



Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación



Universidad  
Nacional  
de Córdoba

---

# Electrocatalisis en la nanoescala: simulaciones y modelización

---

por  
Milagros ÁVILA

*Presentado ante la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación como parte de los  
requerimientos para la obtención del grado de Doctora en Física de la*

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Noviembre, 2022

*Directora:*

Dra. Elizabeth SANTOS

*Tribunal:*

Dra. Paola Mónica QUAINO, IQAL (UNL)

Dra. Estefanía COLOMBO, FIQ (UNL)

Dra. María Cecilia GIMÉNEZ, FAMA F

Dra. Laura María BUTELER, FAMA F

Dra. Yamila GARRO LINCK, FAMA F



*Electrocatalisis en la nanoescala: simulaciones y modelización* por Milagros Ávila se distribuye bajo una  
Licencia Creative Commons Atribución – No Comercial – Sin Obra Derivada 4.0 Internacional.





*Para la Negui y el Negro.*



# Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a la educación pública, en particular a la Universidad Nacional de Córdoba, sin la cual no podría haber hecho este trabajo. También a la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación y a toda la gente que la conforma.

A Elizabeth Santos, quien con paciencia, sensibilidad y generosidad, me enseñó y guió en este camino.

A Fernanda Juarez, Oscar Oviedo, Horacio Pastawski, Ezequiel Leiva y Wolfgang Schmikler, por el tiempo que me dedicaron y su asesoramiento en el transcurso de estos años.

A mi madre y padre, la Negui y el Negro, por el incondicional apoyo de siempre.

A mis hermanos, Pilar y Felipe.

A Pablo, mi compañero de vida, por estar a mi lado.



# Resumen

El término *electrocatalisis* hace referencia a la catálisis de las reacciones que suceden en un electrodo. La importancia de su investigación radica principalmente en que los electrocatalizadores pueden ofrecer soluciones para los problemas de producción y almacenamiento de energía. Los factores que afectan las propiedades catalíticas de estas reacciones son numerosos y están relacionadas tanto con el electrodo, como con la solución que está en contacto directo con éste.

Con el fin de contribuir a la comprensión del rol del ambiente electroquímico en los diversos procesos electrocatalíticos, se investigaron los mecanismos fundamentales involucrados en los procesos de nanoestructuración electroquímica, a partir de un enfoque teórico-computacional, esto es, mediante el desarrollo de modelos teóricos novedosos que permitan capturar las principales características de la deposición electroquímica en la nanoescala. Los procesos electroquímicos específicos que se abordaron son la coadsorción en estructuras bidimensionales, la adsorción de aniones y la reacción del desprendimiento de hidrógeno (HER) sobre superficies metálicas planas, haciendo especial énfasis en el estudio de sus propiedades termodinámicas, cinéticas, electrónicas y electrocatalíticas.

En una primera instancia, se emularon de manera genérica las distintas partes que conforman el sistema, atribuyéndoles propiedades de metal y de iones a través de distintas interacciones energéticas características de este tipo de materiales. A partir de la implementación del método de integración termodinámica y del método clásico de Monte Carlo en el ensamble canónico, se determinaron tanto la energía interna como la entropía configuracional de un sistema en donde ocurre la coadsorción de distintas especies químicas, estructuradas bidimensionalmente. De este modo, se lograron identificar los distintos ordenamientos nanoscópicos que puede adoptar el sistema considerado. Por otro lado, se abordó el estudio de la adsorción de aniones, considerando el proceso de transferencia parcial de carga durante la adsorción de distintas especies químicas. Se desarrolló una estrategia novedosa que contempla la implementación de variados métodos teóricos y de simulación, a saber: Monte Carlo en el ensamble gran canónico y análisis con termodinámica ab-initio, en ambos casos, usando resultados previamente obtenidos a partir de cálculos DFT. Si bien el trabajo se llevó a cabo para el sistema Cl/Au(100), la estrategia planteada en este trabajo puede implementarse para otros sistemas electroquímicos de interés. Se logró obtener un panorama nanoscópico del sistema para conocer los arreglos termodinámicamente estables para distintos recubrimientos. Finalmente, se estudió

el rol de defectos superficiales en la HER, proponiendo una modificación al formalismo de Gerischer y Mehl para considerar distintas reactividades para los distintos sitios de superficies escalonadas. Además, mediante la implementación de simulaciones con Monte Carlo cinético, se lograron reproducir resultados experimentales y obtener distintas vistas nanoscópicas de la ocupación gradual sobre la superficie del electrodo, lo que permitió hacer un análisis de la decoración del hidrógeno sobre superficies escalonadas.

A grandes rasgos, a partir de todo el trabajo desarrollado en la presente tesis doctoral, se logró obtener resultados exitosos que van en línea con resultados experimentales y teóricos, previamente obtenidos en la literatura.

# Abstract

The term *electrocatalysis* refers to the catalysis of reactions that occur at an electrode. The importance of its research lies mainly in the fact that electrocatalysis can offer solutions to energy production and storage problems. The factors that affect the catalytic properties of these reactions are numerous and are related to both the electrode and the solution that is in direct contact with it.

With the aim of contribute to the understanding of the role of the electrochemical environment in the various electrocatalytic processes, the fundamental mechanisms involved in electrochemical nanostructuring processes were investigated, from a theoretical-computational approach, that is, through the development of novel theoretical models that allow capturing the main characteristics of electrochemical deposition at the nanoscale. The specific electrochemical processes that were addressed are coadsorption in two-dimensional structures, anion adsorption, and the hydrogen evolution reaction (HER) on flat metal surfaces, with special emphasis on the study of their thermodynamic, kinetic, electronic, and electrocatalytic properties.

In a first instance, the different parts that make up the system were emulates in a generic model, attributing metal and ion properties to them through different energy interactions characteristic of this type of material. From the implementation of the thermodynamic integration method and the classical Monte Carlo method in the canonical ensemble, both the internal energy and the configurational entropy of a system where the coadsorption of different bidimensionally structured chemical species occurs were determined. In this way, it was possible to identify the different nanoscopic arrangements that the considered system can adopt. ON the other hand, the study of anion adsorption was addressed, considering the process of partial charge transfer during the adsorption of different chemical species. A novel strategy was developed that contemplates the implementation of various theoretical and simulation methods, namely: Monte Carlo in the grand canonical ensemble and analysis with ab-initio thermodynamics, in both cases, using results previously obtained from DFT calculations. Even though the work was carried out for the Cl/Au(100) system, the strategy proposed can be implemented for other electrochemical systems of interest. It was possible to obtain a nanoscopic scene of the system in order to know the thermodynamically stable arrangements for different coverages. Finally, the role of surface defects in HER was studied, proposing a modification to the Gerischer and Mehl formalism to consider different reactivities for the different sites of stepped surfaces. In addition, by implementing simulations

with kinetic Monte Carlo, it was possible to reproduce experimental results and obtain different nanoscopic views of the gradual occupation on the electrode surface, which allowed an analysis of hydrogen decoration on stepped surfaces.

All in all, from the work developed in this doctoral thesis, it was possible to obtain successful results that are in line with experimental and theoretical results, previously obtained in the literature.



# Índice

<b>Agradecimientos</b>	<b>v</b>
<b>Resumen</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract</b>	<b>ix</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2 Entropía configuracional en el proceso de coadsorción</b>	<b>9</b>
2.1 Motivaciones y objetivos . . . . .	9
2.2 Modelización y metodología . . . . .	13
2.3 Resultados . . . . .	16
2.3.1 El caso de una especie química . . . . .	17
Parámetro de interacción repulsivo $J > 0$ . . . . .	17
Parámetro de interacción atractivo $J < 0$ . . . . .	25
2.3.2 El caso de dos especies químicas . . . . .	33
$J_{AA} = J_{BB} = J_{AB} = 0$ . . . . .	33
$J_{AA} < 0, J_{BB} > 0$ y $J_{AB} < 0$ . . . . .	36
$J_{AA} < 0, J_{BB} < 0$ y $J_{AB} < 0$ . . . . .	66
$J_{AA} > 0, J_{BB} > 0$ y $J_{AB} > 0$ . . . . .	71
2.4 Conclusiones . . . . .	81
<b>3 Propiedades energéticas de capas de aniones</b>	<b>89</b>
3.1 Motivaciones y objetivos . . . . .	89
3.2 Modelización y metodología . . . . .	92
3.2.1 Parámetros energéticos calculados con DFT . . . . .	93
3.2.2 Termodinámica <i>ab-initio</i> . . . . .	94
3.2.3 Monte Carlo en el ensamble gran canónico . . . . .	96
3.3 Resultados . . . . .	98
3.3.1 Energías de enlace y de adsorción . . . . .	99
$E_{\text{bin}}$ vs $\theta$ . . . . .	100
$E_{\text{ads}}$ vs $\theta$ . . . . .	105
3.3.2 Análisis con termodinámica <i>ab-initio</i> . . . . .	108
3.3.3 Simulaciones con Monte Carlo . . . . .	113
3.3.4 Comparación de los métodos . . . . .	118
3.4 Conclusiones . . . . .	121

<b>4</b>	<b>Propiedades electrónicas de capas de aniones</b>	<b>125</b>
4.1	Motivaciones y objetivos . . . . .	125
4.2	Modelización y metodología . . . . .	133
4.2.1	Parámetros electrónicos . . . . .	133
	Carga electrónica $q$ y momento dipolar $p$ . . . . .	134
	Variación de la función trabajo $\Delta\Phi$ . . . . .	138
	Valencia de electroadsorción $l$ . . . . .	140
4.2.2	Simulaciones con termodinámica <i>ab-initio</i> y Monte Carlo . . . . .	141
4.3	Resultados . . . . .	143
4.3.1	Carga electrónica $q$ . . . . .	144
4.3.2	Momento dipolar $p$ . . . . .	145
4.3.3	Estimación de la energía a partir de $q$ y $p$ . . . . .	147
4.3.4	Variación de la función trabajo $\Delta\Phi$ . . . . .	151
4.3.5	Valencia de electroadsorción $l$ . . . . .	153
4.3.6	Análisis con termodinámica <i>ab-initio</i> . . . . .	155
4.3.7	Simulaciones con Monte Carlo . . . . .	161
4.4	Conclusiones . . . . .	166
<b>5</b>	<b>Procesos cinéticos en superficies nanoestructuradas</b>	<b>171</b>
5.1	Motivaciones y objetivos . . . . .	171
5.2	Modelización y metodología . . . . .	176
5.2.1	Electrodos Ag(111) . . . . .	176
5.2.2	Modelo cinético . . . . .	179
5.2.3	Método de Monte Carlo cinético . . . . .	183
5.2.4	Teoría de electrocatálisis . . . . .	185
5.3	Resultados . . . . .	189
5.4	Conclusiones . . . . .	195
<b>6</b>	<b>Conclusiones generales</b>	<b>201</b>

## Capítulo 1

# Introducción

En este capítulo se describen las motivaciones y objetivos del trabajo realizado como parte de esta tesis doctoral. En primer lugar, se expone la importancia del estudio tanto de la electrocatálisis, como así también, del ambiente electroquímico en donde ocurre los procesos electrocatalíticos. Luego, se plantean los objetivos generales los cuales consisten, a grandes rasgos, en estudiar y analizar los aspectos teóricos de la decoración de adsorbatos sobre diferentes superficies, en el marco de un ambiente electroquímico. También se especifican los sistemas que se consideran y emulan para llevar a cabo la investigación. Éstos abarcan tanto sistemas genéricos, como así también, sistemas que han sido previamente investigados mediante técnicas experimentales, lo que permite cotejar los distintos resultados obtenidos con otros trabajos anteriormente publicados. Por su parte, se mencionan las distintas técnicas y métodos de simulación computacional que se implementan, como es el método Monte Carlo en distintos ensambles termodinámicos, el Monte Carlo cinético, análisis con termodinámica *ab-initio* (o de primeros principios) y cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT). Además, se hace una breve descripción de la información que se espera obtener de estos cálculos y simulaciones, las cuales comprenden la caracterización de las distintas nanoestructuras halladas y del estudio de sus propiedades termodinámicas, electrónicas y cinéticas. Finalmente, se hace una breve descripción de cómo se estructura la presente tesis doctoral y de lo que se aborda en cada capítulo.

El término *electrocatalisis* hace referencia a la catálisis de distintas reacciones que suceden en un electrodo. Los factores que pueden afectar las propiedades catalíticas de estos procesos están relacionadas tanto con el material del electrodo, como así también, con las especies químicas que componen la solución en contacto con el sustrato metálico [1]. Por lo tanto, la electrocatálisis abarca el estudio de numerosos procesos y fenómenos que ocurren en la región electrodo/electrolito. La importancia de su investigación radica principalmente en que, en el marco de las energías renovables, los electrocatalizadores juegan un rol sumamente importante [2] ofreciendo soluciones para los problemas la producción [3] y almacenamiento [1] de energía. Además, son utilizados para numeras técnicas de impacto ambiental y desarrollo

industrial, como por ejemplo, tratamientos de desperdicios de agua [4], producción de fertilizantes sustentables [5], entre otros.

En el marco de la investigación de los distintos procesos que ocurren en la interfaz electrodo/electrolito, las técnicas electroquímicas disponen de ventajas significativas, principalmente, porque presentan la capacidad de crear y controlar fácilmente campos eléctricos muy intensos en esta región. Esta consideración es sumamente importante, pues mediante la variación del potencial aplicado a la celda, se puede alterar el curso de algunos procesos y se da lugar a la estabilización de determinadas nanoestructuras y la modificación de otras [6, 7]. Además del potencial del electrodo (y tal como se anticipaba previamente), también existen otros factores que afectan y determinan las propiedades electrocatalíticas de los procesos que ocurren en la región electrodo/electrolito, en particular, se puede mencionar aquellos que afectan el ambiente electroquímico en donde se encuentre el electrodo. En el presente trabajo, se abordan, a grandes rasgos, dos de estos factores. En primer lugar, se puede mencionar la presencia de defectos sobre los sustratos metálicos, los cuales han demostrado ser decisivos en las propiedades electrocatalíticas de los electrodos, produciendo frecuentemente, un aumento de la reactividad respecto a las superficies planas [8, 9]. En segundo lugar, se destaca la presencia de determinadas especies químicas iónicas en el electrolito, las cuales pueden tener un efecto catalítico en variados procesos. A modo de ejemplo, se mencionan algunos artículos publicados recientemente, los cuales dejan en evidencia este fenómeno. Birdja *et al.* en la Ref. [10], discuten el caso particular de la reacción de reducción del dióxido de carbono y la influencia que tienen las distintas interacciones que ocurren entre la estructura de la superficie y el electrolito (como el *pH* y efectos de los iones presentes en la solución). Por otra parte, Zamora Zeledón *et al.* en la Ref. [2], encontraron que la reacción de reducción de oxígeno depende fuertemente de la presencia de distintos aniones en la interfaz electroquímica, lo que puede ser consecuencia de un fenómeno de adsorción competitiva o una modificación a las interacciones electroquímicas entre los reactantes involucrados. Finalmente, se menciona el trabajo de Goyal y Koper [11] en donde, entre otros puntos, investigan el rol de cationes alcalinos en las propiedades cinéticas de la reacción de desprendimiento de hidrógeno en electrodos de oro, encontrando que éstos presentan propiedades catalíticas para esta reacción.

El objetivo principal de esta tesis doctoral es poder contribuir a la comprensión del rol del ambiente electroquímico en los diversos procesos electrocatalíticos. Para ello, se busca investigar los mecanismos fundamentales involucrados en los procesos de nanoestructuración electroquímica, a partir de un enfoque teórico-computacional, haciendo especial énfasis en las propiedades termodinámicas, cinéticas y electrocatalíticas de diferentes sistemas. Para esto, es fundamental poder desarrollar modelos teóricos novedosos que permitan capturar las principales características de la deposición electroquímica en la nanoescala.

Los sistemas que se abordan son sustratos metálicos planos y se consideran adsorbatos de distintas especies químicas. En una primera instancia, las partes que

conforman el sistema emulado son estudiados de manera genérica, atribuyéndoles propiedades metálicas y de iones a través de distintas interacciones energéticas características de este tipo de materiales. En una segunda etapa, se enfoca el estudio en sistemas de sustratos metálicos nobles, más específicamente, oro y plata. Además, se abordan los procesos de adsorción del anión cloruro y el desprendimiento de hidrógeno sobre estas superficies. Finalmente, para abordar el rol de la morfología del sustrato en sus propiedades electrocatalíticas, se crean y analizan diferentes tipos de defectos sobre la superficie de un electrodo, principalmente, escalones monoatómicos.

Respecto a las distintas técnicas de simulación, en este trabajo se busca poder implementar variados métodos computacionales y de análisis, de modo tal que puedan complementarse entre sí. En primer lugar, se puede mencionar la técnica clásica de Monte Carlo implementado en diferentes ensambles termodinámicos [12–15]: canónico y gran canónico, como así también, el método de Monte Carlo cinético [16–18]. Por otro lado, se puede mencionar el análisis con termodinámica *ab-initio* o de primeros principios, basados en resultados obtenidos con cálculos que implementan la teoría del funcional de la densidad (DFT) [19–23]. Esta estrategia se ha convertido en una opción debido a la potencia de cálculo disponible. Más aún, ofrece también un tratamiento para resolver las propiedades electrónicas del estado fundamental de numerosos sistemas. Finalmente, también se utilizan resultados obtenidos mediante la implementación de la teoría de la electrocatálisis [24, 25] desarrollada por la doctora Santos (directora del trabajo doctoral presentado en esta tesis) y el doctor Schmickler.

A partir de las simulaciones se busca obtener distinta información de los sistemas. En primer lugar, se puede mencionar la información *estructural*, que refiere a la disposición geométrica de las nanoestructuras. A su vez, ésta podrá ser cotejada con información obtenida en base a técnicas experimentales y reportadas previamente en la literatura. También se busca estudiar las propiedades *termodinámicas* a partir del cálculo de funciones como energía interna, energía libre y entropía. Por otra parte, utilizando resultados obtenidos con cálculos de primeros principios, se busca obtener información de la estructura *electrónica* de distintos sistemas la cual está directamente relacionada con sus propiedades electrocatalíticas. Finalmente, respecto a la información *cinética*, se persigue investigar el comportamiento temporal de adátomos en interacción con sustratos a través de la obtención de las velocidades de reacción.

Todo el trabajo de investigación llevado a cabo se expone en esta tesis doctoral y se organiza en cuatro capítulos. A su vez, cada capítulo se organiza en cuatro secciones. La primera de estas secciones se titula *Motivaciones y objetivos*. Allí se detallan los antecedentes más importantes que motivan la investigación que se lleva a cabo en el capítulo y además, se exponen los objetivos específicos. La segunda sección se titula *Modelización y metodología*. Allí se detallan los distintos modelos teóricos

desarrollados y la metodología implementada para investigar los sistemas y procesos correspondientes. En la sección *Resultados* se exhiben y discuten los resultados obtenidos, cotejando con otros resultados previamente reportados en la literatura. Finalmente, en la sección *Conclusiones* se discute el trabajo realizado en función de los objetivos planteados inicialmente y se resaltan los puntos más importantes de la investigación realizada en cada capítulo.

En primer lugar, el Capítulo 2 se titula *Entropía configuracional en el proceso de coadsorción*. En esta primera parte del trabajo, se implementan distintas herramientas computacionales y teóricas para investigar un sistema que presenta un gran interés en la electrocatálisis, como es la coadsorción de distintas especies en fases bidimensionales. Allí se presenta el desarrollo de un modelo teórico que permite calcular la entropía de un sistema en donde ocurre la coadsorción de distintas especies químicas genéricas, sobre estructuras bidimensionales. Los cálculos se llevan a cabo implementando el método de Monte Carlo en el ensamble canónico. El modelo desarrollado se implementa para distintos casos, evaluando diferentes interacciones entre las partículas involucradas: atractivas y repulsivas. Los resultados obtenidos de la entropía son interpretadas en términos de los distintos ordenamientos que puede adoptar el sistema considerado.

En segundo lugar, los Capítulos 3 y 4 se titulan *Propiedades energéticas de capas de aniones* y *Propiedades electrónicas de capas de aniones*, respectivamente. A grandes rasgos, en ambos capítulos se aborda el estudio de la adsorción de aniones sobre superficies metálicas, mediante la implementación de variados métodos teóricos, a saber: simulaciones Monte Carlo en el ensamble gran canónico y análisis con termodinámica *ab-initio* a partir de cálculos obtenidos usando el formalismo DFT. El objetivo es poder desarrollar una estrategia para investigar de manera sistemática cantidades energéticas y electrónicas características de estructuras conformadas por aniones sobre un sustrato metálico. También, se busca poder modelar el proceso de adsorción de aniones, complementando los distintos enfoques que brindan los diferentes métodos. El sistema elegido para tal fin es el cloruro sobre superficies no-reconstruidas de Au(100), con la idea que pueda servir como un sistema prototipo para poder aplicarlo a otros sistemas electroquímicos de interés. Los resultados obtenidos mediante el abordaje teórico desarrollado en este capítulo, son comparados y complementados con los resultados experimentales reportados previamente en la literatura.

Finalmente, en el Capítulo 5 que se titula *Procesos cinéticos en superficies nanoestructuradas*, se tiene como objetivo contribuir a la comprensión del rol de los defectos sobre la cinética de la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER), mediante un enfoque teórico-computacional. Para ello, se propone hacer una modificación al formalismo clásico desarrollado alrededor de este proceso con el fin de considerar distintas reactividades para los distintos sitios de superficies escalonadas. Se aborda el caso particular de la HER en electrodos escalonados de plata, con el fin de poder extender esta metodología a otros sistemas electroquímicos de interés. Mediante la

implementación del método de Monte Carlo cinético se busca reproducir resultados experimentales previamente obtenidos.

Todos el trabajo desarrollado en esta tesis doctoral se discute de manera global en el Capítulo 6 que se titula *Conclusiones generales*.

## Referencias

- [1] S. Trasatti, "Electrochemistry and environment: the role of electrocatalysis," *International journal of hydrogen energy*, vol. 20, no. 10, pp. 835–844, 1995.
- [2] J. A. Zamora Zeledón, G. A. Kamat, G. K. K. Gunasooriya, J. K. Nørskov, M. B. Stevens, and T. F. Jaramillo, "Probing the Effects of Acid Electrolyte Anions on Electrocatalyst Activity and Selectivity for the Oxygen Reduction Reaction," *ChemElectroChem*, vol. 8, no. 13, pp. 2467–2478, 2021.
- [3] J. Masa, C. Andronescu, and W. Schuhmann, "Electrocatalysis as the nexus for sustainable renewable energy: the gordian knot of activity, stability, and selectivity," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 59, no. 36, pp. 15298–15312, 2020.
- [4] W. A. Tarpeh, J. M. Barazesh, T. Y. Cath, and K. L. Nelson, "Electrochemical stripping to recover nitrogen from source-separated urine," *Environmental science & technology*, vol. 52, no. 3, pp. 1453–1460, 2018.
- [5] J. M. McEnaney, S. J. Blair, A. C. Nielander, J. A. Schwalbe, D. M. Koshy, M. Cargnello, and T. F. Jaramillo, "Electrolyte engineering for efficient electrochemical nitrate reduction to ammonia on a titanium electrode," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 8, no. 7, pp. 2672–2681, 2020.
- [6] P. Quaino, M. Gennero de Chialvo, M. Vela, and R. Salvarezza, "Self-assembly of platinum nanowires on HOPG," in *Anales de la Asociación Química Argentina*, vol. 93, pp. 215–224, SciELO Argentina, 2005.
- [7] E. Santos, L. Pinto, G. Soldano, A. Innocente, A. Ângelo, and W. Schmickler, "Hydrogen oxidation on ordered intermetallic phases of platinum and tin—A combined experimental and theoretical study," *Catalysis today*, vol. 202, pp. 191–196, 2013.
- [8] E. Walter, B. Murray, F. Favier, G. Kaltenpoth, M. Grunze, and R. Penner, "Noble and coinage metal nanowires by electrochemical step edge decoration," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 44, pp. 11407–11411, 2002.
- [9] A. Ruderman, M. F. Juarez, L. B. Avalle, G. Beltramo, M. Giesen, and E. Santos, "First insights of the electrocatalytical properties of stepped silver electrodes for the hydrogen evolution reaction," *Electrochemistry communications*, vol. 34, pp. 235–238, 2013.

- [10] Y. Y. Birdja, E. Pérez-Gallent, M. C. Figueiredo, A. J. Göttle, F. Calle-Vallejo, and M. Koper, "Advances and challenges in understanding the electrocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels," *Nature Energy*, vol. 4, no. 9, pp. 732–745, 2019.
- [11] A. Goyal and M. T. Koper, "The interrelated effect of cations and electrolyte pH on the hydrogen evolution reaction on gold electrodes in alkaline media," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 60, no. 24, pp. 13452–13462, 2021.
- [12] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, A. H. Rosenbluth, Marshall N y Teller, and E. Teller, "Equation of state calculations by fast computing machines," *The journal of chemical physics*, vol. 21, no. 6, pp. 1087–1092, 1953.
- [13] E. Ising, "Beitrag zur theorie des ferromagnetismus," *Zeitschrift für Physik*, vol. 31, no. 1, pp. 253–258, 1925.
- [14] K. Binder, "Monte carlo study of entropy for face-centered cubic ising antiferromagnets," *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 45, no. 1, pp. 61–69, 1981.
- [15] P. A. Rikvold, M. Gamboa-Aldeco, J. Zhang, M. Han, Q. Wang, H. Richards, and A. Wieckowski, "Computational lattice-gas modeling of the electrosorption of small molecules and ions," *Surface science*, vol. 335, pp. 389–400, 1995.
- [16] D. T. Gillespie, "A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions," *Journal of computational physics*, vol. 22, no. 4, pp. 403–434, 1976.
- [17] D. T. Gillespie, "Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions," *The journal of physical chemistry*, vol. 81, no. 25, pp. 2340–2361, 1977.
- [18] W. Young and E. Elcock, "Monte carlo studies of vacancy migration in binary ordered alloys: I," *Proceedings of the Physical Society (1958-1967)*, vol. 89, no. 3, p. 735, 1966.
- [19] K. Reuter, C. Stampf, and M. Scheffler, "Ab initio atomistic thermodynamics and statistical mechanics of surface properties and functions," in *Handbook of materials modeling*, pp. 149–194, Springer, 2005.
- [20] J. Rogal and K. Reuter, "Ab initio atomistic thermodynamics for surfaces: A primer," tech. rep., Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, Germany, 2006.
- [21] H. A. Hansen, I. C. Man, F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, and J. Rossmeisl, "Electrochemical chlorine evolution at rutile oxide (110) surfaces," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, no. 1, pp. 283–290, 2010.
- [22] F. Gossenberger, T. Roman, and A. Groß, "Equilibrium coverage of halides on metal electrodes," *Surface Science*, vol. 631, pp. 17–22, 2015.



- 
- [23] E. N. Schulz, A. Ruderman, G. J. Soldano, S. G. García, and E. Santos, "Key role of anions in the 2D-3D electrochemical deposition of Rh on Ag electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 178, pp. 813–822, 2015.
- [24] E. Santos, A. Lundin, K. Pötting, P. Quaino, and W. Schmickler, "Model for the electrocatalysis of hydrogen evolution," *Physical Review B*, vol. 79, no. 23, p. 235436, 2009.
- [25] E. Santos, P. Hindelang, P. Quaino, E. N. Schulz, G. Soldano, and W. Schmickler, "Hydrogen electrocatalysis on single crystals and on nanostructured electrodes," *ChemPhysChem*, vol. 12, no. 12, p. 2274, 2011.



## Capítulo 2

# Entropía configuracional en el proceso de coadsorción

### 2.1 Motivaciones y objetivos

En el marco de la electrocristalización metálica, el mecanismo de *upd* (por sus siglas en inglés *underpotential deposition*) es el proceso de electrodeposición que ocurre en ciertos sistemas para valores de potencial eléctrico más bajos que el predicho por la ecuación de Nernst y da lugar a la formación de fases bidimensionales estables sobre algún sustrato metálico [1–3]. Este proceso trae aparejado una vasta cantidad de posibles aplicaciones, entre las que se destaca la electrocatálisis [4]. Tal como discute Oviedo *et al.* en la Ref. [3], los átomos adsorbidos a través del mecanismo *upd* sobre distintos sustratos tienen la capacidad de alterar sus propiedades catalíticas de diversas formas, como por ejemplo, evitar la formación de venenos, incrementar la selectividad de la superficie hacia algún producto en particular, proveer otros sitios de adsorción para la especie involucrada y producir cambios en la estructura electrónica de la superficie catalizadora. Durante muchos años se han estudiado las interacciones entre partículas adsorbidas sobre sustratos metálicos con el fin de tener una mejor comprensión de sus efectos y reacciones químicas en superficies catalíticas. Estos estudios se han llevado a cabo con una amplia variedad de métodos tanto experimentales como teóricos. Dada la vasta cantidad de aplicaciones industriales y tecnológicas que comprenden estos sistemas, sigue siendo un tópico que atrae la atención de gran parte de la comunidad científica. En esta línea, las estructuras conformadas por un solo componente químico pueden exhibir variados ordenamientos. Ahora bien, el proceso de coadsorción de dos o más especies químicas presenta aún mayor cantidad y complejidad de estructuras también con posibles aplicaciones a la electrocatálisis [5].

Poder desarrollar modelos teóricos es de suma importancia para poder describir y hasta predecir los fenómenos mencionados. En este contexto, el método de Monte Carlo es una herramienta ampliamente usada para estudiar sistemas conformados por un gran número de partículas [3, 6]. En términos generales, se implementa para resolver problemas matemáticos a partir de la generación de variables aleatorias. Ahora bien, en el marco de la termodinámica estadística, se emplea para obtener

información de las propiedades macroscópicas a partir de los estados microscópicos que puede adoptar un sistema. Para ello, se deben tener en cuenta *todas* las configuraciones posibles y ser ponderadas proporcionalmente al factor de Boltzmann  $e^{-U/k_B T}$  (en el ensamble canónico), donde  $U$  es la energía interna del sistema de la configuración correspondiente,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura a la que se encuentra el sistema. Para poder llevar a cabo este cálculo se implementa el algoritmo de Metrópolis [7], el cual se detalla en la Sección 5.2. De este modo, se puede llegar a conocer observables de interés tomando el promedio sobre todos los estados generados.

Numerosos son los trabajos publicados en donde se aplica el método de Monte Carlo para estudiar la coadsorción de especies en sustratos metálicos. Rikvold *et al* en la Ref. [8] desarrolla un modelo teórico aplicado a dos sistemas distintos en el marco de la adsorción electroquímica sobre sustratos metálicos catalíticamente activados: urea en presencia de hidrógeno sobre Pt(100) y bisulfato en presencia de hidrógeno sobre Rh(111). Las características experimentales pudieron ser satisfactoriamente reproducidas por medio de la implementación de este modelo con interacciones constantes efectivas. Por su parte, Garcia-Araez *et al.* en la Ref. [9] investigan la coadsorción competitiva de hidrógeno y bromuro sobre Pt(100) con simulaciones de Monte Carlo. Para ello emulan el sustrato tomando en consideración dos subredes de sitios de ocupación con estructura  $c(2 \times 2)$ , las cuales en su conjunto, componen la totalidad de los sitios de adsorción de la superficie simulada. El modelo se implementó para calcular isothermas de adsorción, las cuales demostraron ser satisfactorias para el sistema considerado. Asimismo, Pinto *et al.* en la Ref. [10] estudiaron la coadsorción de dos especies químicas con interacciones laterales *no-aditivas* implementando un modelo de redes y cálculos con Monte Carlo en el ensamble gran canónico. Las interacciones allí propuestas toman en consideración que la dependencia de la energía asociada a un átomo y a sus primeros vecinos se da a través del estado de ocupación de la esfera de coordinación de ese átomo. El modelo se abordó para distintas combinaciones de interacciones entre las partículas de las distintas especies y en cada uno de estos casos se calcularon isothermas de adsorción y diferenciales de calor de adsorción. Finalmente, Giménez *et al.* en la Ref. [11] implementaron el método de Monte Carlo en el ensamble gran canónico para estudiar la electrosorción para la coadsorción de dos especies químicas sobre electrodos modificados con el fin de poder estudiar las contribuciones de cada una de las especies involucradas en señales de corriente eléctrica a través de la simulación de isothermas de adsorción y fluctuaciones del número de partículas.

Ahora bien, el método de Monte Carlo presenta la limitación de no poder proveer información directa sobre la función partición  $Z$ , por lo que las cantidades energía libre  $F = -k_B T \ln Z$  y por ende la entropía  $S = (U - F)/T$  tampoco pueden ser calculadas por la implementación directa de este método. En este marco, la *entropía molar parcial*  $(\partial S / \partial x)_{T,V}$  es una cantidad importante que puede proveer información sobre ordenamientos, transiciones de fase y otras propiedades termodinámicas del

sistema. Perassi y Leiva en la Ref. [12] y Gavilán-Arriazu en [13] desarrollaron un modelo computacional para calcular la entropía y la entalpía molar parcial en la intercalación de iones de litio dentro de grafito. Para ello modelaron al sistema como redes cuadradas e implementaron el método de Monte Carlo dentro del ensamble gran canónico. Allí consideraron interacciones atractivas entre los iones dentro del plano de grafito y repulsivas fuera de este plano. Si bien a partir de estos trabajos lograron obtener resultados comparables con los experimentales y reproducir las principales características del sistema, no fue a través de la cantidad  $S$  sino de su variación en el ensamble gran canónico. Una de las soluciones para calcular la entropía  $S$  es aplicar el método de *integración termodinámica* planteado por Binder en la Ref. [14]. Si bien allí se investiga un sistema magnético implementando el modelo de Ising [15], considerando intercambio antiferromagnético entre primeros vecinos y en presencia de un campo magnético externo  $H$ , el método planteado puede ser aplicado de manera sencilla y directa a otros sistemas. A grandes rasgos, se aplica el hecho que  $F$  es una función de estado por lo que no depende del camino de integración que se elija en el espacio de las variables termodinámicas. Luego, la estrategia que se plantea es llevar al sistema desde un estado de referencia que se conoce hasta el que se desea conocer.

El cálculo de la entropía configuracional a partir del método de la integración termodinámica ha sido ampliamente implementado para diversas situaciones. Ramirez-Pastor y su grupo llevaron a cabo estos cálculos para sistemas de baja dimensionalidad en el marco del estudio de la adsorción de gases en superficies que pueden ser modeladas a través de redes cuadradas. en la Ref. [16] se puede encontrar una compilación detallada de todos los trabajos llevados a cabo por éstos. A grandes rasgos, desarrollaron distintos modelos que consideran variados aspectos como la anisotropía energética, heterogeneidad en los sustratos y partículas poliatómicas, las cuales se compilan a continuación,

- *Anisotropía energética*: estudiaron el caso de una capa de partículas adsorbidas en canales unidimensionales ordenadas en estructuras triangulares [17, 18]. Se consideraron dos tipos de interacciones energéticas laterales: atractivas entre primeros vecinos y repulsivas entre partículas adsorbidas a través del canal. Los resultados arrojados para este sistema fueron la obtención de distintos arreglos ordenados los cuales pueden asociarse a la naturaleza de la interacción entre primeros vecinos.
- *Superficies heterogéneas*: estas investigaciones [19–22] se pueden clasificar según las estrategias implementadas para modelarlas. En primer lugar, se menciona la emulación de las superficies como una colección de parches homogéneos ordenados en una estructura de forma de tablero de ajedrez, los cuales tienen asociado algún valor para la energía de adsorción [19–21]. Los resultados obtenidos sugirieron que el comportamiento del sistema depende fuertemente

de su temperatura, del tamaño de los parches y del cociente entre las interacciones laterales y la diferencia entre las energías de adsorción. En segundo lugar, se encuentra la simulación de desorden mediante la supresión aleatoria de enlaces entre monómeros ubicados en sitios primeros vecinos [22].

- *Partículas poliatómicas*: se abordó considerando múltiples sitios de adsorción simultánea (a través de dímeros, trímeros y  $k$ -meros) [23–27]. Para esto se desarrollaron un *Hamiltoniano artificial* para definir con exactitud el sistema de referencia deseado. Los resultados obtenidos muestran una amplia variedad de comportamientos y distintas fases ordenadas para los distintos sistemas considerados.

Si bien Ramirez-Pastor y su grupo han implementado exitosamente el método de integración termodinámica mediante la implementación de Monte Carlo en una extensa cantidad de sistemas, todavía queda por abordar el caso particular del cálculo de la entropía para el sistema en donde ocurre la coadsorción de distintas especies químicas.

En este capítulo, realizado como parte de esta tesis, se presenta el desarrollo de un modelo teórico que permite calcular la entropía  $S$  de un sistema en donde ocurre la coadsorción de distintas especies químicas en estructuras bidimensionales. Para ello se implementa el método de integración termodinámica [14] por medio del método de Monte Carlo [7] en el ensamble canónico. El sustrato se considera con estructura cristalina (100) de modo que el sistema pueda emularse como una red cuadrada. Por su parte, la energía  $U$  del sistema queda determinada por las interacciones entre partículas ubicadas en sitios primeros vecinos. A modo de completitud, el modelo se implementa abarcando distintos casos en donde las interacciones entre partículas son de distinta naturaleza: atractivas y repulsivas. Los resultados obtenidos de la cantidad termodinámica  $S$  son interpretadas en términos de los distintos ordenamientos que puede adoptar el sistema considerado. A partir de este trabajo, se busca implementar una herramienta computacional en un sistema que presenta un gran interés en la comunidad científica como es la coadsorción de distintas especies en fases bidimensionales.

El capítulo se organiza como se detalla a continuación. En la Sección 2.2 se presenta el modelo teórico y el método que se implementa para llevar a cabo los cálculos y simulaciones. En la Sección 2.3 se exhiben y analizan todos los resultados obtenidos, organizados en dos grandes subsecciones: la adsorción de una sola especie química (Sección 2.3.1), por un lado, y la coadsorción de dos especies (Sección 2.3.2), por el otro. Asimismo, en la Sección 2.3.2 los resultados se organizan contemplando las distintas combinaciones de interacciones energéticas entre partículas que se abordan. Finalmente, las conclusiones se presentan en la Sección 2.4.

## 2.2 Modelización y metodología

Se estudia el proceso de coadsorción de partículas de distintas especies sobre un sustrato con estructura cristalina (100). Se contemplan de manera genérica las especies químicas  $A$  y  $B$ . Se considera que la adsorción sucede sólo en los sitios *hollows* del sustrato, lo que permite modelar la superficie como una red cuadrada de un total de  $m$  ( $= l \times l$ ) sitios, cada uno representando un *sitio de adsorción*. Para evitar efectos de borde se implementan condiciones periódicas de contorno. La red cuadrada que emula la superficie se construye a partir de un vector  $c_i$  (con  $i = 1, \dots, m$ ) cuyos elementos representan los diferentes sitios de adsorción. Éstos toman el valor 0 ó 1, dependiendo si el sitio correspondiente está vacío u ocupado por una partícula, respectivamente.

La energía  $U$  del sistema se calcula usando un modelo que toma en cuenta interacciones energéticas laterales entre primeros vecinos. En el caso de la deposición de *una sola especie química*,  $U$  queda definida de la siguiente manera,

$$U = \frac{1}{m} \left[ \varepsilon n + \frac{J}{2} \sum_i^m \sum_j c_i c_j \right] \quad (2.1)$$

donde  $\varepsilon$  es la energía de interacción entre una partícula adsorbida y el sustrato,  $n$  es el número total de partículas sobre la superficie y  $J$  es el parámetro energético de interacción lateral entre partículas adsorbidas en sitios primeros vecinos. La primera sumatoria del segundo término recorre todos los puntos de la superficie mientras que la segunda sumatoria mediante el subíndice  $j$ , sólo los primeros vecinos de  $i$ . Debe notarse que dado el arreglo cristalográfico (100), cada sitio cuenta con 4 primeros vecinos. El factor  $\frac{1}{2}$  aparece para no contar 2 veces la interacción lateral entre dos partículas. Por último, el factor  $\frac{1}{m}$  normaliza  $U$  al tamaño del sustrato. Luego, es importante subrayar que la cantidad  $U$  se calcula y estudia *por sitio* de la superficie.

De manera análoga, si se considera el proceso de coadsorción de partículas de *dos especies químicas* distintas  $A$  y  $B$ , entonces la red cuadrada que emula el sustrato se construye a partir de *dos* vectores  $c_i^A$  y  $c_i^B$  (con  $i = 1, \dots, m$ ) cuyos elementos representan los diferentes sitios de adsorción y valen 0 ó 1 dependiendo si el sitio está vacío u ocupado, respectivamente. Además, el superíndice denota a qué especie pertenece la partícula que ocupa el sitio en cuestión. Por ejemplo, si  $i$  está ocupado por una partícula  $B$ , entonces  $c_i^A = 0$  y  $c_i^B = 1$ . Luego, la energía  $U$  del sistema para la coadsorción de partículas de especies  $A$  y  $B$  queda definida como sigue,

$$U = \frac{1}{m} \left[ \varepsilon_A n_A + \varepsilon_B n_B + \sum_i^m \sum_j \left( \frac{J_{AA}}{2} c_i^A c_j^A + \frac{J_{BB}}{2} c_i^B c_j^B + J_{AB} c_i^A c_j^B \right) \right] \quad (2.2)$$

donde  $\varepsilon_\alpha$  es la energía de interacción entre una partícula de especie  $\alpha$  y el sustrato,  $n_\alpha$  es el número total de partículas de especie  $\alpha$  depositadas sobre la superficie y  $J_{\alpha\beta}$  es

el parámetro energético de interacción lateral entre primeros vecinos de partículas de especie  $\alpha$  y  $\beta$ . Notar que al igual que para la Ec. 2.1, la sumatoria sobre el índice  $i$  se hace sobre todos los sitios de la red, mientras que la sumatoria sobre el índice  $j$  sólo sobre primeros vecinos de  $i$ . Además, la energía así definida está normalizada al tamaño del sustrato.

Tal como se mencionó en la Introducción (ver Sección 5.1), para calcular la entropía del sistema se aplica el método de la integración termodinámica [6, 14]. La idea general es usar el hecho que la energía libre de Helmholtz  $F$  y la entropía  $S$  son variables de estado y por lo tanto, no dependen del camino de integración que se elija en el espacio de las variables termodinámicas. Por lo tanto, la estrategia es llevar al sistema desde un estado de referencia que se conoce hasta otro que se desea conocer. Para poder emplear este método, se parte de la relación termodinámica fundamental  $F = U - TS$ , donde  $T$  es la temperatura del sistema. Derivando respecto a  $T$  se obtiene,

$$\frac{\partial (F/T)}{\partial T} = \frac{\partial (U/T)}{\partial T} - \frac{\partial S}{\partial T} \quad (2.3)$$

Usando la relación  $\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T}$ , entonces se puede expresar  $F$  en términos de  $U$  de la siguiente manera,

$$\frac{\partial (F/T)}{\partial T} = \frac{1}{T^2} \left[ T \frac{\partial U}{\partial T} - U \right] - \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} = -\frac{U}{T^2} \quad (2.4)$$

Igualando las Ecs. 2.3 y 2.4 e integrando respecto a la temperatura en el intervalo  $(\infty, T]$  se obtiene,

$$\int_{\infty}^T \frac{\partial S}{\partial T'} dT' = \int_{\infty}^T \frac{\partial (U/T')}{\partial T'} dT' + \int_{\infty}^T \frac{U}{T'^2} dT'$$

Reescribiendo la integral del segundo término del segundo miembro de la ecuación en términos de la variable  $\frac{1}{k_B T}$ , siendo  $k_B$  la constante de Boltzmann, se obtiene la expresión para la entropía configuracional  $S$  para el sistema que se encuentra a una temperatura  $T$ ,

$$S(T) = \frac{S(\infty)}{m} + \frac{U}{T} - k_B \int_0^{1/k_B T} U d \left( \frac{1}{k_B T} \right)' \quad (2.5)$$

Notar que en este caso el estado de referencia desde el cual se parte en la integral es  $S(\infty) = k_B \ln \Omega$ , siendo  $\Omega$  el número total de configuraciones posibles que puede tomar el sistema. Para el modelo considerado aquí, una determinada configuración está dada por algún arreglo particular que puedan tener  $n$  partículas adsorbidas sobre el sustrato. Para el proceso de adsorción de *una sola especie*,  $\Omega$  está dada por la expresión,

$$\Omega = \frac{m!}{n!(m-n)!} \quad (2.6)$$



mientras que para el proceso de coadsorción de *dos especies químicas* esta cantidad es,

$$\Omega = \frac{m!}{n_A!n_B!(m-n)!} \quad (2.7)$$

donde  $n = n_A + n_B$ . Notar entonces que  $S$  queda completamente definida para algún valor de  $T$  y  $n$  (o  $n_A$  y  $n_B$ ). Además, cabe aclarar que  $S$ , al igual que  $U$ , está normalizada al tamaño del sustrato y por lo tanto definida *por sitio* de superficie.

