases para un futuro estudio sobre redes heterogéneas como las discutidas previamente.

5.2.1 Modelo

Al igual que en el capítulo 2, el sistema será un gas de red de monómeros sobre un substrato triangular 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

$$H = w \sum_{\langle i,j \rangle} c_i c_j \quad 5.1$$

donde w es la constante de interacción a primeros vecinos ($w > 0$ para el caso repulsivo) y c_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.

Este sistema 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 $w > 0$ [1]. En este último caso, el diagrama de fase de monómeros con interacciones repulsivas a primeros vecinos, muestra la formación de una estructura $(\sqrt{3}x\sqrt{3})$ a $\theta = 1/3$ y su complementaria $(\sqrt{3}x\sqrt{3})^*$ a $\theta = 2/3$ en el régimen de bajas temperaturas. Esto se puede ver en la figura 5.1.

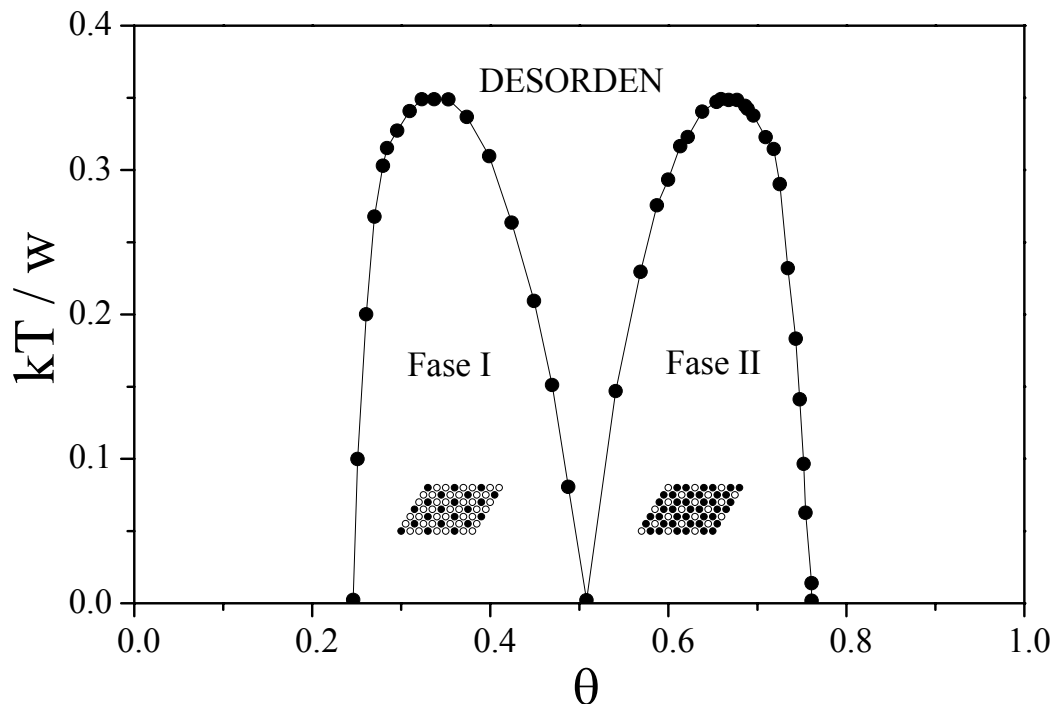


Figura 5.1. Diagrama de fase monómeros sobre una red triangular.

En la figura 5.1 la curva encierra las dos fases ordenadas. A $\theta = 1/3(2/3)$ y cuando $k_B T/w < k_B T_C/w \approx 0,335$, el sistema se ordena en una fase que privilegia el llenado de los sitios de una subred a expensas de la otra (como vimos en el Capítulo 4, la red triangular de sitios puede descomponerse en tres subredes idénticas). Aunque sólo encontramos un arreglo perfecto de esta estructura (dibujada en el interior del diagrama de fase) a $\theta = 1/3(2/3)$ y $T = 0$, en un intervalo de cubrimiento entre $\theta \approx 0,25$ y $\theta \approx 0,5$ ($\theta \approx 0,5$ y $\theta \approx 0,75$), 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 [2].

5.2.2 Simulación de Monte Carlo en el ensamble canónico

Consideramos el sistema a estudiar a temperatura T y volumen V constantes y con un número fijo N de moléculas de adsorbato, tal cual impone la asamblea Canónica.

Escribimos ahora la probabilidad $P(N,X)$ de tener N moléculas adsorbidas en un dado estado de ocupación X definido por el conjunto de valores c_j de las N moléculas. $P(N,X)$ en la asamblea Canónica tiene la siguiente forma,

$$P(N, X) = \frac{\exp[-H(X)/k_B T]}{Z(N, T, V)} \quad 5.2$$

donde $H(X)$ viene dado por ecuación 5.1 y $Z(N, T, V)$ es la función de partición canónica.

Siguiendo el esquema de Metropolis [3], la probabilidad de transición $W(X^i \rightarrow X^f)$ desde un estado inicial X^i a uno final X^f , viene dada en este caso por,

$$W(X^i \rightarrow X^f) = \min\{1, \exp[-\delta H/k_B T]\} = \min\{1, \exp[-(H(X^f) - H(X^i))/k_B T]\} \quad 5.3$$

donde δH es la diferencia de energías entre los estados finales e iniciales del sistema. La expresión anterior satisface naturalmente el *principio de reversibilidad microscópica*.

Una vez definida la probabilidad de transición, el equilibrio es alcanzado mediante un algoritmo del tipo “intercambio de espín” (dinámica de Kawasaki), que podemos describir en la forma siguiente para un paso elemental de Monte Carlo (MCs):

Dado el substrato con las energías de adsorción ya asignadas,

- 1) Se fija un valor de T y se distribuyen N partículas sobre la red.
- 2) Se selecciona al azar un monómero y un sitio vacío cuyas ocupaciones se intenta intercambiar.
- 3) Se calcula δH y con ella $W(\delta H)$ para el posible cambio y se genera un número aleatorio $\xi \in [0,1]$. El cambio se realiza si $\xi \leq W(\delta H)$; en cualquier otro caso se vuelve a 2).
- 4) Repetir desde 2) M veces.

En todas las medidas, descartamos al comienzo una dada cantidad m' de MCs hasta alcanzar el régimen de equilibrio, y luego promediamos sobre otro número m de MCs. Los valores de m' y de m que usaremos en este capítulo son $m' = m = 5 \cdot 10^5$ MCs.

A continuación se presentan las cantidades termodinámicas medidas en este esquema de simulación, las cuales se miden para distintos valores de T . Entre ellas podemos destacar la energía media por sitio de red

$$u(\theta, T) = \frac{\langle H \rangle_T}{M} \quad 5.4$$

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

$$C_M(\theta, T) = \frac{1}{M k_B T^2} \left[\langle H^2 \rangle_T - \langle H \rangle_T^2 \right]. \quad 5.5$$

En las ecuaciones anteriores, los símbolos $\langle \dots \rangle_T$ indican un promedio aritmético sobre m MCs, a una temperatura y un cubrimiento fijos [4]. 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 ψ . Ellas son la dispersión de ψ o susceptibilidad

$$\chi = \frac{M}{kT} \left[\langle \psi^2 \rangle_T - \langle \psi \rangle_T^2 \right] \quad 5.6$$

y el cumulante de Binder [5, 6]

$$U = 1 - \frac{\langle \psi^4 \rangle_T}{3 \langle \psi^2 \rangle_T^2} \quad 5.7$$

El parámetro de orden que usaremos es el definido en la ecuación 4.6 del capítulo anterior. 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 f_1 , f_2 y f_3 serán iguales, lo que implica que:

$$\langle \psi \rangle_T = 0 \quad \text{para} \quad T \geq T_c. \quad 5.8$$

Por otro lado, para $T < T_c$ y $\theta = 1/3$ la fase comenzará a armarse sobre alguna de las tres subredes como se muestra en figura 5.2 (en rigor, sólo estará completamente armada a $T = 0$). Por otro lado, la fase se arma sobre dos subredes a $\theta = 2/3$ (ver figura 5.3). En cualquiera de los dos casos, en promedio f_1 , f_2 y f_3 serán diferentes y

$$\langle \psi \rangle_T \neq 0 \quad \text{para} \quad T < T_c. \quad 5.9$$

El hecho que en promedio una función como ψ sea distinto de cero, implica una ruptura en la simetría de traslación del sistema.

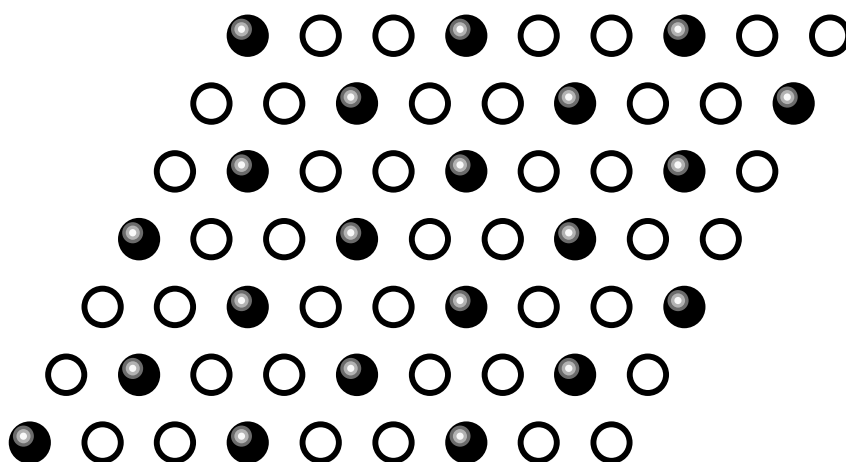


Figura 5.2. Fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ a $\theta = 1/3$. Los círculos llenos indican la presencia de una partícula sobre la red.

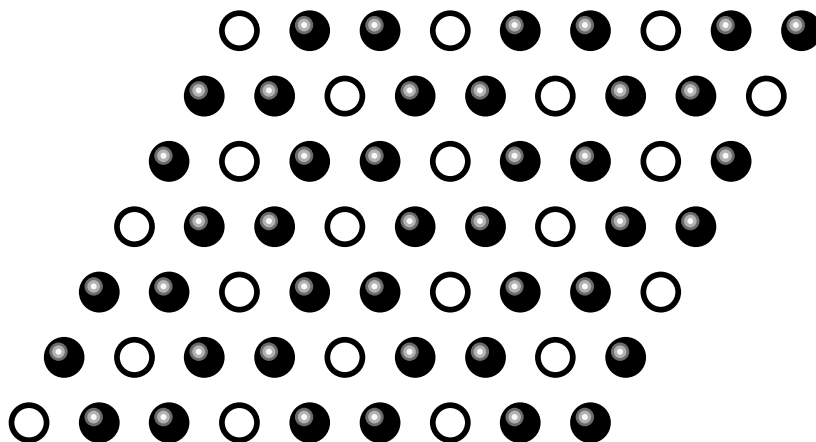


Figura 5.3. Fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})^*$ a $\theta = 2/3$. Los círculos llenos indican la presencia de una partícula sobre la red.

En esta sección analizaremos parcialmente los datos de simulación. Por el momento estamos interesados sólo en el valor de la temperatura crítica. 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 [5, 6]. La figura 5.4 muestra el caso de monómeros repulsivos adsorbidos sobre una red triangular a $\theta = 1/3$ (un análisis similar puede hacerse a $\theta = 2/3$). Podemos ver que, para todos los tamaños de red, los cumulantes se interceptan en un punto a una temperatura de $kT_c/w = 0,3355 \pm 0,0001$, valor que coincide con cálculos previos reportados en la literatura [7].

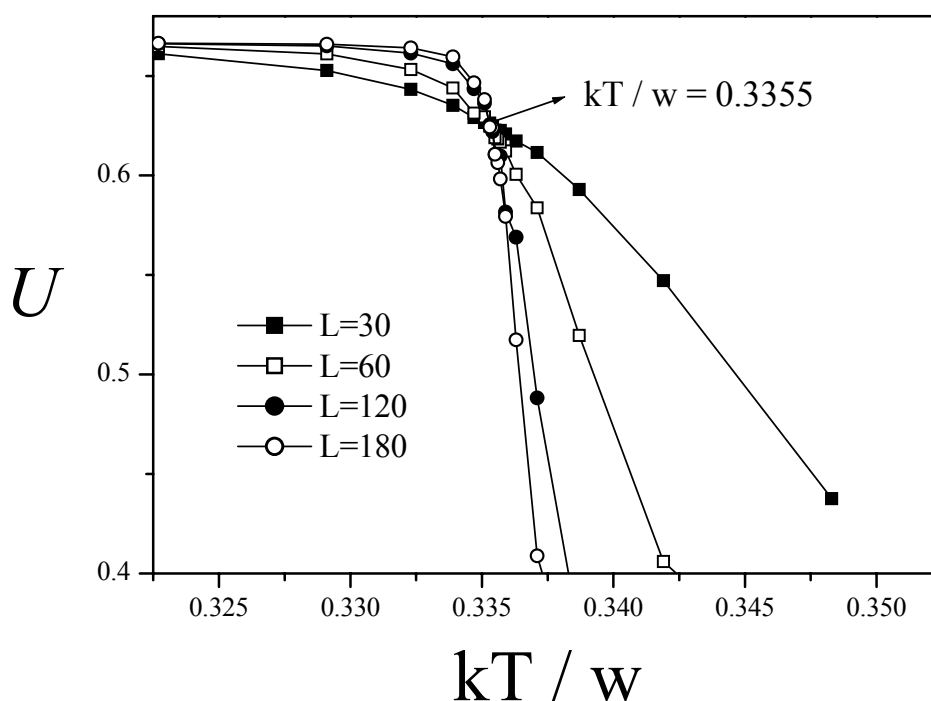


Figura 5.4. Cumulante del parámetro de orden en función de la temperatura para diferentes tamaños de red.

5.3 Cálculo de los exponentes críticos usando simulación de MC

En esta sección comenzaremos el estudio de los exponentes que caracterizan el comportamiento del sistema en las cercanías del punto crítico. Como adelantamos en el Capítulo 2, cada función termodinámica tiene asociado un exponente crítico.

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, 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 [8,9]. La tabla 5.1 muestra los valores reportados de α , β , γ y ν , para diferentes sistemas. Comúnmente, la universalidad se marca 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 5.1. Exponentes críticos de las universalidades más conocidas.

El modelo que estamos estudiando es idéntico al de Ising con enlaces antiferromagnéticos en una geometría triangular. Por lo tanto, como hemos hecho

referencia al comienzo de este capítulo, se espera que los exponentes críticos calculados en simulación, sean iguales a los mostrados en la tabla 5.1 para la universalidad de Potts, $q = 3$ en dos dimensiones. Esto nos permitirá darnos una idea del grado de exactitud, con que se cumplen las hipótesis de escaleo de tamaño finito [6, 8-10] en una simulación de MC. Sin embargo, nada podemos decir sobre la universalidad del sistema en presencia de desorden geométrico.