Según la Ec. 2.5, para determinar  $S(T)$  primero es necesario calcular  $U$  en el intervalo  $[0, \frac{1}{k_B T}]$ . Esto se lleva a cabo aplicando el *método de Monte Carlo*, el cual a grandes rasgos, consiste en la aplicación sistemática del *algoritmo de Metrópolis* [7] el cual se detalla a continuación. En primer lugar, se arma una configuración inicial azarosa, esto es, un arreglo aleatorio de  $n$  partículas sobre los distintos sitios del sustrato. Luego, se calcula  $U$  mediante las Ec. 2.1 o 2.2, según corresponda. En segundo lugar, se propone de manera aleatoria hacer un intercambio de dos sitios  $i$  y  $j$ . Por ejemplo, si  $c_i = 1$  y  $c_j = 0$ , entonces se propone modificar el vector a  $c_i = 0$  y  $c_j = 1$ ; o si el sitio  $i$  tiene adsorbida una partícula  $A$  y el  $j$ , una partícula  $B$ , se propone llevar a  $i$  una partícula  $B$  y a  $j$  una partícula  $A$ . Esta modificación se acepta con una probabilidad  $p$  dada por la expresión,

$$p = \min \left\{ 1, \exp \left( -\frac{\Delta U}{k_B T} \right) \right\} \quad (2.8)$$

donde  $\Delta U$  es la variación de energía que conlleva el cambio. Se proponen en total  $m$  modificaciones, es decir, el número total de sitios que tiene el sustrato. Todo el procedimiento detallado se denomina paso de Monte Carlo o *mcs* (por sus siglas en inglés *Monte Carlo step*).

El número total de *mcs* llevados a cabo debe ser el suficiente para que la energía  $U$  del sistema se estabilice en algún valor, presentando una mínima fluctuación alrededor de éste. A esta cantidad necesaria de pasos se la denomina *mcs de termalización* o  $mcs_{ther}$ . Una vez alcanzados los  $mcs_{ther}$ , se continúa implementando el método una cantidad total  $mcs_T$  de veces para finalmente, poder calcular la  $U$  correspondiente. Esto se hace *midiendo* valores de  $U$  cada cierta cantidad  $mcs_0$  de pasos ejecutados. Luego, con todas las mediciones realizadas se calcula el valor promedio  $\langle U \rangle$ . Notar que la cantidad total de mediciones está dada por el cociente  $mcs_T/mcs_0$ . De este modo, para valores fijos de  $T$  y  $n$  (o  $n_A$  y  $n_B$ ) se calcula el valor de  $U$  del sistema.

En este trabajo los valores que tomaron los parámetros de simulación arriba mencionados son:  $m = 100 \times 100 = 10^4$ ,  $mcs_{ther} = 10^3$ ,  $mcs_T = 10^3$  y  $mcs_0 = 10$ .

Si el procedimiento descripto se implementa para distintas  $T$  entonces se puede obtener el perfil  $U(T)$ . Más aún, si el intervalo de la temperatura comprende valores desde algún  $T$  finito hasta  $T \rightarrow \infty$ , entonces se puede conocer  $U$  en el intervalo  $[0, \frac{1}{k_B T}]$  lo que resuelve el problema inicial que se planteó. Por lo tanto, según la Ec. 2.5, para calcular  $S(T)$  basta con determinar el primer término mediante la resolución de las Ec. 2.6 y 2.7 según corresponda, determinar  $U(T)$  según se detalló

anteriormente y resolver la integral definida de  $U(T)$  en el intervalo  $[0, \frac{1}{k_B T}]$ . De esta manera, se logra obtener el valor de  $S$  para determinados valores fijos de  $T$  y  $n$  o  $(n_A, n_B)$ .

En este trabajo se enfoca el estudio del sistema a temperatura ambiente, es decir  $T \approx 298K$ . Por su parte, la cantidad de partículas de alguna especie  $\alpha$  presente en el sustrato se estudia a través de la variable *recubrimiento*  $\theta_\alpha$  y se define,

$$\theta_\alpha = \frac{n_\alpha}{m} \quad (2.9)$$

Luego, los distintos valores obtenidos para  $S$  se calculan en función de  $\theta$ . Para el caso del estudio del proceso de adsorción de una sola especie química se calcula la curva  $S(\theta)$ , mientras que para el caso de dos especies químicas  $A$  y  $B$  se calcula la superficie  $S(\theta_A, \theta_B)$ .

Con el fin de estudiar de manera sistemática y cuantitativa las distintas configuraciones obtenidas, se emplea la variable *primeros vecinos promedio por partícula adsorbida*  $fn_{\alpha\beta}$ . Mediante esta cantidad se calcula el número promedio de primeros vecinos de especie  $\beta$  que tienen las partículas adsorbidas de especie  $\alpha$ . Se define de la siguiente manera,

$$fn_{\alpha\beta} = \frac{1}{n_\alpha} \sum_i^m \sum_j c_i^\alpha c_j^\beta \quad (2.10)$$

Al igual que para las Ec. 2.1 y 2.2, la sumatoria sobre el índice  $i$  se hace sobre todos los sitios de la red, mientras que la sumatoria sobre el índice  $j$  sólo sobre primeros vecinos de  $i$ . Además, notar que al estar normalizada al número de partículas adsorbidas  $n_\alpha$ , la variable sólo puede tomar valores en el intervalo  $[0, 4]$ . Esto es, las partículas de especie  $\alpha$  pueden tener en promedio *a lo sumo* 4 partículas de especie  $\beta$  adsorbidas en sitios primeros vecinos.

## 2.3 Resultados

Aquí se muestran y analizan los resultados obtenidos de la entropía configuracional  $S$  para el proceso de adsorción sobre un sustrato con estructura cristalina (100), implementando el método descrito en la Sección 2.2. En la Sección 2.3.1 se estudia el proceso de adsorción de *una sola especie química*. Allí se estudia  $S$  para distintos valores del parámetro energético de interacción lateral entre partículas  $J$  que figura en la Ec. 2.1. Se abordan dos grandes casos que se analizan por separado:  $J > 0$  y  $J < 0$ . Por su parte, en la Sección 2.3.2 se muestran y analizan los resultados obtenidos para  $S$  en el proceso de coadsorción sobre un sustrato de *dos especies químicas*  $A$  y  $B$ . Se abordan distintas combinaciones para los valores de los parámetros energéticos de interacción lateral  $J_{AA}$ ,  $J_{BB}$  y  $J_{AB}$  que figuran en la Ec. 2.2. Se comienza con el caso en que  $J_{AA} = J_{BB} = J_{AB} = 0$ , es decir, los parámetros energéticos de interacción lateral son todos nulos. En segundo lugar, el caso en que  $J_{AA} < 0$ ,  $J_{BB} > 0$  y  $J_{AB} < 0$ .

Luego, el caso en que  $J_{AA} < 0$ ,  $J_{BB} < 0$  y  $J_{AB} < 0$ , es decir, cuando todos los parámetros toman valores *negativos*. Finalmente, el caso en que  $J_{AA} > 0$ ,  $J_{BB} > 0$  y  $J_{AB} > 0$ , esto es, el caso cuando todos los parámetros toman valores *positivos*.

### 2.3.1 El caso de una especie química

En esta sección se investiga el proceso de adsorción de *una sola especie química* sobre un sustrato con estructura cristalina (100). A grandes rasgos, se estudia  $S$  para distintos valores del parámetro  $J$  que figura en la Ec. 2.1. En particular, se consideran y analizan por separado los casos en que  $J > 0$  (interacciones *repulsivas*) y  $J < 0$  (interacciones *atractivas*).

#### Parámetro de interacción repulsivo $J > 0$

En la Fig. 2.1 se exhiben los resultados de  $U$  (en unidades de  $|J|$ ) en función de  $|J|/k_B T$  para el sistema con parámetros  $\varepsilon = 0$ ,  $J > 0$  y distintos valores de  $\theta$ , a saber: 0.3 (en círculos azules), 0.4 (en cuadrados verdes), 0.5 (en rombos amarillos), 0.6 (en cruces naranjas) y 0.7 (en pentágonos rojos). Cada uno de los valores de la energía se calcula a partir de la implementación del método Monte Carlo, detallado en la Sección 2.2. Asimismo, estos cálculos se realizan para el intervalo  $|J|/k_B T = [10^{-3}, 10]$  con una distancia entre los puntos de 0.2.

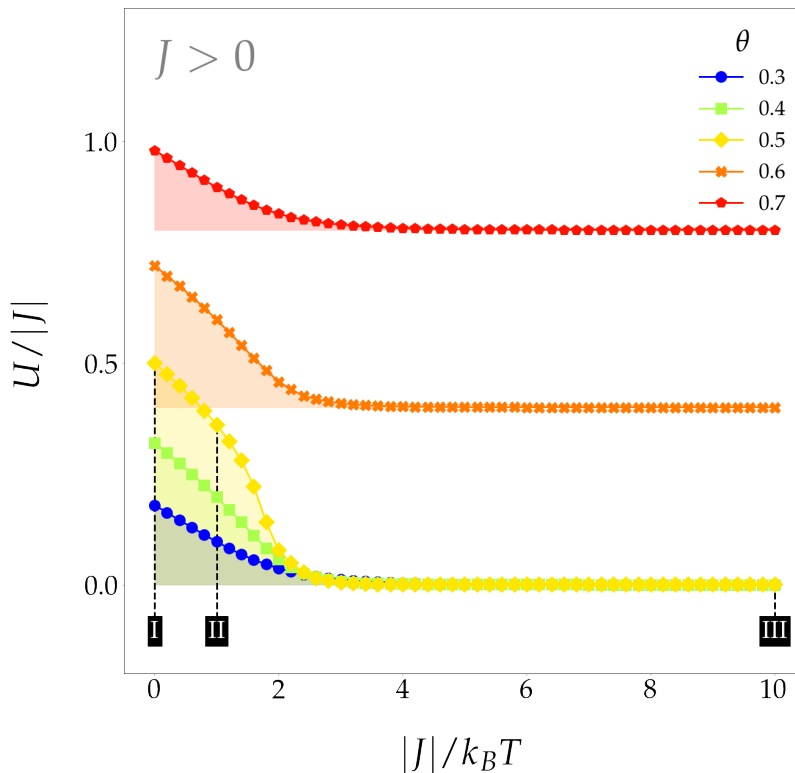


FIGURA 2.1:  $U/|J|$  vs  $|J|/k_B T$  para  $\varepsilon = 0$ ,  $J > 0$  y distintos valores de  $\theta$ : 0.3 en círculos azules, 0.4 en cuadrados verdes, 0.5 en rombos amarillos, 0.6 en cruces naranjas y 0.7 en pentágonos rojos.

En el límite  $|J|/k_B T \rightarrow 0$  (o  $T \rightarrow \infty$ ) los valores de  $U$  aumentan con  $\theta$ . Esto es, para  $\theta = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$  y  $0.7$  se tiene que  $U(|J|/k_B T \rightarrow 0)/|J| = 0.18, 0.32, 0.50, 0.72$  y  $0.98$ , respectivamente. Por su parte, con  $|J|/k_B T$  creciente, se observa en todas las curvas una disminución de  $U$  hasta algún valor de mínima energía  $U_{min}$ . Este valor varía según  $\theta$ : para  $\theta \leq 0.5$  se tiene que  $U_{min} = 0$ , mientras que para  $\theta = 0.6$  y  $0.7$ ,  $U_{min}/|J| = 0.4$  y  $0.8$ , respectivamente. En  $|J|/k_B T \approx 4$  todos los perfiles alcanzan  $U_{min}$  y permanecen constantes a este valor en el intervalo  $|J|/k_B T = [4, 10]$ . Extrapolando este comportamiento, se infiere que  $U = U_{min}$  en  $|J|/k_B T = (10, \infty)$ . Por lo tanto, a partir de estos primeros resultados, se deduce que  $U$  puede ser determinada para cualquier valor de  $|J|/k_B T$ , en particular, para aquel asociado a una temperatura ambiente  $T = 298K$ , que es el valor de interés en este trabajo.

Si bien las curvas exhiben distintos perfiles en el intervalo  $|J|/k_B T = [0, 4]$ , se observan similitudes entre aquellas con  $\theta = 0.3$  y  $0.7$ , por un lado, y  $\theta = 0.4$  y  $0.6$ , por el otro (independientemente de alguna constante aditiva). Esto puede explicarse a partir del hecho que el sistema en estos casos es equivalente. Por ejemplo, si  $\theta = 0.3$  entonces la cantidad de sitios que están *ocupados* por una partícula es  $3 \times 10^3$ , mientras que la cantidad de sitios *vacíos* es  $7 \times 10^3$ . Por su parte, si  $\theta = 0.7$  entonces se tiene el caso inverso: los sitios ocupados son  $7 \times 10^3$  y los vacíos,  $3 \times 10^3$ . Por lo tanto, en lo que respecta a las distintas configuraciones posibles que puede tomar el sistema, ambos casos pueden considerarse equivalentes. Además, esto trae como consecuencia una simetría del sistema alrededor de  $\theta = 0.5$  que termina viéndose reflejada en los resultados para  $S$ , los cuales se discuten más adelante.

En la Figura 2.2 se muestran imágenes del sistema con parámetros  $\varepsilon = 0$ ,  $J > 0$  y  $\theta = 0.5$  para los distintos puntos *I*, *II* y *III* señalados en la curva correspondiente obtenida en la Fig. 2.1. Estos puntos corresponden a los casos en que  $|J|/k_B T = 10^{-3}$ ,  $1$  y  $10$ , respectivamente. Las esferas blancas representan el sustrato con orientación (100), mientras que las azules, el adsorbato depositado en los sitios hollow. Para  $|J|/k_B T = 10^{-3}$  (ver la Fig. 2.2A) se observa una configuración sin algún orden aparente. Para  $|J|/k_B T = 1$  (ver la Fig. 2.2B), se divisan varias regiones en donde las partículas forman un arreglo  $2 \times 2$ , mientras que los conglomerados formados para  $|J|/k_B T = 10^{-3}/k_B T$  disminuyen en cantidad y tamaño. Finalmente, para  $|J|/k_B T = 10$  (ver la Fig. 2.2C) el adsorbato se deposita en un arreglo ordenado  $2 \times 2$  sobre *todo* el sustrato. En la Fig. 2.2D se muestra a mayor escala el sistema en  $|J|/k_B T = 10$ , más específicamente, el recuadro amarillo de la Fig. 2.2C y por lo tanto, se exhibe con mayor claridad el arreglo  $2 \times 2$ . Notar que esta configuración consiste en que cada partícula se adsorbe de manera tal que los sitios primeros vecinos están vacíos.

A partir de las imágenes de la Fig. 2.2 se visualiza cómo el adsorbato, en condiciones  $\theta = 0.5$ , se deposita sobre el sustrato en función de  $|J|/k_B T$  creciente (o  $T$  decreciente), comenzando con configuraciones desordenadas hasta llegar a la conformación del arreglo  $2 \times 2$  que corresponde al estado de mínima energía  $U_{min}$ . Este ordenamiento puede ser entendido por el hecho que  $J$ , al tomar valores positivos

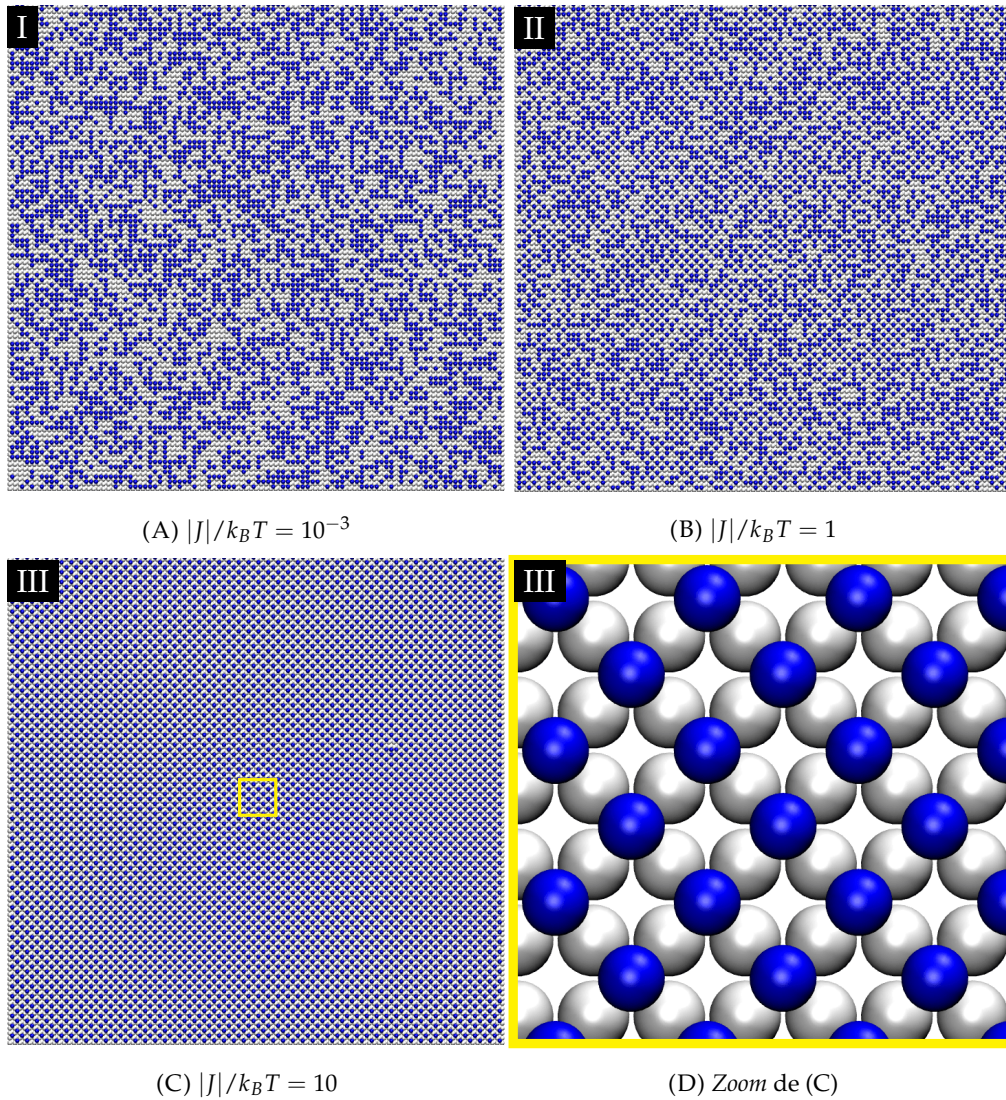


FIGURA 2.2: Imágenes del sistema con parámetros  $\varepsilon = 0$ ,  $J > 0$  y  $\theta = 0.5$  para  $|J|/k_B T =$  (A)  $10^{-3}$ , (B) 1 y (C) 10. (D) Zoom del recuadro amarillo de (C). Cada imagen corresponde a los puntos I, II y III señalados en la Fig. 2.1. Las esferas blancas representan el sustrato y las azules, el adsorbato.

(interacciones repulsivas), tiene como efecto aumentar  $U$  del sistema cuando dos partículas forman un *enlace*, es decir, cuando se depositan en sitios primeros vecinos. Luego, para disminuir  $U$  se deben formar la menor cantidad de enlaces posible, originando la configuración exhibida en las Figs. 2.2C y 2.2D.

Para expandir este análisis y estudiar cómo se estructura el adsorbato para otros valores de  $\theta$ , se calcula la cantidad promedio de primeros vecinos  $f_n$  de cada partícula en función de  $|J|/k_B T$ . De este modo, y teniendo en cuenta los resultados de la Fig. 2.2, se busca entender en detalle las distintas configuraciones que toma el sistema en función de  $T$  y  $\theta$  para el caso en que las interacciones laterales entre partículas sean de naturaleza repulsiva.

En la Fig. 2.3 se exhiben los resultados de  $f_n$  en función de  $|J|/k_B T$ , para las mismas condiciones estudiadas en la Fig. 2.1:  $\varepsilon = 0$ ,  $J > 0$  y diferentes  $\theta$ . Los



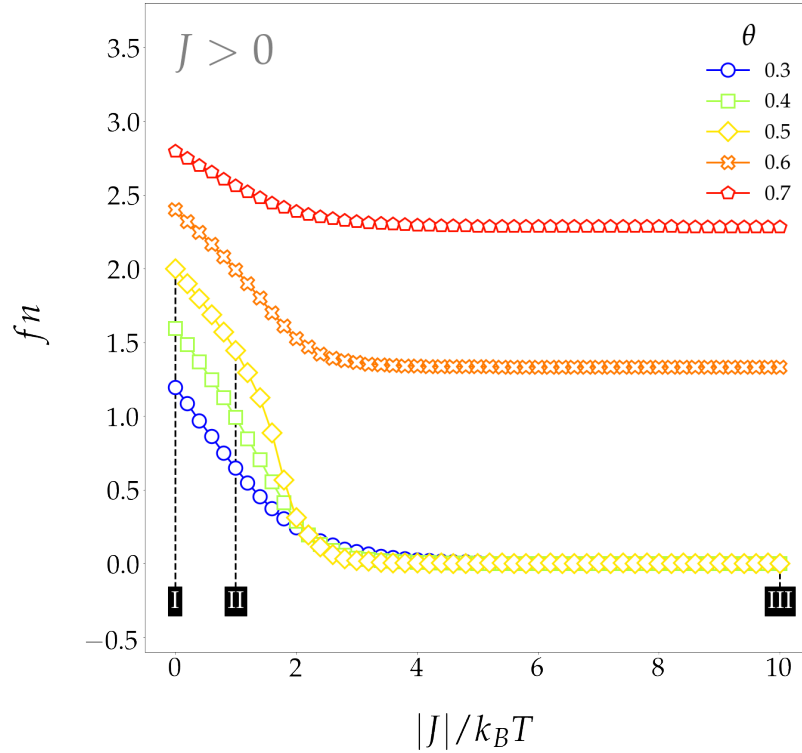


FIGURA 2.3:  $f_n$  vs  $|J|/k_B T$  para  $\varepsilon = 0$ ,  $J > 0$  y distintos valores de  $\theta$ : 0.3 en círculos azules, 0.4 en cuadrados verdes, 0.5 en rombos amarillos, 0.6 en cruces naranjas y 0.7 en pentágonos rojos.

símbolos y colores asociados a los distintos  $\theta$  son los mismos que en la Fig. 2.1. Cada uno de los valores de  $f_n$  se calcula a partir de la Ec. 2.10. Puesto que en esta sección se considera el caso particular de la adsorción de *una sola especie química*, la implementación de la Ec. 2.10 se hace fijando los parámetros  $\alpha = \beta$  y se obvian estos subíndices.

En el límite  $|J|/k_B T \rightarrow 0$  (o  $T \rightarrow \infty$ ) el valor de  $f_n$  aumenta con  $\theta$ , lo que en principio es esperable, pues a mayor recubrimiento, mayor cantidad de primeros vecinos tendrá cada partícula. Los números obtenidos son  $f_n = 1.2, 1.6, 2.0, 2.4$  y  $2.8$  para  $\theta = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$  y  $0.7$ , respectivamente. Notar que este resultado puede generalizarse a través de la expresión,

$$f_n(|J|/k_B T \rightarrow 0) = 4\theta \quad (2.11)$$

Es importante destacar que la Ec. 2.11 implica que cada uno de los 4 sitios primeros vecinos de cada partícula adsorbida tiene una probabilidad uniforme  $\theta$  de estar ocupado, lo que sugiere que en  $T \rightarrow \infty$  el adsorbato se configura de manera *aleatoria*. Esto va en consonancia con la expresión planteada en la Ec. 4.7, en donde se define la probabilidad  $p$  de aceptar una modificación en la configuración del sistema, dentro del esquema del algoritmo de Metrópolis. En el límite  $|J|/k_B T \rightarrow 0$  sucede que  $p = 1$  y por lo tanto, cualquier cambio propuesto es aceptado. Además, como éstos son de carácter azaroso, las configuraciones finales, también lo son. Por estos

motivos, la Ec. 2.11 vale *independientemente de los parámetros energéticos  $\varepsilon$  y  $J$* .

La energía *total* del sistema con interacciones laterales  $J$  y recubrimiento  $\theta$ , puede ser calculada a partir del conteo de todos los enlaces formados. Si la cantidad promedio de primeros vecinos que tiene cada partícula es  $fn$ , entonces el número total de enlaces es  $\frac{1}{2}n \times fn$  y por lo tanto, la energía total del sistema es  $\frac{1}{2}nJ \times fn$ . Notar que el factor  $1/2$  se agrega para no contar dos veces el mismo enlace. Por su parte, el valor de la energía *por sitio*  $U$  se obtiene de dividir esta cantidad por  $m$ . Luego,  $U$  puede ser calculada en función de  $fn$  mediante la expresión,

$$U = \frac{\frac{1}{2}nJ \times fn}{m} = \frac{1}{2}\theta J \times fn \quad (2.12)$$

Para el caso puntual de una configuración aleatoria obtenida en el límite  $|J|/k_B T \rightarrow 0$  (ver Ec. 2.11) se tiene que,

$$U(|J|/k_B T \rightarrow 0) = 2J\theta^2 \quad (2.13)$$

Entonces, por ejemplo, para  $\theta = 0.4$ ,  $U(0)/|J| = 0.32$  que es el valor obtenido para este caso en las simulaciones exhibidas en la Fig. 2.1.

Retomando los resultados de la Fig. 2.3, se observa que las curvas para  $|J|/k_B T$  creciente (o  $T$  decreciente) disminuyen hasta algún valor constante  $fn_{min}$ . Al igual que para  $U$ , las curvas alcanzan  $fn_{min}$  en  $|J|/k_B T \approx 4$  y permanecen constantes a este valor en el intervalo  $|J|/k_B T = [4, 10]$ , por lo que se infiere que  $fn = fn_{min}$  en  $|J|/k_B T = (10, \infty)$ . Luego, al sistema en su estado de mínima energía se le puede asociar configuraciones en donde  $fn$  se mantiene constante. Por ejemplo, para los casos con  $\theta \leq 0.5$  se tiene que  $fn_{min} = 0$ , mientras que para  $\theta = 0.6$  y  $0.7$ ,  $fn_{min} = 1.33$  y  $2.28$ , respectivamente. Estos resultados pueden ser entendidos en función de lo analizado en la Fig. 2.2. Para los casos con  $\theta \leq 0.5$ , las partículas se arreglan de modo tal que en sus sitios primeros vecinos no haya partículas adsorbidas, dado que las interacciones laterales son de carácter repulsivo. Ahora bien, para  $\theta > 0.5$  no existe arreglo posible que permita que *todos* los sitios primeros vecinos a una partícula adsorbida estén desocupados. Lo que sucede en este caso es que, de las  $n$  partículas adsorbidas, sólo  $\frac{1}{2}m$  se configuran en una estructura  $2 \times 2$  y las  $n - \frac{m}{2}$  restantes, se acomodan de manera azarosa en los sitios desocupados que deja el arreglo. De este modo,  $n - \frac{m}{2}$  partículas forman 4 enlaces, y por cada una de estas partículas, hay otras 4 que forman un solo enlace. Por lo tanto, el valor de  $fn_{min}$  para  $\theta \geq 0.5$  en el caso de contar con interacciones laterales repulsivas se puede expresar de la siguiente forma,

$$fn_{min} = \frac{8(n - \frac{m}{2})}{n} = 8 - \frac{4}{\theta} \quad (2.14)$$

Notar que si a esta expresión se la evalúa en  $\theta = 0.6$  y  $0.7$ , entonces se obtienen los mismos valores que en las simulaciones exhibidas en la Fig. 2.3, esto es,  $fn_{min} = 1.33$  y  $2.28$ , respectivamente.

Del mismo modo en que se calculó  $U$  a partir de los valores analíticos de  $fn$  en

el límite  $|J|/k_B T \rightarrow 0$  (ver Ec. 2.13), se puede calcular  $U_{min}$  a partir de los valores analíticos de  $fn_{min}$ . Basta con implementar las Ecs. 2.12 y 2.14 para llegar a,

$$U_{min} = \begin{cases} 0 & , \theta \leq 0.5 \\ 2J(2\theta - 1) & , 0.5 < \theta \end{cases} \quad (2.15)$$

Luego, para  $\theta = 0.6$  y  $0.7$  los valores teóricos de  $U_{min}$  son los mismos que los obtenidos a partir de las simulaciones exhibidas en la Fig. 2.1, esto es,  $U_{min}/|J| = 0.4$  y  $0.8$ , respectivamente.

Hasta aquí, se llevó a cabo un análisis detallado del sistema para el caso en que las interacciones energéticas laterales sean de carácter repulsivo. Más específicamente, se estudiaron las distintas configuraciones que adopta el adsorbato a partir de los resultados de  $U$  y  $fn$  en función de  $|J|/k_B T$  y  $\theta$ , pudiendo llegar a expresiones algebraicas que generalizan los resultados obtenidos de las simulaciones.

Ahora bien, tal como se detalló en la Sección 2.2, a partir de la expresión para  $\Omega$  (ver Ec. 2.6) y de las curvas  $U(|J|/k_B T)$  obtenidas en la Fig. 2.1, se puede determinar  $S(\theta)$ , definida en la Ec. 2.5.

Es importante notar que las regiones sombreadas bajo las curvas de la Fig. 2.1 (con signo *opuesto*, en este caso *negativo*) son el resultado de los dos últimos términos de la Ec. 2.5, esto es, la diferencia entre el producto de  $U(|J|/k_B T)$  y  $|J|/k_B T$ , y la integral definida de la curva  $U(|J|/k_B T)$ . Además, tomando en cuenta lo discutido anteriormente, esta diferencia es la misma para cualquier valor que se encuentre en el intervalo  $|J|/k_B T = [4, \infty)$ . Luego, como el primer término de la Ec. 2.5 es independiente de  $T$ , se concluye que  $S$  es constante en  $|J|/k_B T = [4, \infty)$ . Por su parte, también cabe destacar que el valor obtenido para  $S$  es independiente de la variable  $\varepsilon$ . Dado que en el modelo este parámetro se considera constante, el efecto que tiene sobre los valores calculados de  $U$  es sólo el de una constante aditiva para cualquier valor de  $|J|/k_B T$  (ver Ec. 2.1), y por lo tanto, el área sombreada bajo las curvas de la Fig. 2.1 es la misma. Luego, para el resto de los casos planteados y analizados en este trabajo, se considera  $\varepsilon = 0$ .

En la Fig. 2.4 se exhiben los resultados de  $S$  por sitio del sustrato en función de  $\theta$  para  $J = 0$  en línea gris y  $J > 0$  en cuadrados azules. Los cálculos de  $S$  se realizan para el intervalo  $\theta = [0, 1]$  con una distancia entre los puntos de 0.1. Tal como se discutió anteriormente, estos resultados son válidos en el intervalo  $|J|/k_B T = [4, \infty)$ .

La curva correspondiente al caso  $J = 0$  se obtiene de calcular sólo el primer término de la Ec. 2.5, pues los dos últimos términos son siempre nulos. Luego,  $S(\theta)$



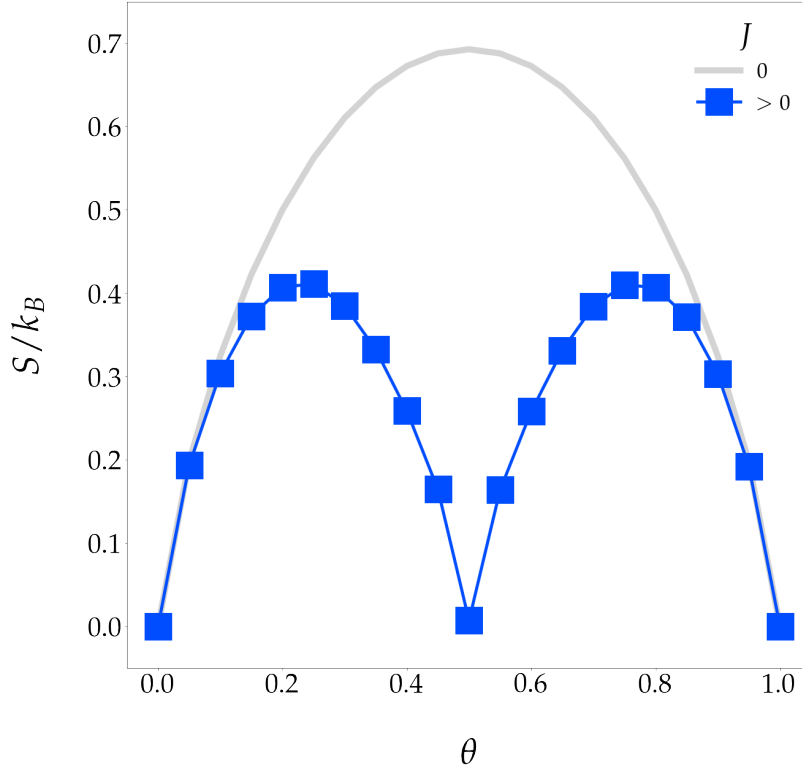


FIGURA 2.4:  $S$  vs  $\theta$  para  $J = 0$  en línea gris y  $J > 0$  en cuadrados azules.

para  $J = 0$  queda determinado por la expresión,

$$\begin{aligned}
 S(\theta) &= \frac{S(\infty)}{m} = \frac{k_B \ln \Omega}{m} = \frac{k_B}{m} \ln \left( \frac{m!}{n!(m-n)!} \right) \\
 &= \frac{k_B}{m} \left[ \ln \left( \prod_{i=1}^m i \right) - \ln \left( \prod_{i=1}^n i \right) - \ln \left( \prod_{i=1}^{m-n} i \right) \right] \\
 &= \frac{k_B}{m} \left[ \sum_{i=1}^m \ln(i) - \sum_{i=1}^n \ln(i) - \sum_{i=1}^{m-n} \ln(i) \right] \\
 \frac{S(\theta)}{k_B} &= \frac{1}{m} \left[ \sum_{i=n+1}^m \ln(i) - \sum_{i=1}^{m-n} \ln(i) \right] \tag{2.16}
 \end{aligned}$$

donde  $\theta$  figura a través de la expresión  $\theta = n/m$ , según la Ec. 2.9.

La curva correspondiente al caso  $J > 0$  presenta una simetría alrededor de  $\theta = 0.5$ , tal como se analizó anteriormente. En  $\theta = 0$  y  $1$ ,  $S = 0$ , pues el sustrato está completamente vacío y ocupado, respectivamente. Por su parte, en  $\theta = 0.5$ ,  $S$  también tiene valor nulo. Según se observó en la Fig. 2.2, a este valor de  $\theta$  se le puede asociar una única configuración de mínima energía que es el arreglo ordenado  $2 \times 2$ , lo que termina resultando en la nulidad de  $S$ . Finalmente, en  $\theta \approx 0.25$  y  $0.75$  se visualizan dos máximos locales que toman un valores de  $S = 0.40k_B$ .

La estructura ordenada encontrada en las Figs. 2.2C y 2.2D ha sido ampliamente reportada en la literatura de ciencia de superficies, más específicamente, en el marco de la electrodeposición de distintos adsorbatos sobre sustratos metálicos. A modo

ilustrativo, aquí se propone brindar un breve listado de investigaciones de distintos sistemas en donde el ordenamiento  $2 \times 2$  fue hallado mediante la implementación de métodos experimentales como: voltametría cíclica, coulombimetría, LEED (por sus siglas en inglés *low-energy electron diffraction*), AES (por sus siglas en inglés *Auger electronic spectroscopy*), STM (por sus siglas en inglés *scanning tunneling microscopy*), difracción de rayos X y ARPEFS (por sus siglas en inglés *angle-resolved photoemission extended-fine-structure*). En primer lugar, la disolución anódica de electrodos de paladio con superficies monocristalinas bien definidas, en soluciones libres de haluros y catalizadas mediante la adsorción de una capa de átomos de yodo, fue abordada por Schimpf *et al.* [28, 29], Soriaga *et al.* [30] y Sashikata *et al.* [31], mediante numerosas técnicas experimentales, a saber: voltametría cíclica, coulombimetría y AES [28, 29], LEED [28–30] y STM *in-situ* [30, 31]. Para este sistema, se encontró sistemáticamente la conformación de una capa de I con estructura  $2 \times 2$  sobre Pd(100). El ordenamiento del yodo en una estructura  $2 \times 2$  también fue hallada sobre electrodos Ag(100) por Teshima *et al.* [32] y Andryushechkin *et al.* [33] mediante imágenes STM, LEED y AES. Por su parte, Ando *et al.* [34] y Suzuki *et al.* [35] investigaron electrodos de Ni(100) modificados con azufre mediante STM *in situ* y encontraron que los átomos S adsorbidos sobre la superficie del electrodo también forman una capa estable con estructura  $2 \times 2$ . La estructura  $(2 \times 2)\text{Cl}/\text{Cu}(100)$  ha sido ampliamente investigada por medio de STM *in-situ* [36–39], difracción de rayos X [39], LEED [40] y ARPEFS [41]. Finalmente, el bromuro en superficies de Ag(100) también se ordena en una estructura ordenada  $2 \times 2$  según Adzic *et al.* [42] y Wandlowski *et al.* [43]. Es importante señalar que esta estructura reportada en investigaciones de carácter experimental, se manifiesta a partir de la implementación del modelo teórico que considera interacciones energéticas laterales entre primeros vecinos  $J > 0$  y tiene asociada un valor de mínima entropía.

*Resumen.* Se investigó el proceso de adsorción de una especie química sobre un sustrato con orientación cristalográfica (100) para parámetros energéticos de interacción lateral  $J$  con valor positivo correspondiente a interacciones laterales repulsivas. Se analizaron las curvas  $U(|J|/k_B T)$  para distintos valores de  $\theta$ . A partir de imágenes del sistema se identificó la formación de la estructura  $2 \times 2$  para cuando  $\theta = 0.5$ . Este arreglo pone de manifiesto la naturaleza repulsiva del parámetro  $J$ . Teniendo ésto en cuenta, se estudiaron las configuraciones para otros valores de  $\theta$  a partir del cálculo de  $fn$  en función de  $|J|/k_B T$ . En el límite  $|J|/k_B T \rightarrow 0$  se vio que el adsorbato se acomoda de manera azarosa. Además, se vio que este resultado es independiente de los parámetros  $\varepsilon$  y  $J$ . Asimismo, en el intervalo  $|J|/k_B T = [4, \infty)$  se observó que  $fn$  toma un valor constante  $fn_{min}$ , cuya cantidad depende de  $\theta$ . Estos resultados pudieron ser explicados a partir del efecto de carácter repulsivo que tiene  $J > 0$  y por ende, se pudo entender cómo son las distintas configuraciones del adsorbato en función de  $\theta$  y  $|J|/k_B T$ . Además, se plantearon las relaciones algebraicas entre  $fn$  y

$U$  para  $|J|/k_B T \rightarrow 0$  y en el intervalo  $|J|/k_B T = [4, \infty)$ . Finalmente, se obtuvieron los perfiles de  $S$  en función de  $\theta$  para  $J > 0$ . La presencia del mínimo en  $\theta = 0.5$  da cuenta de la formación de la estructura ordenada  $2 \times 2$ , lo que termina siendo un rasgo característico del perfil  $S$  en los casos en que  $J > 0$ . Más aún, esta estructura ha sido ampliamente reportada [28–41] en sistemas reales.

### Parámetro de interacción atractivo $J < 0$

En la Fig. 2.5 se exhiben los resultados de  $U$  (en unidades de  $|J|$ ) por sitio del sustrato en función de  $|J|/k_B T$  para el sistema con parámetro energético de interacción lateral  $J < 0$  y distintos valores de  $\theta$ , a saber: 0.3 (en círculos azules), 0.4 (en cuadrados verdes), 0.5 (en rombos amarillos), 0.6 (en cruces naranjas) y 0.7 (en pentágonos rojos). Cada uno de los valores de la energía se calcula a partir de la implementación del método Monte Carlo, detallado en la Sección 2.2. Asimismo, estos cálculos se realizan para el intervalo  $|J|/k_B T = [10^{-3}, 10]$ , con una distancia entre los puntos de 0.2.

En el límite  $|J|/k_B T \rightarrow 0$  (o  $T \rightarrow \infty$ ) los valores de  $U$  disminuyen con  $\theta$ , y su módulo  $|U|$ , aumenta. Más específicamente, para  $\theta = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$  y  $0.7$  se tiene que  $U(|J|/k_B T \rightarrow 0)/|J| = -0.18, -0.32, -0.50, -0.72$  y  $-0.98$ , respectivamente. Aquí es importante recordar lo discutido para el caso  $J > 0$ , en donde se observó que en el límite  $|J|/k_B T \rightarrow 0$ , las configuraciones del adsorbato siempre son aleatorias,

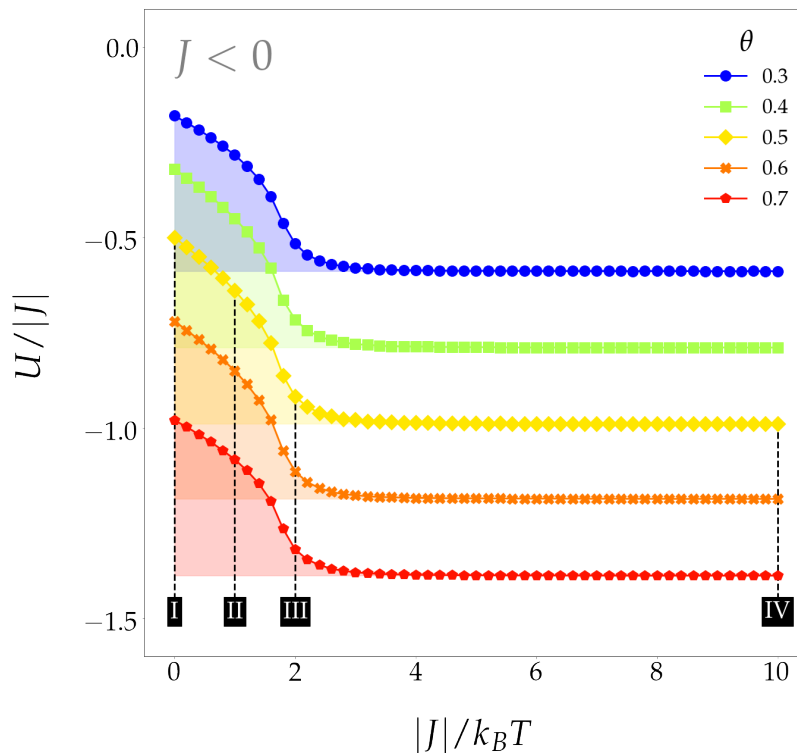


FIGURA 2.5:  $U/|J|$  vs  $|J|/k_B T$  para  $J < 0$  y distintos valores de  $\theta$ : 0.3 en círculos azules, 0.4 en cuadrados verdes, 0.5 en rombos amarillos, 0.6 en cruces naranjas y 0.7 en pentágonos rojos.

independientemente de los parámetros energéticos involucrados y  $U$  puede ser determinada por la expresión  $2J\theta^2$  (ver Ec. 2.13). Luego, notar que los resultados de la Fig. 2.5 en el límite  $|J|/k_B T \rightarrow 0$  coinciden con los obtenidos de esta ecuación. Más aún, estos valores son los opuestos a los del caso  $J > 0$ , pues la expresión para  $U$  es la misma pero con signo negativo para  $J$ .

Por otra parte, al igual que en la Fig. 2.1, con  $|J|/k_B T$  creciente se observa en todas las curvas una disminución de  $U$  hasta algún valor de mínima energía  $U_{min}$  que varía según  $\theta$ . En  $|J|/k_B T \approx 4$  todos los perfiles alcanzan  $U_{min}$  y permanecen constantes a este valor en el intervalo  $|J|/k_B T = [4, 10]/k_B T$ , por lo que se infiere que  $U = U_{min}$  en  $(10, \infty)/k_B T$ . Por lo tanto, al igual que para  $J > 0$ ,  $U$  puede ser determinada para cualquier valor de  $|J|/k_B T$ . Los resultados obtenidos son  $U_{min}/|J| = -0.59, -0.79, -0.99, -1.19$  y  $-1.39$  para  $\theta = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$  y  $0.7$ , respectivamente.