Comenzaremos mostrando la forma usual de calcular α , β , γ y ν en una simulación de MC. Como se menciona en el Capítulo 2, 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 Escalamiento de Tamaño Finito [6, 8-10] 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 anterior: 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:

$$C_M = L^{\alpha/\nu} \tilde{C}_M(L^{1/\nu} t) \quad 5.10$$

$$\psi = L^{-\beta/\nu} \tilde{\psi}(L^{1/\nu} t) \quad 5.11$$

$$\chi = L^{\gamma/\nu} \tilde{\chi}(L^{1/\nu} t) \quad 5.12$$

$$U = \tilde{U}(L^{1/\nu}t) \quad 5.13$$

para $L \rightarrow \infty$, $t \rightarrow 0$, y $L^{1/\nu}t = \text{finito}$, donde $t \equiv T/T_c - 1$. Además, α es el exponente crítico del calor específico ($C_M \propto |t|^{-\alpha}$ para $L \rightarrow \infty$, $t \rightarrow 0$), β es el exponente crítico del parámetro de orden ($\psi \propto t^\beta$ para $L \rightarrow \infty$, $t \rightarrow 0^+$), γ es el exponente crítico de la susceptibilidad ($\chi \propto |t|^{-\gamma}$ para $L \rightarrow \infty$, $t \rightarrow 0$) y ν es el exponente crítico de la longitud de correlación ($\xi \propto |t|^{-\nu}$ para $L \rightarrow \infty$, $t \rightarrow 0$). $\tilde{C}, \tilde{\psi}, \tilde{\chi}, \tilde{U}$ son funciones de escalamiento. El valor absoluto introducido en alguna de las expresiones anteriores se debe a que, de acuerdo a las predicciones de la Teoría de Escalamiento 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 [8,9,11] (esto no es necesario para el parámetro de orden, ya que $\psi = 0$ para $t \geq 0$).

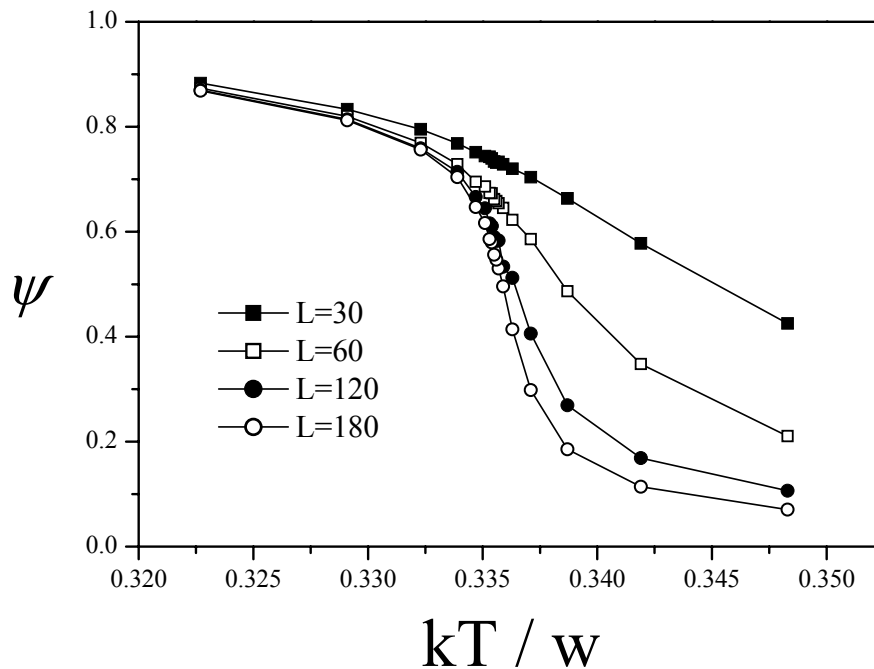


Figura 5.5. Valor medio del parámetro de orden en función de la temperatura para diferentes tamaños de red.

Las ecuaciones anteriores 5.10-5.13 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, si corrigiéramos adecuadamente los ejes. Por ejemplo, observando la ecuación 5.10 vemos que, si graficamos para cada L la capacidad calorífica C_M multiplicada por $L^{-\alpha/\nu}$ versus la temperatura reducida t 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 5.5-5.7 muestran, respectivamente, los cálculos de simulación de MC de la el parámetro de orden ψ , capacidad calorífica y la susceptibilidad para el caso de cubrimiento $\theta = 1/3$.

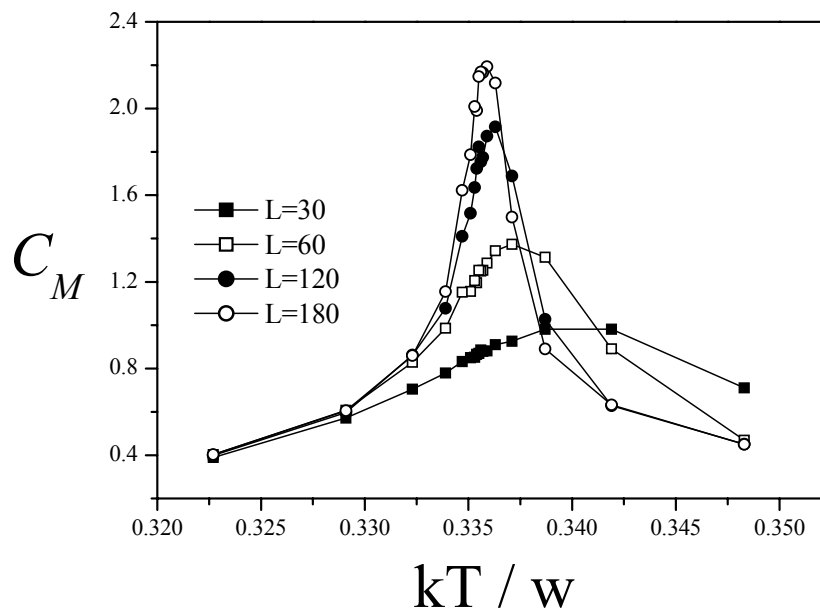


Figura 5.6. Capacidad calorífica en función de la temperatura para diferentes tamaños de red.

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 $\chi \rightarrow \infty$ 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 $t > 0$ ($T > T_C$) deberíamos esperar que $\psi = 0$ y para $t \leq 0$ ($T \leq T_C$) que $\psi > 0$. En particular a $T = 0$, la fase debería estar armada sin imperfecciones por lo que $\psi = 1$. Lo único que no se cumple para un sistema de tamaño finito, es que el parámetro de orden no es cero para $T > T_C$. Sin embargo podemos ver en la figura 5.7 que, a medida que crece el tamaño de la red, el parámetro de orden comienza a comportarse de la manera esperada.