En la Figura 2.6 se muestran imágenes del sistema con parámetros  $J < 0$  y  $\theta = 0.5$  para los distintos puntos *I*, *II*, *III* y *IV* señalados en la curva correspondiente obtenida en la Fig. 2.5. Estos puntos corresponden a los casos en que

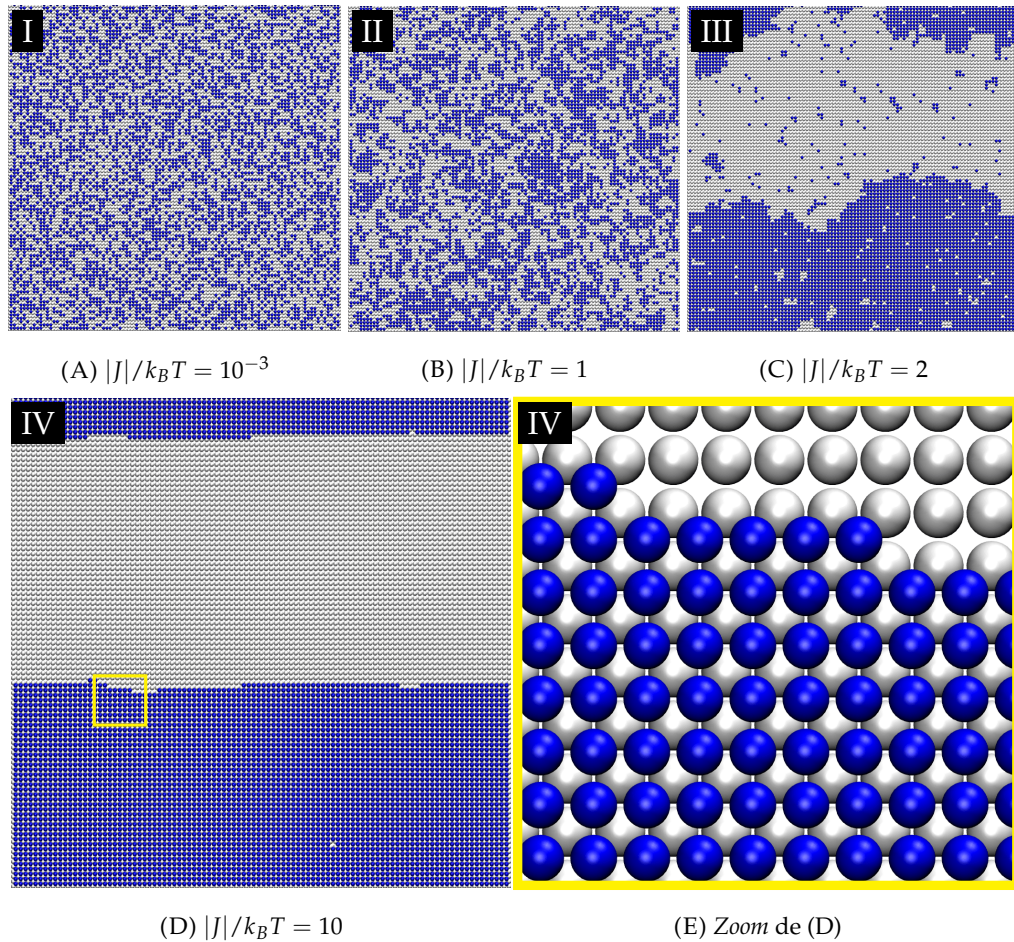


FIGURA 2.6: Imágenes del sistema con  $J < 0$  y  $\theta = 0.5$  para  $|J|/k_B T =$  (A)  $10^{-3}$ , (B) 1, (C) 2 y (D) 10. (E) Zoom del recuadro amarillo de (D). Cada imagen corresponde a los puntos *I*, *II*, *III* y *IV* señalados en la Fig. 2.5. Las esferas blancas representan el sustrato y las azules, el adsorbato.

$|J|/k_B T = 10^{-3}$ , 1, 2 y 10, respectivamente. Las esferas blancas representan el sustrato con orientación (100), mientras que las azules, el adsorbato depositado en los sitios *hollow*. Para  $|J|/k_B T = 10^{-3}$  (ver la Fig. 2.6A), se observa una configuración sin algún orden aparente, lo que va en consonancia con lo discutido previamente respecto a la aleatoriedad de los arreglos del adsorbato en el límite  $|J|/k_B T \rightarrow 0$ . En  $|J|/k_B T = 1$  (ver la Fig. 2.6B), se divisan varias regiones en donde las partículas forman pequeñas conglomeraciones o *islas*. Para  $|J|/k_B T = 2$  (ver la Fig. 2.6C), el adsorbato se conforma en su mayoría en un gran conglomerado que presenta numerosas vacancias y *huecos* bidimensionales de hasta 6 partículas de diámetro. Por fuera de esta gran conglomerado, en el resto del sustrato, se encuentran numerosas partículas aisladas, como también la conformación de pequeñas islas de a lo sumo 6 partículas de diámetro. Finalmente, en  $|J|/k_B T = 10$  (ver la Fig. 2.6D) el adsorbato se deposita en un solo conglomerado compacto de estructura  $1 \times 1$  o *cluster* (concepto utilizado en la literatura en inglés). Ya no se observan las vacancias y huecos presentes en  $|J|/k_B T = 2$ . En la Fig. 2.6E se muestra a mayor escala el sistema en  $|J|/k_B T = 10$ , más específicamente, el recuadro amarillo de la Fig. 2.6D y por lo tanto, se exhibe con mayor claridad el arreglo compacto  $1 \times 1$ . Notar que esta configuración consiste en que cada partícula se adsorbe de modo tal que los sitios primeros vecinos están ocupados, *a excepción de aquellas que están en el borde del cluster* que también se exhiben en esta imagen.

A partir de las imágenes de la Fig. 2.6 se visualiza cómo el adsorbato se deposita sobre el sustrato en función de  $|J|/k_B T$  creciente (o  $T$  decreciente), comenzando con configuraciones desordenadas, hasta llegar a la conformación de un conglomerado compacto de estructura  $1 \times 1$  que corresponde al estado de mínima energía  $U_{min}$ . Este ordenamiento se entiende por el hecho que  $J$ , al tomar valores negativos (interacciones atractivas), tiene como efecto disminuir  $U$  del sistema cuando dos partículas se depositan en sitios primeros vecinos. Luego, para disminuir  $U$  se deben formar la mayor cantidad de enlaces posible, originando la configuración exhibida en la Fig. 2.6D.

Para expandir este análisis y estudiar cómo se estructura el adsorbato para otros valores de  $\theta$ , se calcula  $fn$  en función de  $|J|/k_B T$ , como se hizo para el caso en que  $J > 0$  (ver la Fig. 2.3). De este modo, y teniendo en cuenta los resultados de la Fig. 2.6, se busca entender en detalle las distintas configuraciones que toma el sistema en función de  $T$  y  $\theta$  para el caso en que las interacciones laterales entre partículas sean de naturaleza atractiva.

En la Fig. 2.7 se exhiben los resultados de  $fn$  en función de  $|J|/k_B T$  para las mismas condiciones estudiadas en la Fig. 2.5, esto es,  $J < 0$  y  $\theta = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$  y  $0.7$ . Los símbolos y colores asociados a los distintos casos son los mismos implementados en la Fig. 2.5.

En el límite  $|J|/k_B T \rightarrow 0$ , se tiene que  $fn = 1.2, 1.6, 2.0, 2.4$  y  $2.8$  para  $\theta = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$  y  $0.7$ , respectivamente. Los valores coinciden con la expresión  $fn(|J|/k_B T \rightarrow 0) = 4\theta$  (ver Ec. 2.11), lo que responde al hecho que las partículas en este límite

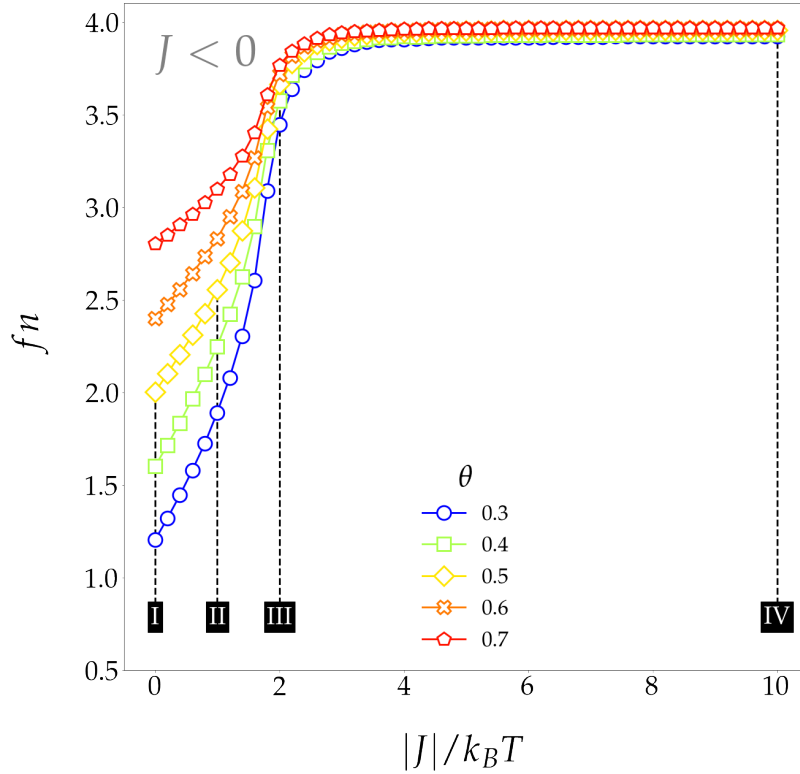


FIGURA 2.7:  $fn$  vs  $|J|/k_B T$  para  $J < 0$  y distintos valores de  $\theta$ : 0.3 en círculos azules, 0.4 en cuadrados verdes, 0.5 en rombos amarillos, 0.6 en cruces naranjas y 0.7 en pentágonos rojos.

toman configuraciones aleatorias, y por lo tanto, son los mismos que para el caso  $J > 0$  (interacciones de carácter repulsivo).

Por su parte, para  $|J|/k_B T$  creciente (o  $T$  decreciente),  $fn$  aumenta hasta alcanzar algún valor constante  $fn_{min}$ . Al igual que para  $U$ , las curvas alcanzan  $fn_{min}$  en  $|J|/k_B T \approx 4$  y permanecen constantes a este valor en  $|J|/k_B T = [4, 10]$ , por lo que se infiere que  $fn = fn_{min}$  en  $|J|/k_B T = (10, \infty)$ . Luego, al sistema en su estado de mínima energía se le puede asociar configuraciones con  $fn = fn_{min}$  constantes. Los valores obtenidos en este caso son  $fn_{min} = 3.92, 3.93, 3.96, 3.96$  y  $3.97$  para  $\theta = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$  y  $0.7$ , respectivamente. Por su parte, empleando la Ec. 2.12 para calcular teóricamente  $U$  en función de  $fn$  se obtiene  $U_{min}/|J| = -0.59, -0.79, -0.99, -1.19$  y  $-1.39$  para el mismo orden de  $\theta$  recién mencionado. Notar que estos valores coinciden con los obtenidos a partir de las simulaciones exhibidas en la Fig. 2.5.

Es importante señalar que para todo  $\theta$  se tiene que  $fn_{min} \approx 4$ , lo que va en línea con lo observado en la Fig. 2.6D en donde el adsorbato en su estado de mínima energía se configura en un *cluster* compacto cuyas partículas tienen sus 4 sitios primeros vecinos ocupados. Ahora bien, la diferencia entre el valor de  $fn_{min}$  y 4 tiene origen en las partículas que se encuentran en el borde del *cluster*, las cuales *no* cuentan con sus 4 sitios primeros vecinos ocupados. Para poder tener una mejor comprensión de cómo afecta esto al valor final de  $fn_{min}$  se busca plantear una relación entre las cantidades  $fn_{min}$  y  $\theta$ , como se hizo para el caso  $J > 0$  (ver Ec. 2.14). Para ello, en



primer lugar, se debe tener en cuenta las distintas maneras en que pueden disponerse las partículas del borde de un *cluster*. En la Fig. 2.8 se esquematiza una región del sistema que comprende el borde de un hipotético arreglo  $1 \times 1$ : las esferas blancas representan el sustrato con orientación (100), mientras que las azules y verdes, el adsorbato depositado en los sitios *hollow*. Los distintos colores para el adsorbato se implementan para distinguir partículas ubicadas en el borde del *cluster* (en verde) del resto del arreglo (en azul). Cada una de las imágenes contempla diferentes configuraciones que puede tomar el adsorbato, las cuales se discriminan en función del número de sitios primeros vecinos ocupados que presenten las partículas del borde: en la Fig. 2.8A se muestra el caso en que cuentan con 2 sitios primeros vecinos ocupados; en la Fig. 2.8B, el caso en que cuentan con 3; y por último, en la Fig. 2.8C, el caso en que cuentan con 1. Luego, suponiendo que el sistema adquiere alguna de estas configuraciones se puede plantear el cálculo necesario para relacionar las cantidades  $fn$  con  $\theta$ . A continuación, se abordan los casos exhibidos en las Figs. 2.8A y 2.8B y se comparan con los resultados de la Fig. 2.7.

Sea  $fn_2$  el número promedio de primeros vecinos de un arreglo  $1 \times 1$  cuyas partículas ubicadas en el borde sólo cuentan con 2 sitios primeros vecinos ocupados, como en la Fig. 2.8A. Luego, el número total de partículas del borde es  $2l$ , donde  $l$  es el largo del sustrato y además,  $l = \sqrt{m}$ . Por lo tanto, hay  $n - 2l$  partículas con 4 sitios primeros vecinos ocupados y  $2l$  con 2, y la expresión para  $fn_2$  es,

$$fn_2 = \frac{1}{n} [4(n - 2l) + 2 \cdot 2l] = \frac{4}{n} \left( n - \frac{m}{l} \right) = 4 \left( 1 - \frac{1}{l\theta} \right) \quad (2.17)$$

De manera análoga, sea  $fn_3$  el número promedio de primeros vecinos de un arreglo  $1 \times 1$  cuyas partículas ubicadas en el borde sólo cuentan con 3 sitios primeros vecinos ocupados, como en la Fig. 2.8B. Al igual que para el caso  $fn_2$ , el número total de partículas del borde es  $2l$ . Por lo tanto, hay  $n - 2l$  partículas con 4 sitios primeros

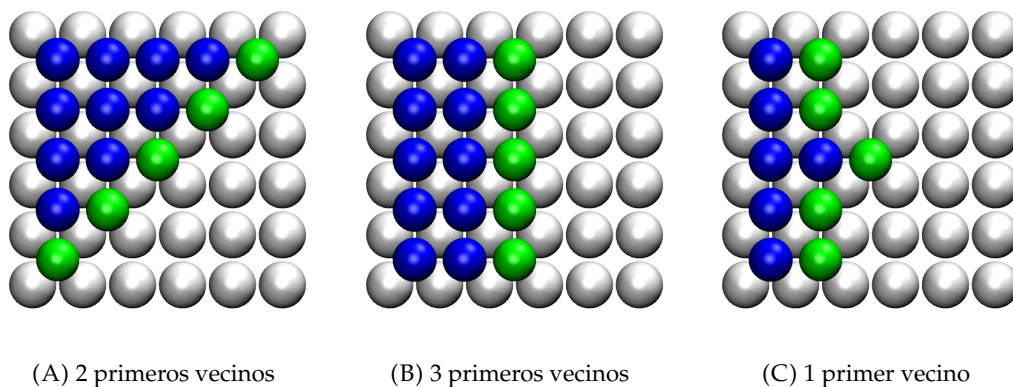


FIGURA 2.8: Imágenes de una región del sistema en el borde de un arreglo  $1 \times 1$  para el caso en que las partículas del borde cuentan con: (A) 2, (B) 3 y (C) 1 sitio primer vecino ocupado. Las esferas blancas representan el sustrato con orientación (100); las verdes, partículas del borde del *cluster* y las azules el resto del adsorbato.

TABLA 2.1:  $fn_{min}$ ,  $fn_2$  y  $fn_3$  para distintos  $\theta$  y  $l = 100$ 

$\theta$	$fn_{min}$	$fn_2$	$fn_3$
0.3	3.92	3.87	3.93
0.4	3.93	3.90	3.95
0.5	3.96	3.92	3.96
0.6	3.96	3.93	3.97
0.7	3.97	3.94	3.97

vecinos ocupados y  $2l$  con 3, y la expresión para  $fn_3$  es,

$$fn_3 = \frac{1}{n} [4(n - 2l) + 3 \cdot 2l] = \frac{4}{n} \left( n - \frac{1}{2} \frac{m}{l} \right) = 4 \left( 1 - \frac{1}{2l\theta} \right) \quad (2.18)$$

Mediante las Ecs. 2.17 y 2.18 se puede calcular  $fn$  para los casos contemplados en la Fig. 2.7, esto es  $\theta = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$  y  $0.7$ , para luego comparar con los valores  $fn_{min}$  obtenidos a partir de estas simulaciones. Los resultados se exhiben en la Tabla 2.1. En la primera columna se consideran los distintos valores de  $\theta$ ; en la segunda, los resultados previamente obtenidos para  $fn_{min}$ ; en la tercera y cuarta columna,  $fn_2$  y  $fn_3$ , calculados a partir de las Ecs. 2.17 y 2.18, respectivamente. Allí se observa que  $fn_{min}$  siempre se encuentra en el intervalo  $[fn_2, fn_3]$ , lo que sugiere que las partículas del borde del *cluster* no toman sólo una de las configuraciones presentadas en la Fig. 2.8, sino más bien una combinación de éstas. Esto va en línea con lo encontrado en la Fig. 2.6D, en donde la configuración final del *cluster* presenta un borde con disposiciones como la exhibida en la Fig. 2.8A y como la de la Fig. 2.8B. Además, se pone de manifiesto que  $fn_{min}$  está más próximo al valor límite máximo  $fn_3$ , lo que sugiere que las partículas del borde del *cluster* se configuran preferentemente con 3 sitios primeros vecinos ocupados que con 2, característica que se acentúa con  $\theta$  creciente.

Por su parte, la energía asociada a las diferentes configuraciones planteadas en la Fig. 2.8 puede ser determinada implementando la Ec. 2.12, que define el valor de  $U$  a partir de la cantidad  $fn$ . En este caso, se obtienen dos expresiones:  $U_2$  para el caso en que las partículas del borde presenten 2 sitios primeros vecinos ocupados (ver la Fig. 2.8A) y  $U_3$ , para el caso en que presenten 3 (ver la Fig. 2.8B). Las ecuaciones son,

$$U_2 = -2J \left( \theta - \frac{1}{l} \right) \quad (2.19)$$

$$U_3 = -2J \left( \theta - \frac{1}{2l} \right) \quad (2.20)$$

Tal como se hizo para  $fn$ , se busca calcular  $U$  para  $\theta = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$  y  $0.7$  y comparar con los valores  $U_{min}$  previamente obtenidos y exhibidos en la Fig. 2.5. Los resultados se muestran en la Tabla 2.2. En la primera columna se consideran los distintos valores de  $\theta$ ; en la segunda, los resultados para  $U_{min}$  (expresados hasta



TABLA 2.2:  $U_{min}$ ,  $U_2$  y  $U_3$  para distintos  $\theta$  y  $l = 100$ 

$\theta$	$U_{min}/ J $	$U_2/ J $	$U_3/ J $
0.3	-0.587	-0.58	-0.59
0.4	-0.788	-0.78	-0.79
0.5	-0.988	-0.98	-0.99
0.6	-1.188	-1.18	-1.19
0.7	-1.387	-1.38	-1.39

el orden de las milésimas); en la tercera y cuarta columna,  $U_2$  y  $U_3$  calculados a partir de las Ecs. 2.19 y 2.20, respectivamente. Allí se vuelve a evidenciar que las configuraciones del sistema en su estado de mínima energía son una combinación de las exhibidas en las Figs. 2.8A y 2.8B, pues los valores de  $U_{min}$  están en el intervalo  $[U_2, U_3]$ . Además, como  $U_{min}$  está más próximo al límite superior del intervalo, se infiere que las partículas del borde del *cluster* se configuran preferentemente con 3 sitios primeros vecinos ocupados que con 2.

Es importante notar que las expresiones para  $fn_{2,3}$  y  $U_{2,3}$  (ver Ecs. 2.17-2.20) dependen del tamaño del sistema emulado, más específicamente, del parámetro  $l$  que en este caso toma un valor de  $l = 100$ . Notar que en el límite  $l \rightarrow \infty$  (sistema infinitamente grande),  $fn_{2,3} \rightarrow 4$ , esto es, a mayor tamaño del sistema, menor es el efecto de borde del *cluster* en las cantidades  $fn$  y  $U$ . Por lo tanto, si bien los resultados obtenidos a partir de las Ecs. 2.17-2.20 dan cuenta de las distintas configuraciones que toman las partículas del borde, también deben ser interpretadas en términos de cómo el sistema está emulado y no como cantidades físicas absolutas.

Hasta aquí se llevó a cabo un análisis detallado del sistema para el caso en que las interacciones energéticas laterales sean de carácter atractivo. Más específicamente, se estudiaron las distintas configuraciones que adopta el adsorbato a partir de los resultados  $U$  y  $fn$  en función de  $|J|/k_B T$  y  $\theta$ . Además se obtuvieron expresiones algebraicas que proveen valores límites (tanto inferiores como superiores) para las cantidades  $U$  y  $fn$ .

Ahora bien, tal como se detalló en la Sección 2.2 y como se hizo para el caso  $J > 0$ , a partir de las curvas  $U(|J|/k_B T)$  obtenidas en la Fig. 2.5, se puede determinar  $S(\theta)$ , definida en la Ec. 2.5. Las consideraciones planteadas para el caso  $J > 0$ , en el marco del cálculo de  $S$ , son las mismas para este caso: las regiones sombreadas bajo las curvas de la Fig. 2.5 (con signo opuesto, en este caso positivo) son el resultado de los dos últimos términos de la Ec. 2.5,  $S$  es constante  $|J|/k_B T = [4, \infty)$  y por último,  $S$  es independiente del parámetro energético  $\varepsilon$ .

En la Fig. 2.9 se exhiben los resultados de  $S$  por sitio del sustrato en función de  $\theta$  para  $J = 0$  en línea gris y  $J < 0$  en círculos azules. Los cálculos se realizan para el intervalo  $\theta = [0, 1]$  con una distancia entre los puntos de 0.1. Tal como se mencionó previamente, estos resultados son válidos en el intervalo  $|J|/k_B T = [4, \infty)$ . La curva correspondiente al caso  $J = 0$  se obtiene de la Ec. 2.16 y es la misma

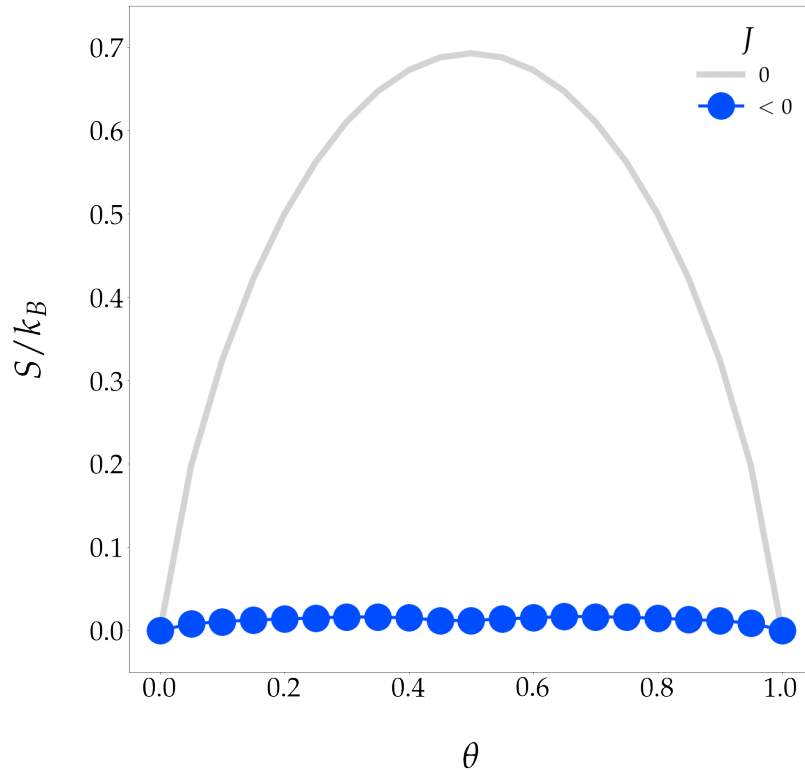


FIGURA 2.9:  $S$  vs  $\theta$  para  $J = 0$  en línea gris y  $J < 0$  en círculos azules.

exhibida en la Fig. 2.4. Por su parte, la curva correspondiente al caso  $J < 0$  presenta una disminución en los valores de  $S$ , en comparación a  $J \geq 0$ . En el intervalo  $\theta = [0.4, 0.6]$  se tiene que  $S \approx 2 \times 10^{-2} k_B$ , por lo que  $S$  es 2 órdenes de magnitud más pequeño que cuando la interacción lateral es nula. El perfil obtenido da cuenta del ordenamiento del adsorbato en *clusters* para todo el intervalo  $\theta = [0, 1]$ , tal como se observó en la Fig. 2.6.

En el marco del mecanismo de *upd*, si el *misfit* cristalográfico entre las especies involucradas es despreciable, entonces se puede dar lugar a la formación de la estructura  $1 \times 1$  como la exhibida en las Figs. 2.6D y 2.6E [2, 3]. Este proceso es característico de numerosos sistemas y a modo ilustrativo, aquí se mencionan algunas investigaciones en donde por medio de la implementación de técnicas experimentales, se evidencia la formación del ordenamiento  $1 \times 1$  sobre sustratos metálicos con superficies (100). El mecanismo de *upd* de Ag sobre Au(100) da lugar a la formación de monocapas consistentes en una estructura ordenada Au(100)-( $1 \times 1$ )Ag, estudiada con imágenes *in-situ* STM [44, 45] y AFM [46] (por sus siglas en inglés *atomic force microscopy*). Por su parte, en el marco del estudio del rol de aniones en el proceso de deposición de cobre sobre electrodos de oro, también se encontró la formación de una monocapa de Cu sobre la superficie Au(100) con estructura  $1 \times 1$ . Estos resultados se encontraron a través de imágenes STM *in-situ* [47] y la implementación de experimentos con voltametría cíclica [48]. Tal como se señaló, los sistemas en donde ocurre el mecanismo de *upd* y en los que se evidencia la formación de la estructura  $1 \times 1$  sobre el sustrato deben tener un *misfit* despreciable, que es una de las

condiciones que supone el modelo teórico desarrollado en el presente trabajo. Por lo tanto, este tipo de sistemas puede ser emulado a través del parámetro de interacción lateral atractiva  $J < 0$ .

*Resumen.* Se investigó el proceso de adsorción de una especie química sobre un sustrato con orientación cristalográfica (100) para parámetros energéticos de interacción lateral  $J$  con valores negativos correspondientes a interacciones laterales atractivas. Se analizaron las curvas  $U(|J|/k_B T)$  para distintos valores de  $\theta$ . A partir de imágenes del sistema, se identificó la formación de *clusters* de estructura  $1 \times 1$ , lo que pone de manifiesto la naturaleza atractiva del parámetro  $J$  negativo. También, se estudiaron las configuraciones a partir del cálculo de  $fn$  en función de  $|J|/k_B T$ . Al igual que para el caso  $J > 0$ , se vio que en el límite  $|J|/k_B T \rightarrow 0$  el adsorbato se configura aleatoriamente sobre el sustrato. Por su parte, para  $|J|/k_B T$  creciente  $fn$  aumenta hasta un valor constante  $fn_{min} \approx 4$  para todos los valores estudiados de  $\theta$ , lo que va en línea con la formación de arreglos compactos de estructura  $1 \times 1$ . El rol de las partículas del borde de los *clusters* fueron analizados en detalle, pudiendo encontrar expresiones algebraicas para determinar intervalos de valores para las cantidades  $fn_{min}$  y  $U_{min}$ . Finalmente, se obtuvo el perfil de  $S$  en función de  $\theta$  para  $J < 0$ . La disminución significativa de los valores de  $S$  en estos casos, en comparación con las curvas con  $J \geq 0$  es un rasgo característico del perfil para  $J < 0$  que da cuenta de la formación del ordenamiento compacto en un arreglo  $1 \times 1$  del adsorbato, el cual ha sido reportado [44–48] en sistemas reales.

### 2.3.2 El caso de dos especies químicas

En esta sección se investiga el proceso de adsorción de *dos especies químicas*  $A$  y  $B$  sobre un sustrato con estructura cristalina (100), usando un modelo que considera interacciones energéticas laterales hasta primeros vecinos. Más específicamente, se estudia la entropía configuracional  $S$  para distintas combinaciones para los valores de los parámetros energéticos de interacción lateral  $J_{AA}$ ,  $J_{BB}$  y  $J_{AB}$  que figuran en la Ec. 2.2. Se comienza con el caso en que  $J_{AA} = J_{BB} = J_{AB} = 0$ , es decir, los parámetros energéticos de interacción lateral son todos nulos. En segundo lugar, el caso en que  $J_{AA} < 0$ ,  $J_{BB} > 0$  y  $J_{AB} < 0$ . Luego, el caso en que  $J_{AA} < 0$ ,  $J_{BB} < 0$  y  $J_{AB} < 0$ , es decir, cuando todos los parámetros toman valores *negativos*. Finalmente, el caso en que  $J_{AA} > 0$ ,  $J_{BB} > 0$  y  $J_{AB} > 0$ , esto es, el caso cuando todos los parámetros toman valores *positivos*.

$$J_{AA} = J_{BB} = J_{AB} = 0$$

En la Fig. 2.10 se exhiben los resultados de  $S$  por sitio del sustrato en función de  $(\theta_A, \theta_B)$  para el sistema con parámetros de interacción lateral nulos. Los cálculos se realizan para el conjunto de pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  con ambas variables en el

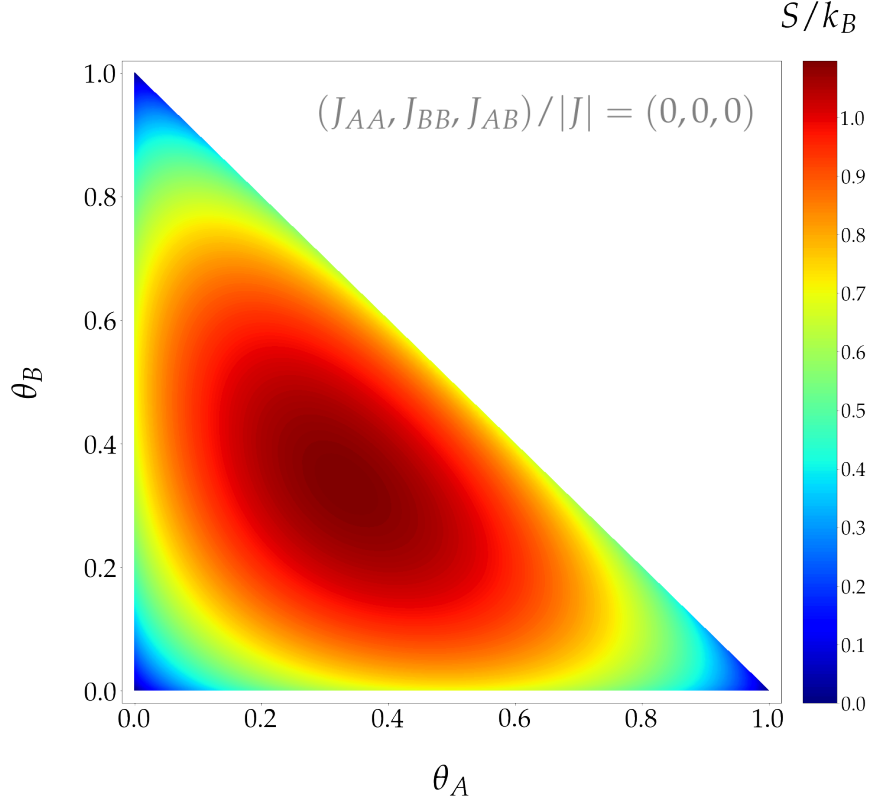


FIGURA 2.10:  $S$  vs  $(\theta_A, \theta_B)$  para parámetros con valor  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/k_B T = (0, 0, 0)$ . Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha.

intervalo  $[0, 1]$  y con una distancia entre los puntos de 0.01. Notar que debe ocurrir que  $\theta_A + \theta_B \leq 1$ , pues el recubrimiento total del sustrato no puede superar la unidad, condición que tiene como efecto que el dibujo de la superficie  $S(\theta_A, \theta_B)$  de la Fig. 2.10 sea un triángulo rectángulo con catetos de largo 1. Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha: el azul corresponde a valores bajos, mientras que el rojo, a valores más altos.

Los resultados se obtienen de implementar la Ec. 2.5. Es importante señalar que al considerar los parámetros de interacción lateral nulos, el valor de  $U$  del sistema siempre es nulo (ver Ec. 2.2). Luego, el valor de  $S$  queda determinado sólo por el primer término de la Ec. 2.5, esto es,

$$\begin{aligned}
 S(\theta_A, \theta_B) &= \frac{S(\infty)}{m} = \frac{k_B \ln \Omega}{m} = \frac{k_B}{m} \ln \left( \frac{m!}{n_A! n_B! (m-n)!} \right) \\
 &= \frac{k_B}{m} \left[ \ln \left( \prod_{i=1}^m i \right) - \ln \left( \prod_{i=1}^{n_A} i \right) - \ln \left( \prod_{i=1}^{n_B} i \right) - \ln \left( \prod_{i=1}^{m-n} i \right) \right] \\
 &= \frac{k_B}{m} \left[ \sum_{i=1}^m \ln(i) - \sum_{i=1}^{n_A} \ln(i) - \sum_{i=1}^{n_B} \ln(i) - \sum_{i=1}^{m-n} \ln(i) \right] \\
 \frac{S(\theta_A, \theta_B)}{k_B} &= \frac{1}{m} \left[ \sum_{i=m-n+1}^m \ln(i) - \sum_{i=1}^{n_A} \ln(i) - \sum_{i=1}^{n_B} \ln(i) \right] \quad (2.21)
 \end{aligned}$$

donde  $\theta_A$  y  $\theta_B$  figuran a través de la expresión  $\theta_\alpha = n_\alpha/m$ , según la Ec. 2.9.

La expresión obtenida en la Ec. 2.21 es análoga a la Ec. 2.16 en el sentido que ambas resuelven el problema del sistema con interacciones laterales nulas. La diferencia se presenta en el hecho que la primera lo hace para un sistema con *dos* especies químicas adsorbidas sobre un sustrato, mientras que la segunda lo hace para un sistema con *una*. Notar que esta consideración se plantea a través del parámetro  $\Omega$  el cual está definido por las Ecs. 2.6 y 2.7 según sea el caso que corresponda. Además, es importante recordar que las Ecs. 2.16 y 2.21 son expresiones analíticas para el sistema en el límite  $T \rightarrow \infty$ , que por lo discutido en la Sección 2.3.1, es el caso en donde todas las partículas se configuran de manera aleatoria y por consiguiente, presentan el máximo valor para  $S$  para valores de  $\theta_A$  y  $\theta_B$  fijos.

A partir de la Fig. 2.10 se puede ver que las configuraciones de mínima entropía son aquellas en donde el sustrato está vacío o completamente ocupado por alguna de las dos especies. Esto es, cuando  $\theta = 0$ ,  $\theta_A = 1$  o  $\theta_B = 1$ . Por su parte, la configuración de máxima entropía corresponde a algún punto en la región roja de la superficie. Para determinar este punto, basta con calcular las derivadas parciales de  $S$  respecto a las variables  $n_A$  y  $n_B$  y ver para qué valores se anulan. Para esto, en primer lugar, se reescribe  $S$  usando la *aproximación de Stirling*. Esto es,

$$\begin{aligned} S(n_A, n_B) &\approx \frac{k_B}{m} \ln \left( \frac{m^m}{n_A^{n_A} n_B^{n_B} (m-n)^{m-n}} \right) \\ &\approx \frac{k_B}{m} [m \ln(m) - n_A \ln(n_A) - n_B \ln(n_B) - (m-n) \ln(m-n)] \end{aligned}$$

Luego, la derivada parcial respecto a  $n_A$  o  $n_B$  queda determinada por,

$$\frac{\partial S}{\partial n_\alpha} = \frac{k_B}{m} [-\ln(n_\alpha) - 1 + \ln(m-n) + 1] = \frac{k_B}{m} \ln \left( \frac{m - n_A - n_B}{n_\alpha} \right)$$

con  $\alpha = A, B$ . Por último, igualando esta expresión a cero se llega a,

$$1 = \frac{m - n_A - n_B}{n_\alpha}$$

lo que equivale a tener el siguiente sistema de ecuaciones,

$$\begin{cases} m &= 2n_A + n_B \\ m &= n_A + 2n_B \end{cases}$$

cuya solución es  $n_A = n_B = m/3$  o lo que es equivalente a  $\theta_A = \theta_B = 1/3$ . Por lo tanto, el máximo valor de entropía se obtiene para el par ordenado  $(1/3, 1/3)$ . Además, el valor de  $S$  en este punto es de  $1.10k_B$ .

Es de suma importancia tener en cuenta los resultados obtenidos en la Fig. 2.10, pues cualquier cambio en la terna de parámetros  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})$  (distinta de  $(0, 0, 0)$ ) va a tener como efecto modificar esta superficie. Por consiguiente, los resultados presentados en las siguientes secciones se investigan en comparación a este primer perfil.

$$J_{AA} < 0, J_{BB} > 0 \text{ y } J_{AB} < 0$$

Se investiga  $S$  para el sistema con parámetros energéticos de interacción lateral  $J_{AA} < 0$ ,  $J_{BB} > 0$  y  $J_{AB} < 0$ . Para ello, se lleva a cabo un análisis sistemático en donde primero, se identifica el efecto que tiene individualmente cada parámetro en las condiciones planteadas y luego, distintas combinaciones de valores de éstos. El orden específico del estudio se describe a continuación. En primer lugar, se analiza el efecto de  $J_{AA} < 0$ , considerando  $J_{BB}$  y  $J_{AB}$  nulos, por lo que la terna de parámetros en la que se evalúa el sistema es  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, 0, 0)$ , donde  $J$  toma algún valor arbitrario. Por su parte, el efecto de  $J_{BB} > 0$  se aborda de manera análoga y se estudia el sistema para  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (0, 1, 0)$ . Una vez identificado cómo afectan los parámetros  $J_{AA} < 0$  y  $J_{BB} > 0$  por separado, se evalúa el sistema en  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, 1, 0)$ , esto es, para cuando las interacciones laterales entre partículas de la misma especie son distintas a cero y son nulas para aquellas entre distinta especie. Finalmente, se aborda el caso en que  $J_{AB} < 0$ . Para comprender cómo influye este parámetro en los resultados de  $S$ , primeramente se lo estudia dejando  $J_{AA}$  y  $J_{BB}$  en valores nulos. Seguidamente, se estudian las combinaciones en donde sólo alguno de los parámetros  $J_{AA}$  y  $J_{BB}$  es nulo, esto es:  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, 0, -1)$  y  $(0, 1, -1)$ . En último lugar, se evalúa el sistema en  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, 1, -1)$ , es decir, para cuando los tres parámetros energéticos de interacción lateral entre las partículas son no nulos.

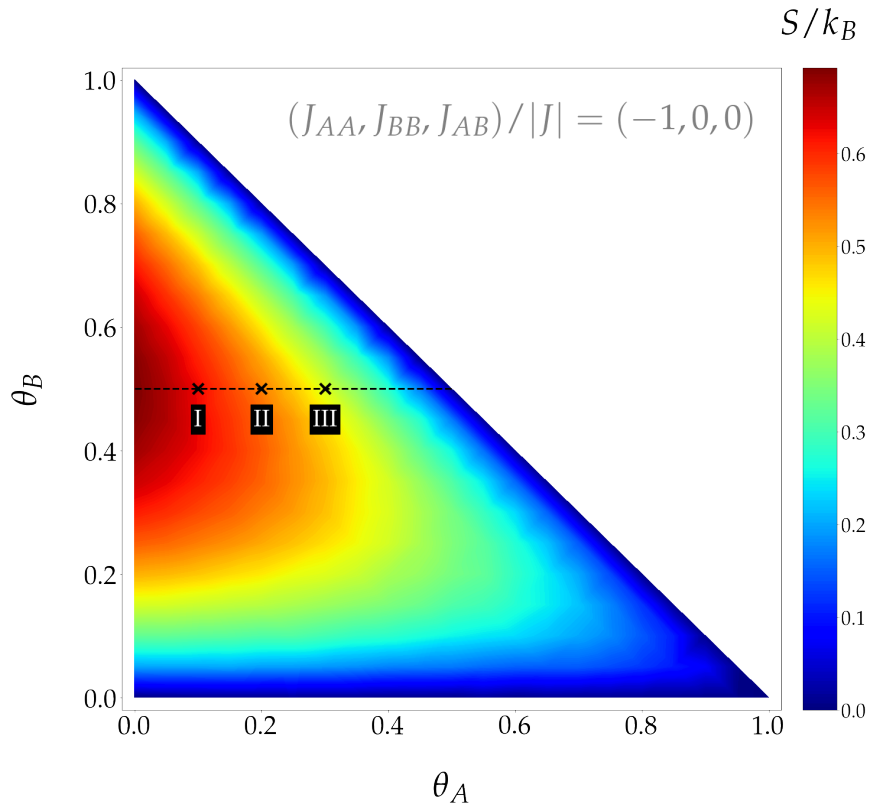


FIGURA 2.11:  $S$  vs  $(\theta_A, \theta_B)$  para parámetros con valor  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, 0, 0)$ . Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha.

En la Fig. 2.11 se exhiben los resultados de  $S$  por sitio del sustrato en función de  $(\theta_A, \theta_B)$  para el sistema con parámetros energéticos de interacción lateral  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, 0, 0)$ , donde  $J$  toma algún valor arbitrario. Los cálculos se realizan para el conjunto de pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  con ambas variables en el intervalo  $[0, 1]$  y con una distancia entre los puntos de 0.05. Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha: el azul corresponde a valores bajos, mientras que el rojo, a valores más altos. A partir de este resultado se observa que los valores de mínima entropía configuracional se obtienen para las rectas  $\theta_B = 0$  y  $\theta_A + \theta_B = 1$ , es decir, cuando no hay especie  $B$  sobre el sustrato y cuando está completamente recubierto, respectivamente. El valor de  $S/k_B$  en estos puntos se encuentra en el intervalo  $[0, 0.01]$ . Por su parte, el valor de máxima entropía configuracional es  $S = 0.69k_B$  y se obtiene en el punto  $(0, 0.5)$ , esto es, para cuando el sustrato está recubierto hasta la mitad sólo por especie  $B$ . Notar que este valor coincide con el obtenido en las curvas grises de las Figs. 2.4 y 2.9, en donde se exhibe  $S$  vs  $\theta$  para la adsorción sobre un sustrato de una especie química en el caso en que la interacción lateral entre partículas es nula. En términos generales, si se compara este resultado con el obtenido para el caso en que las interacciones laterales son nulas (ver la Fig. 2.10), entonces se observa una disminución general en los valores de  $S$ . Además, la superficie obtenida en este caso presenta una clara tendencia de decrecimiento con  $\theta_A$  creciente.

En la Fig. 2.12 se muestran imágenes del sistema de los distintos puntos  $I$ ,  $II$  y  $III$  señalados en la superficie de la Fig. 2.11. Notar que estos puntos están sobre la recta  $\theta_B = 0.5$  y presentan distintos valores para  $\theta_A$ . De este modo, se analizan distintas configuraciones cuyo recubrimiento de especie  $B$  es hasta la mitad y cuyo recubrimiento de especie  $A$  es creciente. Los pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  asociados a cada punto son:  $(0.1, 0.5)$  en la Fig. 2.12A,  $(0.2, 0.5)$  en la Fig. 2.12B y  $(0.3, 0.5)$  en la Fig. 2.12C, respectivamente. Por su parte, en la Fig. 2.12D se muestra a mayor escala el sistema con  $(\theta_A, \theta_B) = (0.3, 0.5)$ , más específicamente, el recuadro amarillo de la Fig. 2.12C y por lo tanto, se exhibe con mayor claridad las distintas configuraciones que adoptan las especies  $A$  y  $B$  adsorbidas. Las esferas blancas representan el sustrato, las azules las partículas de especie  $A$  y las rojas, las partículas de especie  $B$ . A partir de las imágenes se observa que la especie  $A$  se deposita en un arreglo compacto  $1 \times 1$  cuyo tamaño crece acorde crece  $\theta_A$ , mientras que por fuera de este *cluster*, la especie  $B$  se configura de manera aleatoria. Estos resultados van en consonancia con el hecho que las interacciones laterales entre partículas  $A$  son de naturaleza atractiva y entre partículas  $B$  son nulas.