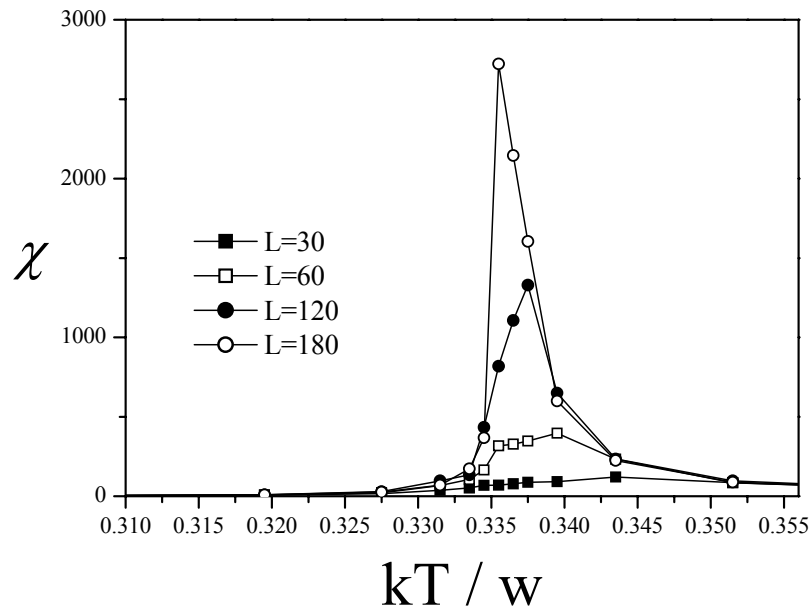


Figura 5.7. Susceptibilidad en función de la temperatura para diferentes tamaños de red.

A continuación, las figuras 5.8-5.11, muestran el colapso de las curvas para, respectivamente, la capacidad calorífica, el parámetro de orden, la susceptibilidad y el cumulante de Binder. Este ha sido realizado teniendo en cuenta las ecuaciones 5.10-5.13. De hecho, lo que se muestra en dichas figuras es la forma de la función universal de escalamiento para cada una de las cantidades consideradas. El colapso

fue realizado para $kT_C/w = 0.3355$ y usando los valores de $\alpha = 0.37$, $\beta = 1/9$, $\gamma = 13/9$ y $\nu = 5/6$ para los exponentes críticos, lo cuales están en muy buen acuerdo con los datos en la tabla 5.1 (“Potts 2d, q=3”).

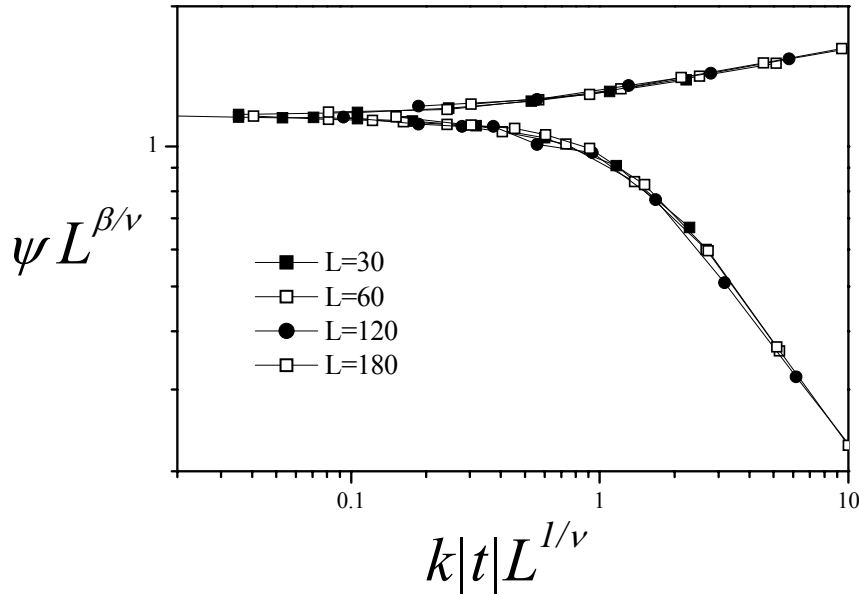


Figura 5.8. Colapso de los datos de simulación de MC para el parámetro de orden ϕ .

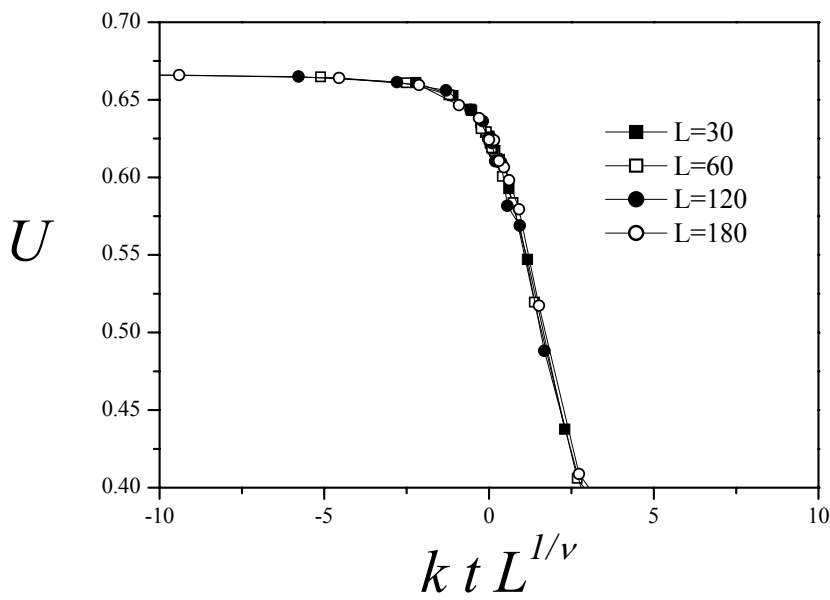


Figura 5.9. Colapso de los datos de simulación de MC para el cumulante de Binder.

Los colapsos mostrados en las figuras 5.8-5.11 constituyen la evidencia numérica de la validez de la teoría de escalamiento de tamaño finito. 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 del parámetro de orden.

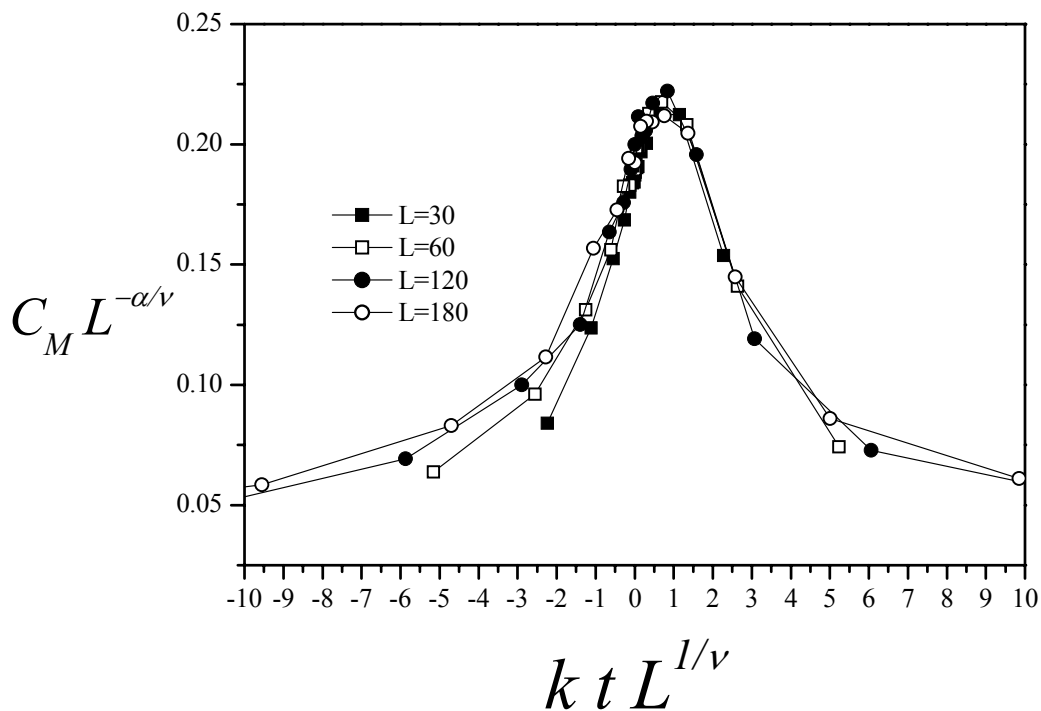


Figura 5.10. Colapso de los datos de simulación de MC para la capacidad calorífica.