En la Fig. 2.13 se exhiben los resultados de  $S$  por sitio del sustrato en función de  $(\theta_A, \theta_B)$  para el sistema con parámetros energéticos de interacción lateral  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (0, 1, 0)$ , donde  $J$  toma algún valor arbitrario. Los cálculos se realizan para el conjunto de pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  con ambas variables en el intervalo  $[0, 1]$  y con una distancia entre los puntos de 0.05. Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha: el azul



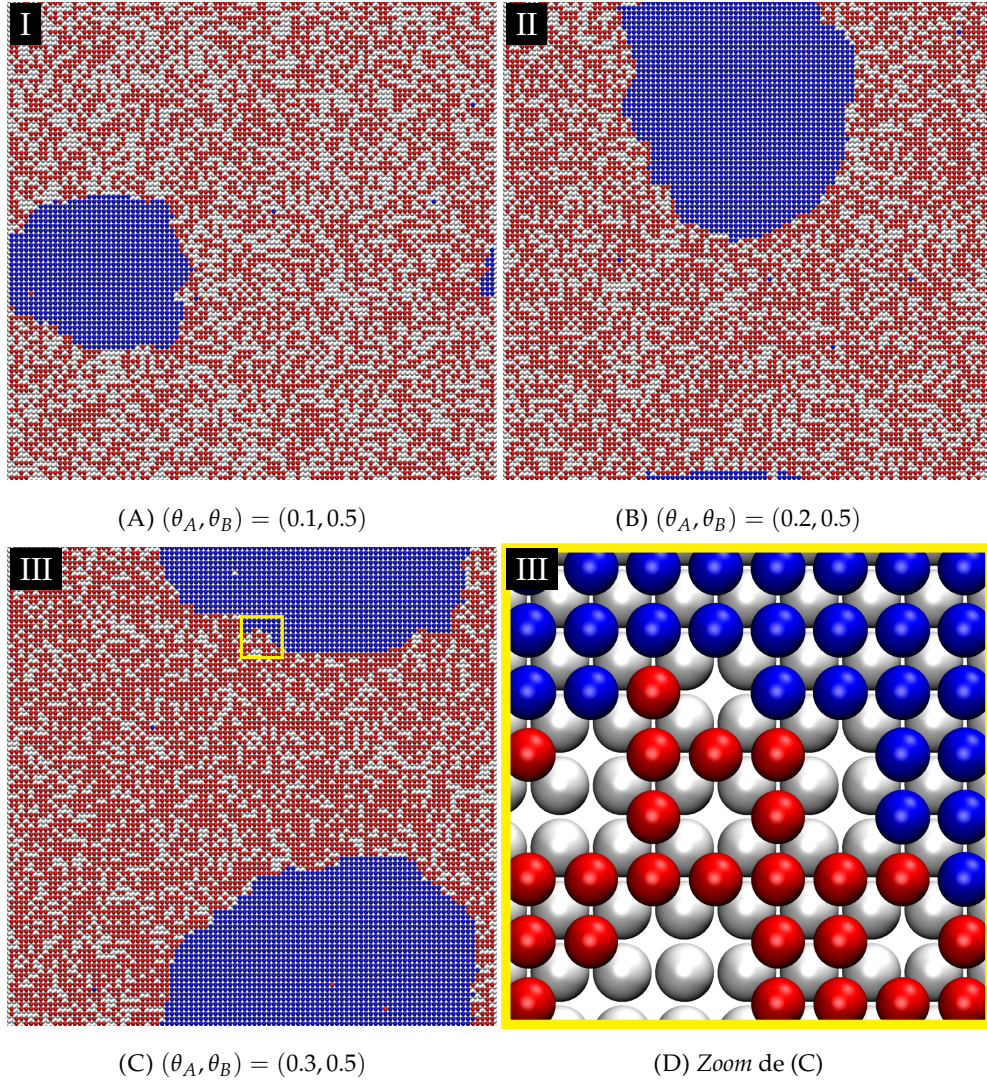


FIGURA 2.12: Imágenes del sistema con parámetros  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/k_B T = (-1, 0, 0)$  para  $(\theta_A, \theta_B) =$  (A)  $(0.1, 0.5)$ , (B)  $(0.3, 0.5)$  y (C)  $(0.5, 0.5)$ . (C) Zoom del recuadro amarillo de (C). Cada imagen corresponde a los puntos I, II, III y IV señalados en la Fig. 2.11. Las esferas blancas representan el sustrato, las azules las partículas de especie A y las rojas, las partículas de especie B.

corresponde a valores bajos, mientras que el rojo, a valores más altos. A partir de los resultados, se observa que los valores de mínima entropía configuracional se obtienen para la recta  $\theta_B = 0.5$ , es decir, cuando el sustrato está recubierto hasta la mitad por especie B. El sistema en esta condición ( $\theta_B = 0.5$ ) presenta valores de  $S/k_B$  creciente en el intervalo  $\theta_A = [0, 0.25]$ : en  $\theta_A = 0$  es nula y llega a su máximo valor de 0.34 en  $\theta_A = 0.25$ . Por último, en el intervalo  $\theta_A = [0.25, 0.5]$ ,  $S$  decrece hasta cero. A grandes rasgos, esta recta divide la superficie en dos regiones:  $\theta_B < 0.5$  y  $0.5 < \theta_B$ , en donde se observa que en la primera, los valores para la entropía son mayores que en la segunda. Finalmente, el valor de máxima entropía configuracional es  $S = 0.96k_B$  y se obtiene en la región  $\theta_A = [0.35, 0.45]$  y  $\theta_B = [0.15, 0.20]$ .

En la Fig. 2.14 se muestran imágenes del sistema de los distintos puntos I, II y III señalados en la superficie de la Fig. 2.13. Notar que estos puntos (al igual que los



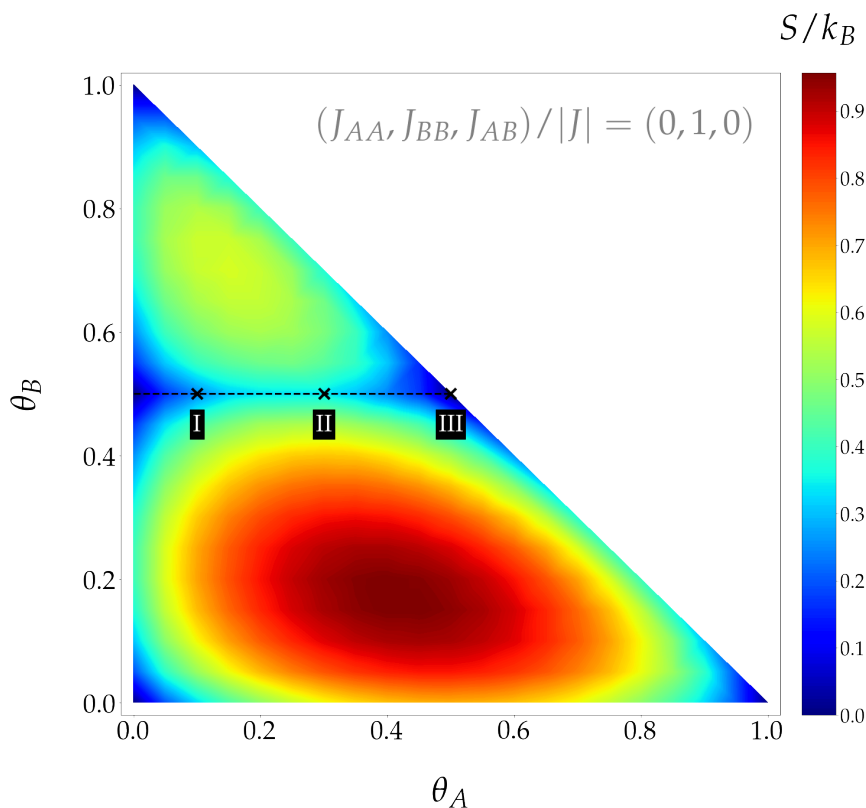


FIGURA 2.13:  $S$  vs  $(\theta_A, \theta_B)$  para parámetros con valor  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (0, 1, 0)$ . Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha.

de la Fig. 2.11) están sobre la recta  $\theta_B = 0.5$  y presentan distintos valores para  $\theta_A$ . De este modo, se analizan distintas configuraciones cuyo recubrimiento de especie  $B$  es hasta la mitad y cuyo recubrimiento de especie  $A$  es creciente. Además, estos puntos tienen asociados valores de mínima entropía configuracional. Los pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  asociados a cada punto son:  $(0.1, 0.5)$  en la Fig. 2.14A,  $(0.3, 0.5)$  en la Fig. 2.14B y  $(0.5, 0.5)$  en la Fig. 2.14C, respectivamente. En la Fig. 2.14D se muestra a mayor escala el sistema en  $(\theta_A, \theta_B) = (0.5, 0.5)$ , más específicamente, el recuadro amarillo de la Fig. 2.14C, y por lo tanto, se exhibe con mayor claridad la configuración que adoptan las especies  $A$  y  $B$ . Las esferas blancas representan el sustrato, las azules las partículas de especie  $A$  y las rojas, las partículas de especie  $B$ . A partir de las imágenes, se observa que en todos los casos la especie  $B$  se deposita en un arreglo  $2 \times 2$ , mientras que las partículas de especie  $A$  lo hacen en los sitios restantes de manera aleatoria. Luego, para el caso de recubrimiento total (ver las Figs. 2.14C y 2.14D) ambas especies se configuran en un arreglo  $2 \times 2$ , de modo tal que cada partícula tiene en sus sitios primeros vecinos, partículas adsorbidas de distinta especie. Los resultados obtenidos van en consonancia con el hecho que las interacciones laterales entre partículas  $B$  son de naturaleza repulsiva y entre partículas  $A$  son nulas.

En la Fig. 2.15 se exhiben los resultados de  $S$  por sitio del sustrato en función de  $(\theta_A, \theta_B)$  para el sistema con parámetros energéticos de interacción lateral

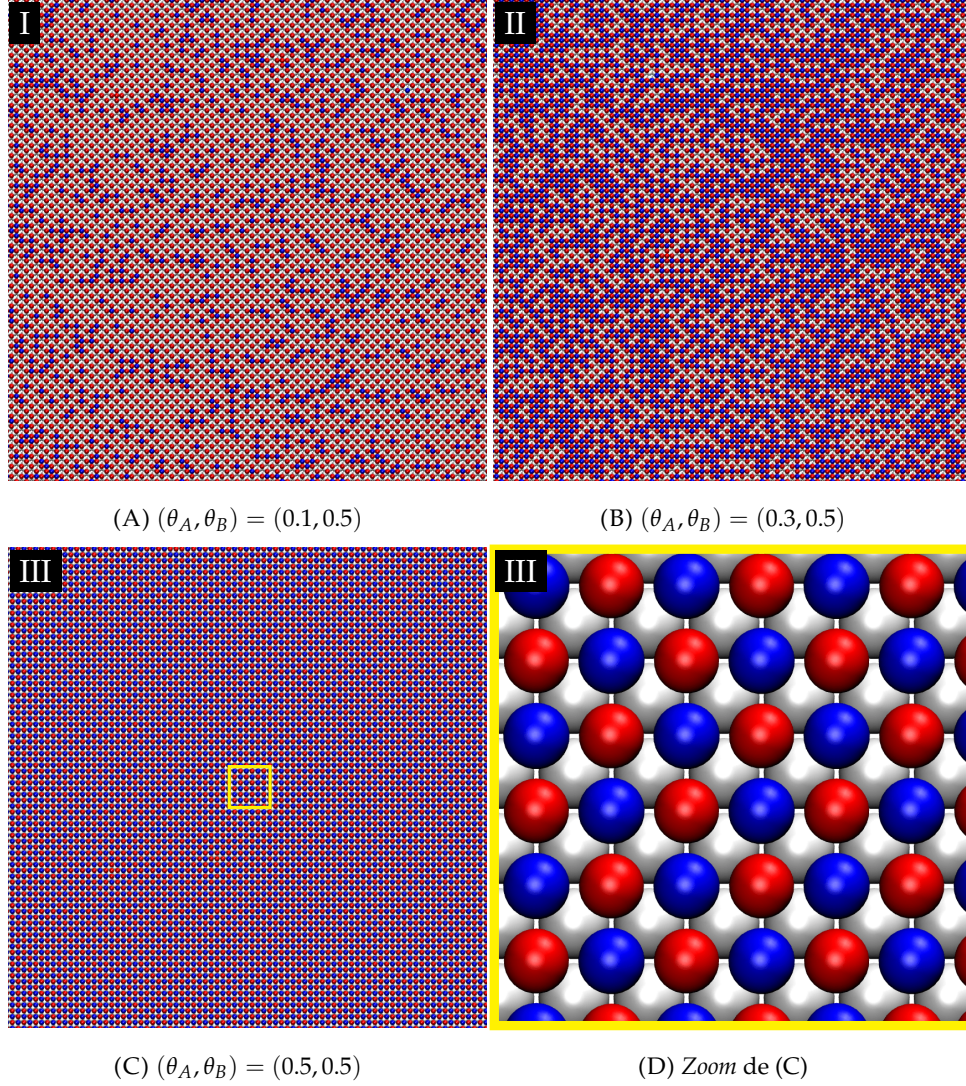


FIGURA 2.14: Imágenes del sistema con parámetros  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (0, 1, 0)$  para  $(\theta_A, \theta_B) =$  (A)  $(0.1, 0.5)$ , (B)  $(0.3, 0.5)$  y (C)  $(0.5, 0.5)$ . (D) Zoom del recuadro amarillo de (C). Cada imagen corresponde a los puntos I, II y III señalados en la Fig. 2.13. Las esferas blancas representan el sustrato, las azules las partículas de especie A y las rojas, las partículas de especie B.

$(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, 1, 0)$ , donde  $J$  toma algún valor arbitrario. Los cálculos se realizan para el conjunto de pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  con ambas variables en el intervalo  $[0, 1]$  y con una distancia entre los puntos de 0.05. Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha: el azul corresponde a valores bajos, mientras que el rojo, a valores más altos. A partir de los resultados, se observa que los valores de mínima entropía configuracional se obtienen para las rectas  $\theta_B = 0$  y  $\theta_A + 2\theta_B = 1$ . Al igual que para el caso  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, 0, 0)$  (ver la Fig. 2.11), los valores de  $S/k_B$  en la recta  $\theta_B = 0$  se encuentran en el intervalo  $[0, 0.01]$ . Por su parte, en la recta  $\theta_A + 2\theta_B = 1$ , los valores de  $S/k_B$  se encuentran en el intervalo  $[0, 0.02]$ , esto es, toman valores del orden del doble más grande que en  $\theta_B = 0$ . Además, a grandes rasgos, esta recta divide la superficie en dos regiones:  $\theta_B < \frac{1}{2}(1 - \theta_A)$  y  $\frac{1}{2}(1 - \theta_A) < \theta_B$ , en donde se observa

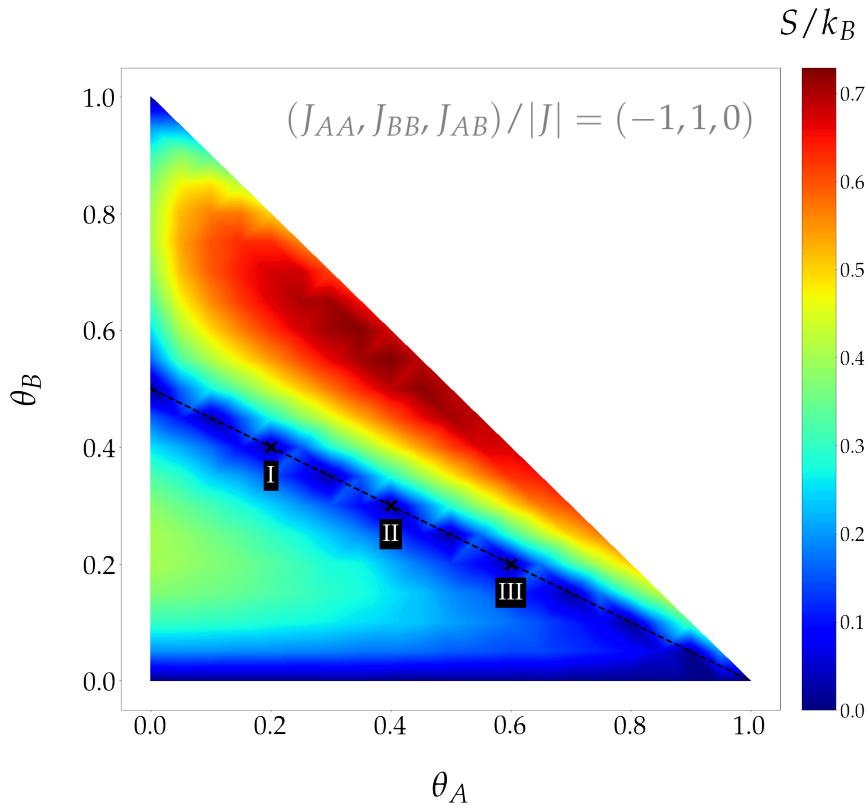


FIGURA 2.15:  $S$  vs  $(\theta_A, \theta_B)$  para parámetros con valor  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, 1, 0)$ . Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha.

que en la primera, los valores para  $S$  son menores que para la segunda. El valor de máxima entropía configuracional se obtiene en  $(\theta_A, \theta_B) = (0.40, 0.55)$  y toma un valor de  $S = 0.73k_B$ .

En la Fig. 2.16 se muestran imágenes del sistema de los distintos puntos *I*, *II* y *III* señalados en la superficie de la Fig. 2.15. Notar que estos puntos están sobre la recta  $\theta_A + 2\theta_B = 1$  y por lo discutido a partir de la Fig. 2.15, tienen asociados valores de mínima entropía configuracional. Los pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  correspondientes a cada punto son:  $(0.2, 0.4)$  en la Fig. 2.16A,  $(0.4, 0.3)$  en la Fig. 2.16B y  $(0.6, 0.2)$  en la Fig. 2.16C, respectivamente. En la Fig. 2.16D se muestra a mayor escala el sistema en  $(\theta_A, \theta_B) = (0.6, 0.2)$ , más específicamente, el recuadro amarillo de la Fig. 2.16C, y por lo tanto, se exhibe con mayor claridad la configuración que adoptan las especies *A* y *B*. Las esferas blancas representan el sustrato, las azules las partículas de especie *A* y las rojas, las partículas de especie *B*. A partir de los resultados, se puede ver que la especie *A* se configura en un solo *cluster* que aumenta acorde con  $\theta_A$ , mientras que la *B*, lo hace en un arreglo  $2 \times 2$ . Esto es, las partículas *A* se arreglan de modo tal que sus sitios primeros vecinos estén ocupados por otras partículas de la misma especie, mientras que los sitios primeros vecinos de las *B* están desocupados (a excepción de aquellas partículas en el borde de ambos arreglos). Los resultados obtenidos van en consonancia con el hecho que las interacciones laterales entre partículas *A* son atractivas, mientras que para las *B*, repulsivas. Notar además que el arreglo que



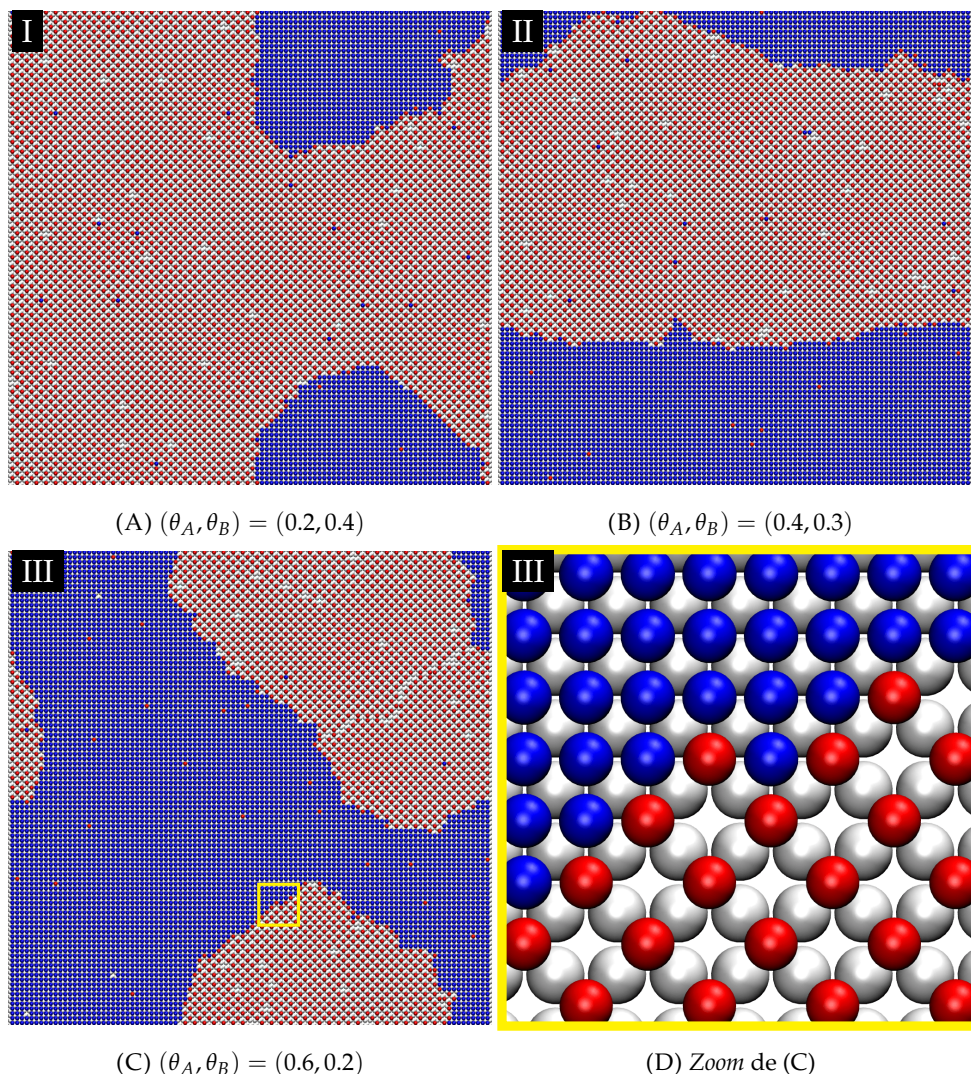


FIGURA 2.16: Imágenes del sistema con parámetros  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, 1, 0)$  para  $(\theta_A, \theta_B) =$  (A)  $(0.2, 0.4)$ , (B)  $(0.4, 0.3)$  y (C)  $(0.6, 0.2)$ . (D) Zoom del recuadro amarillo de (C). Cada imagen corresponde a los puntos I, II y III señalados en la Fig. 2.15. Las esferas blancas representan el sustrato, las azules las partículas de especie A y las rojas, las partículas de especie B.

toma B ocupa un total de  $2n_B$  sitios, pues por cada partícula B hay un sitio vacío. Esto implica que sobre  $2/3$  del sustrato se ordena la especie B mientras que en el tercio restante, lo hace la especie A, lo que tiene como resultado la aparición de la recta de mínima entropía en  $\theta_A + 2\theta_B = 1$ .

Hasta aquí se analizó la coadsorción de especies A y B sobre un sustrato con orientación cristalina (100), considerando interacciones entre primeros vecinos. Se estudió el caso particular en que las interacciones mutuas entre partículas A son atractivas ( $J_{AA} < 0$ ) y las demás nulas ( $J_{BB} = J_{AB} = 0$ ), el caso en que las interacciones mutuas entre partículas B son repulsivas ( $J_{BB} > 0$ ) y las demás nulas ( $J_{AA} = J_{AB} = 0$ ) y finalmente, el caso en donde se consideran simultáneamente ambas interacciones mutuas: atractivas entre A, repulsivas entre B y nulas entre

partículas de distintas especies ( $J_{AA} < 0$ ,  $J_{BB} < 0$  y  $J_{AB} = 0$ ). Para todos los casos se obtuvieron y analizaron los gráficos  $S$  vs  $(\theta_A, \theta_B)$ , identificando regiones de mínima y máxima entropía. Además, se exhibieron imágenes del sistema para puntos principales de las superficies  $S(\theta_A, \theta_B)$ , pudiendo identificar cómo se configuran las partículas de las distintas especies en función de los valores de los parámetros energéticos de interacción lateral.

A modo de completitud, en la Fig. 2.17 se muestran los resultados de  $S$  vs  $(\theta_A, \theta_B)$  para  $J_{AB} = 0$  y distintas combinaciones de parámetros  $J_{AA} < 0$  y  $J_{BB} > 0$  (entre las que se encuentran las ya exhibidas en las Figs. 2.10, 2.11, 2.13 y 2.15). Los cálculos se realizan para el conjunto de pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  con ambas variables en el intervalo  $[0, 1]$  y con una distancia entre los puntos de 0.05, exceptuando el gráfico con parámetros de interacción lateral nulos, cuyos puntos tienen una distancia de 0.01. Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la izquierda: el azul corresponde a valores bajos, mientras que el rojo, a valores más altos. Cada *columna* de gráficos de la Fig. 2.17 tiene asociado un valor

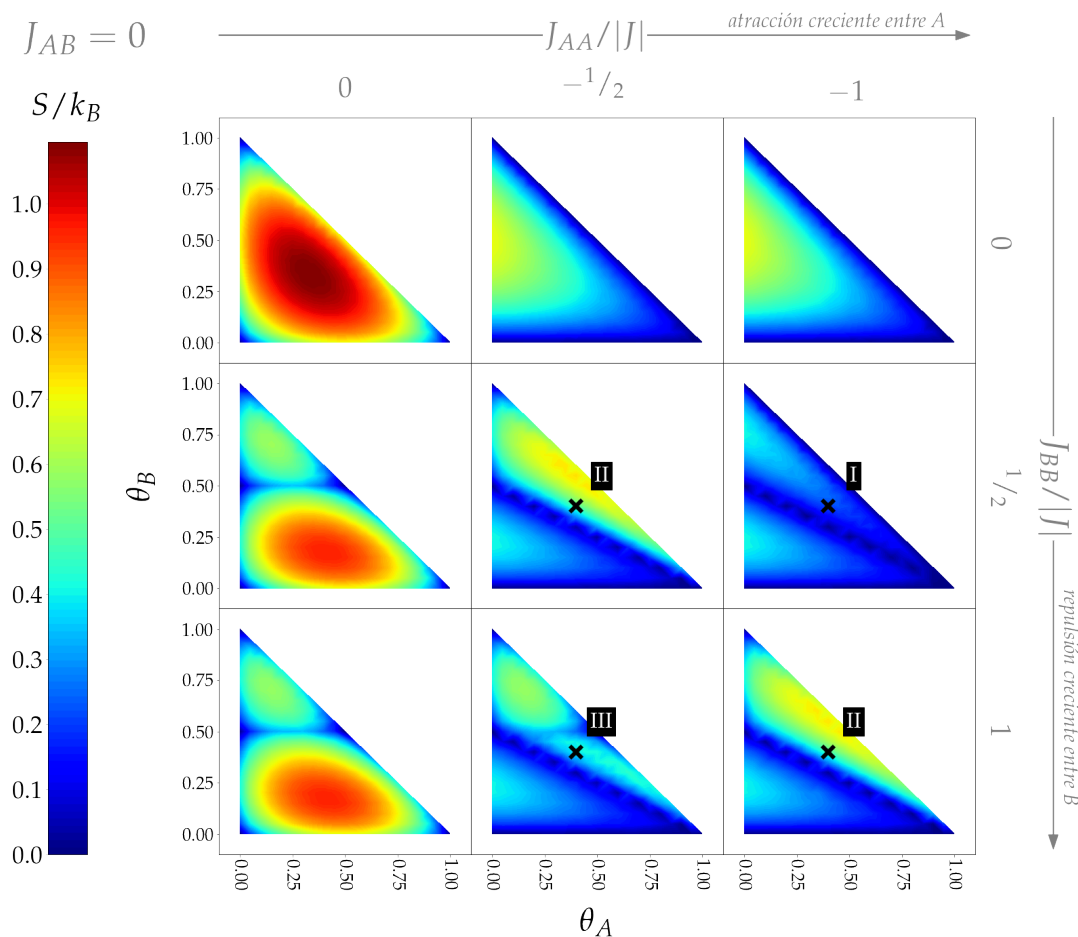


FIGURA 2.17:  $S$  vs  $(\theta_A, \theta_B)$  para  $J_{AB} = 0$  y distintas combinaciones de parámetros  $J_{AA} < 0$  y  $J_{BB} > 0$ . Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la izquierda. Cada columna tiene asociado un valor para  $J_{AA}/|J|$ , de izquierda a derecha: 0,  $-\frac{1}{2}$  y  $-1$ , es decir, *atracción creciente* entre partículas A. Cada fila tiene asociado un valor para  $J_{BB}/|J|$ , de arriba hacia abajo: 0,  $\frac{1}{2}$  y 1, es decir, *repulsión creciente* entre partículas B.

particular para  $J_{AA}$ , de izquierda a derecha estos valores son  $J_{AA}/|J| = 0, -\frac{1}{2}$  y  $-1$ , esto es, decrecen hacia valores más negativos, por lo que la *atracción* entre partículas  $A$  es creciente en este sentido. Por su parte, cada *fila* de gráficos tiene asociado un valor particular para  $J_{BB}$ , de arriba hacia abajo estos valores son  $J_{BB}/|J| = 0, \frac{1}{2}$  y  $1$ , luego, los valores crecen hacia valores más positivos, por lo que la *repulsión* entre partículas  $B$  es creciente en este sentido. Notar que los resultados así exhibidos cuentan con la misma escala de colores, por lo que los valores obtenidos para  $S$  pueden ser directamente comparados entre sí y en particular, con el caso en el que todos los parámetros son nulos (gráfico de la primera fila y primera columna de la figura).

Al estudiar los casos en donde  $J_{BB} = 0$  (primera fila de la Fig. 2.17) se observa que para  $J_{AA}/|J| = -\frac{1}{2}$  y  $-1$  las superficies de  $S$  son las mismas. Recordar que éstas ya fueron exhibidas y analizadas en las Figs. 2.11 y 2.12. Lo mismo ocurre para los casos en que  $J_{AA} = 0$  (primera columna de la Fig. 2.17) en donde las superficies de  $S$  son las mismas para  $J_{BB}/|J| = \frac{1}{2}$  y  $1$ . Estas superficies también ya fueron exhibidas y analizadas en las Figs. 2.13 y 2.14. Finalmente, esto se repite para los casos en que  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  (gráfico de la segunda fila y segunda columna de la Fig. 2.17) y  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, 1, 0)$  (gráfico de la tercera fila y tercera columna de la Fig. 2.17). Ambas superficies son idénticas y ya fueron exhibidas y analizadas en las Figs. 2.15 y 2.16. Luego, se infiere que la entropía configuracional del sistema sólo depende de la proporcionalidad que mantengan los parámetros energéticos laterales entre sí y no de su valor absoluto.

Los resultados correspondientes a los casos en donde el sistema cuenta con interacciones laterales  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, \frac{1}{2}, 0)$  y  $(-\frac{1}{2}, 1, 0)$  se exhiben en el gráfico de la segunda fila y tercera columna, y en el gráfico de la tercera fila y segunda columna de la Fig. 2.17, respectivamente. Notar que cada gráfico contempla las condiciones en donde  $|J_{AA}| > |J_{BB}|$  y  $|J_{AA}| < |J_{BB}|$ , en este orden. Ambas superficies presentan mínimos de entropía sobre las rectas  $\theta_B = 0$  y  $\theta_A + 2\theta_B = 1$ , tomando valores que se encuentran en el intervalo  $S = [0, 0.02]k_B$ . Como se vio anteriormente, el sistema en  $\theta_B = 0$  se ordena en un conglomerado compacto de especie  $A$  sin presencia de partículas  $B$ . Por su parte, en  $\theta_A + 2\theta_B = 1$ , la especie  $A$  se deposita en un *cluster* mientras que la  $B$ , en un arreglo  $2 \times 2$  (ver la Fig. 2.16). Además, sucede que en la región comprendida por ambas rectas, los dos gráficos presentan perfiles idénticos. Allí se identifica un solo máximo en  $(\theta_A, \theta_B) = (0, 0.25)$  con valor  $S = 0.40k_B$ . Es importante notar que para todos los pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  que se encuentran en esta región, el número total de partículas  $n$  sobre el sustrato cuenta con la cantidad suficiente de sitios  $m$  para que la especie  $A$  pueda conformarse en un *cluster* y las partículas  $B$ , de modo tal que sus sitios primeros vecinos estén desocupados. Por consiguiente, la superficie  $S$  en esta región es idéntica siempre que el parámetro  $J_{AA}$  sea de carácter atractivo en simultáneo que  $J_{BB}$  sea de carácter repulsivo, independientemente de la relación proporcional que presenten entre sí, como bien se puede observar en los *cuatro* gráficos de las dos últimas filas y dos últimas columnas de la Fig. 2.17.

Ahora bien, la diferencia que existe entre las distintas superficies se presenta para el conjunto de pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  de la región que se encuentra *arriba* de la recta  $\theta_A + 2\theta_B = 1$ , esto es, para  $1 - 2\theta_B < \theta_A$ . Por ejemplo, si en esta región se analiza el gráfico correspondiente a la terna de parámetros  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, \frac{1}{2}, 0)$  (segunda fila y tercera columna de la figura) entonces se observa una disminución en los valores de  $S$  comparado a los gráficos con terna  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/k_B T = (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  y  $(-1, 1, 0)$ , esto es, para los casos con  $|J_{AA}| = |J_{BB}|$ . Además, se visualiza un máximo en  $(\theta_A, \theta_B) = (0, 0.75)$  con un valor de  $S = 0.40k_B$  y una clara tendencia de decrecimiento de la superficie con  $\theta_A$  creciente. Estos rasgos son un claro indicio de la formación de un conglomerado compacto  $1 \times 1$  de partículas  $A$  sobre el sustrato, lo que obligadamente trae como consecuencia que las partículas  $B$  no puedan *todas* ordenarse de modo que sus sitios primeros vecinos estén desocupados y por lo tanto, deban ubicarse formando enlaces entre ellas pese a que el parámetro de interacción mutua  $J_{BB}$  sea repulsivo. Lo que sucede en este caso, es que las interacciones mutuas entre partículas  $A$  son más atractivas que lo que son repulsivas las interacciones mutuas entre las  $B$ , pues el módulo de  $J_{AA}$  es dos veces mayor que el módulo de  $J_{BB}$ . Luego, la formación de enlaces entre partículas  $A$  disminuye más la energía del sistema de lo que la aumenta la formación de enlaces entre partículas  $B$ . Por lo tanto, se puede decir que para el conjunto  $1 - 2\theta_B < \theta_A$ , el sistema *prioriza* la conformación del *cluster* de  $A$  antes que no se formen enlaces entre partículas  $B$ , dando como resultado lo obtenido en el gráfico de la segunda fila y tercera columna de la Fig. 2.17. Lo análogo ocurre para el sistema con parámetros de interacción lateral  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-\frac{1}{2}, 1, 0)$  (gráfico de la tercera fila y segunda columna de la figura). En la región que se encuentra *arriba* de la recta  $\theta_A + 2\theta_B = 1$  se visualiza un mínimo de entropía sobre  $\theta_B = 0.5$ . Además, la superficie presenta dos máximos locales, en  $(\theta_A, \theta_B) = (0.15, 0.75)$  y  $(0.65, 0.30)$  con valores  $S/k_B = 0.57$  y  $0.44$ , respectivamente. Estos rasgos indican que las partículas  $B$  se configuran de modo de minimizar la cantidad de sitios primeros vecinos ocupados por otras partículas  $B$ , lo que trae como consecuencia que las partículas  $A$  no puedan *todas* conformarse en un solo conglomerado compacto. Tal como se discutió previamente, lo que sucede en este caso es que las interacciones mutuas entre partículas  $B$  son más repulsivas que lo que son atractivas las interacciones mutuas entre las  $A$ , pues ahora, el módulo de  $J_{BB}$  es dos veces mayor que el módulo de  $J_{AA}$ . Esto es, la formación de enlaces entre partículas  $B$  aumenta más la energía del sistema de lo que la disminuye la formación de enlaces entre partículas  $A$ . Por consiguiente, se dice que en el conjunto  $1 - 2\theta_B < \theta_A$ , el sistema *prioriza* que las partículas  $B$  no presenten en sus sitios primeros vecinos otras partículas  $B$  antes que la formación de un *cluster* de  $A$ , dando como resultado lo obtenido en el gráfico de la tercera fila y segunda columna de la Fig. 2.17.

Para poder clarificar lo recientemente discutido respecto a los cuatro gráficos de las últimas dos filas y últimas dos columnas de la Fig. 2.17, en la Fig. 2.18 se muestran imágenes del sistema de los distintos puntos *I*, *II* y *III* señalados de la primera



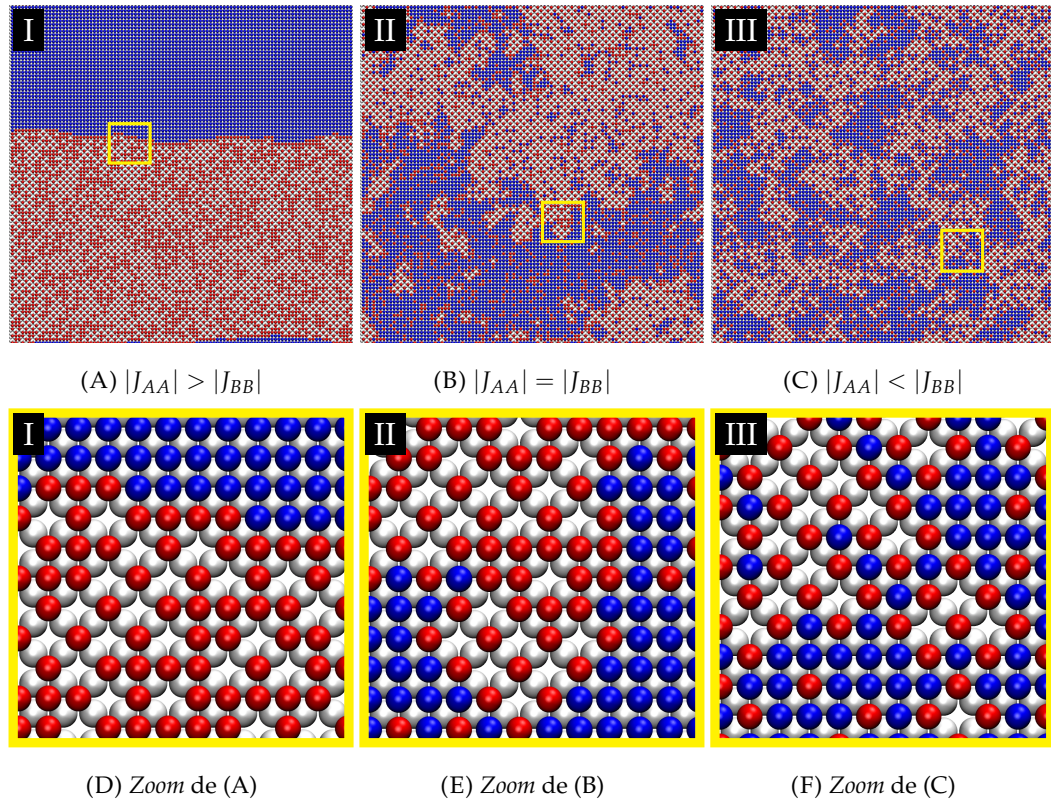


FIGURA 2.18: Imágenes del sistema para  $(\theta_A, \theta_B) = (0.40, 0.40)$ ,  $J_{AB} = 0$  y (A)  $|J_{AA}| > |J_{BB}|$ , (B)  $|J_{AA}| = |J_{BB}|$  y (C)  $|J_{AA}| < |J_{BB}|$ . (D), (E) y (F) Zoom del recuadro amarillo de (A), (B) y (C), respectivamente. Cada imagen corresponde a los puntos I, II y III señalados en la Fig. 2.17. Las esferas blancas representan el sustrato, las azules las partículas de especie A y las rojas, las partículas de especie B.

figura. Notar que todos estos puntos tienen asociado el par ordenado  $(\theta_A, \theta_B)$  que se encuentre arriba de la recta de mínima entropía  $\theta_A + 2\theta_B = 1$ , y en particular toma el valor  $(\theta_A, \theta_B) = (0.40, 0.40)$ . Cada una de las imágenes contempla las distintas combinaciones para los parámetros de interacción lateral y se clasifican según la relación existente entre sus módulos: las Figs. 2.18A y 2.18D contemplan el caso en donde  $|J_{AA}| > |J_{BB}|$  y corresponden al gráfico de la segunda fila y tercera columna de la Fig. 2.17; las Figs. 2.18B y 2.18E contemplan el caso en donde  $|J_{AA}| = |J_{BB}|$  y corresponden a los gráficos de la segunda (tercera) fila y segunda (tercera) columna de la Fig. 2.17; por último, las Figs. 2.18C y 2.18F contemplan el caso en donde  $|J_{AA}| < |J_{BB}|$  y corresponden al gráfico de la tercera fila y segunda columna de la Fig. 2.17. Las imágenes que se encuentran en la fila inferior de la Fig. 2.18 muestran a mayor escala el recuadro amarillo que se ubica en la imagen de arriba. Las esferas blancas representan el sustrato, las azules las partículas de especie A y las rojas, las partículas de especie B. A partir de estas imágenes se puede ver cómo en función de la relación entre los parámetros de interacción lateral entre partículas de la misma especie, el adsorbato se configura de forma tal que se prioriza la interacción con mayor módulo tal como se discutió anteriormente. Por ejemplo, para el caso con  $|J_{AA}| > |J_{BB}|$  (ver las Figs. 2.18A y 2.18D) se observa que la especie A se configura



en un solo conglomerado compacto mientras que la especie  $B$  se ordena en los sitios restantes del sustrato generando enlaces entre sus partículas, a pesar que la interacción mutua sea repulsiva, tal como se interpretó a partir de los resultados exhibidos en la Fig. 2.17 para la terna  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, \frac{1}{2}, 0)$  (gráfico de la segunda fila y tercera columna). El caso con  $|J_{AA}| = |J_{BB}|$  se exhibe en las Figs. 2.18B y 2.18E). Allí se observa que la especie  $A$  no se configura en un solo arreglo  $1 \times 1$  sino que lo hace esparciéndose sobre el sustrato resultando en la formación de varios *clusters* de menor tamaño y hasta partículas aisladas rodeadas de otras partículas  $B$ . Por su parte, si bien se observan varias regiones en donde la especie  $B$  se deposita en un arreglo  $2 \times 2$ , también se identifica la formación de varios enlaces entre partículas  $B$ . Esto es consistente con el hecho que para este caso, ninguno de los parámetros es *mayor* que el otro y por lo tanto, no predomina ni el carácter atractivo entre partículas  $A$  a través de  $J_{AA}$ , ni el carácter repulsivo entre partículas  $B$  a través de  $J_{BB}$ . Por último, en las Figs. 2.18C y 2.18F se exhiben imágenes del sistema para cuando  $|J_{AA}| < |J_{BB}|$ . A partir de estas imágenes, queda claro que la especie  $B$  se deposita en grandes extensiones del sustrato en un arreglo  $2 \times 2$  mientras que la  $A$  lo hace en *clusters* de menor tamaño comparada al caso de  $|J_{AA}| = |J_{BB}|$ , tal como se interpretó a partir de los resultados exhibidos en la Fig. 2.17.

Tal como se detalló en la introducción de esta sección, lo siguiente a considerar dentro del estudio sistemático que se lleva a cabo, es considerar los efectos que tiene sobre la entropía configuracional del sistema el parámetro de interacción lateral entre las distintas especies  $A$  y  $B$  cuando es de carácter atractivo, esto es,  $J_{AB} < 0$ . Para ello, se procede como se detalló anteriormente: en primer lugar, se considera el sistema con parámetros de interacción lateral sólo entre partículas de distinta especie, esto es para  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (0, 0, -1)$  para luego abordar distintas combinaciones en donde también se tienen en cuenta interacciones laterales entre partículas de la misma especie, siempre considerando la interacción mutua entre partículas  $A$  de carácter atractivo y repulsivo entre las  $B$  ( $J_{AA} < 0$  y  $J_{BB} > 0$ ).

En la Fig. 2.19 se exhiben los resultados de  $S$  por sitio del sustrato en función de  $(\theta_A, \theta_B)$  para el sistema con parámetros energéticos de interacción lateral  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (0, 0, -1)$ , donde  $J$  toma algún valor arbitrario. Los cálculos se realizan para el conjunto de pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  con ambas variables en el intervalo  $[0, 1]$  y con una distancia entre los puntos de 0.05. Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha: el azul corresponde a valores bajos, mientras que el rojo, a valores más altos. A partir de los resultados, se observa que los valores de mínima entropía configuracional se obtienen sobre la recta  $\theta_A = \theta_B$ , en donde  $S/k_B$  toma valores que se encuentran en el intervalo  $[0, 0.02]$ . A grandes rasgos, se observa que alrededor de esta recta la superficie es simétrica presentando dos máximos locales de igual magnitud en  $(\theta_A, \theta_B) = (0.05, 0.55)$  y  $(0.55, 0.05)$  con valor  $S = 0.73k_B$ .

En la Fig. 2.20 se muestran imágenes del sistema de los distintos puntos  $I$ ,  $II$  y  $III$  señalados en la superficie de la Fig. 2.19. Notar que todos estos puntos están

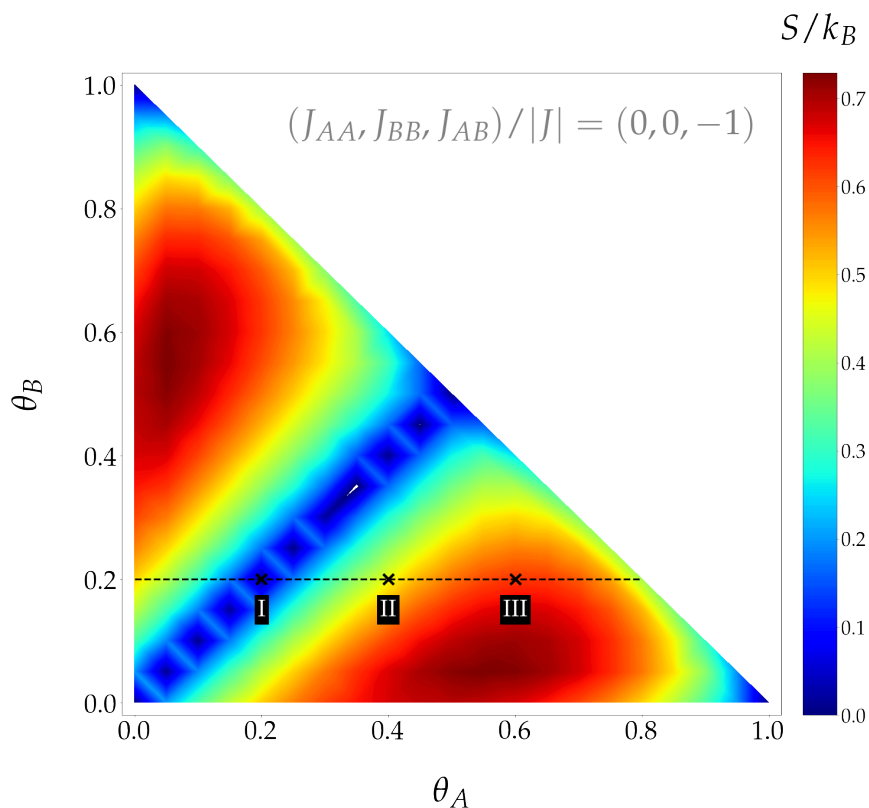


FIGURA 2.19:  $S$  vs  $(\theta_A, \theta_B)$  para parámetros con valor  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (0, 0, -1)$ . Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha.

sobre la recta  $\theta_B = 0.2$  y presentan valores crecientes para  $\theta_A$ . Los pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  asociados a cada punto son:  $(0.2, 0.2)$  (en las Figs. 2.20A y 2.20D),  $(0.4, 0.2)$  (en las Figs. 2.20B y 2.20E) y  $(0.6, 0.2)$  (en las Figs. 2.20C y 2.20F). Las imágenes que se encuentran en la fila inferior de la figura muestran a mayor escala el recuadro amarillo que se ubica en la imagen de arriba. Las esferas blancas representan el sustrato, las azules las partículas de especie  $A$  y las rojas, las partículas de especie  $B$ . Las figuras asociadas al punto  $I$  corresponden a condiciones de recubrimiento perteneciente a la recta de mínima entropía observada en la Fig. 2.19. Luego, a partir de las Figs. 2.20A y 2.20D se puede tener una mejor comprensión de cómo es la configuración ordenada para este caso. En éstas se observa que las partículas se depositan en un solo *cluster* compuesto de ambas especies, cuyo tamaño crece con  $\theta = \theta_A + \theta_B$  creciente. Más aún, las partículas que conforman este conglomerado lo hacen de manera tal que sus sitios primeros vecinos están ocupados por partículas de distinta especie, exceptuando aquellas que se encuentren en el borde de este *cluster*. Esta configuración se visualiza más claramente en la Fig. 2.20D, en donde se observa que cada partícula de especie  $A$  ( $B$ ) forma 4 enlaces con partículas de especie  $B$  ( $A$ ) adsorbidas en los sitios primeros vecinos. Esto se explica a partir del hecho que el único modo posible para introducir alguna variación en la energía del sistema es a través de la formación de enlaces entre partículas  $A$  y  $B$  las cuales disminuyen su valor a través del parámetro de interacción lateral  $J_{AB} < 0$ . Luego, a

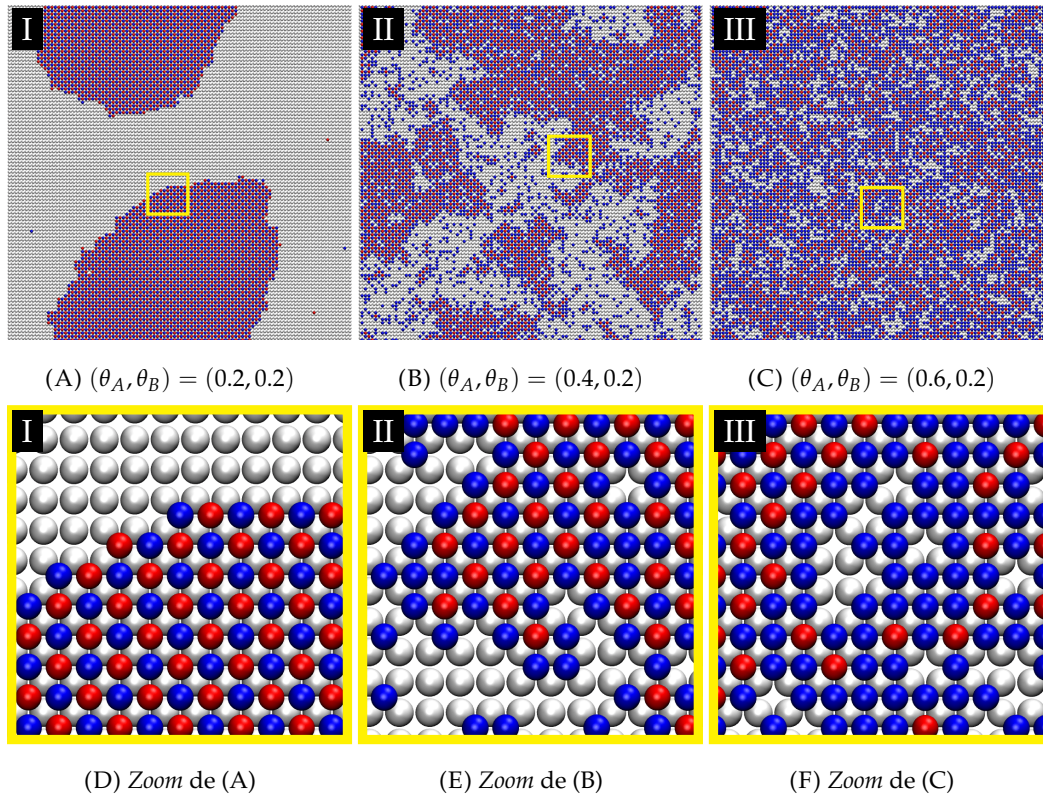


FIGURA 2.20: Imágenes del sistema con parámetros  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (0, 0, -1)$  y  $(\theta_A, \theta_B) =$  (A)  $(0.2, 0.2)$ , (B)  $(0.4, 0.2)$  y (C)  $(0.6, 0.2)$ . (D), (E) y (F) Zoom del recuadro amarillo de (A), (B) y (C), respectivamente. Cada imagen corresponde a los puntos I, II y III señalados en la Fig. 2.19. Las esferas blancas representan el sustrato, las azules las partículas de especie A y las rojas, las partículas de especie B.

partir de estos primeros resultados se pone de manifiesto que el efecto de considerar interacción atractiva entre partículas de distinta especie es la formación de un conglomerado de ambas especies con la estructura recién descrita. A partir de la Fig. 2.20B se observa que al aumentar el valor de  $\theta_A$  el adsorbato ya no se configura en un solo conglomerado, sino que lo hace de manera más distribuida sobre el sustrato, conformando varios depósitos compactos. En general, cada uno de éstos presenta la estructura observada en la Fig. 2.20D, esto es, las partículas forman 4 enlaces con otras de distinta especie, sin embargo, también presentan numerosas vacancias. Otra característica a destacar es que los bordes de estos conglomerados están conformados por partículas de especie A, como bien se puede apreciar en la Fig. 2.20E. Finalmente, en los sitios restantes del sustrato, se observan numerosas partículas A que se ubican de manera aleatoria. En las Figs. 2.20C y 2.20F se exhibe el caso de máximo recubrimiento de especie A considerado. A partir de la primera de éstas se observa que ya no se conforman conglomerados, sino una distribución homogénea de las especies sobre el sustrato, en donde siempre las partículas B están ubicadas de modo tal que en sus sitios primeros vecinos hay depositadas partículas A, como bien se puede apreciar en la Fig. 2.20F. Por lo tanto, se puede inferir que con  $\theta_A$  creciente, el sistema pasa de una configuración de mayor a menor orden, lo que se traduce en

los valores crecientes para  $S$ . En último lugar, es importante notar que los puntos  $I$ ,  $II$  y  $III$  pertenecen a la región de la superficie en donde  $\theta_A \geq \theta_B$ . Dado que para el conjunto de parámetros  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (0, 0, -1)$  la distintas especies son equivalentes, debe entenderse que lo análogo a lo analizado en la Fig. 2.20 sucede en la región  $\theta_A \leq \theta_B$ .

En la Fig. 2.21 se exhiben los resultados de  $S$  por sitio del sustrato en función de  $(\theta_A, \theta_B)$  para el sistema con parámetros energéticos de interacción lateral  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, 0, -1)$  (donde  $J$  toma algún valor arbitrario). Los cálculos se realizan para el conjunto de pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  con ambas variables en el intervalo  $[0, 1]$  y con una distancia entre los puntos de 0.05. Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha: el azul corresponde a valores bajos, mientras que el rojo, a valores más altos. A partir de los resultados, se observa que los valores de entropía mínima se encuentran sobre la recta  $\theta_A = \theta_B$  con valores que se encuentran en el intervalo  $S = [0, 0.02]k_B$ . Recordar que este rasgo se observó para el sistema con parámetros  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (0, 0, -1)$  y tal como se identificó en las Figs. 2.19, 2.20A y 2.20D, el parámetro atractivo  $J_{AB} < 0$  tiene asociado la formación de un *cluster* en donde cada partícula tiene ubicadas en sus sitios primeros vecinos, otras de distinta especie. Además, si se compara esta superficie con la obtenida para el sistema con parámetros  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (0, 0, -1)$  (ver la Fig. 2.19), entonces en la región

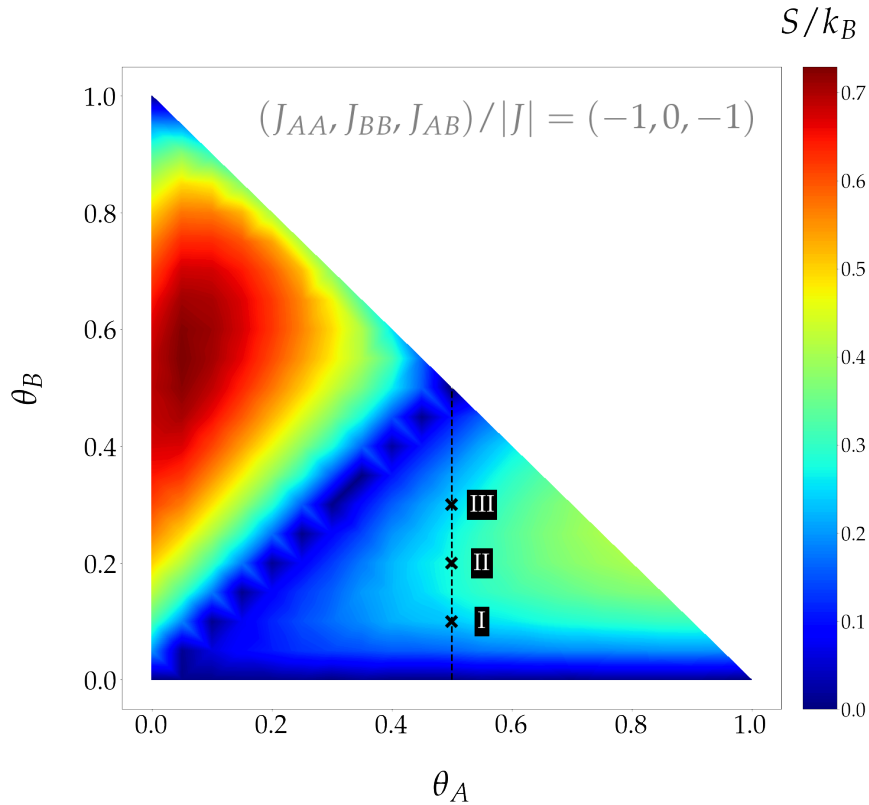


FIGURA 2.21:  $S$  vs  $(\theta_A, \theta_B)$  para parámetros con valor  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, 0, -1)$ . Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha.



$\theta_A < \theta_B$  ambos resultados resultan idénticos, presentando un máximo local en  $(\theta_A, \theta_B) = (0.05, 0.55)$  con valor de  $S = 0.73k_B$ . Por su parte, en  $\theta_A > \theta_B$ , se observa una disminución en los valores de  $S$  con un máximo local en  $(\theta_A, \theta_B) = (0.75, 0.25)$  y valor  $S = 0.41k_B$ . Esto puede interpretarse considerando que el adsorbato se deposita en un *cluster* conformado por partículas de *ambas especies*, pues no sólo la interacción mutua entre partículas  $A$  es atractiva, sino que ahora también la interacción entre partículas de distinta especie lo es, y más aún, ambas son de igual módulo. Por lo tanto, esta condición favorece de igual manera tanto la formación de enlaces entre partículas  $A$  como entre  $A$  y  $B$ .

En la Fig. 2.22 se muestran imágenes del sistema de los distintos puntos  $I$ ,  $II$  y  $III$  señalados en la superficie de la Fig. 2.21. Notar que todos estos puntos están sobre la recta  $\theta_A = 0.5$  y presentan valores crecientes para  $\theta_B$ . Los pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  asociados a cada punto son:  $(0.5, 0.1)$  ( en las Figs. 2.22A y 2.22D),  $(0.5, 0.2)$  ( en las Figs. 2.22B y 2.22E) y  $(0.5, 0.3)$  ( en las Figs. 2.22C y 2.22F). Las imágenes que se encuentran en la fila inferior de la figura muestran a mayor escala el recuadro amarillo que se ubica en la imagen de arriba. Las esferas blancas representan el sustrato, las azules las partículas de especie  $A$  y las rojas, las partículas de especie  $B$ . Tal como se analizó de la Fig. 2.21, se observa que el adsorbato siempre se deposita

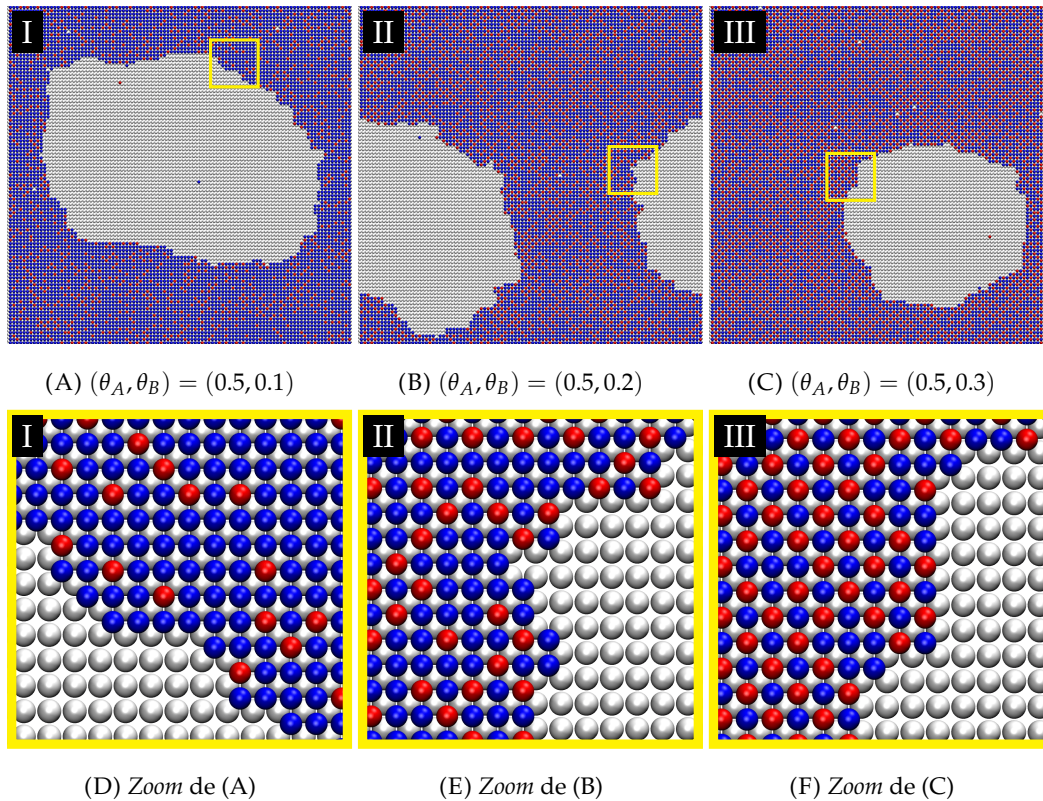


FIGURA 2.22: Imágenes del sistema con parámetros  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, 0, -1)$  y  $(\theta_A, \theta_B) =$  (A)  $(0.5, 0.1)$ , (B)  $(0.5, 0.2)$  y (C)  $(0.5, 0.3)$ . (D), (E) y (F) *Zoom* del recuadro amarillo de (A), (B) y (C), respectivamente. Cada imagen corresponde a los puntos  $I$ ,  $II$  y  $III$  señalados en la Fig. 2.21. Las esferas blancas representan el sustrato, las azules las partículas de especie  $A$  y las rojas, las partículas de especie  $B$ .

en un conglomerado compacto que crece acorde crece el recubrimiento total sobre el sustrato. Las partículas que están sobre el borde de este depósito no son de alguna especie en particular, sino más bien, están en la cantidad proporcional a las cantidades  $(\theta_A, \theta_B)$ . Si bien el *cluster* no presenta algún arreglo ordenado, sí se puede observar que las partículas *B* siempre se depositan de modo tal que en sus sitios primeros vecinos no haya partículas de esta misma especie. Esto claramente no es debido a que la interacción mutua entre especie *B* sea de carácter repulsivo (pues en este caso se considera interacción mutua nula  $J_{BB} = 0$ ) sino porque la configuración que disminuye la energía en este caso es aquella que tenga la mayor cantidad de enlaces entre partículas *A* y entre partículas de distintas especies. Luego, la formación de enlaces entre partículas *B* tendría como consecuencia la imposibilidad de constituir un enlace entre *A* y *B*. Por lo tanto, a partir de estas imágenes se puede tener una mejor comprensión de cómo el adsorbato se configura siempre en un conglomerado compacto conformado por ambas especies sin algún arreglo ordenado pero de modo tal que las partículas *B* no se ubican en sus respectivos sitios primeros vecinos.

En la Fig. 2.23 se exhiben los resultados de  $S$  por sitio del sustrato en función de  $(\theta_A, \theta_B)$  para el sistema con parámetros energéticos de interacción lateral  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (0, 1, -1)$  (donde  $J$  toma algún valor arbitrario). Los cálculos se realizan para el conjunto de pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  con ambas variables en el intervalo  $[0, 1]$  y con una distancia entre los puntos de 0.05. Los valores de  $S$

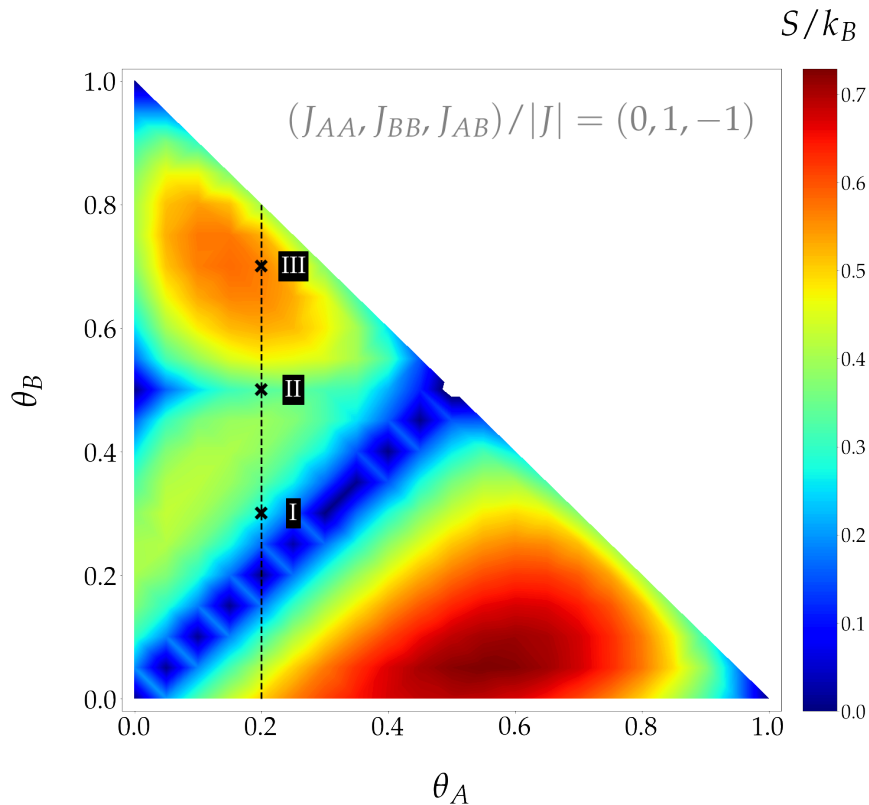


FIGURA 2.23:  $S$  vs  $(\theta_A, \theta_B)$  para parámetros con valor  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (0, 1, -1)$ . Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha.



se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha: el azul corresponde a valores bajos, mientras que el rojo, a valores más altos. En la superficie se identifican 2 rectas de mínima entropía:  $\theta_A = \theta_B$  con valores que se encuentran en el intervalo  $S = [0, 0.02]k_B$  y  $\theta_B = 0.5$  con valores que se encuentran en el intervalo  $S = [0, 0.34]k_B$ . La primera recta ya había sido observada para el sistema con parámetro  $J_{AB} < 0$  (ver las Figs. 2.19 y 2.21) y da cuenta de la formación de un arreglo compacto en donde cada partícula tiene ubicadas en sus sitios primeros vecinos, otras de distinta especie. Este arreglo está exhibido en las Figs. 2.20A y 2.20D. Por su parte, el mínimo en  $\theta_B = 0.5$  ya había sido observado para el sistema con parámetros  $J_{BB} > 0$  (ver la Fig. 2.13) y da cuenta de la formación de la estructura ordenada  $2 \times 2$  de la especie  $B$  sobre el sustrato. Este arreglo está exhibido en la Fig. 2.14. Si se compara esta superficie con la obtenida para el sistema con parámetros  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (0, 0, -1)$  (ver la Fig. 2.19), entonces en la región  $\theta_A > \theta_B$  ambos resultados resultan idénticos, presentando un máximo local en  $(\theta_A, \theta_B) = (0.55, 0.05)$  con valor de  $S = 0.73k_B$ .

En la Fig. 2.24 se muestran imágenes del sistema de los distintos puntos *I*, *II* y *III* señalados en la superficie de la Fig. 2.23. Notar que todos estos puntos están sobre la recta  $\theta = 0.2$  y presentan valores crecientes para  $\theta_B$  con  $\theta_B > \theta_A$ . Los

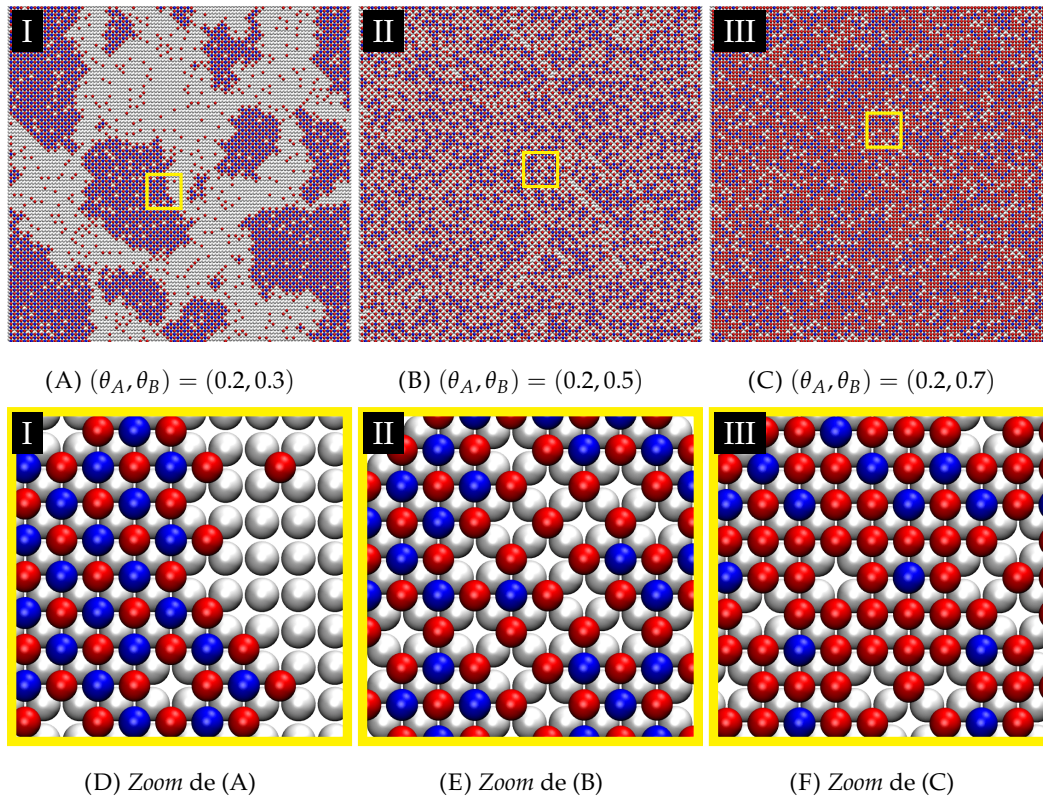


FIGURA 2.24: Imágenes del sistema con parámetros  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (0, 1, -1)$  y  $(\theta_A, \theta_B) =$  (A)  $(0.2, 0.3)$ , (B)  $(0.2, 0.5)$  y (C)  $(0.2, 0.7)$ . (D), (E) y (F) Zoom del recuadro amarillo de (A), (B) y (C), respectivamente. Cada imagen corresponde a los puntos *I*, *II* y *III* señalados en la Fig. 2.23. Las esferas blancas representan el sustrato, las azules las partículas de especie *A* y las rojas, las partículas de especie *B*.

pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  asociados a cada punto son:  $(0.2, 0.3)$  (en las Figs. 2.24A y 2.24D),  $(0.2, 0.5)$  (en las Figs. 2.24B y 2.24E) y  $(0.2, 0.7)$  (en las Figs. 2.24C y 2.24F). Las imágenes que se encuentran en la fila inferior de la figura muestran a mayor escala el recuadro amarillo que se ubica en la imagen de arriba. Las esferas blancas representan el sustrato, las azules las partículas de especie  $A$  y las rojas, las partículas de especie  $B$ . A partir de las imágenes correspondientes al punto  $I$  se observa que el adsorbato se configura en numerosos conglomerados compuestos por partículas de ambas especies. El arreglo predominante de estos depósitos es el identificado en las Figs. 2.20A y 2.20D, esto es, las partículas tienen en sus sitios primeros vecinos ubicadas partículas de distinta especie. También se divisan numerosas vacancias en cada uno de los *clusters*, cuyos sitios primeros vecinos están ocupados siempre por partículas  $B$ . Los bordes están conformados por la especie  $B$ . Por su parte, todas las partículas  $A$  se ordenan de modo tal que forman 4 enlaces con partículas  $B$ . A partir de las Figs. 2.24B y 2.24E, se observa que al aumentar el recubrimiento de especie  $B$  hasta  $\theta_B = 0.5$ , ésta se ordena en un arreglo  $2 \times 2$  (tal como se identificó en los resultados de la Fig. 2.14). La especie  $A$  lo hace en los sitios restantes de manera aleatoria lo que tiene como consecuencia que el adsorbato ya no se deposite en varios conglomerados sino más distribuida sobre toda la superficie del sustrato. Finalmente, en las Figs. 2.24B y 2.24E se observa que cuando  $\theta_B > 0.5$  entonces la estructura  $2 \times 2$  antes identificada se desmonta dando lugar a configuraciones con mayor desorden.

Hasta aquí se estudió la coadsorción de especies  $A$  y  $B$  sobre un sustrato con orientación cristalina  $(100)$  considerando interacciones entre primeros vecinos, más específicamente, aquellos casos en que la interacción entre partículas de distinta especie es de carácter atractiva. Esto se llevó a cabo a través de  $J_{AB}$  al cual se le asigna valores negativos. El análisis se efectuó para distintas situaciones. En primer lugar para cuando sólo se considera interacción entre partículas de *distinta especie*, dejando nulos los parámetros de interacción entre partículas de la misma especie. En segundo lugar, se abordaron los casos en que  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, 0, -1)$  y  $(0, 1, -1)$ , esto es, cuando las interacciones entre partículas de *distinta* y de la *misma* especie son no nulas (con la salvedad que alguna de éstas últimas permanezca nula). De este modo, se buscó entender el rol de las distintas interacciones en el ordenamiento del adsorbato cuando actúan en simultáneo. Una vez que se identifican las distintas características de las superficies  $S$  para estas combinaciones de parámetros energéticos se procede a investigar qué es lo que ocurre cuando *todos* los parámetros toman simultáneamente valores. El orden en que se plantea este estudio permite tener un mejor entendimiento de cómo afecta cada uno de las interacciones entre las partículas del adsorbato y posibilita contar con más herramientas para analizar el caso planteado inicialmente en esta sección:  $J_{AA} < 0$ ,  $J_{BB} > 0$  y  $J_{AB} < 0$ . Los resultados y análisis se muestran a continuación.

En la Fig. 2.25 se exhiben los resultados de  $S$  por sitio del sustrato en función de  $(\theta_A, \theta_B)$  para el sistema con parámetros energéticos de interacción lateral



$(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, 1, -1)$  (donde  $J$  toma algún valor arbitrario). Los cálculos se realizan para el conjunto de pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  con ambas variables en el intervalo  $[0, 1]$  y con una distancia entre los puntos de 0.05. Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha: el azul corresponde a valores bajos, mientras que el rojo, a valores más altos. El primer rasgo a destacar es que los valores para  $S/k_B$  en toda la superficie se encuentran en el intervalo  $[0, 0.58]$ . Si se compara con el resultado obtenido para cuando todos los parámetros son nulos (ver la Fig. 2.10) entonces se observa una disminución general en los valores para  $S$ , pues para aquel caso, el valor máximo obtenido es de  $1.10k_B$ , luego, la disminución es de casi la mitad. Por su parte, tal como se observó en todos los casos en que  $J_{AB} < 0$ , se identifica una recta de mínima entropía para los pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  que satisfacen  $\theta_A = \theta_B$ . La configuración asociada a esta recta es la exhibida en las Figs. 2.20A y 2.20D, en donde el adsorbato se ordena en un *cluster* compacto cuyas partículas tienen ubicadas en sus sitios primeros vecinos, partículas de distinta especie. En la región  $\theta_A > \theta_B$ , la superficie es idéntica a la obtenida para el caso en que  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, 0, -1)$  (ver la Fig. 2.21). Tal como se señaló,

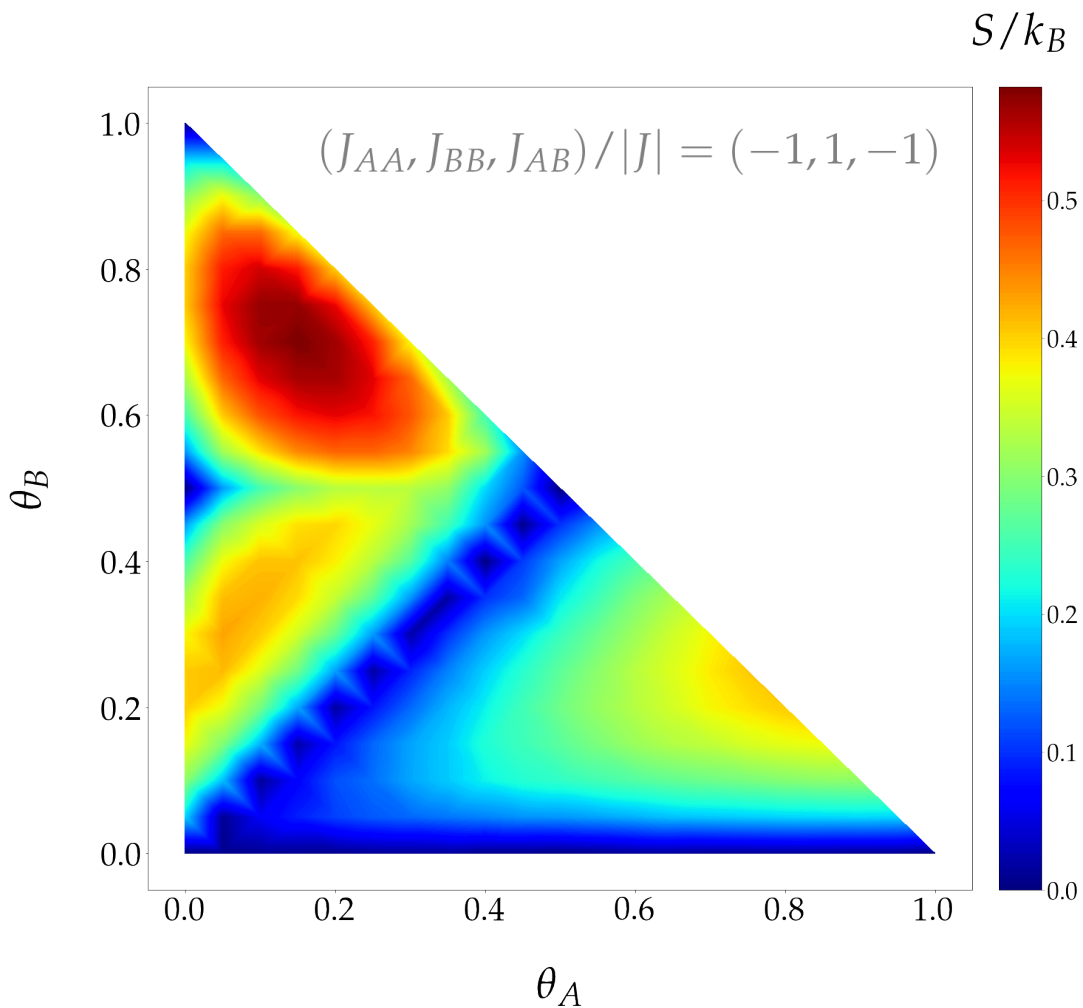


FIGURA 2.25:  $S$  vs  $(\theta_A, \theta_B)$  para parámetros con valor  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, 1, -1)$ . Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha.

en esta región la entropía presenta un máximo local en  $(\theta_A, \theta_B) = (0.75, 0.25)$  con un valor de  $S = 0.41k_B$ . El ordenamiento del adsorbato en esta región se exhibe en la Fig. 2.22 y consiste en un conglomerado compacto cuyo tamaño crece acorde crecen las variables  $\theta_A$  y  $\theta_B$ . Este depósito está compuesto por ambas especies y cuenta con la particularidad que las partículas  $B$  no forman enlaces entre ellas (pues la interacción entre éstas es de carácter repulsivo). Notar que si se parte de una configuración en donde  $\theta_A = \theta_B$  y se incrementa el número de partículas  $n_A$  del adsorbato, entonces el arreglo ordenado observado en las Figs. 2.20A y 2.20D se desarma y da lugar a otro ordenamiento consistente en otro *cluster* con mayor desorden que el primero. Esto se traduce en valores más grandes para  $S$ , tal como se observa de la superficie  $S$  obtenida en la Fig. 2.25. Por su parte, en la región  $\theta_A < \theta_B$ , la superficie es idéntica para el caso en que  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (0, 1, -1)$  (ver la Fig. 2.23). Allí se identifica otra recta de mínima entropía en  $\theta_B = 0.5$  cuyos valores para la entropía se encuentran en el intervalo  $S = [0, 0.34]k_B$ . La configuración asociada a esta recta es la exhibida en la Fig. 2.14 y consiste en la deposición de las partículas  $B$  en un arreglo  $2 \times 2$  sobre todo el sustrato mientras que las  $A$  se ubican aleatoriamente en los sitios restantes. Asimismo, en esta región se identifican dos máximos locales para los pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B) = (0.05, 0.30)$  y  $(0.15, 0.70)$  con valores de  $S/k_B = 0.43$  y  $0.58$ , respectivamente. El ordenamiento del adsorbato en esta región se exhibe en la Fig. 2.24. Allí se observa que la especie  $A$ , aún contando con interacciones mutuas de carácter atractivo, siempre se deposita inmersa en la estructura  $2 \times 2$  que forma la especie  $B$ . Además, con  $\theta_B$  creciente, el adsorbato se conforma de un *cluster* compacto, pasando por la formación de conglomerados de menor tamaño a un ordenamiento en donde está totalmente distribuido sobre el sustrato, sin poder identificar depósitos con algún borde que lo delimite claramente.

A esta altura, es importante notar que en todos los casos investigados en donde  $J_{AB} < 0$  (ver desde Fig. 2.19 hasta 2.25), todos los parámetros tomaron los valores  $\pm|J|$ , para algún valor de  $J$  arbitrario. Esto implica que en las combinaciones abordadas los parámetros tienen el mismo módulo, con la excepción de aquellos casos en donde uno o dos de éstos sean nulos. Por lo tanto, a modo de completitud y tal como se hizo en la Figs. 2.17 y 2.18, a continuación se abordan distintos casos en donde los parámetros de interacción lateral toman valores fraccionarios de la cantidad  $|J|$ .

En la Fig. 2.26 se muestran los resultados  $S$  vs  $(\theta_A, \theta_B)$  para  $J_{AB}/|J| = -1$  y distintas combinaciones de valores para los parámetros  $J_{AA} < 0$  y  $J_{BB} > 0$  (entre las que se encuentran las ya exhibidas en las Figs. 2.19, 2.21, 2.23 y 2.31). Los cálculos se realizan para el conjunto de pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  con ambas variables en el intervalo  $[0, 1]$  y con una distancia entre los puntos de 0.05. Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la izquierda: el azul corresponde a valores bajos, mientras que el rojo, a valores más altos. Cada columna de gráficos de la Fig. 2.26 tiene asociado un valor particular para  $J_{AA}$ , de izquierda a derecha estos valores son  $J_{AA}/|J| = 0, -\frac{1}{2}$  y  $-1$ , esto es, decrecen hacia valores más negativos, por lo que la atracción entre partículas  $A$  es creciente en este sentido. Por

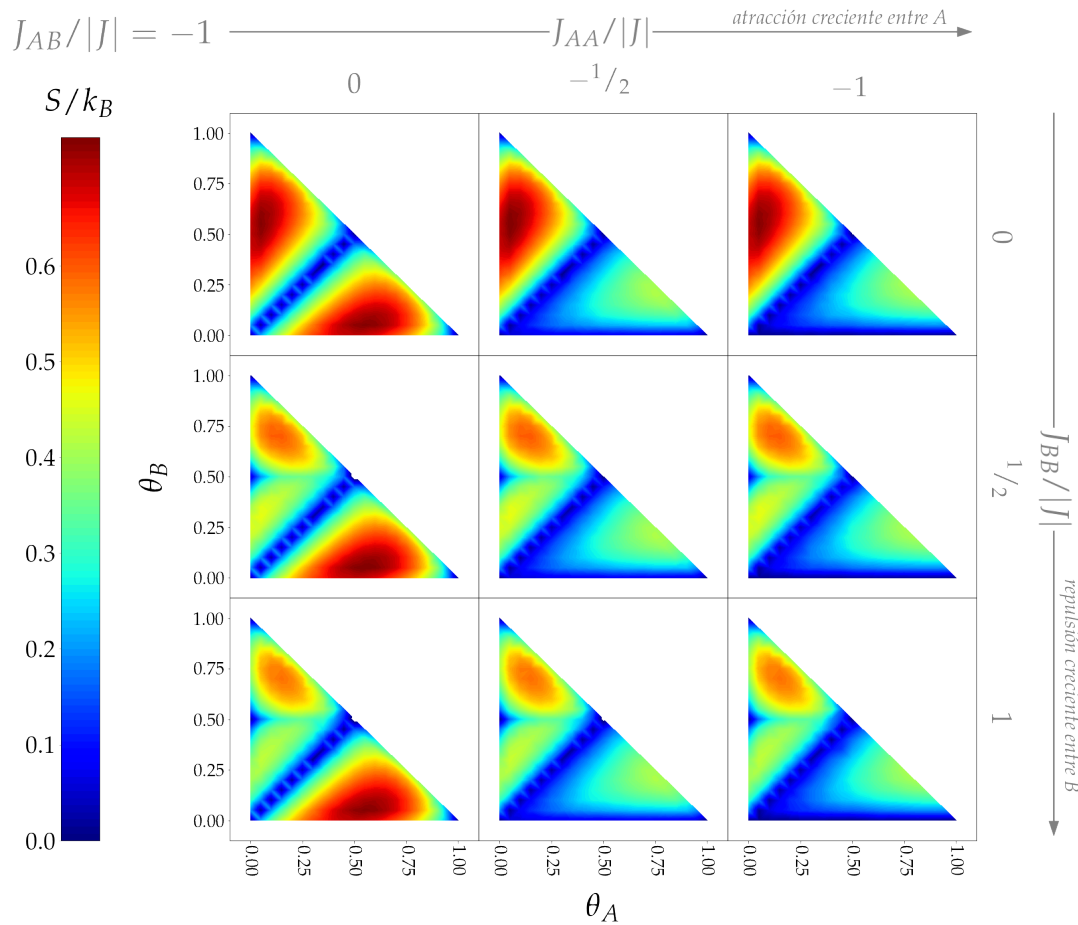


FIGURA 2.26:  $S$  vs  $(\theta_A, \theta_B)$  para  $J_{AB}/|J| = -1$  y distintas combinaciones de parámetros  $J_{AA} < 0$  y  $J_{BB} > 0$ . Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la izquierda. Cada columna tiene asociado un valor para  $J_{AA}/|J|$ , de izquierda a derecha:  $0$ ,  $-\frac{1}{2}$  y  $-1$ , es decir, *atracción creciente* entre partículas  $A$ . Cada fila tiene asociado un valor para  $J_{BB}/|J|$ , de arriba hacia abajo:  $0$ ,  $\frac{1}{2}$  y  $1$ , es decir, *repulsión creciente* entre partículas  $B$ .

su parte, cada fila de gráficos tiene asociado un valor particular para  $J_{BB}$ , de arriba hacia abajo estos valores son  $J_{BB}/|J| = 0, \frac{1}{2}$  y  $1$ , luego, los valores crecen hacia valores más positivos, por lo que la repulsión entre partículas  $B$  es creciente en este sentido. Notar que los resultados así exhibidos cuentan con la misma escala de colores, por lo que los valores obtenidos para  $S$  pueden ser directamente comparados entre sí.

Al estudiar los casos en donde  $J_{BB} = 0$  (primera fila de la Fig. 2.26) se observan los mismos resultados para  $J_{AA}/|J| = -\frac{1}{2}$  y  $-1$ . Esta superficie ya fue exhibida y analizada en las Figs. 2.21 y 2.22 para el caso particular en que  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, 0, -1)$ . Lo análogo ocurre para  $J_{AA} = 0$  (primera columna de la Fig. 2.26): allí se observa que para  $J_{BB}/|J| = \frac{1}{2}$  y  $1$  las superficies de  $S$  son idénticas. Recordar que ésta ya fue exhibida y analizada en las Figs. 2.23 y 2.24 para el caso puntual en que  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (0, 1, -1)$ . Finalmente, las superficies obtenidas para los casos en donde todos los parámetros de interacción lateral son no nulos (ver los 4

gráficos ubicados las dos últimas filas y dos últimas columnas de la Fig. 2.26) resultan todas iguales. Esta superficie fue previamente exhibida y analizada en la Fig. 2.25 para el caso particular en que  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, 1, -1)$ . Por lo tanto, las distintas combinaciones de parámetros consideradas en la Fig. 2.26 arrojan los mismos resultados que los casos abordados previamente, desde la Fig. 2.19 hasta la Fig. 2.25. Es de suma importancia tener en cuenta que para las combinaciones planteadas en la Fig. 2.26 sucede que la atracción entre partículas de distinta especie es *mayor o igual* que la atracción entre partículas *A* y *mayor o igual* que la repulsión entre partículas *B*, o puesto de otro modo, se cumplen las desigualdades  $|J_{AA}| \leq |J_{AB}|$  y  $|J_{BB}| \leq |J_{AB}|$ . Por lo tanto, hasta aquí se afirma que los resultados obtenidos en todos los casos en que  $J_{AB} < 0$  (ver desde Fig. 2.19 hasta 2.25) valen siempre que se satisfagan estas desigualdades. Por último, notar que los resultados así presentados dejan en evidencia el efecto de cada uno de las interacciones entre partículas en su carácter de atractivas o repulsivas: las interacciones atractivas entre partículas de distinta especie producen una recta de mínima entropía en  $\theta_A = \theta_B$ ; las interacciones repulsivas entre partículas *B* tienen como efecto la aparición de una recta de mínima entropía en  $\theta_B = 0.5$ ; y finalmente, las interacciones atractivas entre *A* producen una disminución en la entropía en la región  $\theta_A > \theta_B$ .