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.

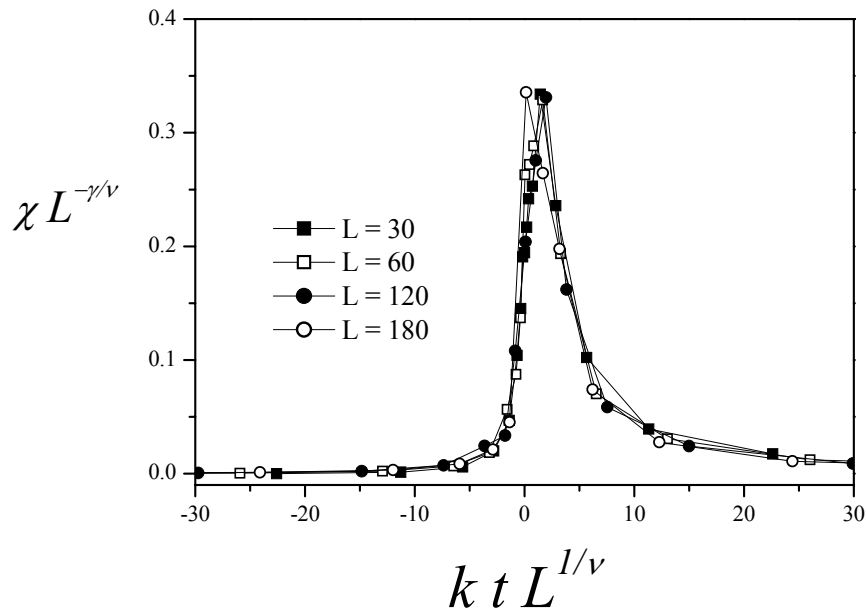


Figura 5.11. Colapso de los datos de simulación de MC para la susceptibilidad.

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 χ_{\max} , y para los puntos de inflexión del parámetro de orden y su cumulante versus la inversa de la temperatura: $(d\psi/dK)_{\max}$ y $(dU/dK)_{\max}$, respectivamente, donde $K = w/k_B T$ es la inversa de la temperatura. Según la teoría de, para cada una de estas cantidades $K_c(L)$ sigue la ley de escalamiento [8,9,12]:

$$K_c(L) = K_c(\infty) + B_0 L^{-1/\nu}, \quad 5.14$$

donde $K_c(\infty)$ es la temperatura crítica en el límite termodinámico y B_0 una constante de carácter no universal. La figura 5.12 muestra el escaleo de $K_c(L)$ para dos de las cuatro cantidades mencionadas. Como podemos apreciar, para el exponente $\nu = 5/6$ se observa que todas las curvas tienden hacia una misma ordenada al origen de

aproximadamente 2,981 ($\approx 1/0,3355$). Si se conoce el valor de ν , la ecuación 5.14 es otra forma de determinar la temperatura crítica del sistema.

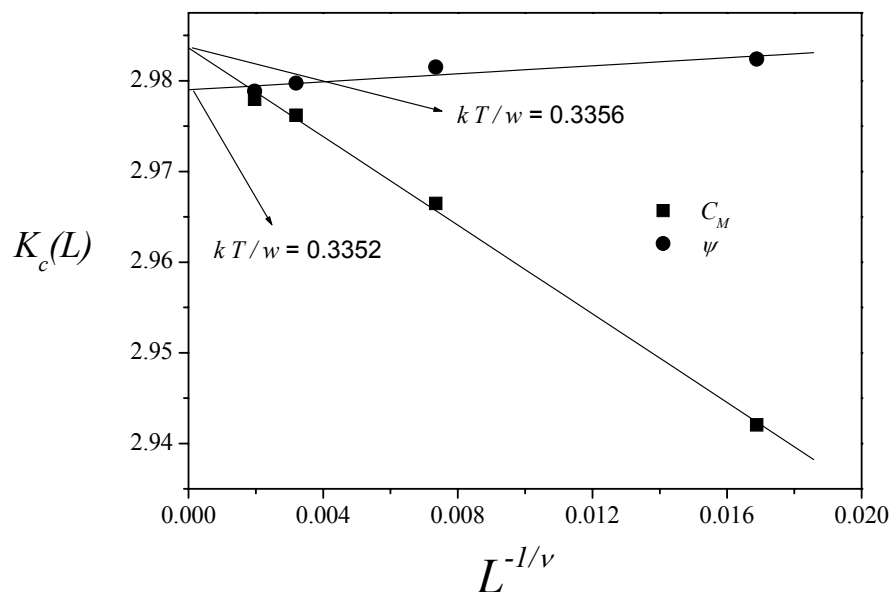


Figura 5.12. Escalamiento de la inversa de la temperatura crítica con el tamaño L del sistema.

En síntesis, mediante simulaciones en la asamblea canónica, y utilizando técnicas de escalamiento de tamaño finito, se estudió el comportamiento crítico asociado a monómeros repulsivos adsorbidos sobre una superficie triangular. El estudio, si bien fue restringido a redes homogéneas, permitió poner a punto la metodología de cálculo y sentó las bases para avanzar hacia redes desordenadas de conectividad variable. Es de esperar que sobre este tipo de sustratos puedan existir nuevas clases de universalidad. Estudios futuros, que ya están en progreso, podrán aclarar este punto.

Bibliografía

1. T. L.Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Dover Publications, N.Y. **1986**.
2. K. Binder and D. P. Landau, *Phys. Rev. B* 21, **1980**, 1941.

3. N Metropolis., A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, *J. Chem. Phys.* 21, **1953**, 1087.
4. K Binder., *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Vol. 7 of Topics in Current Physics, Springer, Berlin , **1979**.
5. K Binder., *Z. Phys. B* 43, **1981**, 119.
6. K. Binder, *Applications of the Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Vol. 36 of topics in current physics, Springer, Berlin, **1984**.
7. M P Pasinetti, J. L. Riccardo and A. J. Ramirez-Pastor, *J. of Chem. Phys.* 122, **2005**, 154708.
8. F. Nieto, Tesis Doctoral, UNSL, **1998**.
9. F. J. Romá, Tesis Doctoral, UNSL, **2005**.
10. V. Privman, *Finite-Size Scaling and Numerical Simulation of Statistical Systems*, Word Scientifics, **1990**
11. H. E. Stanley *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press, N.Y., **1971**.
12. A. J. Ramirez-Pastor, Tesis Doctoral, UNSL, **1998**.
13. M, Schick, *Prog. in Surf. Sci.* 11, **1981**, 245

ALGORITMO DE SIMULACIÓN PARA EL PROCESO DE PERCOLACIÓN

- Se construye una red triangular con N sitios y 3N enlaces.
- Se define la conectividad z sobre esta red triangular $z = 6$ y se eliminan al azar los enlaces necesarios para $z = 6, 5, 4, 3, 2$. Los enlaces restantes se consideran como llenos o conductores. Para comprobar que los programas computacionales funcionaran de adecuadamente se realizaron también los cálculos para $z = 6$ y $z = 4$, correspondientes a redes simétricas para las cuales se logró reproducir con exactitud el valor de θ_c reportado en la literatura.
- Se eligen M sitios aleatoriamente y se consideran como llenos.
- El método de análisis matemático consiste en calcular $R = R_N^X(\theta)$, que es la probabilidad de que la red percole a un cierto cubrimiento θ . Para esto se definen las siguientes cantidades:
 - $R_N^U(\theta)$ = probabilidad de que la red percole horizontal y verticalmente (unión).
 - $R_N^I(\theta)$ = probabilidad de que la red percole horizontal o verticalmente (intersección).
 - $R_N^A(\theta)$ = promedio aritmético de las dos anteriores.
- Se encuentra si existe un cúmulo de percolación.
- Se determina si el cúmulo percola horizontal y/o vertical.
- Se define la probabilidad $R_N^X(\theta) = m / n$, donde N es el tamaño de la red, X =U, I o A, la unión, la intersección o el promedio de ambos, θ es el cubrimiento de la red, m es el número de veces que la red percoló en

determinada forma (vertical y horizontal, vertical u horizontal o el promedio aritmético de ambos) y n es el número de veces que se realiza el experimento.