En la Fig. 2.27 se muestran los resultados  $S$  vs  $(\theta_A, \theta_B)$  para  $J_{AB}/|J| = -\frac{1}{2}$  y distintas combinaciones de valores para los parámetros  $J_{AA} < 0$  y  $J_{BB} > 0$ . Los cálculos se realizan para el conjunto de pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  con ambas variables en el intervalo  $[0, 1]$  y con una distancia entre los puntos de 0.05. Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la izquierda: el azul corresponde a valores bajos, mientras que el rojo, a valores más altos. Cada columna de gráficos de la Fig. 2.27 tiene asociado un valor particular para  $J_{AA}$ , de izquierda a derecha estos valores son  $J_{AA}/|J| = 0, -\frac{1}{2}$  y  $-1$ , esto es, decrecen hacia valores más negativos, por lo que la atracción entre partículas *A* es creciente en este sentido. Por su parte, cada fila de gráficos tiene asociado un valor particular para  $J_{BB}$ , de arriba hacia abajo estos valores son  $J_{BB}/|J| = 0, \frac{1}{2}$  y  $1$ , luego, los valores crecen hacia valores más positivos, por lo que la repulsión entre partículas *B* es creciente en este sentido. Notar que los resultados así exhibidos cuentan con la misma escala de colores, por lo que los valores obtenidos para  $S$  pueden ser directamente comparados entre sí.

Tal como se analizó a partir de la Fig. 2.26, las superficies obtenidas para combinaciones de parámetros en donde sus valores satisfacen las desigualdades  $|J_{AA}| \leq |J_{AB}|$  y  $|J_{BB}| \leq |J_{AB}|$  (ver los 4 gráficos de las dos primeras filas y dos primeras columnas de la Fig. 2.27) presentan los mismos perfiles reportados previamente en las Figs. 2.19, 2.21, 2.24 y 2.25. Por su parte, al comparar las superficies con  $J_{BB}/|J| = \frac{1}{2}$  y  $1$  (segunda y tercera fila de la Fig. 2.27, respectivamente) entonces se observa que no hay alteraciones en los resultados, esto es, los valores de  $S$  son invariantes para interacciones entre partículas *B* que satisfacen  $|J_{BB}| \geq |J_{AB}|$ . Ahora bien, recordando que a partir de los resultados de la Fig. 2.26 se había observado que los resultados también eran invariantes para  $|J_{BB}| \leq |J_{AB}|$ , entonces se concluye

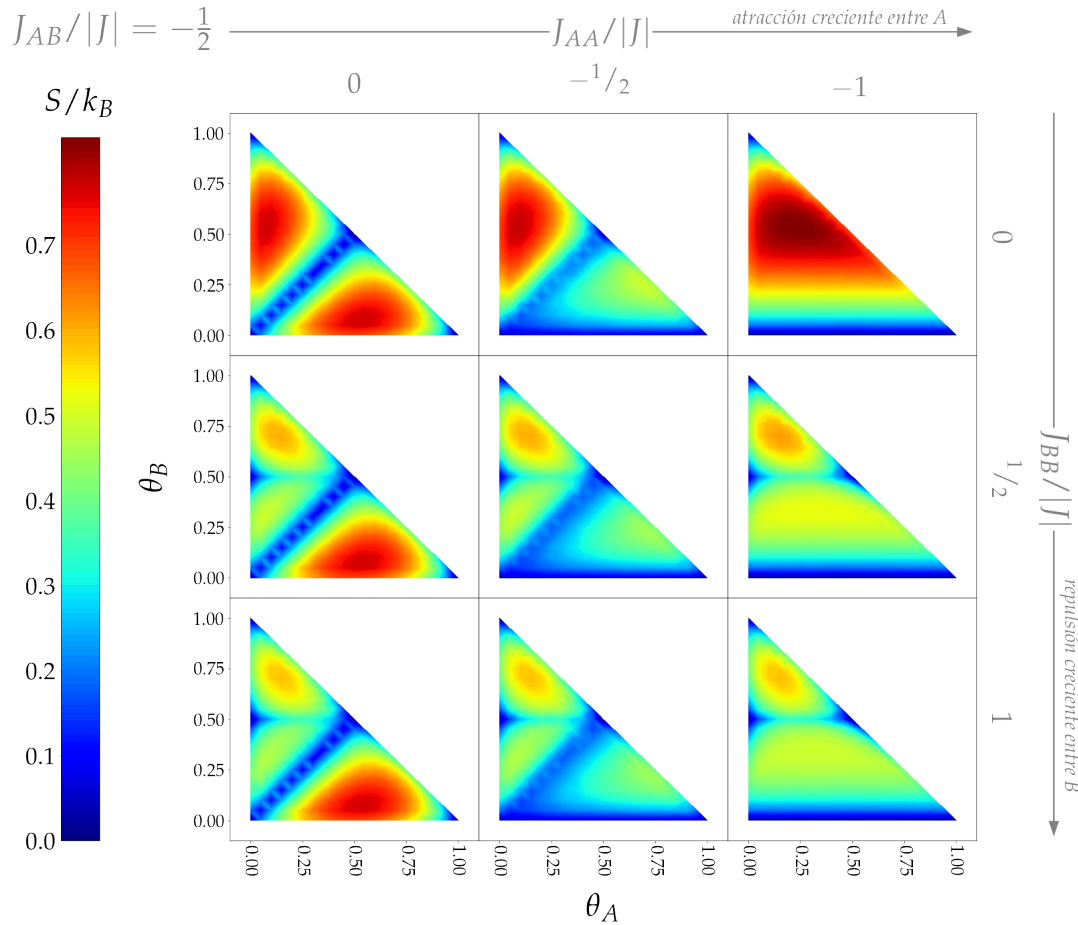


FIGURA 2.27:  $S$  vs  $(\theta_A, \theta_B)$  para  $J_{AB}/|J| = -\frac{1}{2}$  y distintas combinaciones de parámetros  $J_{AA} < 0$  y  $J_{BB} > 0$ . Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la izquierda. Cada columna tiene asociado un valor para  $J_{AA}/|J|$ , de izquierda a derecha: 0,  $-\frac{1}{2}$  y  $-1$ , es decir, *atracción creciente* entre partículas  $A$ . Cada fila tiene asociado un valor para  $J_{BB}/|J|$ , de arriba hacia abajo: 0,  $\frac{1}{2}$  y 1, es decir, *repulsión creciente* entre partículas  $B$ .

que la entropía es invariante para  $J_{BB} > 0$ , independientemente de la relación que mantenga con los otros dos parámetros de interacción lateral. Finalmente, al estudiar la entropía para  $J_{AA}/|J| = -1$  (tercera columna de la Fig. 2.27), se observan rasgos en las superficies no reportados previamente. La característica más importante a destacar es que deja de formarse la recta de mínima entropía en  $\theta_A = \theta_B$ . Esto implica que el arreglo ordenado que consiste en un conglomerado en donde cada partícula forma 4 enlaces con partículas de distinta especie (ver la Fig. 2.20) no corresponde a un estado de mínima entropía para estos casos. Tal como se discutió con anterioridad, el carácter atractivo de las interacciones entre partículas  $A$  ( $J_{AA} < 0$ ) y entre partículas de distinta especie ( $J_{AB} < 0$ ) tiene como consecuencia la formación de enlaces entre las especies afectadas por estos parámetros y aquel parámetro con mayor módulo determina cuáles son los enlaces que predominan la configuración del sistema. Luego, en este caso particular en donde  $|J_{AA}| > |J_{AB}|$ , sucede que la formación de enlaces entre partículas  $A$  disminuyen más el valor de

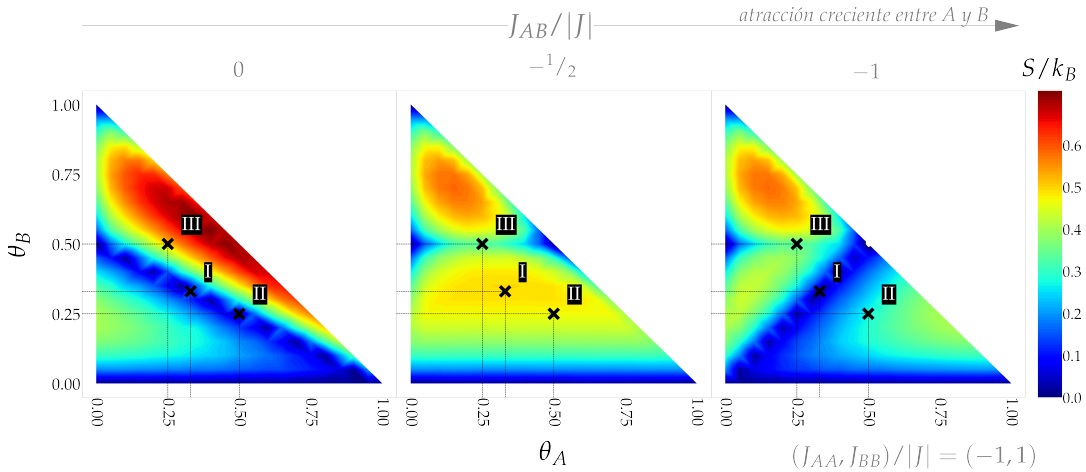
$U$  del sistema en comparación a la formación entre partículas de distintas especies. Es por esta razón que en estas superficies no se visualiza el mínimo de entropía en la recta  $\theta_A = \theta_B$ .

A modo de síntesis, a partir de los resultados obtenidos de las Figs. 2.26 y 2.27, se observa que las superficies  $S$  vs  $(\theta_A, \theta_B)$  son invariantes siempre que  $J_{BB} > 0$ , independientemente de la relación entre módulos que mantenga con los otros parámetros. Por su parte, se distinguen dos comportamientos en las superficies dependiendo de la relación que mantengan los módulos de los parámetros  $J_{AA}$  y  $J_{AB}$  entre sí. Por un lado, para cuando  $|J_{AA}| \leq |J_{AB}|$ , entonces los valores de  $S$  son los exhibidos en la Fig. 2.26. Por otro lado, para los casos en donde  $|J_{AA}| > |J_{AB}|$  entonces se evidencia la aparición de características para la superficie  $S$  no reportados previamente. Es importante notar que en la Fig. 2.27 sólo se lleva a cabo el análisis particular en que  $|J_{AB}| = |\frac{J_{AA}}{2}|$ . Luego, es necesario abordar un estudio sistemático en donde se consideren más valores para  $J_{AB}$  en el intervalo  $J_{AA} < J_{AB} < 0$ .

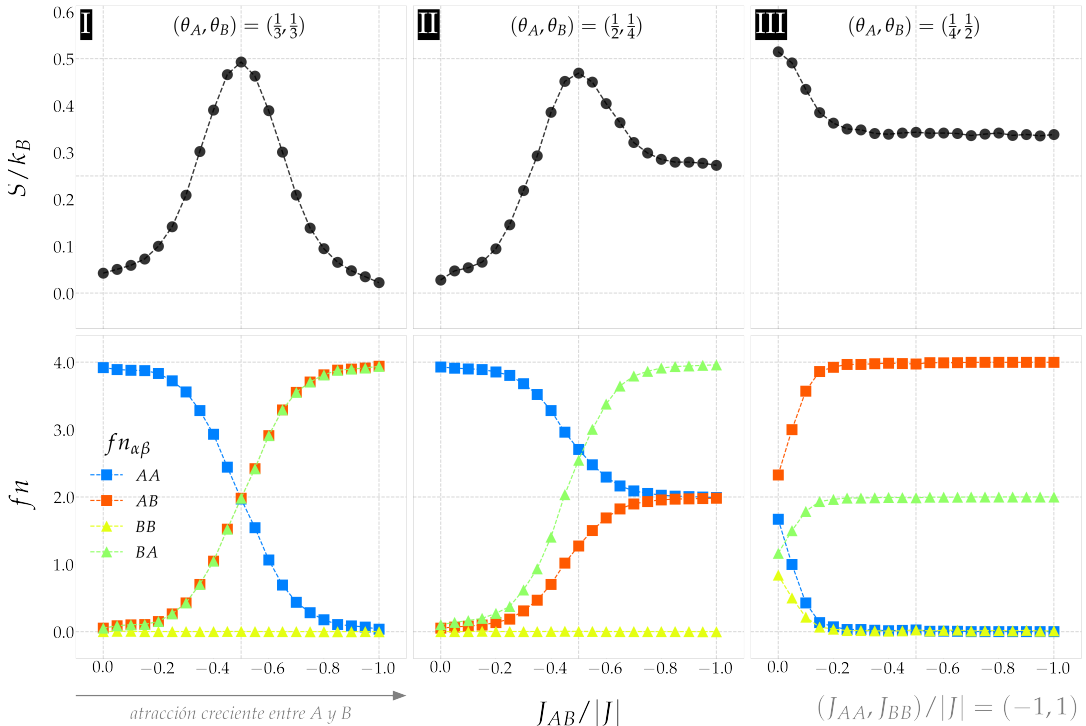
En la Fig. 2.28 se muestran los resultados de  $S$  para  $(J_{AA}, J_{BB})/|J| = (-1, 1)$  y valores de  $J_{AB}$  en el intervalo  $0 \leq |J_{AB}| \leq |J_{AA}|$ . En la Fig. 2.28A se encuentran las superficies  $S$  vs  $(\theta_A, \theta_B)$  para distintos  $J_{AB}/|J|$ , de izquierda a derecha éstos son:  $0$ ,  $-\frac{1}{2}$  y  $-1$ , esto es, están ordenados de modo tal que decrecen hacia valores más negativos, por lo que la atracción entre partículas  $A$  y  $B$  es creciente en este sentido. Notar que si bien estas superficies ya fueron exhibidas previamente en las Figs. 2.15, gráfico de la tercera fila y tercera columna de la 2.27 y en la 2.25, respectivamente, aquí se exhiben de modo tal que se hace hincapié en la evolución de  $S$  en función de  $J_{AB}$ , comenzando con un perfil que cuenta con una recta de mínima entropía para  $\theta_A + 2\theta_B = 1$  (en  $J_{AB}/|J| = 0$ ), pasando una superficie con sólo un mínimo de entropía en  $\theta_B = 0.5$  (en  $J_{AB}/|J| = -\frac{1}{2}$ ) y terminando en un perfil con dos rectas de mínima entropía en  $\theta_B = 0.5$  y  $\theta_A = \theta_B$  (en  $J_{AB}/|J| = -1$ ). Por su parte, en la Fig. 2.28B se exhiben los resultados de  $S$  y  $fn$  en función del parámetro  $J_{AB}$ . Los cálculos se realizan para el conjunto de valores de  $J_{AB}/|J|$  que se encuentran en el intervalo  $[-1, 0]$  con una distancia entre los puntos de  $0.05|J|$ . El eje de las abscisas se ordena de modo tal  $J_{AB}$  crece hacia valores más negativos, es decir, hacia una atracción creciente entre partículas  $A$  y  $B$ . Los cálculos se llevan a cabo para distintos recubrimientos, de izquierda a derecha éstos valores son:  $(\theta_A, \theta_B) = (\frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ ,  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4})$  y  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{2})$ . Notar que estos puntos están señalados en las superficies de la Fig. 2.28A con las etiquetas  $I$ ,  $II$  y  $III$ , respectivamente. Las curvas  $S$  vs  $J_{AB}$  se encuentran en los gráficos superiores de la Fig. 2.28B y están representados en círculos negros y línea a trozos. En los gráficos inferiores se encuentran los resultados obtenidos para  $fn$ : en cuadrados azules y rojos se representan los valores para  $fn_{AA}$  y  $fn_{AB}$ , respectivamente; y en triángulos amarillos y verdes, los valores para  $fn_{BB}$  y  $fn_{BA}$ , respectivamente. Los resultados presentados de este modo, permiten asociar a cada par ordenado  $(\theta_A, \theta_B)$  para algún  $J_{AB}$ , no sólo un valor de entropía  $S$  sino una configuración del adsorbato caracterizado por los resultados obtenidos para  $fn$ .

Para el par ordenado  $(\theta_A, \theta_B) = (\frac{1}{3}, \frac{1}{3})$  (punto  $I$  en las superficies de la Fig. 2.28A

y primera columna de resultados de la Fig. 2.28B) se observa que en el intervalo  $J_{AB}/|J| = [0, -\frac{1}{2}]$  la entropía configuracional es *creciente*. En  $J_{AB}/|J| = 0$ , se tiene que  $S = 0.04k_B$  y en  $J_{AB}/|J| = -\frac{1}{2}$ , la entropía alcanza el valor máximo de  $S = 0.50k_B$ . Por su parte, en  $J_{AB}/|J| = [-\frac{1}{2}, -1]$ ,  $S$  es *decreciente* y alcanza el valor de  $S = 0.02k_B$



(A)  $S$  vs  $(\theta_A, \theta_B)$  para distintos valores de  $J_{AB}/|J|$ , de izquierda a derecha estos son: 0,  $-\frac{1}{2}$  y  $-1$ , es decir, *atracción creciente* entre partículas  $A$  y  $B$ . Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha.



(B)  $S$  y  $f_n$  vs  $J_{AB}$  para valores de recubrimiento  $(\theta_A, \theta_B) = (\frac{1}{3}, \frac{1}{3})$  (a la izquierda),  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4})$  (en el centro) y  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{2})$  (a la derecha). Los resultados de  $S$  figuran en los gráficos de arriba y se representan en círculos negros. Los resultados para  $f_n$  figuran en los gráficos de abajo:  $f_{AA}$  y  $f_{AB}$  se representan en cuadrados azules y rojos, respectivamente;  $f_{BB}$  y  $f_{BA}$ , en triángulos amarillos y verdes, respectivamente. El eje de las abscisas se ordena de modo que  $J_{AB}$  sea más negativo hacia la derecha, esto es, la atracción entre partículas  $A$  y  $B$  crece en este sentido.

FIGURA 2.28:  $S$  en función de distintas variables para parámetros con valor  $(J_{AA}, J_{BB})/|J| = (-1, 1)$  y distintos valores de  $J_{AB}$ .

en  $J_{AB}/|J| = -1$ . Es importante notar que el punto *I* pertenece tanto a la recta de mínima entropía  $\theta_A + 2\theta_B = 1$  cuando  $J_{AB}/|J| = 0$ , como también a la recta de mínima entropía  $\theta_A = \theta_B$  cuando  $J_{AB}/|J| = -1$ . En esta clave se puede interpretar la curva obtenida para *S*: el sistema para estos valores de recubrimiento pasa por dos estados de mínima entropía en los valores de  $J_{AB}$  discutidos y toma valores más grandes para los valores intermedios. Por su parte, los resultados para  $fn$  en  $J_{AB}/|J| = 0$  son:  $fn_{AA} = 3.92$ ,  $fn_{AB} = 0.05$ ,  $fn_{BB} = 0.00$  y  $fn_{BA} = 0.05$ . Notar que  $fn_{AA} \approx 4$  implica que los sitios primeros vecinos de cada partícula *A* están ocupados por otras partículas de la misma especie, mientras que  $fn_{BB} \approx 0$  y  $fn_{BA} \approx 0$  indican que las partículas *B* no forman enlaces algunos. Estos resultados van en línea con la estructura ordenada exhibida en la Fig. 2.16, en donde por un lado, la especie *A* se ordena en un *cluster*, mientras que la *B* lo hace en un arreglo  $2 \times 2$ . Con  $J_{AB}$  creciente a valores más negativos, se observan distintos comportamientos en las tasas de cambio de las curvas:  $fn_{AA}$  disminuye,  $fn_{AB}$  y  $fn_{BA}$  aumentan y finalmente,  $fn_{BB}$  se mantiene constante en todo el intervalo. En  $J_{AB}/|J| = -\frac{1}{2}$  (punto de máxima entropía) se tiene que  $fn_{AA} = 1.97$ ,  $fn_{AB} = 1.98$ ,  $fn_{BB} = 0.00$  y  $fn_{BA} = 1.98$ . A partir de estos resultados se infiere que cada partícula *A* tiene casi la totalidad de sus sitios primeros vecinos ocupados con un promedio de  $\approx 2$  partículas *A* y otras  $\approx 2$  partículas *B*, mientras que *B*, sólo  $\approx 2$  sitios primeros vecinos ocupados por partículas *A*. Finalmente, en  $J_{AB}/|J| = -1$ ,  $fn_{AA} = 0.04$ ,  $fn_{AB} = 3.94$ ,  $fn_{BB} = 0.00$  y  $fn_{BA} = 3.94$ . Esto es, cada partícula tiene  $\approx 4$  sitios primeros vecinos ocupados por partículas de distinta especie. Estos resultados van en línea con la estructura ordenada exhibida en la Fig. 2.20 asociada a la recta de mínima entropía en  $\theta_A = \theta_B$  y característica del parámetro  $J_{AB}$  atractivo que favorece la formación de enlaces interespecie.

Para el par ordenado  $(\theta_A, \theta_B) = (\frac{1}{2}, \frac{1}{4})$  (punto *II* en las superficies de la Fig. 2.28A y segunda columna de resultados de la Fig. 2.28B) se observa que en  $J_{AB}/|J| = [0, -\frac{1}{2}]$ , *S* es *creciente* y *decreciente* en  $J_{AB}/|J| = [-\frac{1}{2}, -1]$  (tal como se observó para el par ordenado  $(\theta_A, \theta_B) = (\frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ ). En  $J_{AB}/|J| = 0$ , se tiene que  $S = 0.03k_B$ , en  $J_{AB}/|J| = -\frac{1}{2}$ , la entropía alcanza el valor máximo de  $S = 0.49k_B$  y finalmente, en  $J_{AB}/|J| = -1$ ,  $S = 0.27k_B$ . El punto *II* pertenece a la recta de mínima entropía  $\theta_A + 2\theta_B = 1$ , cuando  $J_{AB}/|J| = 0$ , y termina en la región  $\theta_A > \theta_B$  cuando  $J_{AB}/|J| = -1$ . Con esto en cuenta, se pueden interpretar los perfiles obtenidos para *S*: la curva parte de valores casi nulos y si bien termina en valores más altos para *S*, esto lo hace con una baja tasa de decrecimiento, lo que permite inferir que la entropía no presenta variaciones significativas para valores de  $J_{AB}/|J|$  más negativos que  $-1$ . Por su parte, los resultados para  $fn$  en  $J_{AB}/|J| = 0$  son:  $fn_{AA} = 3.93$ ,  $fn_{AB} = 0.05$ ,  $fn_{BB} = 0.00$  y  $fn_{BA} = 0.10$ . Estos valores son casi idénticos a los obtenidos para el punto *I*, pues ambos puntos pertenecen a la misma recta de mínima entropía y corresponden al mismo ordenamiento del adsorbato. Con  $J_{AB}$  creciente a valores más negativos, se observan distintos comportamientos en las tasas de cambio de las curvas:  $fn_{AA}$  disminuye,  $fn_{AB}$  y  $fn_{BA}$  aumentan y finalmente,  $fn_{BB}$  se mantiene constante en todo



el intervalo. En  $J_{AB}/|J| = -\frac{1}{2}$  (punto de máxima entropía) se tiene que  $fn_{AA} = 2.70$ ,  $fn_{AB} = 1.27$ ,  $fn_{BB} = 0.00$  y  $fn_{BA} = 2.55$ . Estos resultados permiten ver que las partículas  $A$  tienen casi la totalidad de sus sitios primeros vecinos ocupados: 2.70 por partículas  $A$  y 1.27, por partículas  $B$ . Por su parte, las partículas  $B$  no cuentan con todos sus sitios primeros vecinos ocupados: sólo 2.55 de éstos están ocupados por partículas  $A$  y los restantes quedan desocupados. Finalmente, los valores finales a los que llegan las cantidades  $fn$  para  $J_{AB}/|J| = -1$  son:  $fn_{AA} = 1.99$ ,  $fn_{AB} = 1.98$ ,  $fn_{BB} = 0.00$  y  $fn_{BA} = 3.96$ . Luego, todas las partículas cuentan con sus sitios primeros vecinos ocupados: las  $A$  tienen en promedio 2 partículas  $A$  y 2 partículas  $B$ , mientras que las  $B$  tienen todos estos sitios ocupados por  $A$ . Notar que esto va en línea con lo observado en las configuraciones de la Fig. 2.22.

Finalmente, para el par ordenado  $(\theta_A, \theta_B) = (\frac{1}{4}, \frac{1}{2})$  (punto *III* en las superficies de la Fig. 2.28A y tercera columna de resultados de la Fig. 2.28B) se observa un decrecimiento de  $S$  en el intervalo  $J_{AB}/|J| = [0, -0.35]$  y a partir de aquí, se mantiene constante hacia valores más negativos. En  $J_{AB}/|J| = 0$ , se tiene que  $S = 0.51k_B$  y en  $J_{AB}/|J| = -0.35$ , la entropía alcanza el valor de  $S = 0.34k_B$ . Notar que el punto *III* pertenece a la recta de mínima entropía en  $\theta_B = 0.5$ , observada en las superficies de la Fig. 2.28A para  $J_{AB}/|J| = -\frac{1}{2}$  y  $-1$ . Luego, se puede asociar la disminución de la entropía configuracional a la aparición del arreglo ordenado  $2 \times 2$  de la especie  $B$  que permanece constante con  $J_{AB}$  más negativo. Por su parte, Por su parte, los resultados para  $fn$  en  $J_{AB}/|J| = 0$  son:  $fn_{AA} = 1.67$ ,  $fn_{AB} = 2.33$ ,  $fn_{BB} = 0.84$  y  $fn_{BA} = 1.16$ . Estos valores indican que los sitios primeros vecinos de las partículas  $A$  están todos ocupados: 1.67 por partículas  $A$  y 2.33, por partículas  $B$ . Para el caso de las  $B$ , sólo dos de sus sitios primeros vecinos están ocupados: 0.84 por partículas  $B$  y 1.16 por partículas de la misma especie. Con  $J_{AB}$  más atractivo las curvas presentan distintas tasas de cambio:  $fn_{AA}$  y  $fn_{BB}$  disminuyen, mientras que  $fn_{AB}$  y  $fn_{BA}$  aumentan. Cuando  $J_{AB}/|J|$  alcanza  $\approx 0.35$ , las curvas  $fn$  permanecen constantes en los valores:  $fn_{AA} = fn_{BB} = 0$ ,  $fn_{AB} = 4.00$  y  $fn_{BA} = 2.00$ . Estos resultados indican que sólo se producen formaciones de enlaces entre partículas de distintas especies: las partículas  $A$  forman 4 enlaces con partículas  $B$ , y las  $B$  sólo 2 enlaces con partículas  $A$ . Notar que esto va en línea con lo observado previamente en la estructura ordenada exhibida en las Figs. 2.14, 2.24A y 2.24D, en donde la especie  $B$  se deposita sobre todo el sustrato en un arreglo ordenado  $2 \times 2$ , mientras que las  $A$  lo hacen en los sitios restantes. Además, este arreglo aparece y se mantiene invariante para el intervalo  $J_{AB}/|J| \geq 0.35$ .

Si bien el modelo teórico planteado aquí es simple, en tanto que sólo considera interacciones laterales entre primeros vecinos (ver Ecs. 2.1 y 2.2), algunos de los resultados que arroja son comparables con distintos ordenamientos que adoptan sistemas reales. Tal como se discutió para el caso de la deposición de *una* especie química (ver Sección 2.3.1), a través del parámetro de interacción lateral entre primeros vecinos  $J$  se logran reproducir algunos resultados experimentales de la electrodeposición sobre sustratos metálicos con superficies (100) bien definidas. Para el caso en que  $J > 0$

se observó la estructura ordenada  $2 \times 2$  ampliamente reportada en la literatura, y en particular, para la deposición de distintos aniones [28–41]; mientras que para  $J < 0$ , se emuló la conformación de la estructura ordenada  $1 \times 1$  que a su vez, es característica de la deposición metálica de algunos sistemas en donde ocurre el mecanismo *upd* con *misfit* cristalográfico despreciable [44–48]. Por lo tanto, la deposición simultánea de dos especies químicas también puede ser estudiada mediante la implementación del modelo, el cual puede ser de gran utilidad para caracterizar este tipo de sistemas. Notar que en esta sección, se aborda el caso particular en que una de las especies cuenta con interacciones laterales mutuas de carácter atractivo ( $J_{AA} < 0$ ), otra de carácter repulsivo ( $J_{BB} > 0$ ) e interacciones laterales atractivas entre partículas de distinta especie ( $J_{AB} < 0$ ). Luego, se busca poder relacionar los resultados obtenidos con el mecanismo de *upd* en presencia de aniones. Si bien este fenómeno ha sido ampliamente investigado para distintos sistemas, a modo de ejemplo, aquí se discute el caso particular del cobre en superficies de platino (100) en presencia del anión cloruro, basándose en los trabajos de Markovic *et al.* (ver Refs. [49, 50]). Allí, mediante la implementación de AES y LEED, se observaron diferencias contundentes para la deposición de Cu, en presencia y ausencia de  $\text{Cl}^-$  en la solución del electrolito. Esto es, cuando los aniones  $\text{Cl}^-$  se presentan *por debajo* de cierto valor límite, el Cu sobre Pt(100) se nuclea en islas, las cuales se expanden y fusionan para terminar formando una monocapa. Por su parte, en presencia de  $\text{Cl}^-$  *por encima* de algún valor límite, deja de observarse la formación de islas de Cu para dar lugar a la aparición de estructuras complejas de Cu y Cl sobre el sustrato, fenómeno que Markovic *et al.* explican por las interacciones atractivas que existen entre ambos elementos. Por lo tanto, en el marco de la electrodeposición metálica, la presencia de aniones puede modificar el comportamiento del *upd* para dar lugar a la formación de nuevas estructuras conformadas por una combinación de ambos elementos. Notar que a grandes rasgos, este comportamiento pudo ser reproducido implementando el modelo aquí desarrollado (ver Ec. 2.2), considerando valores para los parámetros que satisfagan  $J_{AA} < 0$ ,  $J_{BB} > 0$  y  $J_{AB} < 0$ ; de este modo, la especie *A* emula la especie metálica y la *B*, los aniones. Tal como se observa experimentalmente, los resultados obtenidos sugieren que el parámetro de interacción  $J_{AB}$  es determinante en la conformación de estructuras estables y de mínima entropía compuestas por ambas especies: a partir de los resultados exhibidos en la Fig. 2.28, con  $J_{AB}$  más atractivo se observa una disminución en los enlaces formados entre partículas *A* y por lo tanto, la disolución de *clusters* con estructura  $1 \times 1$  de esta especie. En su lugar, se observa la formación de nuevas estructuras más complejas que cuentan con la mayor cantidad posible de enlaces entre partículas de distinta especie. A su vez, estas nuevas estructuras cuentan con valores de mínima entropía. Es en este sentido, que el modelo evaluado en los parámetros mencionados, logra captar la importancia del rol de los aniones en el mecanismo de *upd* para algunas especies metálicas.

*Resumen.* Se investigó el proceso de coadsorción de dos especies químicas  $A$  y  $B$  sobre un sustrato con orientación cristalográfica (100) para parámetros energéticos de interacción lateral a primeros vecinos  $J_{AA} < 0$ ,  $J_{BB} > 0$  y  $J_{AB} < 0$ . Para ello se llevaron a cabo cálculos sistemáticos en donde se consideraron distintas combinaciones de valores para estos parámetros. En todos los casos se calcularon las superficies de entropía  $S$  en función del recubrimiento  $(\theta_A, \theta_B)$  y se analizaron imágenes del sistema para valores de recubrimientos claves. Se identificaron puntos de máxima y mínima entropía, con el fin de comprender cómo se estructura el adsorbato, y más específicamente, para poder identificar arreglos ordenados. En primer lugar, se estudió el efecto que tienen sobre el ordenamiento del adsorbato los parámetros  $J_{AA}$  y  $J_{BB}$  en las condiciones planteadas. Esto se hizo considerando de manera individual cada uno de estos y dejando con valores nulos los otros dos correspondientes. Tal como se observó para el caso de una especie química, el carácter atractivo de la interacción entre partículas  $A$  da lugar a la conformación de *clusters* de especie  $A$  mientras que el carácter repulsivo de la interacción entre partículas  $B$ , a la conformación de una estructura ordenada  $2 \times 2$  de la especie  $B$  para cuando  $\theta_B = 0.5$ . Posteriormente, se estudiaron distintas combinaciones de éstos en donde se evidenció una recta de mínima entropía para  $\theta_A + 2\theta_B = 1$ , la cual tiene asociada una configuración en donde los arreglos anteriormente divisados conviven sobre el sustrato. Cabe aclarar que en esta primera etapa, se mantuvo siempre con valor nulo el parámetro  $J_{AB}$ . En una segunda etapa, se incorporó el estudio del rol del parámetro de interacción mutua entre partículas de distinta especie. Primero se consideró el caso en donde sólo actúa el parámetro  $J_{AB}$ . Su carácter atractivo tiene como consecuencia la formación de un conglomerado compacto ordenado en donde cada partícula tiene depositadas en sus sitios primeros vecinos, partículas de otra especie. Este arreglo se interpreta de la aparición de una recta de mínima entropía en  $\theta_A = \theta_B$  sobre la superficie  $S$ . Al considerar simultáneamente el parámetro  $J_{AB}$  con alguno de los parámetros de interacción mutua entre partículas de la misma especie se continúa observando la recta de mínima entropía en  $\theta_A = \theta_B$ . Además, la incorporación de  $J_{AA}$  o  $J_{BB}$  al sistema trae como efecto una modificación en las superficies para  $S$  en las regiones  $\theta_A > \theta_B$  o  $\theta_A < \theta_B$ , respectivamente. Los cálculos y análisis llevados a cabo hasta aquí permitieron tener un mejor panorama del efecto de cada uno de los parámetros cuando actúan individualmente o en simultáneo con otros. Más aún, fueron una herramienta importante para poder interpretar los resultados para la última situación estudiada y objetivo de esta sección: el caso en que todos los parámetros de interacción lateral son no nulos y toman los valores  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, 1, -1)$ . Los resultados obtenidos pudieron ser interpretados en función de todos los casos analizados previamente, pudiendo distinguir claramente los efectos de cada uno de los parámetros involucrados en la energía total del sistema. En una última etapa, se abordaron distintos casos en donde los parámetros de interacción lateral presentan relaciones entre sí distinta de la unidad, esto es, casos en donde las interacciones

adquieran valores fraccionarios de la cantidad  $|J|$ , donde  $J$  toma algún valor arbitrario. A partir de los resultados obtenidos, en primer lugar, se encontró que las superficies son invariantes ante  $J_{BB} > 0$  y  $0 < |J_{AA}| < |J_{AB}|$ . Esto es, la entropía configuracional arroja los mismos valores siempre que se satisfagan estas desigualdades. Además, estos resultados ya habían sido analizados y caracterizados previamente. Por su parte, para parámetros de interacción que satisfagan  $0 < |J_{AB}| < |J_{AA}|$ , las superficies exhibieron nuevos rasgos los cuales no habían sido observados en los casos abordados con anterioridad, por lo que se llevó a cabo una investigación sistemática y detallada del sistema en estas condiciones. A partir de esto, se pudo registrar la evolución del sistema en función de  $J_{AB}$  a través de cálculos de  $S$  y de la cantidad  $fn$  para valores específicos de recubrimiento, lo que permitió caracterizar las distintas configuraciones y ordenamientos del adsorbato de manera sistemática y cuantitativa. Además, los resultados obtenidos van en línea con el comportamiento de algunos sistemas en donde el rol de distintos aniones puede ser determinante en el mecanismo de *upd* a través de la interacción atractiva que tiene la especie metálica con éstos, tal como se discutió a partir de los trabajos de Markovic *et al.* [49, 50].

$$J_{AA} < 0, J_{BB} < 0 \text{ y } J_{AB} < 0$$

Se investiga  $S$  para el caso particular en que el sistema cuenta con parámetros energéticos de interacción lateral todos con valores negativos:  $J_{AA} < 0$ ,  $J_{BB} < 0$  y  $J_{AB} < 0$ . Con tal fin y tal como se hizo en la sección anterior, se lleva a cabo un análisis sistemático en donde se estudian las distintas combinaciones de los valores de los parámetros involucrados, en las condiciones planteadas.

En primer lugar, se analizan los casos en que el parámetro de interacción entre partículas de distintas especies es nulo ( $J_{AB} = 0$ ) mientras que los parámetros de interacción entre partículas de la misma especie son de carácter atractivo ( $J_{AA} < 0$  y  $J_{BB} < 0$ ). Cabe aclarar que el caso particular en que la terna de parámetros energéticos es  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, 0, 0)$  (donde  $J$  toma algún valor arbitrario) ya fue considerado y estudiado en la sección anterior, más específicamente en las Figs. 2.11 y 2.12, en donde se identificó la formación de un *cluster* conformado por la especie  $A$ , mientras que la  $B$  se deposita de manera aleatoria sobre los sitios restantes del sustrato. El caso con parámetros  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (0, -1, 0)$  es análogo al recién planteado y conduce a la formación de un *cluster* conformado por especie  $B$ , mientras que la  $A$  se deposita de manera aleatoria sobre los sitios restantes del sustrato. Por lo tanto, en esta sección se evalúa el caso en que los parámetros de interacción lateral entre partículas de la misma especie son *simultáneamente* de carácter atractivo, en tanto que  $J_{AB}$  permanece nulo, es decir, se investiga el sistema para los parámetros  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, -1, 0)$ .

En una segunda etapa, se incorpora en los análisis los casos con  $J_{AB} < 0$ . La combinación  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (0, 0, -1)$  fue considerada y estudiada en la sección anterior, más específicamente, en las Figs. 2.19 y 2.20. Allí se identificó una recta de mínima entropía para las configuraciones con  $\theta_A = \theta_B$  cuyo ordenamiento

consiste en que las partículas se depositan en un solo *cluster* de modo tal que en sus sitios primeros vecinos haya ubicadas partículas de distinta especie, como se puede apreciar en las Figs. 2.20A y 2.20D. En el resto de la superficie  $S$ , para las configuraciones con  $\theta_A > \theta_B$  y  $\theta_A < \theta_B$ , se observa que el adsorbato se deposita en numerosos conglomerados con presencia de vacancias y bordes ocupados por partículas  $A$  (cuando  $\theta_A > \theta_B$ , ver las Figs. 2.20B y 2.20E) y  $B$  (cuando  $\theta_A < \theta_B$ ). Además, con recubrimiento creciente el depósito se distribuye de manera más homogénea sobre el sustrato (ver las Figs. 2.20C y 2.20F), dando como resultado valores más grandes para  $S$ . Para toda esta región sucede que las partículas  $B$  forman 4 enlaces con partículas  $A$  (cuando  $\theta_A > \theta_B$ ) y las  $A$  forman 4 enlaces con las  $B$  (cuando  $\theta_A < \theta_B$ ). Por su parte, el caso donde  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, 0, -1)$  también fue estudiado en la sección anterior, más específicamente en las Figs. 2.21 y 2.22. Allí se identificó un mínimo de energía para el sistema con  $\theta_A = \theta_B$  cuya configuración es la exhibida en las Figs. 2.20A y 2.20D y se observó que la región  $\theta_A < \theta_B$  presenta un perfil idéntico que para el caso con  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (0, 0, -1)$ . Por su parte, en  $\theta_A < \theta_B$  el adsorbato se configura en un solo conglomerado compacto, en donde las partículas  $B$  siempre están rodeadas de partículas  $A$ , es decir, no forman enlaces entre ellas. De estos resultados se deduce que el sistema con parámetros  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (0, -1, -1)$  es equivalente al recién planteado. Por lo tanto, en esta sección se aborda el caso en que todos los parámetros energéticos de interacción lateral son simultáneamente negativos.

En la Fig. 2.29 se exhiben los resultados de  $S$  por sitio del sustrato en función de  $(\theta_A, \theta_B)$  para el sistema con parámetros energéticos de interacción lateral  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, -1, 0)$ , donde  $J$  toma algún valor arbitrario. Los cálculos se realizan para el conjunto de pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  con ambas variables en el intervalo  $[0, 1]$  y con una distancia entre los puntos de 0.05. Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha: el azul corresponde a valores bajos, mientras que el rojo, a valores más altos. Los resultados obtenidos de  $S$  se encuentran en el intervalo  $S = [0, 0.05]k_B$ . Los bajos valores indican la formación de configuraciones altamente ordenadas para todos los pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$ .

En la Fig. 2.30 se muestran imágenes del sistema de los distintos puntos  $I$ ,  $II$  y  $III$ , señalados en la superficie de la Fig. 2.29. Notar que estos puntos están sobre la recta  $\theta_A = \theta_B$  y toman valores crecientes de 0.1 a 0.3. Los pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  asociados a cada punto son:  $(0.1, 0.1)$  en la Fig. 2.30A,  $(0.2, 0.2)$  en la Fig. 2.30B y  $(0.3, 0.3)$  en la Fig. 2.30C. Por su parte, en la Fig. 2.30D se muestra a mayor escala el sistema con  $(\theta_A, \theta_B) = (0.3, 0.3)$ , más específicamente, el recuadro amarillo de la Fig. 2.30C y por lo tanto, se exhibe con mayor claridad las distintas configuraciones que adoptan las especies  $A$  y  $B$  adsorbidas. Las esferas blancas representan el sustrato, las azules las partículas de especie  $A$  y las rojas, las partículas de especie  $B$ . A partir de estos resultados se observa que cada una de las especies se deposita en un conglomerado compacto de estructura  $1 \times 1$  cuyo tamaño aumenta con la variable  $\theta$

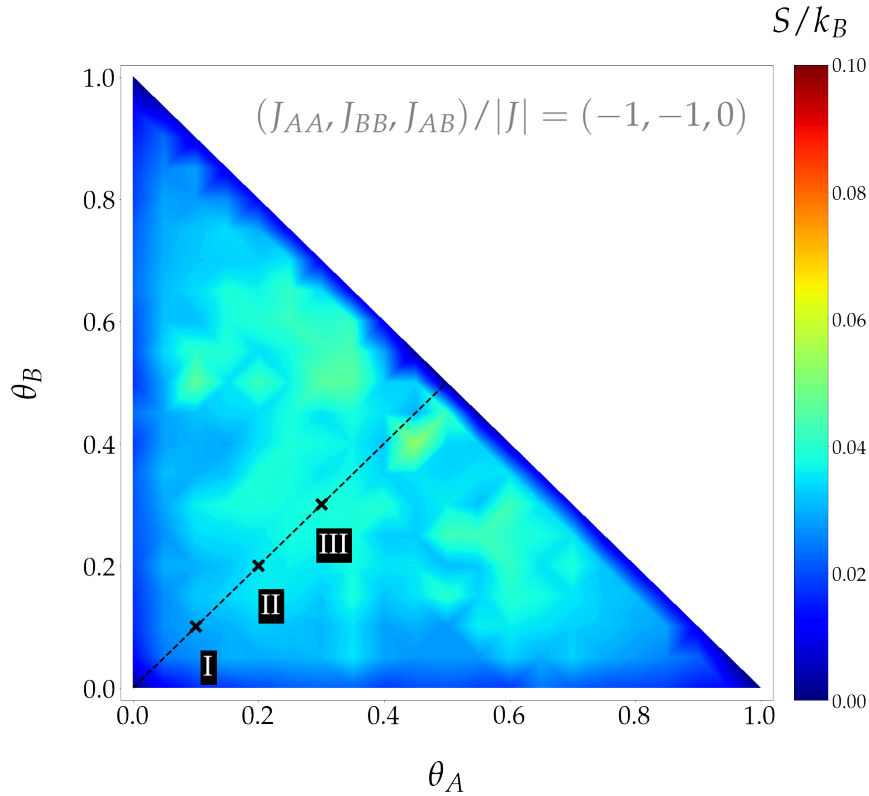


FIGURA 2.29:  $S$  vs  $(\theta_A, \theta_B)$  para parámetros con valor  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, -1, 0)$ . Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha.

correspondiente. Este ordenamiento va en concordancia con los bajos valores de  $S$  pues en este caso, el adsorbato siempre adquiere arreglos altamente ordenados.

En la Fig. 2.31 se exhiben los resultados de  $S$  por sitio del sustrato en función de  $(\theta_A, \theta_B)$  para el sistema cuando todos los parámetros energéticos de interacción lateral son negativos, más específicamente, para la terna  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, -1, -1)$ , donde  $J$  toma algún valor arbitrario. Los cálculos se realizan para el conjunto de pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  con ambas variables en el intervalo  $[0, 1]$  y con una distancia entre los puntos de 0.05. Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha: el azul corresponde a valores bajos, mientras que el rojo, a valores más altos. Los resultados obtenidos se encuentran en el intervalo  $S = [0, 0.69]k_B$ , donde el máximo valor se consigue para la configuración con  $(\theta_A, \theta_B) = (0.50, 0.50)$ . Además se observan dos rectas de mínima entropía para las rectas  $\theta_A = 0$  y  $\theta_B = 0$ , que evidentemente están asociadas a la formación de *clusters* de partículas de especie  $B$  y  $A$ , respectivamente. Un rasgo a destacar de la superficie  $S$  es la simetría que presenta alrededor de la recta  $\theta_A = \theta_B$ , debido a la equivalencia existente entre las especies por tener el mismo valor los parámetros  $J_{AA} = J_{BB}$ . Finalmente, la entropía aumenta con valores de recubrimientos crecientes.

En la Fig. 2.32 se muestran imágenes del sistema de los distintos puntos  $I$ ,  $II$  y  $III$ , señalados en la superficie de la Fig. 2.31. Notar que estos puntos están sobre la recta  $\theta_A = \theta_B$  y toman valores crecientes de 0.1 a 0.3. Los pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$



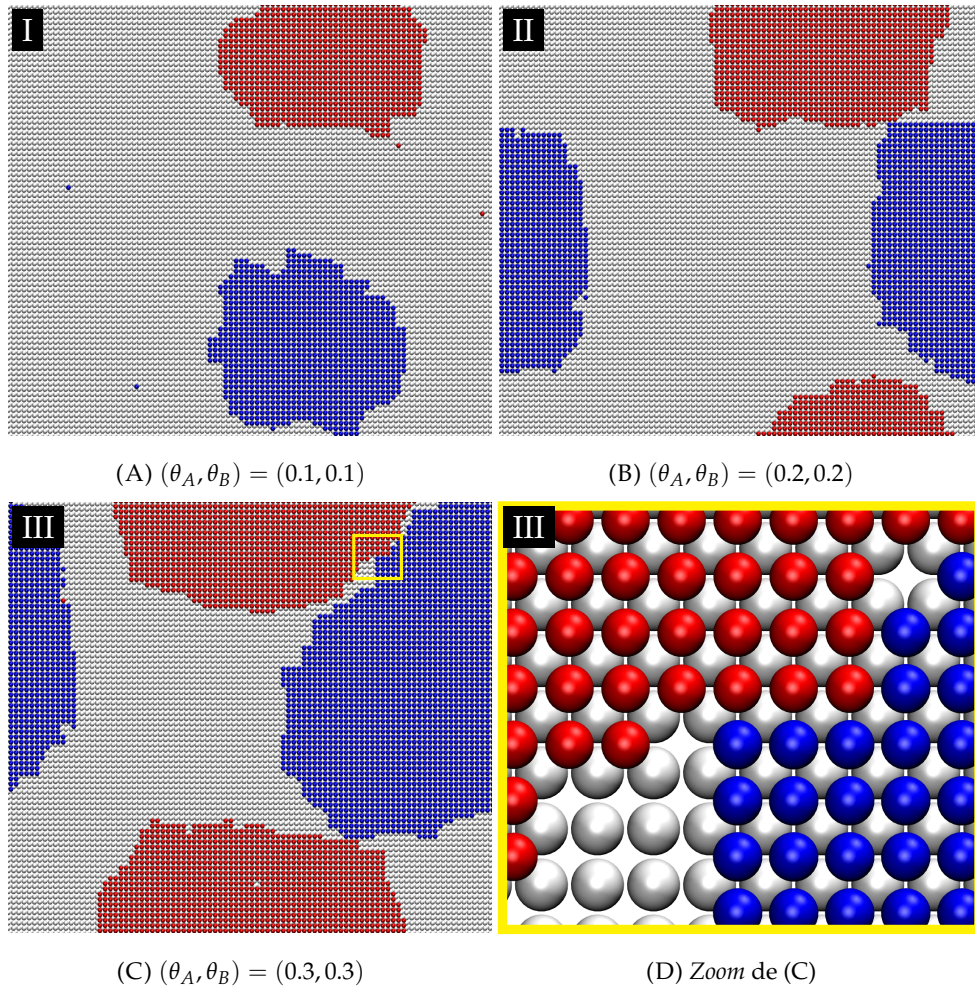


FIGURA 2.30: Imágenes del sistema con parámetros  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, -1, 0)$  para  $(\theta_A, \theta_B) =$  ( A )  $(0.1, 0.1)$ , ( B )  $(0.2, 0.2)$  y ( C )  $(0.3, 0.3)$ . ( D ) *Zoom* del recuadro amarillo de ( C ). Cada imagen corresponde a los puntos I, II y III señalados en la Fig. 2.29. Las esferas blancas representan el sustrato, las azules las partículas de especie A y las rojas, las partículas de especie B.

asociados a cada punto son:  $(0.1, 0.1)$  en la Fig. 2.32A,  $(0.2, 0.2)$  en la Fig. 2.32B y  $(0.3, 0.3)$  en la Fig. 2.32C. Por su parte, en la Fig. 2.32D se muestra a mayor escala el sistema con  $(\theta_A, \theta_B) = (0.3, 0.3)$ , más específicamente, el recuadro amarillo de la Fig. 2.32C y por lo tanto, se exhibe con mayor claridad las distintas configuraciones que adoptan las especies A y B adsorbidas. Las esferas blancas representan el sustrato, las azules las partículas de especie A y las rojas, las partículas de especie B. En todos los casos se observa la formación de un conglomerado compacto con arreglo  $1 \times 1$  cuyo tamaño crece acorde crece el recubrimiento total del sustrato. El *cluster* está conformado por ambas especies cuyas partículas se configuran de manera aleatoria en el depósito. Esto es debido a que para la terna de valores considerada aquí, todos los enlaces que se pueden generar son indistinguibles, pues todos tienen como consecuencia la disminución de la energía total del sistema en la misma cantidad. Por lo tanto, la configuración observada presenta cierto grado de desorden que se traslada a los altos valores de  $S$  obtenidos en la Fig. 2.31.

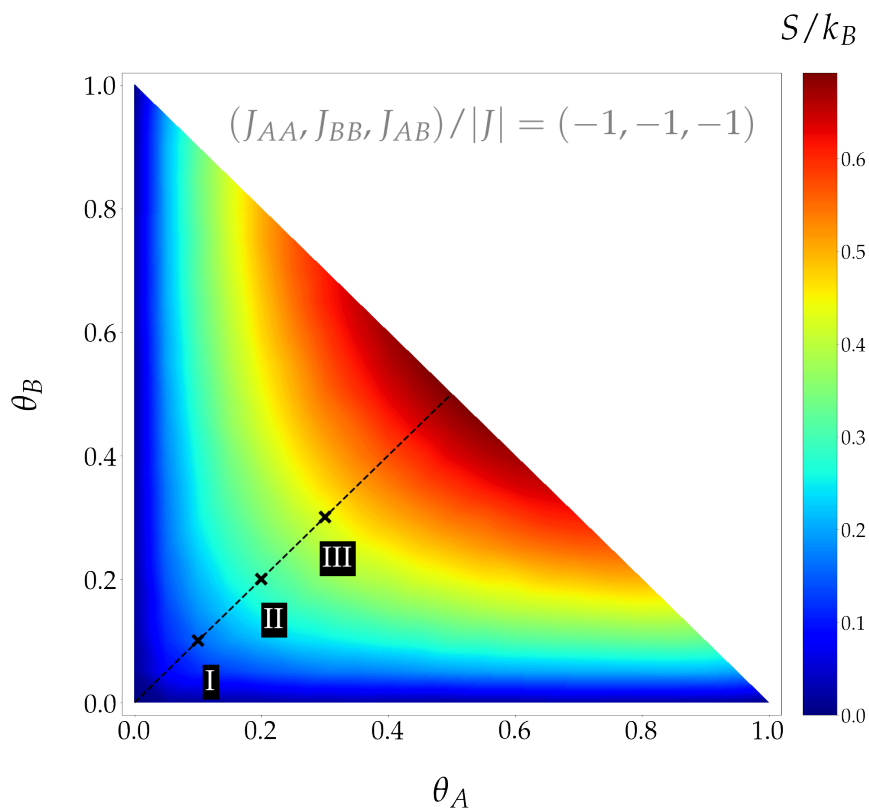


FIGURA 2.31:  $S$  vs  $(\theta_A, \theta_B)$  para parámetros con valor  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, -1, -1)$ . Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha.

*Resumen.* Se investigó el proceso de coadsorción de dos especies químicas  $A$  y  $B$  sobre un sustrato con orientación cristalográfica (100) para parámetros energéticos de interacción lateral a primeros vecinos de carácter atractivo, esto es,  $J_{AA} < 0$ ,  $J_{BB} < 0$  y  $J_{AB} < 0$ . Para ello se llevaron a cabo cálculos sistemáticos en donde se consideraron distintas combinaciones de valores para estos parámetros. En todos los casos, se calcularon las superficies de entropía  $S$  en función del recubrimiento  $(\theta_A, \theta_B)$  y se analizaron imágenes del sistema para valores de recubrimiento claves. Se identificaron puntos de máxima y mínima entropía, con el fin de comprender cómo se estructura el adsorbato, y más específicamente, para poder identificar arreglos ordenados. En primer lugar, se estudió el caso particular en que la interacción entre partículas de distinta especie es nula ( $J_{AB} = 0$ ) mientras que las correspondientes a partículas de la misma especie, de carácter atractivo ( $J_{AA} < 0$  y  $J_{BB} < 0$ ). Tal como se observó anteriormente, el carácter atractivo de las interacciones da lugar a la conformación de dos *clusters* sobre el sustrato: cada uno de éstos conformado por cada especie involucrada. Este arreglo de alto ordenamiento conduce a valores bajos para la entropía para todos los recubrimientos posibles. En segundo lugar, se estudió el caso en que todos los parámetros son de carácter atractivo, más específicamente para la terna de valores  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, -1, -1)$ . Se encontraron dos rectas de mínima entropía en  $\theta_A = 0$  y  $\theta_B = 0$ , cuyos ordenamientos asociados son conglomerados compactos de especie  $B$  y  $A$ , respectivamente. Para el resto de los pares



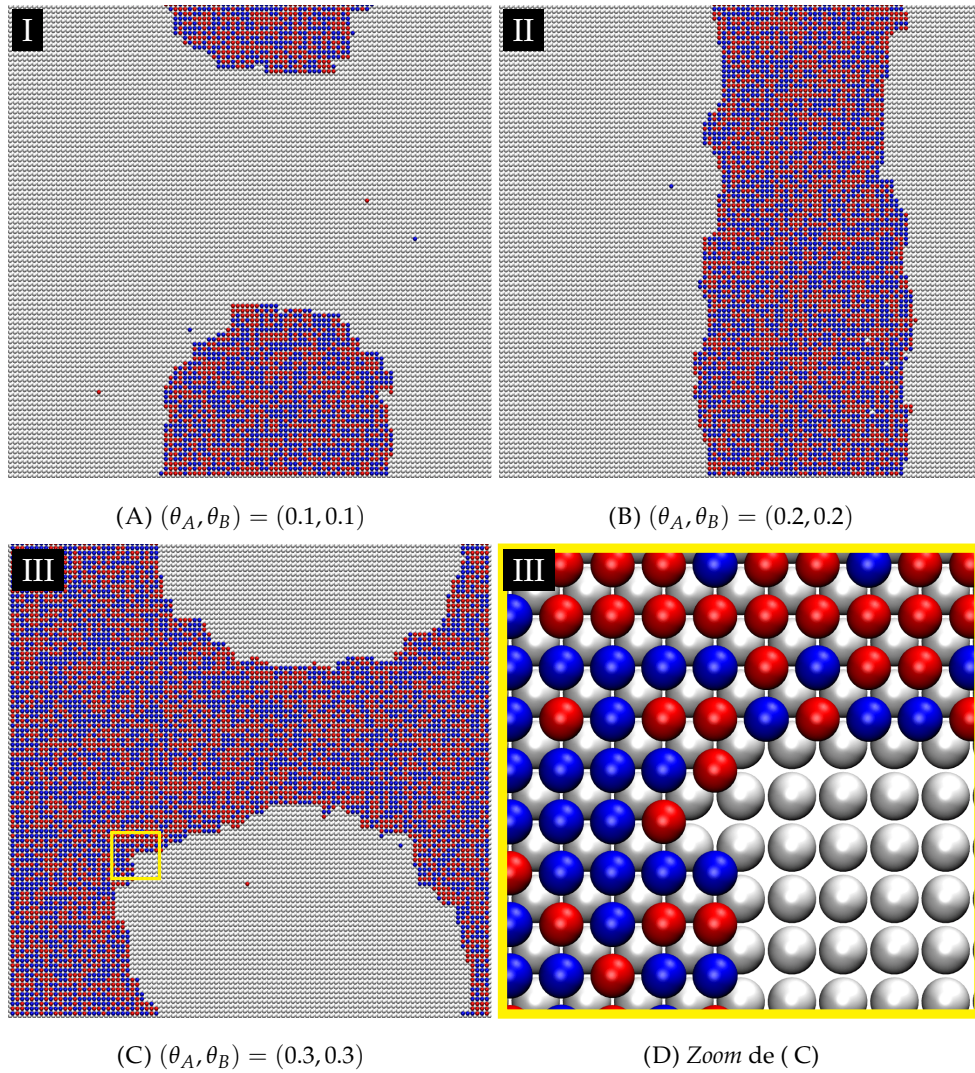


FIGURA 2.32: Imágenes del sistema con parámetros  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, -1, -1)$  para  $(\theta_A, \theta_B) =$  (A)  $(0.1, 0.1)$ , (B)  $(0.2, 0.2)$  y (C)  $(0.3, 0.3)$ . (D) Zoom del recuadro amarillo de (C). Cada imagen corresponde a los puntos I, II y III señalados en la Fig. 2.31. Las esferas blancas representan el sustrato, las azules las partículas de especie A y las rojas, las partículas de especie B.

ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$ , la superficie  $S$  muestra un crecimiento con recubrimiento creciente. En este caso, se observa que el adsorbato se configura en un conglomerado compacto, conformado por ambas especies que se ordenan de manera aleatoria dentro del depósito, lo que tiene como resultado los altos valores de entropía obtenidos.

$$J_{AA} > 0, J_{BB} > 0 \text{ y } J_{AB} > 0$$

Se investiga  $S$  para el caso particular en que el sistema cuenta con parámetros energéticos de interacción laterales todos con valores positivos:  $J_{AA} > 0$ ,  $J_{BB} > 0$  y  $J_{AB} > 0$ . Con tal fin y tal como se hizo en las anteriores secciones, se lleva a cabo un análisis sistemático en donde se estudian las distintas combinaciones de los valores de los parámetros involucrados, en las condiciones planteadas.

En primer lugar, se analizan los casos en que el parámetro de interacción entre partículas de distintas especies es nulo ( $J_{AB} = 0$ ) mientras que los parámetros de interacción entre partículas de la misma especie son de carácter repulsivo ( $J_{AA} > 0$  y  $J_{BB} > 0$ ). Cabe aclarar que el caso particular en que la terna de parámetros energéticos es  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (0, 1, 0)$  (donde  $J$  toma algún valor arbitrario) ya fue considerado y estudiado anteriormente, más específicamente en las Figs. 2.13 y 2.14, en donde se identificó para configuraciones con  $\theta_B = 0.5$ , la formación de un arreglo ordenado  $2 \times 2$  conformado por partículas de especie  $B$ , mientras que las  $A$  se ordenan aleatoriamente en los sitios vacíos restantes del sustrato. Notar que el caso con parámetros  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (1, 0, 0)$  es análogo al recién planteado y conduce a la formación de un ordenamiento  $2 \times 2$  para las configuraciones con  $\theta_A = 0.5$ , conformado por partículas  $A$ , mientras que las  $B$  se ordenan aleatoriamente sobre los sitios restantes del sustrato. Por lo tanto, en esta sección se evalúa el caso en que los parámetros de interacción lateral entre partículas de la misma especie son *simultáneamente* de carácter repulsivo en tanto que  $J_{AB}$  permanece nulo, es decir, se investiga el sistema para los parámetros  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (1, 1, 0)$ .

En una segunda etapa, se incorpora en los análisis los casos con  $J_{AB} > 0$ . Para comprender cómo influye este parámetro en los resultados de  $S$ , primeramente se lo estudia fijando  $J_{AA}$  y  $J_{BB}$  en valores nulos, esto es, se aborda el caso en que el sistema para la terna  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (0, 0, 1)$ . Seguidamente, se estudian las combinaciones en donde sólo algunos de los parámetros de interacción lateral entre partículas de la misma especie es nulo, esto es:  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (1, 0, 1)$  (notar que el caso  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (0, 1, 1)$  es análogo a éste). Finalmente, se aborda el caso en que todos los parámetros de interacción lateral son simultáneamente positivos.

En la Fig. 2.33 se exhiben los resultados de  $S$  por sitio del sustrato en función de  $(\theta_A, \theta_B)$  para el sistema con parámetros energéticos de interacción lateral  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (1, 1, 0)$ , donde  $J$  toma algún valor arbitrario. Los cálculos se realizan para el conjunto de pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  con ambas variables en el intervalo  $[0, 1]$  y con una distancia entre los puntos de 0.05. Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha: el azul corresponde a valores bajos, mientras que el rojo, a valores más altos. El primer rasgo a destacar del resultado, es que la entropía presenta simetría alrededor de la recta  $\theta_A = \theta_B$ . La superficie presenta dos rectas de mínima entropía en  $\theta_A = 0.5$  y  $\theta_B = 0.5$ , cuya configuración asociada es el arreglo  $2 \times 2$  conformado por partículas  $A$  y  $B$ , respectivamente (ver la Fig. 2.14). Por su parte, los resultados presentan 3 máximos locales en  $(\theta_A, \theta_B) = (0.2, 0.2)$ ,  $(0.15, 0.70)$  y  $(0.70, 0.15)$ . Para el primero de estos puntos, se tiene que  $S = 0.78k_B$ , mientras que en los dos últimos puntos se tiene que  $S = 0.60k_B$ .

En la Fig. 2.34 se muestran imágenes del sistema de los distintos puntos  $I$ ,  $II$  y  $III$  señalados en la superficie de la Fig. 2.33. Notar que todos estos puntos están sobre la recta  $\theta_A = \theta_B$  y presentan valores de recubrimiento crecientes. Los pares ordenados

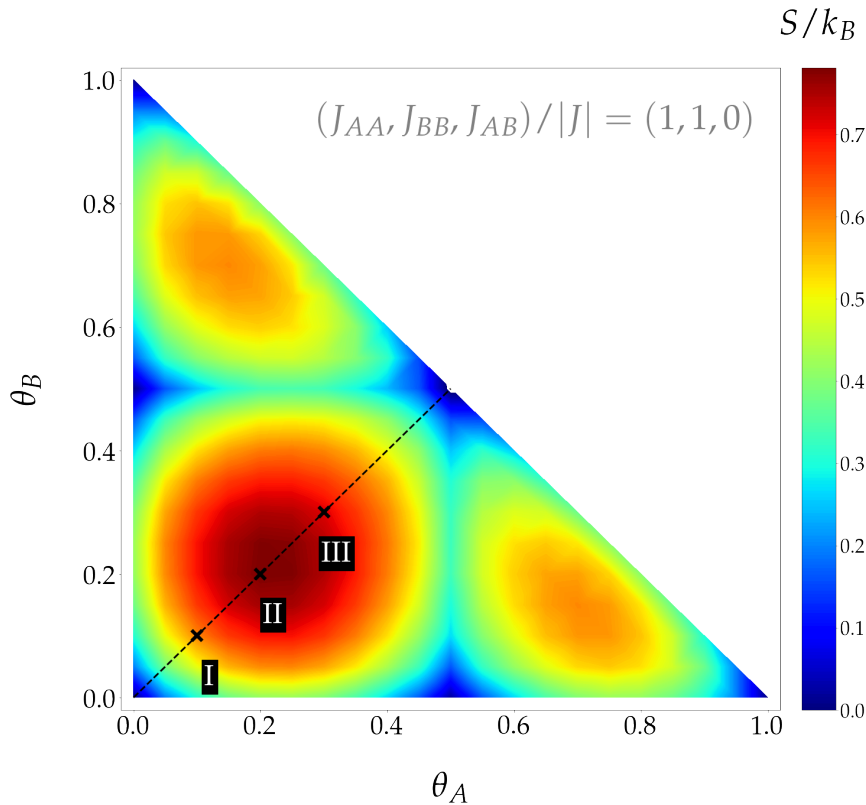


FIGURA 2.33:  $S$  vs  $(\theta_A, \theta_B)$  para parámetros con valor  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (1, 1, 0)$ . Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha.

$(\theta_A, \theta_B)$  asociados a cada punto son:  $(0.1, 0.1)$  (en las Figs. 2.34A y 2.34D),  $(0.2, 0.2)$  (en las Figs. 2.34B y 2.34E) y  $(0.3, 0.3)$  (en las Figs. 2.34C y 2.34F). Las imágenes que se encuentran en la fila inferior de la figura muestran a mayor escala el recuadro amarillo que se ubica en la imagen de arriba. Las esferas blancas representan el sustrato, las azules las partículas de especie  $A$  y las rojas, las partículas de especie  $B$ . A partir de las Figs. 2.34A y 2.34D se observa que para el caso de menor recubrimiento, las partículas de ambas especies se configuran distribuyéndose sobre todo el sustrato sin algún orden aparente. En concordancia con el carácter repulsivo de los parámetros  $J_{AA}$  y  $J_{BB}$ , no se observa la formación de enlaces entre partículas de la misma especie. Al aumentar los recubrimientos de ambas especies (ver las Figs. 2.34B y 2.34E), el adsorbato también se ordena sobre todo el sustrato sin presentar enlaces entre partículas de la misma especie. En este caso particular, se divisan pequeñas conglomeraciones conformadas por ambas especies, en donde cada partícula tiene depositadas en sus sitios primeros vecinos, otras partículas de distinta especie. Estos enlaces que se observan no son producto de la interacción atractiva entre las distintas especies, (pues en este caso es nula,  $J_{AB} = 0$ ), sino porque es la única disposición posible que tienen las partículas en no ordenarse alrededor de otras de la misma especie. Finalmente, en las Figs. 2.34C y 2.34F se exhiben imágenes del caso con mayor recubrimiento. Las pequeñas aglomeraciones recién observadas para las imágenes del punto  $II$ , también se identifican en  $III$  aunque con mayor tamaño. Tal como se



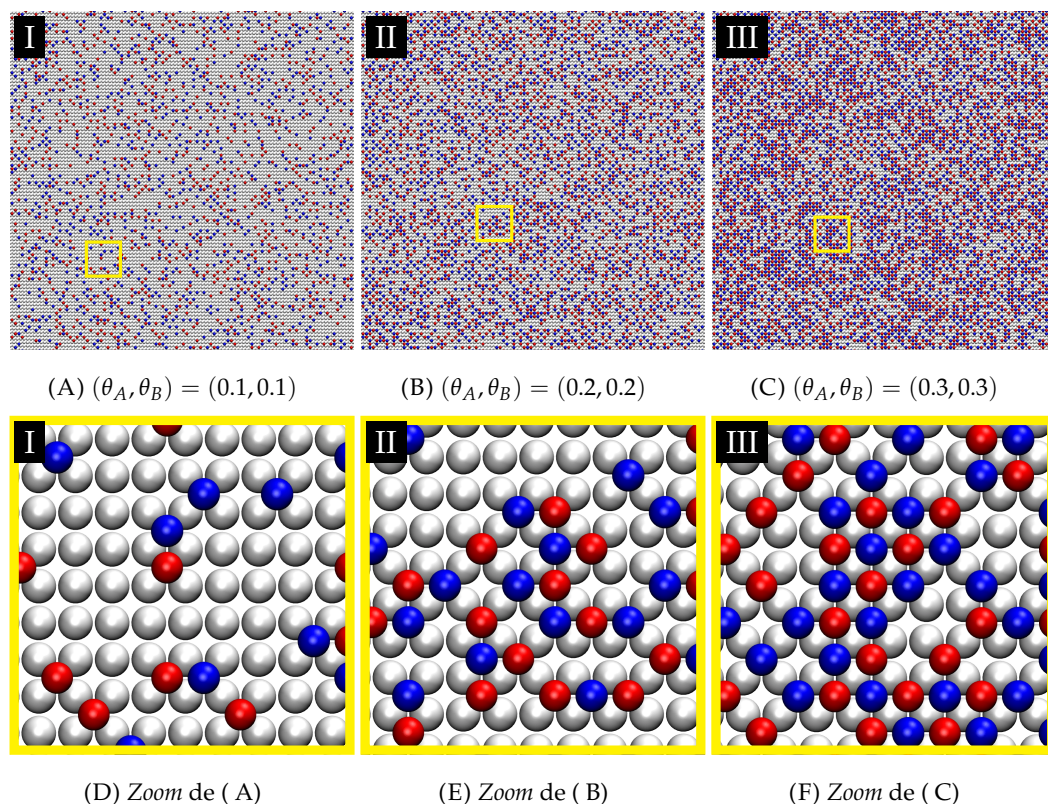


FIGURA 2.34: Imágenes del sistema con parámetros  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (1, 1, 0)$  y  $(\theta_A, \theta_B) =$  ( A)  $(0.1, 0.1)$ , ( B)  $(0.2, 0.2)$  y ( C)  $(0.3, 0.3)$ . ( D), ( E) y ( F) Zoom del recuadro amarillo de ( A), ( B) y ( C), respectivamente. Cada imagen corresponde a los puntos I, II y III señalados en la Fig. 2.33. Las esferas blancas representan el sustrato, las azules las partículas de especie A y las rojas, las partículas de especie B.

explicó, el origen de este ordenamiento es debido a que es la única forma pueden disponerse las partículas para no formar enlaces con otras de la misma especie. Notar que todas las configuraciones analizadas no presentan arreglos ordenados lo que va en concordancia con los altos valores de entropía que tienen asociados, según se reportó en la Fig. 2.33.

En la Fig. 2.35 se exhiben los resultados de  $S$  por sitio del sustrato en función de  $(\theta_A, \theta_B)$  para el sistema para el caso en que sólo existe interacción repulsiva entre partículas de distinta especie, esto es, cuando los parámetros energéticos de interacción lateral toman los valores  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (0, 0, 1)$ , donde  $J$  toma algún valor arbitrario. Los cálculos se realizan para el conjunto de pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  con ambas variables en el intervalo  $[0, 1]$  y con una distancia entre los puntos de 0.05. Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha: el azul corresponde a valores bajos, mientras que el rojo, a valores más altos. El primer rasgo a destacar del resultado, es que la entropía presenta simetría alrededor de la recta  $\theta_A = \theta_B$ , pues en este caso, ambas especies son equivalentes. La superficie presenta una recta de mínima entropía en  $\theta_A + \theta_B = 1$ , esto es, cuando el sustrato está completamente recubierto, en donde la entropía toma valores que se encuentran en el intervalo  $S = [0, 0.08]k_B$ . Además, se identifica un máximo en

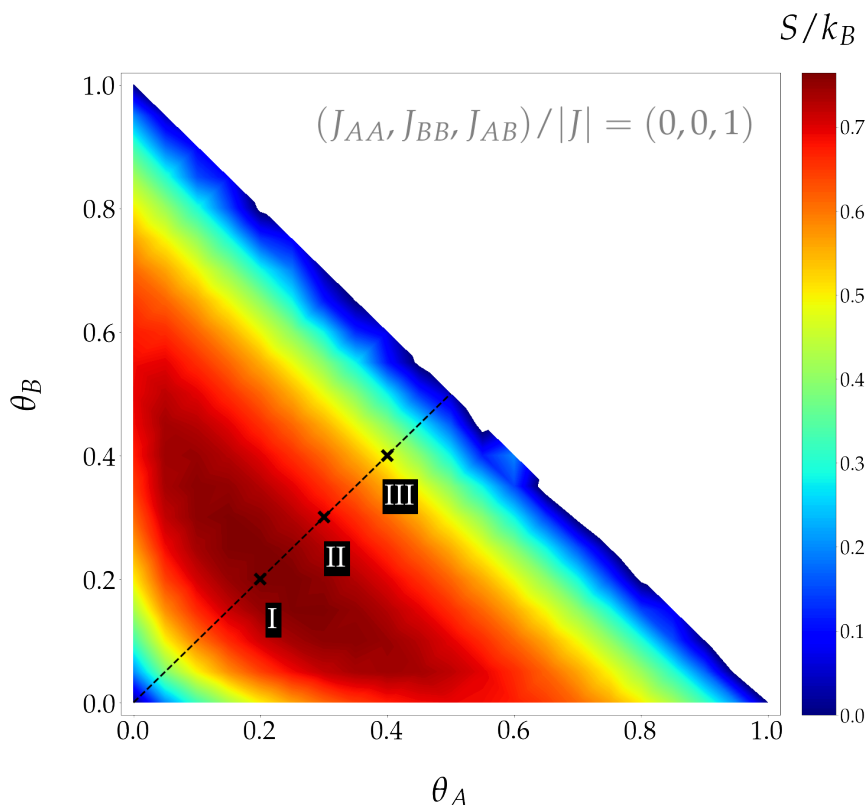


FIGURA 2.35:  $S$  vs  $(\theta_A, \theta_B)$  para parámetros con valor  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (0, 0, 1)$ . Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha.

$(\theta_A, \theta_B) = (0.25, 0.25)$ , cuyo valor de entropía asociado es  $S = 0.76k_B$ .

En la Fig. 2.36 se muestran imágenes del sistema de los distintos puntos *I*, *II* y *III* señalados en la superficie de la Fig. 2.35. Notar que todos estos puntos están sobre la recta  $\theta_A = \theta_B$  y presentan valores de recubrimiento crecientes. Los pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  asociados a cada punto son:  $(0.2, 0.2)$  (en las Figs. 2.36A y 2.36D),  $(0.3, 0.3)$  (en las Figs. 2.36B y 2.36E) y  $(0.4, 0.4)$  (en las Figs. 2.36C y 2.36F). Las imágenes que se encuentran en la fila inferior de la figura muestran a mayor escala el recuadro amarillo que se ubica en la imagen de arriba. Las esferas blancas representan el sustrato, las azules las partículas de especie *A* y las rojas, las partículas de especie *B*. A partir de las Figs. 2.36A y 2.36D, se observa que el adsorbato se distribuye sobre todo el sustrato de modo que las partículas de distintas especies no forman enlaces. Esto trae como consecuencia la formación de pequeñas conglomeraciones de partículas de igual especie. De las Figs. 2.36B y 2.36E, se observa que al aumentar los valores de recubrimiento a  $(\theta_A, \theta_B) = (0.3, 0.3)$ , las conglomeraciones recién identificadas se presentan con mayor tamaño. Además, estos depósitos presentan una gran cantidad de vacancias. Finalmente, a partir de las Figs. 2.36C y 2.36F se observa que el adsorbato en pocos *clusters*, cada uno de ellos compuesto por una sola especie. Los sitios primeros vecinos de los bordes de cada uno de estos *clusters* están desocupados, de este modo, no hay enlaces entre partículas de distinta especie. Cabe aclarar que la formación de los conglomerados no es producto de interacciones atractivas

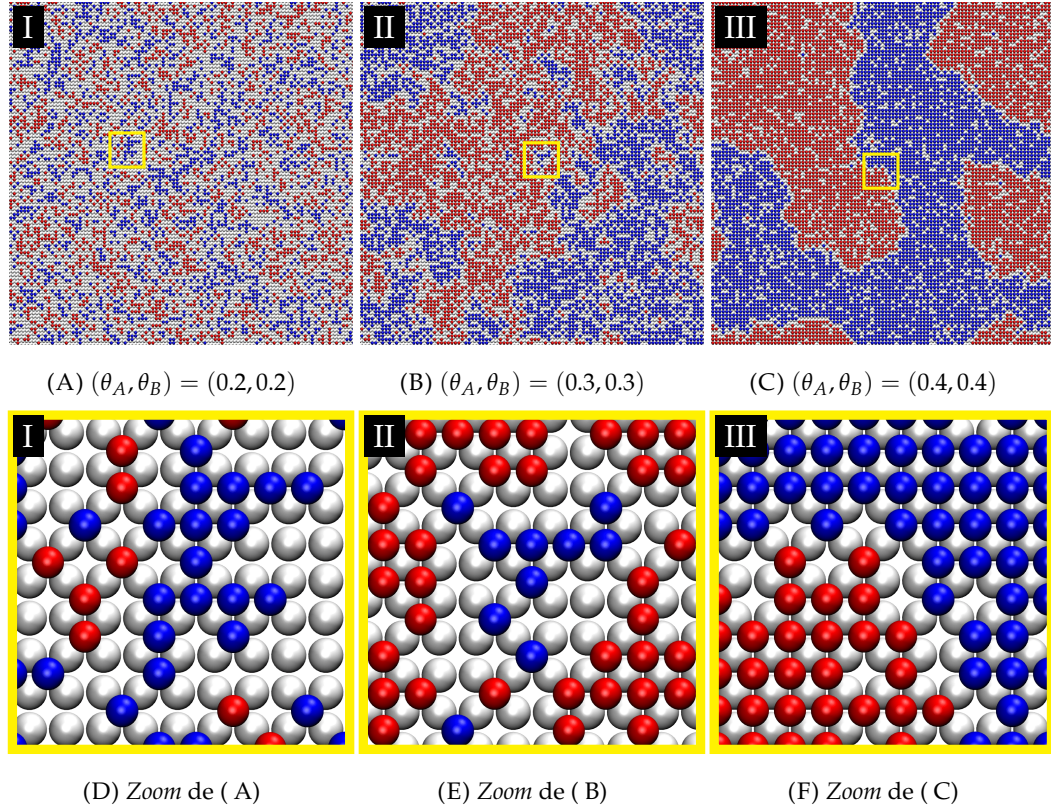


FIGURA 2.36: Imágenes del sistema con parámetros  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (0, 0, 1)$  y  $(\theta_A, \theta_B) =$  ( A)  $(0.2, 0.2)$ , ( B)  $(0.3, 0.3)$  y ( C)  $(0.4, 0.4)$ . ( D), ( E) y ( F) Zoom del recuadro amarillo de ( A), ( B) y ( C), respectivamente. Cada imagen corresponde a los puntos I, II y III señalados en la Fig. 2.35. Las esferas blancas representan el sustrato, las azules las partículas de especie A y las rojas, las partículas de especie B.

entre partículas de la misma especie, pues en este caso se tiene que  $J_{AA} = J_{BB} = 0$ . Lo que sucede es que la formación de enlaces de partículas de distinta especie aumenta la energía total del sistema, por lo que las partículas de distinta especie no se depositan en sus respectivos sitios primeros vecinos, tal como se observó en todas las imágenes de la Fig. 2.36. Por lo tanto, al aumentar la cantidad total de partículas sobre el sustrato éstas sólo pueden adoptar configuraciones en donde en sus sitios primeros vecinos haya depositadas otras partículas de su misma especie.

En la Fig. 2.37 se exhiben los resultados de  $S$  por sitio del sustrato en función de  $(\theta_A, \theta_B)$  para el sistema con parámetros energéticos de interacción lateral  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (1, 0, 1)$ , donde  $J$  toma algún valor arbitrario. Los cálculos se realizan para el conjunto de pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  con ambas variables en el intervalo  $[0, 1]$  y con una distancia entre los puntos de 0.05. Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha: el azul corresponde a valores bajos, mientras que el rojo, a valores más altos. La superficie presenta dos rectas de mínima entropía en  $2\theta_A + \theta_B = 1$  y  $\theta_A + \theta_B = 1$  (cuando el sustrato está completamente recubierto). Para la primera de estas rectas, la entropía toma valores en el intervalo  $S = [0, 0.16]k_B$ , mientras que para la segunda, en  $S = [0, 0.11]k_B$ . Por su parte, la superficie cuenta con dos máximos locales en



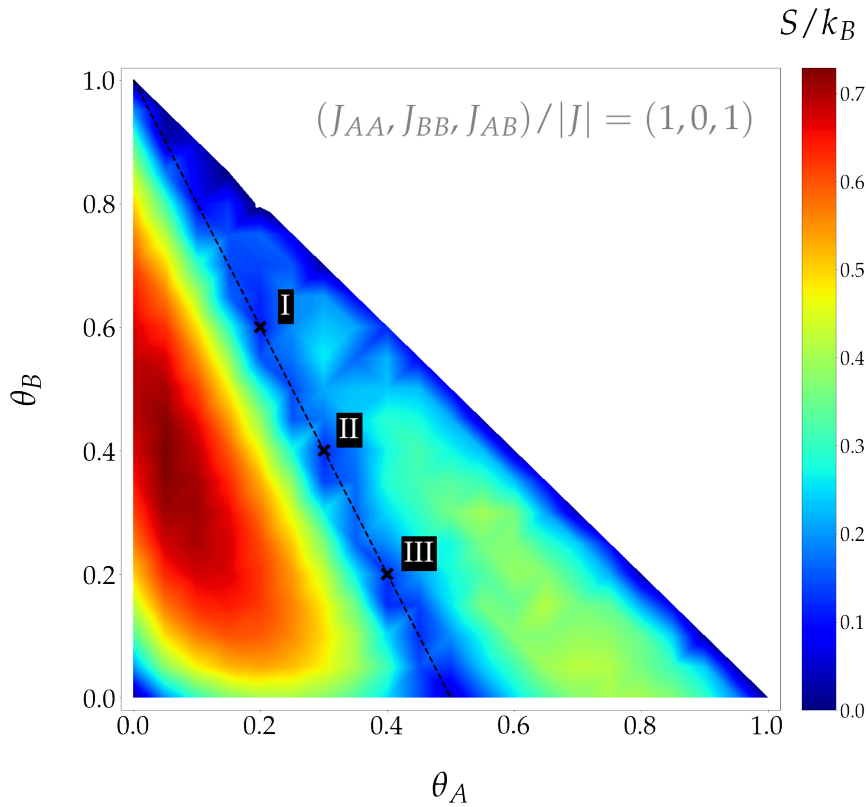


FIGURA 2.37:  $S$  vs  $(\theta_A, \theta_B)$  para parámetros con valor  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (1, 0, 1)$ . Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha.

$(\theta_A, \theta_B) = (0.05, 0.40)$  y  $(0.70, 0.05)$  con valores para la entropía de  $S/k_B = 0.73$  y  $0.42$ , respectivamente. Notar que la recta  $2\theta_A + \theta_B = 1$  divide a la superficie en dos subregiones:  $\theta_B < 1 - 2\theta_A$  y  $\theta_B > 1 - 2\theta_A$ . En términos generales, la entropía para el primero de estos subconjuntos, alcanza mayores valores que para el segundo.

En la Fig. 2.38 se muestran imágenes del sistema de los distintos puntos *I*, *II* y *III* señalados en la superficie de la Fig. 2.37. Notar que todos estos puntos están sobre la recta  $2\theta_A + \theta_B = 1$  y por lo discutido a partir de la Fig. 2.37, tienen asociado valores de mínima entropía configuracional. Los pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  asociados a cada punto son:  $(0.2, 0.6)$  (en la Fig. 2.38A),  $(0.3, 0.4)$  (en la Fig. 2.38B) y  $(0.4, 0.2)$  (en la Fig. 2.38C). Por su parte, en la Fig. 2.38D) se muestra a mayor escala el sistema con  $(\theta_A, \theta_B) = (0.4, 0.2)$ , más específicamente, el recuadro amarillo de la Fig. 2.38C y por lo tanto, se exhibe con mayor claridad las configuraciones que adoptan las especies *A* y *B* adsorbidas. Las esferas blancas representan el sustrato, las azules las partículas de especie *A* y las rojas, las partículas de especie *B*. En todas las imágenes se observa que el adsorbato se configura en un arreglo ordenado sobre todo el sustrato en donde la especie *A* se deposita en un arreglo  $2 \times 2$  mientras que la *B* lo hace en varios conglomerados compactos  $1 \times 1$ . Dependiendo de los valores de recubrimiento de cada caso, cada uno de estos arreglos ocupan mayor o menor espacio sobre el sustrato. Es importante notar que estos resultados tienen semejanzas con los obtenidos para el caso en donde los parámetros de interacción lateral toman



los valores  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, 1, 0)$  (ver las Figs. 2.15 y 2.16), en el sentido que sobre todo el sustrato también conviven ambos arreglos ordenados. La principal diferencia se encuentra en el hecho que para este último caso se observa sólo un *cluster*, mientras que aquí, se divisan numerosos conglomerados. Esto se debe a que la formación de esta estructura no es producto de la interacción atractiva entre las partículas *B* (pues  $J_{BB} = 0$ ), sino a que deben ubicarse en los sitios restantes que deja la estructura  $2 \times 2$  conformada por la especie *A*. Otra diferencia importante se observa en los bordes del conglomerado, en donde salvo algunas excepciones, las partículas de distinta especie no forman enlaces. Por lo tanto, en la unión de los distintos arreglos se observa hileras de sitios desocupados. Finalmente, tal como se

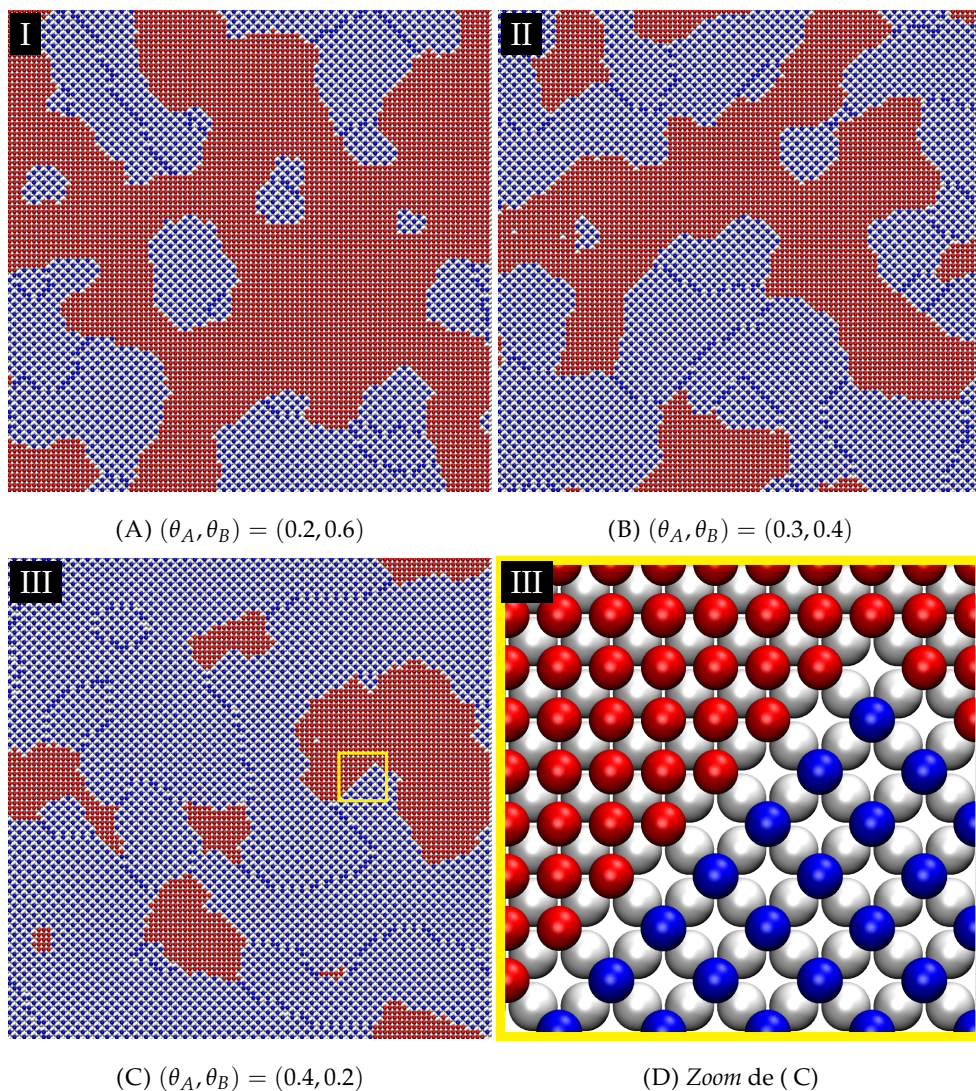


FIGURA 2.38: Imágenes del sistema con parámetros  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (1, 0, 1)$  para  $(\theta_A, \theta_B) =$  (A)  $(0.2, 0.6)$ , (B)  $(0.3, 0.4)$  y (C)  $(0.4, 0.2)$ . (D) Zoom del recuadro amarillo de (C). Cada imagen corresponde a los puntos I, II y III señalados en la Fig. 2.37. Las esferas blancas representan el sustrato, las azules las partículas de especie A y las rojas, las partículas de especie B.

discutió para el caso con parámetros  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (-1, 1, 0)$ , notar que el arreglo que toma  $A$  ocupa un total de  $2n_A$  sitios, pues por cada partícula  $A$  hay un sitio vacío. Esto implica que sobre  $2/3$  del sustrato se ordena la especie  $A$  mientras que en el tercio restante, lo hace la especie  $B$ , lo que tiene como resultado la aparición de la recta de mínima entropía en  $2\theta_A + \theta_B = 1$ .