- La probabilidad definida de esta forma cambia con respecto al cubrimiento de la red como una distribución Gaussiana por lo que mediante una función de error se calcula el valor de $\theta_c^X(N)$.

$$\frac{dR_N^X(\theta)}{d\theta} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta_N^X} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\theta - \theta_c^X(N)}{\Delta_N^X}\right)^2\right] \quad \text{a.1.1}$$

donde $\theta_c^X(N)$ es la concentración donde la pendiente de $R_N^X(\theta)$ es mayor Δ_N^X es la desviación estándar de $\theta_c^X(N)$.

La función de error $R_N^X(\theta)$ tiene la propiedad: $R_N^X(\theta) = 1/2$ en $\theta = \theta_c^X(N)$, por lo que la pendiente de $R_N^X(\theta)$ es máxima en $\theta = \theta_c^X(N)$ y $[R_N^X(\theta) - 1/2]$ es una función impar con respecto a $[\theta - \theta_c^X(N)]$.

- Se realizan n = 500 simulaciones de Monte Carlo para redes con $L \geq 100$ y n = 800 para redes con $L < 100$, se encuentra m. Estos pasos se realizan para valores de θ que van desde $\theta < \theta_c^X(N)$ hasta $\theta = 1$ con un incremento $\Delta\theta = 0.002$
- Se extrapola $\theta_c(N)$ al límite cuando $N \rightarrow \infty$, por la hipótesis de escalamiento, donde la relación para la longitud de correlación se expresa como:

$$\xi = |p - p_c|^{-\nu} \quad \text{a.1.2}$$

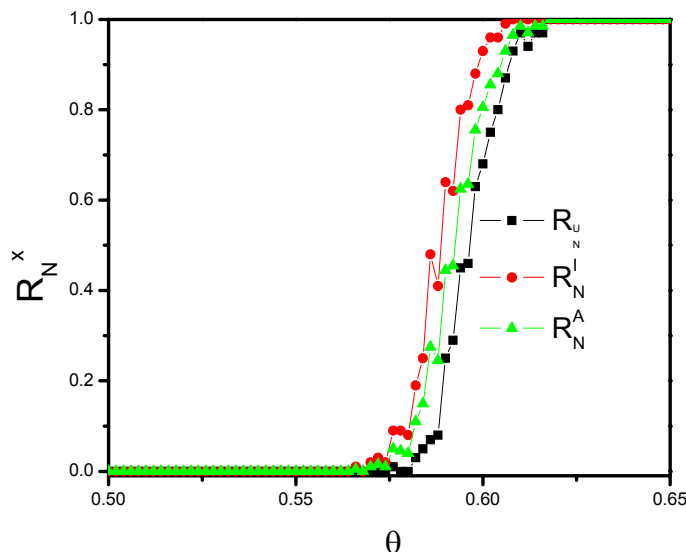
donde ν es un exponente crítico, el cual se ha demostrado analíticamente, tiene el valor de 4/3, para dos dimensiones independientemente de la estructura de la red.

Cuando $\theta = \theta_c^X(N)$, la longitud de correlación tiene el valor de la

dimensión lineal $L=(N)^{1/2}$ por lo que $|\theta - \theta_c^X(N)| \propto L^{-1/\nu}$.

Como se muestra en la gráfica a.1.1 la probabilidad de que la red percole siempre cumple con:

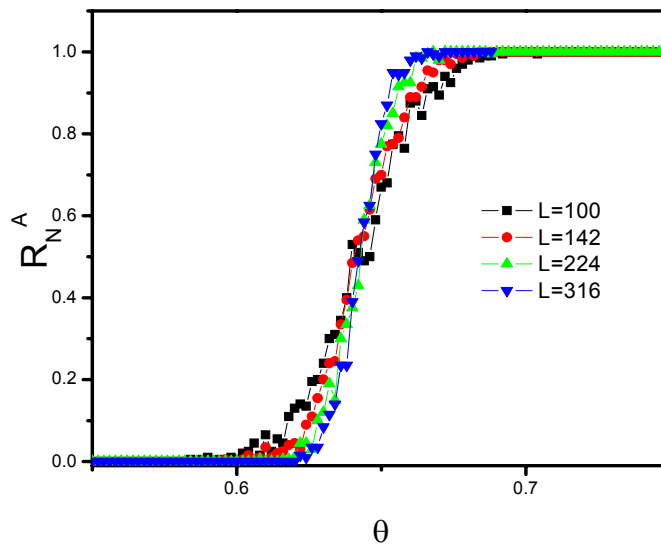
$$R_N^I(p) \leq R_N^A(p) \leq R_N^U(p)$$



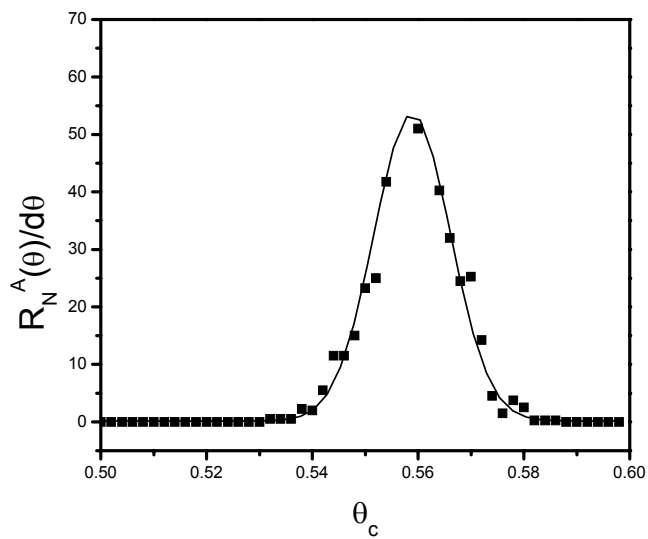
Gráfica 1. Probabilidades $R_N^X(\theta)$, $X = U$ en negro, I en rojo y A en verde para una red con $L = 224$, $N \approx 50000$, con conectividad constante $z = 4$.

El error estimado en estos cálculos para $\theta_c^A(\infty)$ se considera como el valor mayor entre $|\theta_c^I(\infty) - \theta_c^A(\infty)|$ y $|\theta_c^A(\infty) - \theta_c^U(\infty)|$. La ventaja de este método es que se puede evaluar el error al extrapolar a infinito.

- Se calcula $R_N^X(\theta)$ para diferentes L . En la gráfica 2. se ve que las curvas se intersecan en un determinado valor de θ correspondiente a $\theta_c^A(N)$.
- Se calcula la derivada de $R_N^A(\theta)$ con respecto a θ , como se ve en la gráfica 3, para cada valor de L y se ajusta a una función Gaussiana, donde el máximo nos da el valor del $\theta_c(L)$.



Gráfica 2. Probabilidad promedio de percolación para redes con distintos valores de L



Gráfica 3. Derivada de la probabilidad de percolación con respecto del cubrimiento, $R_N^A(\theta)/d \theta$.

- Se extrapola el valor de $\theta_c^A(N)$ a infinito $\theta_c^A(\infty)$:

1. Se hace uso de la relación de la hipótesis de escalamiento donde la longitud de correlación se expresa mediante la ecuación 2.
2. Se grafica $L^{-1/\nu}$ contra $\theta_c(N)$, como se muestra en la gráfica 4.

Con este método de Yonezawa y Sakamoto, se han obtenido los valores reportados en la Tabla 3.

- Se extrapola el valor de $\theta_c^A(N)$ a infinito $\theta_c^A(\infty)$:
 1. Se hace uso de la relación de la hipótesis de escalamiento donde la longitud de correlación se expresa mediante la ecuación 2.
 2. Se grafica $L^{-1/\nu}$ contra $\theta_c(N)$, como se muestra en la gráfica 4.

Con este método de Yonezawa y Sakamoto [1,2], se han obtenido los valores reportados en la Tabla 3.

	Red	Calculado	Teórico	Numérico
Enlaces	Cuadrada	0.5001 ± 0.0003	0.5^3	
	Triangular	0.3473 ± 0.0002	0.347291^3	
Sitios	Cuadrada	0.5930 ± 0.0001		0.593 ± 0.059^4

Tabla 3. Comparación entre umbrales de percolaciones.

Bibliografía

1. F. Yonezawa y S. Sakamoto, Physical Review B **1989**, I, 40 1
2. F. Yonezawa y S. Sakamoto, Physical Review B **1989**, II, 40 1

ALGORITOMO DE SIMULACIÓN Y CÁLCULO DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICA PARA EL PROCESO DE ADSORCIÓN

- Se construye de una red triangular de tamaño $M = L \times L$ sitios y $3 \times L \times L$ enlaces.
- Los enlaces determinan la heterogeneidad del sistema a través de la conectividad z . En primer término consideramos homogénea la red, después variamos z , eliminando aleatoriamente la fracción de enlaces suficiente para alcanzar el valor propuesto, *i.e.* una red con conectividad $z = 6$ tiene el 100% de enlaces conductores o sanos, mientras que una red con $z = 3$ mantiene solo el 50% de sus enlaces iniciales.
- Los M sitios de adsorción se ubican en posiciones fijas separados a una distancia de enlace b , y están conectados con 6 sitios vecinos sobre la misma.
- En todos los casos y para evitar efectos de borde usamos condiciones de frontera periódicas.
- Esta red es considerada como el substrato, en contacto con el cual ponemos una fase gaseosa a temperatura T , constituida por monómeros ó dímeros, homonucleares lineales, modelados como k centros de interacción, separados entre sí mediante una distancia fija igual a la longitud de enlace b .
- Bajo estas consideraciones el Hamiltoniano, H esta dado por,

$$H = w \sum_{(i,j)} c_i c_j b_{ij} - (\varepsilon_i - \mu) \sum_i c_i \quad \text{a.2.1}$$

- Para un valor dado de temperatura T y potencial químico μ , se genera una configuración inicial con $N=M/2$ partículas adsorbidas en posiciones aleatorias.
- Se inicia el proceso de adsorción-desorción, se elige un sitio al azar y se intenta cambiar su estado de ocupación con una probabilidad dada por la regla de Metropolis:

$$P = \min\{1, \exp(-\Delta H / k_B T)\} \quad \text{a.2.2}$$

donde $\Delta H = H_f - H_i$, es la diferencia entre los Hamiltonianos del estado final e inicial del sistema.

- El cubrimiento θ y la energía interna del sistema U , se obtienen como el promedio

$$\theta = \langle N \rangle / M \quad U = \langle H \rangle - \mu \langle N \rangle \quad \text{a.2.2}$$

- Graficando μ vs. θ , se obtienen las isothermas de adsorción
- Se introduce el parámetro de orden, φ , que toma el valor de 1 cuando se ha formado la estructura ordenada y 0 cuando está desaparece. Figura a.2.1 Para este fin la red es dividida en tres subredes que se interceptan, identificadas por el parámetro $\alpha = 1, 2$ y 3 . Ver figura a.2.2
- Para cada una de ellas se obtienen las funciones: y el parámetro de orden ψ del sistema queda dado por:

$$\psi = \frac{4}{\sqrt{6}} \left(\sum_{\alpha} \psi_{\alpha}^2 \right)^{1/2} \quad \text{a.2.3}$$

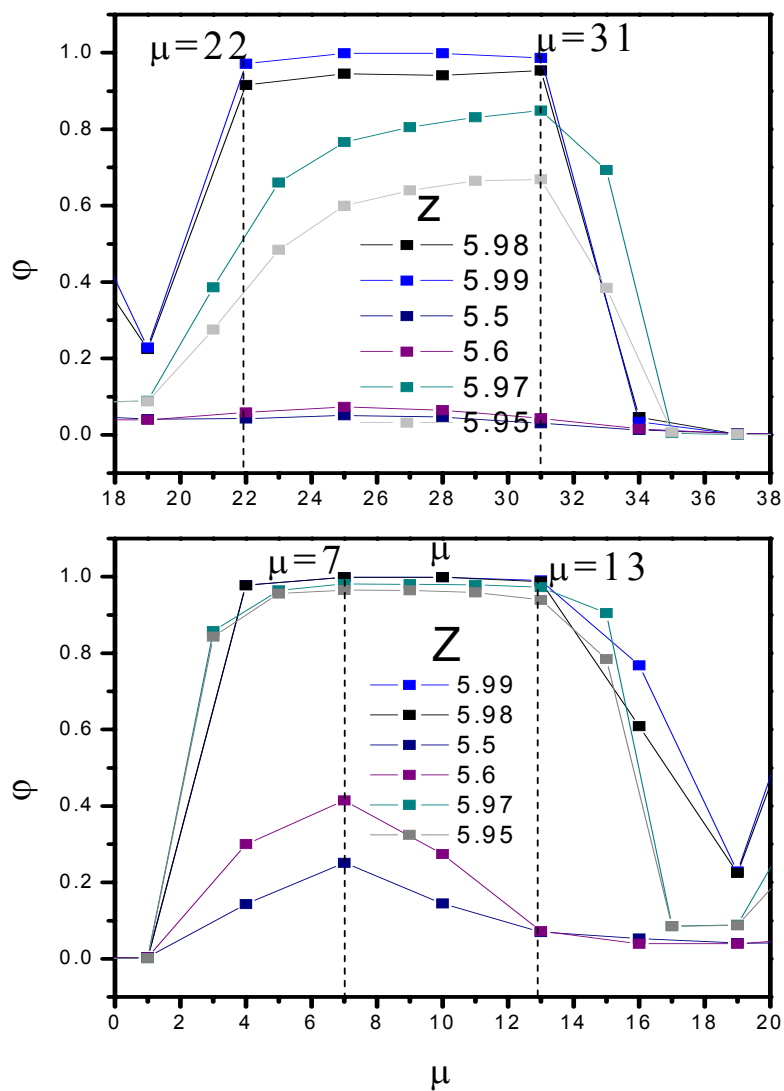
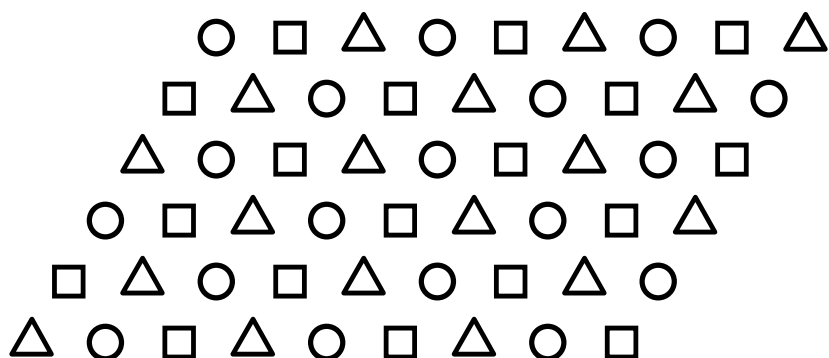


Figura a.2.1 En la gráfica se muestra el comportamiento del parámetro de orden con respecto a la conectividad para distintos potenciales químicos



- ○ Subred 1; □ Subred 2; △ Subred 3

Figura a.2.2 En la figura se muestran las tres subredes en las que puede dividirse una red triangular de sitios.

donde $\psi_\alpha = [f_\alpha - (f_\beta + f_\gamma)/2] \delta_{\alpha\beta\gamma} / 2$ y δ toma el valor de 1 para una permutación cíclica de los subíndices (1,2 y 3), y 0 para cualquier otro caso.

$$f_\alpha = \frac{3}{M} \sum_{i \in \alpha} c_i \quad \text{a.2.4}$$

- Se calcula el calor diferencial de adsorción, q_d

$$q_d(\theta) = \left[\frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \theta} \right]_T \quad \text{a.2.5}$$

- Se calcula la entropía configuracional

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,M} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,M} \quad \text{a.2.6}$$

tenemos que

$$S(N, M, T) = S(N, M, T_0) + \int_{T_0}^T \frac{dU}{T} \quad \text{a.2.7}$$

En el caso de monómeros, la determinación de esta entropía es trivial, por que conocemos todas las posibilidades en que las partículas se pueden acomodar sobre la superficie

$$\lim_{T_0 \rightarrow \infty} S(N, M, T_0) = k_B \ln \left[\frac{M!}{N!(M-N)!} \right] \approx k_B M [-\theta \ln \theta - (1-\theta) \ln(1-\theta)] \quad \text{a.2.8}$$

$$s(\theta, T_0 \rightarrow \infty) / k_B = -\theta \ln \theta - (1-\theta) \ln(1-\theta) \quad \text{a.2.9}$$

donde $\theta = M/N$ es el cubrimiento sobre la superficie, y $s = S/M$ la entropía por sitio. Por otro lado la segunda parte de la integral se puede obtener evaluando el segundo término de la ecuación 7, calculando U a cubrimiento constante, para varios valores de T mediante simulación de Monte Carlo en el canónico. Por último $U(T)$ se ajusta y se integra numéricamente.

- En todas las simulaciones el estado de equilibrio se encuentra después de descartar 10^6 pasos de Monte Carlo, MCS, y los promedios se calculan con los siguientes 10^6 MCS.

GLOSARIO DE SÍMBOLOS

A = conjunto

I = conjunto de índices

ϵ_0 = energía de enlace de una partícula con el adsorbente

σ_i = estado de ocupación (1 ó 0)

w_{ij} = potencial de interacción entre dos sitios llenos

Ω = gran potencial

μ = potencial químico

k_B = constante de Boltzman

T = temperatura

Tr = traza de una función

$\beta=1/k_B T$

N = número de partículas

θ = cubrimiento

H = Hamiltoniano

ΔG = cambio en la energía libre

ΔH = cambio en la entalpía

ΔS = cambio en la entropía

φ_D = potencial de atracción

r_{12} = distancia entre los centros de masa de las moléculas

A_1, A_2, A_3 = constantes.

φ_R = potencial de repulsión

B = constante

ϵ y σ = constantes características para cada molécula

φ_p = polarizaciones

φ_μ = dipolos

φ_Q = cuadrupolos

E = campo eléctrico

α = polarizabilidad

η = momento bipolar

Q = momento cuadrupolar

$q(\rho, \theta)$ = densidad de carga local en el punto (ρ, θ)

φ_S = contribución de las interacciones adsorbible-adsorbible

z = conectividad

f_M = función de distribución de probabilidad multivariada

P = átomo prueba

S = sustrato

ε = energía

σ = diámetro de la partícula.

N = número de sitios

NN = pares de sitios vecinos

M = número de sitios llenos

PMC = paso de Monte Carlo

SMC = simulación de Monte Carlo

U = energía interna

M = magnetización

P = presión

ρ = densidad

T_c = temperatura crítica

J = interacción entre NN

q = número de estados

h = campo magnético externo

$f(\varepsilon)$ = cantidad termodinámica adimensional

$$\varepsilon = \frac{T - T_c}{T_c} = \frac{T}{T_c} - 1$$

M = parámetro de orden

K_T^{-1} = inversa de la compresibilidad isotérmica

K_T^0 = compresibilidad de un gas ideal

C_v = calor específico

$G(r)$ = función de correlación

ξ = longitud de correlación

α = exponente crítico, calor específico a volumen constante

β = exponente crítico, diferencia de densidad

γ = exponente crítico, compresibilidad isotérmica

δ = exponente crítico, isoterma crítica

ν = exponente crítico, longitud de correlación

η = exponente crítico, correlación de pares

d = dimensionalidad del sistema

α = exponente crítico, número total de cúmulos

β = exponente crítico, fuerza del cúmulo infinito

γ = exponente crítico, tamaño promedio de cúmulo

ν = exponente crítico, longitud de correlación $p=p_c$

τ = exponente crítico, número de cúmulos $p=p_c$

D = exponente crítico, dimensión fractal $p=p_c$

σ = exponente crítico, número de cúmulos $p \neq p_c$

θ_c = cubrimiento crítico

L = dimensión lineal de la red

n_s = número de cúmulos de tamaño s

s_{perc} = tamaño del cúmulo de percolación

p = probabilidad de ocupación

θ_{jam} = cubrimiento de saturación

t = tiempo

S = sitios

B = enlaces

$R=R^{R(D)}_L$ = probabilidad de encontrar un cúmulo de percolación en la dirección transversal (longitudinal)

$R=R^L_L(\theta)$ = probabilidad de encontrar un cúmulo de percolación en ambas direcciones, longitudinal y transversal

$R=R^U_L(\theta)$ como la probabilidad un cúmulo de percolación ya sea longitudinal o transversalmente.

ρ = grado de desorden

$m = 3M$ enlaces

c_k = números de ocupación

ε_i = energía de adsorción del sitio i

n = número de configuraciones

q_d = calor diferencial

α = parámetro que indica las subredes, 1, 2 y 3

ψ = parámetro de orden

$s = S/M$ = entropía por sitio

Δf = energía libre por sitio

u = energía interna por sitio

$P(N,X)$ = probabilidad de tener N moléculas adsorbidas en un dado estado de ocupación X

$W(X^i \rightarrow X^f)$ = probabilidad de transición desde un estado inicial X^i a uno final X^f

C_M = capacidad calorífica a volumen constante

X = susceptibilidad

U = cumulante de Binder

$K = w/k_B T$

$K_c(\infty)$ = temperatura crítica en el límite termodinámico