En la Fig. 2.39 se exhiben los resultados de  $S$  por sitio del sustrato en función de  $(\theta_A, \theta_B)$  para el sistema con parámetros energéticos de interacción lateral  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (1, 1, 1)$ , donde  $J$  toma algún valor arbitrario, es decir, cuando todas las interacciones laterales entre partículas son de carácter repulsivo. Los cálculos se realizan para el conjunto de pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  con ambas variables en el intervalo  $[0, 1]$  y con una distancia entre los puntos de 0.05. Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha: el azul corresponde a valores bajos, mientras que el rojo, a valores más altos. El primer rasgo a destacar del resultado obtenido es que la entropía presenta simetría alrededor de la recta  $\theta_A = \theta_B$ , pues en este caso, ambas especies son equivalentes. La superficie presenta una recta de mínima entropía para el conjunto de pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  que satisfacen  $\theta_A + \theta_B = \frac{1}{2}$  cuyos valores se encuentran en el intervalo  $S = [0, 0.36]k_B$ . Por su parte, se divisan dos máximos locales en  $(\theta_A, \theta_B) = (0.15, 0.15)$  y  $(0.40, 0.40)$  con valores para la entropía de  $S/k_B = 0.60$  y  $0.97$ , respectivamente. La recta de mínima entropía divide la superficie en dos regiones:  $\theta_A < \frac{1}{2} - \theta_B$  y  $\theta_A > \frac{1}{2} - \theta_B$ , en

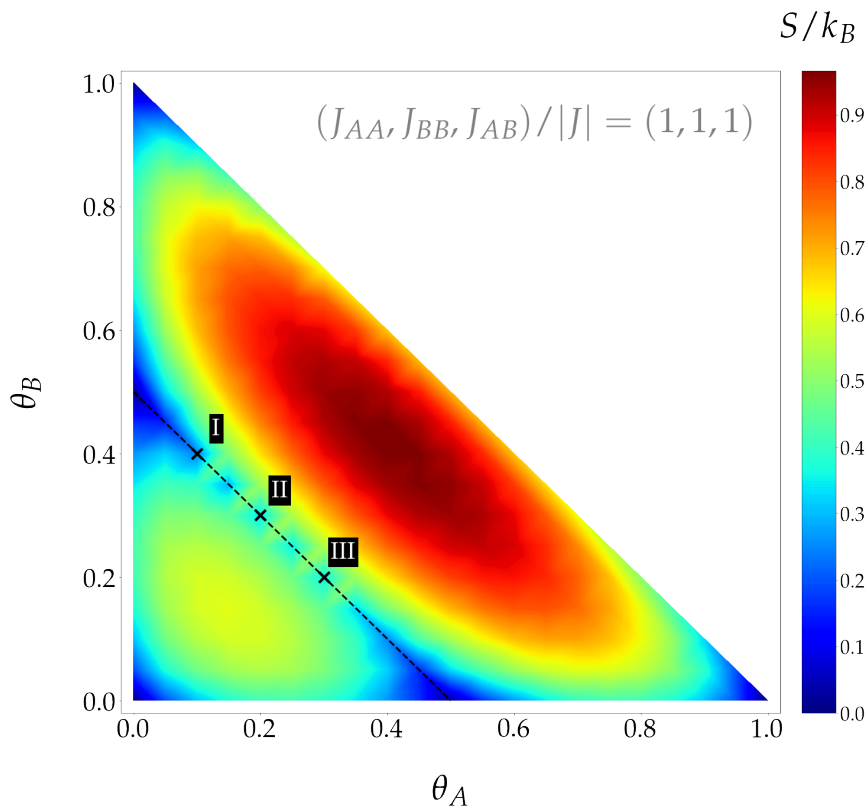


FIGURA 2.39:  $S$  vs  $(\theta_A, \theta_B)$  para parámetros con valor  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (1, 1, 1)$ . Los valores de  $S$  se representan en distintos colores que se especifican en la barra de la derecha.



donde la primera presenta menores valores de entropía que la segunda.

En la Fig. 2.40 se muestran imágenes del sistema de los distintos puntos *I*, *II* y *III* señalados en la superficie de la Fig. 2.39. Notar que todos estos puntos están sobre la recta  $\theta_A + \theta_B = \frac{1}{2}$  y por lo discutido a partir de la Fig. 2.39, tienen asociado valores de mínima entropía configuracional. Los pares ordenados  $(\theta_A, \theta_B)$  asociados a cada punto son:  $(0.1, 0.4)$  (en la Fig. 2.40A),  $(0.2, 0.3)$  (en la Fig. 2.40B) y  $(0.3, 0.2)$  (en la Fig. 2.40C). Por su parte, en la Fig. 2.40D se muestra a mayor escala el sistema con  $(\theta_A, \theta_B) = (0.3, 0.2)$ , más específicamente, el recuadro amarillo de la Fig. 2.40C y por lo tanto, se exhibe con mayor claridad las configuraciones que adoptan las especies *A* y *B* adsorbidas. Las esferas blancas representan el sustrato, las azules las partículas de especie *A* y las rojas, las partículas de especie *B*. A partir de las imágenes se observa que el adsorbato se deposita sobre todo el sustrato en

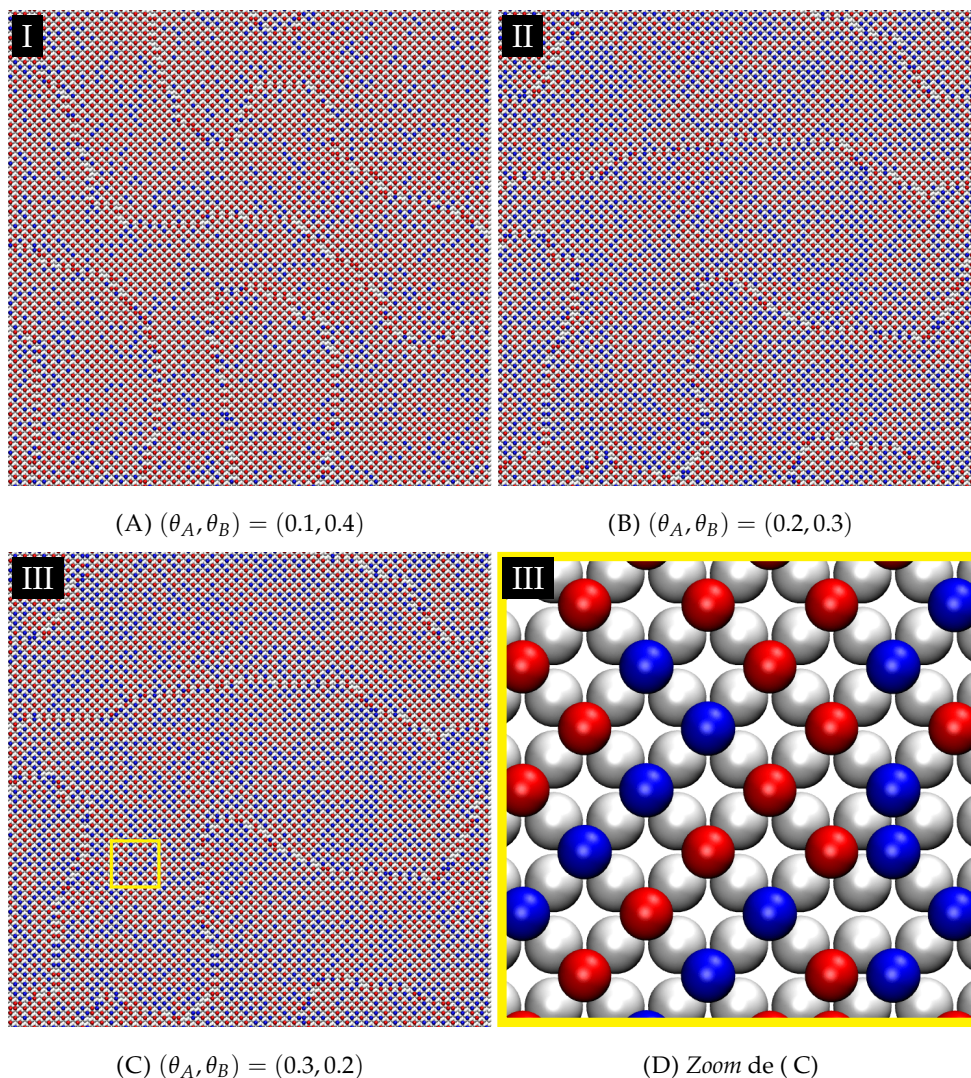


FIGURA 2.40: Imágenes del sistema con parámetros  $(J_{AA}, J_{BB}, J_{AB})/|J| = (1, 1, 1)$  para  $(\theta_A, \theta_B) =$  (A)  $(0.1, 0.4)$ , (B)  $(0.2, 0.3)$  y (C)  $(0.3, 0.2)$ . (D) Zoom del recuadro amarillo de (C). Cada imagen corresponde a los puntos *I*, *II* y *III* señalados en la Fig. 2.39. Las esferas blancas representan el sustrato, las azules las partículas de especie *A* y las rojas, las partículas de especie *B*.

un arreglo  $2 \times 2$  conformado simultáneamente por ambas especies. Esto tiene como consecuencia que los sitios primeros vecinos de cada partícula se encuentren vacíos, lo que va en consonancia con el hecho que todas las interacciones laterales son de carácter repulsivo por lo que la formación de enlaces entre partículas conduce a un aumento de la energía total del sistema.

*Resumen.* Se investigó el proceso de coadsorción de dos especies químicas  $A$  y  $B$  sobre un sustrato con orientación cristalográfica (100) para parámetros energéticos de interacción lateral a primeros vecinos de carácter repulsivo, esto es,  $J_{AA} > 0$ ,  $J_{BB} > 0$  y  $J_{AB} > 0$ . Para ello se llevaron a cabo cálculos sistemáticos en donde se consideraron distintas combinaciones de valores para estos parámetros. En todos los casos, se calcularon las superficies de entropía  $S$  en función del recubrimiento ( $\theta_A, \theta_B$ ) y se analizaron imágenes del sistema para valores de recubrimiento claves. Se identificaron puntos de máxima y mínima entropía, con el fin de comprender cómo se estructura el adsorbato, y más específicamente, para poder identificar arreglos ordenados. En primer lugar, se consideró el caso particular en que la interacción entre partículas de distinta especie es nula ( $J_{AB} = 0$ ) mientras que las correspondientes a partículas de la misma especie son de carácter repulsivo ( $J_{AA} > 0$  y  $J_{BB} > 0$ ). Tal como se observó con anterioridad, el carácter repulsivo de las interacciones entre partículas de la misma especie da lugar a la congormación arreglos ordenados  $2 \times 2$  de ambas especies, las cuales tienen asociadas rectas de mínima entropía sobre la superficie  $S$  en  $\theta_A = 0.5$  y  $\theta_B = 0.5$ . En una segunda etapa, se incorporó el estudio del rol del parámetro de interacción mutua entre partículas de distinta especie, en la condición planteada. Primero se consideró el caso en donde sólo actúa el parámetro  $J_{AB}$ . Dado el carácter repulsivo de este parámetro, las partículas de distintas especies no se depositan en sitios aledaños por lo que el adsorbato en este caso, se configura en pequeñas conglomeraciones conformadas por una sola especie cuyos tamaños crecen acorde crecen los valores de recubrimiento. Al considerar simultáneamente el parámetros  $J_{AB} > 0$  con  $J_{AA} > 0$  se observa una recta de mínima entropía en  $2\theta_A + \theta_B = 1$ , la cual tiene asociada un ordenamiento en donde la especie  $A$  se deposita en un arreglo  $2 \times 2$  mientras que la  $B$  se deposita en un numerosos *clusters*. Los cálculos y análisis llevados a cabo hasta aquí permitieron tener un mejor panorama del efecto de cada uno de los parámetros cuando actúan individualmente o en simultáneo con otros. Más aún, fueron una herramienta importante para poder interpretar los resultados para la última situación estudiada y objetivo de esta sección: el caso en que todos los parámetros energéticos de interacción lateral son de carácter repulsivo. En este último caso se observó que el adsorbato se deposita en un arreglo  $2 \times 2$  conformado simultáneamente por ambas especies.

## 2.4 Conclusiones

En este capítulo se estudió la entropía configuracional  $S$  del proceso de coadsorción de partículas de distintas especies  $A$  y  $B$  sobre un sustrato con estructura cristalina (100). Considerando que la adsorción sucede sólo en los sitios *hollows* del sustrato, entonces se puede modelar la superficie como una red cuadrada que cuente con un total de  $m = l \times l$  sitios. Además, se implementó un modelo que toma en cuenta interacciones energéticas laterales entre partículas ubicadas en sitios primeros vecinos. Estas interacciones se emularon a través del parámetro  $J_{\alpha\beta}$ , en donde los subíndices referencian las distintas especies químicas  $\alpha$  y  $\beta$  que interactúan entre sí. A partir de este modelo, se pudieron llevar a cabo los cálculos de la energía  $U$  y la entropía configuracional  $S$  del sistema. Los resultados de ambas cantidades fueron investigadas en función de la temperatura  $T$  del sistema y del recubrimiento de la especie  $\alpha$  ( $\theta_\alpha$ ) sobre el sustrato.

Con el fin de tener una mejor comprensión del proceso de coadsorción, en primer lugar, se llevó a cabo un estudio minucioso sobre el proceso de adsorción de una sola especie química sobre una superficie con orientación cristalina (100). En esta instancia, se abordaron dos grandes casos los cuales se distinguen por el carácter de las interacciones laterales entre partículas del adsorbato: por un lado, el caso en que sean de carácter repulsivo ( $J > 0$ ) y por el otro, de carácter atractivo ( $J < 0$ ). En ambos casos, se estudió la dependencia de  $U$  con  $T$  para distintos valores de  $\theta$  y se caracterizaron las distintas configuraciones que adopta el adsorbato a partir de la cantidad promedio de primeros vecinos  $fn$  por partícula adsorbida y por medio de imágenes del sistema. A partir de estos cálculos, se observó que en el límite  $T \rightarrow \infty$  el adsorbato se ordena de manera azarosa, independientemente de los parámetros energéticos. Por su parte, también se encontró que el sistema se estabiliza con  $T$  creciente, alcanzando valores constantes  $U_{min}$  y  $fn_{min}$  para la energía y números promedio de primeros vecinos por partícula, respectivamente. Para ambos límites mencionados, se plantearon las expresiones algebraicas correspondientes de las cantidades  $U$  y  $fn$ . Además, todos estos resultados pudieron ser interpretados y explicados a partir del efecto del carácter de las interacciones entre partículas (repulsivo o atractivo, según sea el caso). Finalmente, se obtuvieron los perfiles para  $S$  en función de  $\theta$ . Los resultados correspondientes al caso  $J > 0$  muestran un mínimo en  $\theta = 0.5$ , lo que da cuenta de la formación de la estructura ordenada  $2 \times 2$ . Por otro lado, para cuando  $J < 0$  se observa una disminución significativa de los valores de  $S$  lo que da cuenta de la formación del ordenamiento compacto en un arreglo  $1 \times 1$  del adsorbato.

Teniendo en cuenta todos los análisis y resultados obtenidos para el caso del proceso de adsorción de una sola especie química, se procedió a investigar el caso en donde el adsorbato está conformado por dos especies químicas  $A$  y  $B$ . En esta etapa, se calculó  $S$  para distintas combinaciones para los valores de los parámetros energéticos de interacción lateral entre partículas  $J_{AA}$ ,  $J_{BB}$  y  $J_{AB}$ . En todos los casos

se obtuvieron las superficies  $S$  en función de  $(\theta_A, \theta_B)$  y se analizaron imágenes del sistema para valores de recubrimientos claves. Se identificaron puntos de máxima y mínima entropía con el propósito de comprender la estructuración del adsorbato y más específicamente, identificar arreglos ordenados sobre el sustrato.

En primer lugar, se abordó el caso en que las interacciones son atractivas entre partículas  $A$ , repulsivas entre  $B$  y atractivas entre partículas de distintas especies ( $J_{AA} < 0$ ,  $J_{BB} > 0$  y  $J_{AB} < 0$ ). La investigación se llevó a cabo en varias etapas en donde se analizaron individualmente los efectos de cada uno de estos parámetros en cómo se configura el adsorbato. De este modo, se pudo observar que el carácter atractivo de la interacción entre partículas  $A$  da lugar a la conformación de *clusters* de especie  $A$  mientras que el carácter repulsivo de la interacción entre partículas  $B$ , a la conformación de una estructura ordenada  $2 \times 2$  de la especie  $B$  para cuando  $\theta_B = 0.5$ . Si ambos parámetros actúan sobre el sistema de manera simultánea, entonces se evidencia una recta de mínima entropía para  $\theta_A + 2\theta_B = 1$ , la cual tiene asociada una configuración en donde los arreglos anteriormente divisados conviven sobre el sustrato. Por su parte, se observó que el carácter atractivo del parámetro  $J_{AB}$  tiene como consecuencia la formación de un conglomerado compacto ordenado en donde cada partícula tiene depositadas en sus sitios primeros vecinos, partículas de otra especie. Este arreglo se interpretó de la aparición de una recta de mínima entropía en  $\theta_A = \theta_B$  sobre la superficie  $S$ . Además, esta recta se sigue observando cuando se considera en simultáneo el parámetro  $J_{AB} < 0$  con los otros dos.

En segundo lugar, se abordó el caso en que todas las interacciones laterales entre partículas son de carácter atractivo ( $J_{AA} < 0$ ,  $J_{BB} < 0$  y  $J_{AB} < 0$ ). En este caso, se observó que el adsorbato se configura en un solo *cluster* conformado por ambas especies. Dado que las partículas de arreglan de manera aleatoria dentro de este conglomerado, se observa que que  $S$  crece con las cantidades  $\theta_A$  y  $\theta_B$ .

Finalmente, se abordó el caso en que todas las interacciones laterales entre partículas son de carácter repulsivo ( $J_{AA} > 0$ ,  $J_{BB} > 0$  y  $J_{AB} > 0$ ). Al considerar simultáneamente el parámetros  $J_{AB} > 0$  con  $J_{AA} > 0$  se observó una recta de mínima entropía en  $2\theta_A + \theta_B = 1$ , la cual tiene asociada un ordenamiento en donde la especie  $A$  se deposita en un arreglo  $2 \times 2$  mientras que la  $B$  se deposita en un numerosos *clusters*. Por su parte, cuando todos los parámetros fueron considerados positivos, entonces se observó que el adsorbato se deposita en un arreglo  $2 \times 2$  conformado simultáneamente por ambas especies.

## Referencias

- [1] W. Schmickler and E. Santos, *Interfacial electrochemistry*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [2] E. B. Budevski, G. T. Staikov, and W. J. Lorenz, *Electrochemical phase formation and growth: an introduction to the initial stages of metal deposition*. John Wiley & Sons, 2008.



- [3] O. A. Oviedo, L. Reinaudi, S. G. García, and E. P. M. Leiva, "Underpotential deposition," *Monographs in Electrochemistry*, 2016.
- [4] G. Kokkinidis, "Underpotential deposition and electrocatalysis," *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, vol. 201, no. 2, pp. 217–236, 1986.
- [5] P. J. Kulesza and L. R. Faulkner, "Electrocatalysis at a novel electrode coating of nonstoichiometric tungsten (VI,V) oxide aggregates," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 110, no. 15, pp. 4905–4913, 1988.
- [6] K. Baumgärtner, Artur y Binder, J.-P. Hansen, M. Kalos, K. Kehr, D. Landau, D. Levesque, H. Müller-Krumbhaar, C. Rebbi, Y. Saito, *et al.*, *Applications of the Monte Carlo method in statistical physics*, vol. 36. Springer Science & Business Media, 2013.
- [7] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, A. H. Rosenbluth, Marshall N y Teller, and E. Teller, "Equation of state calculations by fast computing machines," *The journal of chemical physics*, vol. 21, no. 6, pp. 1087–1092, 1953.
- [8] P. A. Rikvold, M. Gamboa-Aldeco, J. Zhang, M. Han, Q. Wang, H. Richards, and A. Wieckowski, "Computational lattice-gas modeling of the electrosorption of small molecules and ions," *Surface science*, vol. 335, pp. 389–400, 1995.
- [9] N. Garcia-Araez and M. M. Koper, "A sublattice-model isotherm for the competitive coadsorption of hydrogen and bromide on a Pt(100) electrode," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, no. 1, pp. 143–148, 2010.
- [10] O. A. Pinto, P. M. Pasinetti, A. J. Ramirez-Pastor, and F. Nieto, "The adsorption of a mixture of particles with non-additive interactions: a Monte Carlo study," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 5, pp. 3050–3058, 2015.
- [11] R. E. Gimenez, E. M. Gavilán-Arriazu, and O. A. Pinto, "Electrosorption of a repulsive binary mixture on modified electrodes," *Surface Science*, vol. 695, p. 121587, 2020.
- [12] E. M. Perassi and E. P. Leiva, "A theoretical model to determine intercalation entropy and enthalpy: Application to lithium/graphite," *Electrochemistry Communications*, vol. 65, pp. 48–52, 2016.
- [13] E. M. Gavilán-Arriazu, O. A. Pinto, B. L. de Mishima, E. P. M. Leiva, and O. A. Oviedo, "Grand canonical Monte Carlo study of Li intercalation into graphite," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 10, p. A2019, 2018.
- [14] K. Binder, "Monte carlo study of entropy for face-centered cubic ising antiferromagnets," *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 45, no. 1, pp. 61–69, 1981.

- [15] E. Ising, "Beitrag zur theorie des ferromagnetismus," *Zeitschrift für Physik*, vol. 31, no. 1, pp. 253–258, 1925.
- [16] A. J. Ramirez-Pastor, F. J. Roma, and J. L. Riccardo, "Configurational entropy in generalized lattice-gas models," *International Journal of Modern Physics B*, vol. 23, no. 22, pp. 4589–4627, 2009.
- [17] P. Pasinetti, J. Riccardo, and A. Ramirez-Pastor, "Configurational entropy of interacting particles adsorbed on one-dimensional channels arranged in a triangular structure," *The Journal of chemical physics*, vol. 122, no. 15, p. 154708, 2005.
- [18] P. Pasinetti, J. Riccardo, and A. Ramirez-Pastor, "Lattice-gas modeling of adsorption on nanotube bundles at criticality," *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 355, no. 2-4, pp. 383–392, 2005.
- [19] F. Bulnes, A. Ramirez-Pastor, and G. Zgrablich, "Scaling behavior in adsorption on bivariate surfaces and the determination of energetic topography," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 115, no. 3, pp. 1513–1521, 2001.
- [20] F. Bulnes, A. Ramirez-Pastor, and G. Zgrablich, "Scaling laws in adsorption on bivariate surfaces," *Physical Review E*, vol. 65, no. 3, p. 031603, 2002.
- [21] F. Romá and A. J. Ramirez-Pastor, "Configurational entropy of adsorbed particles on two-dimensional heterogeneous surfaces," *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 328, no. 3-4, pp. 513–524, 2003.
- [22] M. Quintana, M. Pasinetti, A. Ramirez-Pastor, and G. Zgrablich, "Adsorption thermodynamics of monomers on diluted-bonds triangular lattices," *Surface science*, vol. 600, no. 1, pp. 33–42, 2006.
- [23] A. Ramirez-Pastor, J. Riccardo, and V. Pereyra, "Adsorption thermodynamics with multisite occupancy at criticality," *Langmuir*, vol. 16, no. 26, pp. 10167–10174, 2000.
- [24] F. Romá, A. Ramirez-Pastor, and J. Riccardo, "Configurational entropy in k-mer adsorption," *Langmuir*, vol. 16, no. 24, pp. 9406–9409, 2000.
- [25] F. Romá, A. Ramirez-Pastor, and J. Riccardo, "Configurational entropy for adsorbed linear species (k-mers)," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, no. 24, pp. 10932–10937, 2001.
- [26] J. González, A. Ramirez-Pastor, and V. Pereyra, "Adsorption of dimer molecules on triangular and honeycomb lattices," *Langmuir*, vol. 17, no. 22, pp. 6974–6980, 2001.
- [27] M. Dávila, F. Romá, J. Riccardo, and A. Ramirez-Pastor, "Quasi-chemical approximation for polyatomics: Statistical thermodynamics of adsorption," *Surface science*, vol. 600, no. 10, pp. 2011–2025, 2006.

- [28] J. A. Schimpf, J. B. Abreu, and M. P. Soriaga, "Adsorbate-catalyzed dissolution in inert electrolyte: layer-by-layer corrosion of Pd(100)-c(2 × 2)-I," *Langmuir*, vol. 9, no. 12, pp. 3331–3333, 1993.
- [29] J. A. Schimpf, J. B. Abreu, A. Carrasquillo, and M. P. Soriaga, "Adsorbate-catalyzed layer-by-layer metal dissolution in inert electrolyte: Pd(100)-c(2 × 2)-I," *Surface science*, vol. 314, no. 3, pp. L909–L912, 1994.
- [30] M. Soriaga, J. Schimpf, A. Carrasquillo Jr, J. Abreu, W. Temesghen, R. Barriga, J.-J. Jeng, K. Sashikata, and K. Itaya, "Electrochemistry of the I-on-Pd single-crystal interface: studies by UHV-EC and in situ STM," *Surface science*, vol. 335, pp. 273–280, 1995.
- [31] K. Sashikata, Y. Matsui, K. Itaya, and M. Soriaga, "Adsorbed-iodine-catalyzed dissolution of Pd single-crystal electrodes: Studies by electrochemical scanning tunneling microscopy," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 51, pp. 20027–20034, 1996.
- [32] T. Teshima, K. Ogaki, and K. Itaya, "Effect of adsorbed iodine on the dissolution and deposition reactions of Ag(100): Studies by in situ STM," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 11, pp. 2046–2053, 1997.
- [33] B. Andryushechkin, G. Zhidomirov, K. Eltsov, Y. Hladchanka, and A. Koryukov, "Local structure of the Ag(100) surface reacting with molecular iodine: Experimental and theoretical study," *Physical Review B*, vol. 80, no. 12, p. 125409, 2009.
- [34] S. Ando, T. Suzuki, and K. Itaya, "Layer-by-layer anodic dissolution of sulfur-modified Ni(100) electrodes: in situ scanning tunneling microscopy," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 412, no. 1-2, pp. 139–146, 1996.
- [35] T. Suzuki, T. Yamada, and K. Itaya, "In situ electrochemical scanning tunneling microscopy of Ni(111), Ni(100), and sulfur-modified Ni(100) in acidic solution," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 21, pp. 8954–8961, 1996.
- [36] M. Vogt, A. Lachenwitzer, O. Magnussen, and R. Behm, "In-situ STM study of the initial stages of corrosion of Cu(100) electrodes in sulfuric and hydrochloric acid solution," *Surface science*, vol. 399, no. 1, pp. 49–69, 1998.
- [37] T. P. Moffat, "Oxidative chloride adsorption and lead up on Cu(100): Investigations into surfactant-assisted epitaxial growth," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, no. 49, pp. 10020–10026, 1998.
- [38] C. Nakakura, G. Zheng, and E. Altman, "Atomic-scale mechanisms of the halogenation of Cu(100)," *Surface science*, vol. 401, no. 2, pp. 173–184, 1998.

- [39] S. Huemann, N. T. Minh Hai, P. Broekmann, K. Wandelt, H. Zajonz, H. Dosch, and F. Renner, "X-ray diffraction and STM study of reactive surfaces under electrochemical control: Cl and I on Cu(100)," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 49, pp. 24955–24963, 2006.
- [40] M. Puisto, K. Pussi, M. Alatalo, D. Hesp, V. Dhanak, C. Lucas, and Y. Grun-der, "LEED-IV and DFT study of the co-adsorption of chlorine and water on Cu(100)," *Surface Science*, vol. 657, pp. 51–57, 2017.
- [41] L.-Q. Wang, A. S. von Wittenau, Z. Ji, L. Wang, Z. Huang, and D. Shirley, "c(2×2)Cl/Cu(001) adsorbate geometry and substrate-surface relaxation using low-temperature angle-resolved photoemission extended fine structure," *Physical review B*, vol. 44, no. 3, p. 1292, 1991.
- [42] R. Adžić and J. Wang, "Structure and inhibition effects of anion adlayers during the course of O<sub>2</sub> reduction," *Electrochimica acta*, vol. 45, no. 25-26, pp. 4203–4210, 2000.
- [43] T. Wandlowski, J. Wang, and B. Ocko, "Adsorption of bromide at the Ag(100) electrode surface," *Journal of electroanalytical chemistry*, vol. 500, no. 1-2, pp. 418–434, 2001.
- [44] S. Garcia, D. Salinas, C. Mayer, J. Vilche, H.-J. Pauling, S. Vinzelberg, G. Staikov, and W. Lorenz, "Silver electrodeposition on Au(100): structural aspects and mechanism," *Surface science*, vol. 316, no. 1-2, pp. 143–156, 1994.
- [45] S. Garcia, D. Salinas, C. Mayer, E. Schmidt, G. Staikov, and W. Lorenz, "Ag UPD on Au(100) and Au(111)," *Electrochimica acta*, vol. 43, no. 19-20, pp. 3007–3019, 1998.
- [46] N. Ikemiya, K. Yamada, and S. Hara, "Initial stage of the electrodeposition of Ag on Au(100) observed by in-situ atomic force microscopy," *Surface science*, vol. 348, no. 3, pp. 253–260, 1996.
- [47] F. Möller, O. Magnussen, and R. Behm, "In situ STM studies of Cu underpo-tential deposition on Au(100) in the presence of sulfate and chloride anions," *Physical Review B*, vol. 51, no. 4, p. 2484, 1995.
- [48] M. Cappadonia, U. Linke, K. Robinson, J. Schmidberger, and U. Stimming, "An-ion effects on the cyclic voltammetry of copper underpotential deposition on Au(100)," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 405, no. 1-2, pp. 227–232, 1996.
- [49] N. Markovic and P. Ross Jr, "Effect of Anions on the Underpotential Deposition of Cu on Pt(111) and Pt(100) Surfaces," *Langmuir*, vol. 9, no. 2, pp. 580–590, 1993.

- [50] N. Markovic and P. Ross Jr, "Electrodeposition of copper on Pt(111) and Pt(100) single crystal surfaces," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 11, no. 4, pp. 2225–2231, 1993.

## Capítulo 3

# Propiedades energéticas de capas de aniones

### 3.1 Motivaciones y objetivos

La interfaz electroquímica entre un metal y una solución electrolítica está caracterizada por una doble capa eléctrica la cual está conformada, a grandes rasgos, por carga electrónica sobre la superficie metálica y carga iónica opuesta, en la solución [1]. Las especies iónicas presentes en el electrolito pueden clasificarse según cuán fuertemente ligadas se encuentren a sus capas de solvatación: aquellas con ligaduras fuertes, interactúan con la superficie del electrodo mediante fuerzas puramente electrostáticas, mientras que aquellas con ligaduras más débiles, pueden romper parcialmente la capa de solvatación y formar enlaces directos con el metal, tanto eléctricos como químicos. En este último caso, se dice que los aniones quedan *específicamente adsorbidos* y tienen la capacidad de alterar significativamente los procesos físicos y químicos que ocurren en la interfaz electrodo/electrolito. Los aniones específicamente adsorbidos más estudiados son los haluros ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  y  $I^-$ ) y oxianiones ( $ClO_4^-$  y  $SO_4^{2-}$ ). Los distintos efectos que éstos conllevan han sido sujeto de investigación durante muchas décadas en electrocatalisis, electroquímica y ciencia de superficies, entre otros.

La adsorción específica de aniones puede dar como resultado la formación de capas de aniones sobre el electrodo, las cuales pueden ser desordenadas, conmensuradas e incommensuradas. Magnussen, en la Ref. [2], presenta un resumen y compilación de trabajos que estudian la formación y comportamiento de estas capas y describe la complejidad de todos estos sistemas. En el trabajo citado se expone, por ejemplo, cómo los aniones incrementan la reactividad de algunas superficies metálicas para los procesos de deposición y disolución; también, su capacidad de reducir tasas de reacción a través del bloqueo de sitios reactivos; y finalmente, cómo pueden alterar la distribución de potencial en la doble capa, afectando las propiedades catalíticas de los procesos electroquímicos que allí ocurren. Por otra parte, también se hace una descripción detallada de los numerosos métodos implementados para investigar la adsorción de aniones, dentro de los cuales se encuentran las técnicas *in-situ* sensibles a la estructura, las cuales contribuyen considerablemente a su



análisis, puesto que permiten estudiar de manera directa a la interfaz electroquímica a escala atómica y nanométrica. Asimismo, también se incluyen investigaciones con desarrollos teóricos y simulaciones computacionales que son de suma importancia para comprender estos sistemas desde una perspectiva analítica. Todos estos distintos enfoques permiten tener un panorama detallado de estas estructuras y de su rol en las distintas reacciones electroquímicas. Por otro lado, muchas de las propiedades catalíticas que presenta la adsorción específica de aniones está planteada por Tripkovic *et al.* en la Ref. [3]. En esta publicación, Tripkovic investiga los factores físicos que influyen los efectos de los aniones en la adsorción de hidrógeno, especies oxigenadas, reestructuración y estabilidad en átomos superficiales, cinética de las reacciones de celdas de combustible y deposición metálica. Finalmente, Rudermand *et al.* en la Ref. [4], estudian las propiedades cinéticas de la HER (por sus siglas en inglés *hydrogen evolution reaction*) sobre electrodos Ag(100), mediante la implementación de técnicas experimentales en combinación con cálculos teóricos. Allí se desarrolla un modelo electrocatalítico novedoso que incluye la influencia de la adsorción de aniones en la HER, con el cual se encontró que la presencia de éstos tiene un efecto catalítico en este proceso.

Ahora bien, dentro del grupo de los aniones, los haluros son los más investigados. Esto se debe, en primer lugar, a que presentan una estructura simple, pues son monoatómicos y monovalentes, y por lo tanto, se consideran fundamentales para el modelado de la adsorción específica de aniones. En segundo lugar, se destaca su abundancia en ambientes naturales y tecnológicos [2]. Por su parte, dada su alta electronegatividad, éstos pueden formar compuestos químicos con todos los metales (y también con muchos no-metales), por lo que son ampliamente usados para modificar sus propiedades catalíticas. Además, son sistemas muy atractivos para estudiar transiciones de fase estructurales bidimensionales.

Numerosas son las investigaciones que se desarrollaron en torno a la adsorción de haluros sobre superficies metálicas. Para poder exponer un panorama sobre los alcances de este fenómeno, a continuación se mencionan algunos de los resultados obtenidos a partir de los trabajos más relevantes en el tema. En primer lugar, se observó que éstos tienen propiedades electrocatalíticas para el sistema redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  en electrodos de platino y oro [5, 6], pues facilitan las reacciones de transferencia electrónica. Por su parte, la presencia de capas ordenadas de Cl sobre sustratos de Cu mostraron tener la capacidad de reducir la densidad de sitios activos para el proceso de disolución metálica [7]. Las propiedades cinéticas de las reacciones de reducción de oxígeno e hidrógeno sobre electrodos de Pt(100) se ven inhibidas por la presencia del anión cloruro, que tiene la capacidad de suprimir estos procesos electrocatalíticos por la fuerte atracción que tiene el anión con la superficie del electrodo [8]. Kolb, en las Refs. [9, 10], investigó sobre el rol del cloruro en el proceso de reconstrucción superficial de electrodos de oro y cómo éste promueve la transición de estructura hexagonal a una estructura  $(1 \times 1)$ . Por su parte, en las Refs. [11, 12], se analizó cómo este haluro fomenta el crecimiento y decrecimiento de islas

de oro adsorbidas sobre electrodos Au(100), en el proceso que se conoce como maduración de Ostwald u *Ostwald ripening* (por su expresión en inglés). Dávila Lopez y Pehlke, en las Refs. [13, 14], estudiaron el mecanismo de difusión de átomos de oro sobre electrodos Au(100) modificados con capas de Cl con estructuras  $c(2 \times 2)$  y  $c(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ . Allí encontraron que la presencia de vacancias en las estructuras ordenadas de Cl son fundamentales para la difusión de átomos de Au. Su capacidad de contaminar celdas de combustible PEM (por sus siglas en inglés *proton exchange membrane*) fue reportada en la Ref. [15]. Finalmente, cabe destacar el *review* de Andryuscechkin, en la Ref. [16], en donde se presenta una compilación muy exhaustiva de distintas investigaciones de las interacciones entre halógenos y superficies metálicas.

Si bien se ha logrado obtener un panorama microscópico detallado de la adsorción específica de aniones en la interfaz electroquímica, todavía quedan desafíos pendientes por resolver. Por ejemplo, uno de los grandes desafíos pendientes en esta área del conocimiento es poder entender el comportamiento y la dependencia que tienen con el potencial eléctrico y con el solvente, las distintas fases bidimensionales conformadas por capas iónicas [2, 16]. En este marco, una estrategia para resolver el problema muy conveniente que se ha planteado en el pasado, es emplear análisis con termodinámica *ab-initio* (o de primeros principios) en conjunto con cálculos implementando teoría del funcional de la densidad [17–21] (o DFT por sus siglas en inglés *density functional theory*). Mediante este método se lograron obtener numerosos resultados exitosos, entre los que se destacan: desarrollar uno de los primeros análisis teóricos de la reacción electrocatalítica del cloruro sobre óxidos de rutilo y de su estructura superficial durante esta reacción [19]; poder estimar de manera teórica la estabilidad de distintas estructuras de haluros sobre las superficies Pt(111) y Cu(111) [20]; y finalmente, investigar la influencia de distintos aniones (como el sulfato y cloruro) en la electrodeposición de Rh sobre sustratos de Ag [21]. Por lo tanto, grandes avances pueden llevarse a cabo si los trabajos experimentales también son abordados mediante tratamientos teóricos, más aún, con el progreso que hubo en el poder de cómputo de las últimas décadas.

Otro enfoque destacable desarrollado en el pasado, es la emulación de la interfaz electroquímica en presencia de capas implementando un modelo de redes [22–25]. Además, en combinación con simulaciones Monte Carlo en el ensamble gran canónico, se logró desarrollar una estrategia novedosa para abordar el estudio de la adsorción de haluros en función del potencial electroquímico [24, 25]. Sin embargo, los cálculos computacionales eran escasos en ese momento y por lo tanto, los parámetros necesarios para llevar a cabo las simulaciones fueron estimadas empíricamente.

En este capítulo, realizado como parte de esta tesis, se aborda el estudio de la adsorción de aniones sobre superficies metálicas mediante la implementación de variados métodos teóricos, a saber: simulaciones Monte Carlo y análisis con termodinámica *ab-initio* a partir de cálculos DFT. El objetivo es poder desarrollar una estrategia

para investigar este proceso, complementando los distintos enfoques que brindan los diferentes métodos. El sistema elegido para tal fin es el cloro sobre superficies no-reconstruidas de Au(100), con la idea que pueda servir como un sistema prototipo para poder aplicarlo a otros sistemas electroquímicos de interés. Se estudian las propiedades termodinámicas de este sistema sin considerar efectos de solvatación, contribuciones de la doble capa y procesos cinéticos, como son la migración sobre la superficies del adsorbato. Si bien la adsorción de cloro ha sido investigada en el pasado mediante distintos abordajes teóricos (ver por ejemplo las Refs. [26–30]), muchos se enfocan en sustratos con orientación cristalina (111) [27–30] y/o compuestos por otros metales [26, 28, 29]. Asimismo, los trabajos experimentales en donde se emplean electrodos Au(100) no son sencillos debido a la reconstrucción superficial que sufren, consecuencia tanto del potencial como de la presencia de aniones [9]. Por lo tanto, la mayoría de los trabajos experimentales reportados en la literatura se llevaron a cabo en superficies metálicas con orientación (111). Sin embargo, en un trabajo de Yaw-Chia Yang *et al.* (ver la Ref. [31]) se presentó un análisis sistemático y detallado del sistema conformado por capas de cloruro sobre superficies de Au(100). Allí, mediante STM *in situ* (una poderosa técnica experimental) se logró caracterizar este sistema a nivel atómico. Además, se prestó especial atención en distinguir regiones de potencial en donde la superficie permaneciera no-reconstruida. Por lo tanto, los resultados obtenidos mediante el abordaje teórico desarrollado en este capítulo, son comparados y complementados con los resultados experimentales reportados en la Ref. [31].

El presente capítulo se organiza como se detalla a continuación. En la Sección 3.2 se presentan las cantidades que se estudian y las distintas herramientas teóricas que se implementan para llevar a cabo los cálculos pertinentes y obtener dichas cantidades. Además, se detallan las estrategias que se implementan para llevar a cabo las simulaciones. En la Sección 3.3 se exhiben y analizan todos los resultados obtenidos, los cuales se organizan en 4 grandes subsecciones: análisis de energías obtenidas mediante cálculos DFT, análisis con termodinámica *ab-initio*, simulaciones llevadas a cabo con el método de Monte Carlo en el ensamble gran canónico y comparación de resultados obtenidos con distintas técnicas. Finalmente, las conclusiones se presentan en la Sección 3.4.

## 3.2 Modelización y metodología

La adsorción de cloruro sobre un sustrato de oro con orientación cristalina (100) se estudia mediante distintos abordajes teóricos, a saber: termodinámica *ab-initio* y simulaciones Monte Carlo en el ensamble gran canónico. Para su implementación, se utilizan parámetros energéticos obtenidos mediante cálculos DFT, reportados en la Ref. [32]. A continuación, se hace una descripción de los aspectos fundamentales de cada una de las herramientas teóricas utilizadas.

### 3.2.1 Parámetros energéticos calculados con DFT

En términos generales, una parte importante del presente trabajo, consiste en el estudio sistemático de distintas cantidades físicas calculadas a partir de la emulación de numerosas configuraciones geométricas y diferentes eventos de adsorción. Estas cantidades son obtenidas mediante la implementación de cálculos con DFT, las cuales posteriormente, son aplicadas para los análisis con termodinámica *ab-initio* y simulaciones Monte Carlo. Todas las especificaciones para realizar estos cálculos se reportan en la Ref. [32].

A grandes rasgos, los distintos arreglos que se investigan están conformados por un bloque de Au(100) y  $n$  átomos de Cl adsorbidos sobre su superficie. En función de la cantidad  $n$  y del tamaño de la celda de simulación, se puede determinar el recubrimiento  $\theta$  de cada configuración. Para ello, en primer lugar, es importante tener en cuenta que para recubrimientos bajos, la posición más favorable para la adsorción de Cl son los sitios *hollow*, tal como se encontró teórica [26] como experimentalmente [31]. Luego, si en un bloque emulado de Au(100) hay  $m$  sitios *hollow*, entonces  $\theta$  queda definida por el cociente,

$$\theta = \frac{n}{m} \quad (3.1)$$

Por otro lado, para una dada configuración, también se definen las cantidades *energía de enlace promedio*  $E_{bin}$  y *energía de adsorción diferencial por átomo adicional*  $E_{ads}$ , las cuales se calculan a partir de las siguientes expresiones,

$$E_{bin} = \frac{1}{n} \left( E_{slab+nCl} - E_{slab} - nE_{Cl} + \frac{n}{2}E_{diss-Cl_2} \right) \quad (3.2)$$

$$E_{ads} = \left( E_{slab+nCl} - E_{slab+(n-1)Cl} - E_{Cl} + \frac{1}{2}E_{diss-Cl_2} \right) \quad (3.3)$$

donde  $E_{slab+nCl}$  es la energía calculada para el bloque (o *slab*) de Au(100) que contiene en su superficie  $n$  átomos de Cl,  $E_{slab}$  es la energía del *slab* relajado de Au(100) sin átomos de Cl adsorbidos,  $E_{Cl}$  es la energía de un átomo de Cl y  $E_{diss-Cl_2}$  es la energía de disociación de la molécula de cloro.

Finalmente, cabe aclarar que las energías  $E_{bin}$  y  $E_{ads}$ , al ser calculadas para una amplia variedad de arreglos con distintos valores de recubrimientos  $\theta$ , pueden ser analizadas y expresadas en función de esta variable, esto es,

$$E_{\alpha} = E_{\alpha}(\theta) \quad (3.4)$$

con  $\alpha = bin$  ó  $ads$ , según corresponda. En particular, aquí se analiza el caso específico en que  $\alpha = ads$  para luego ser implementada en el método de Monte Carlo, como bien se detalla más adelante en la Sección 3.3.3.

### 3.2.2 Termodinámica *ab-initio*

Métodos teóricos como el DFT, permiten la descripción y hasta la predicción de los comportamientos electrónicos e interacciones que gobiernan procesos elementales entre átomos y moléculas de un sistema. Al trabajar con tales herramientas, es importante tener en cuenta que los cálculos llevados a cabo se hacen para sistemas a temperatura y presión cero. En este contexto, la termodinámica *ab-initio* es la herramienta que se debe implementar para poder utilizar la información obtenida a partir de cálculos DFT a situaciones con temperatura y presiones finitas [17, 18]. A su vez, este proceso permite obtener las funciones termodinámicas, como la energía libre de Gibbs, y de este modo, poder evaluar propiedades macroscópicas del sistema bajo consideración.

Aquí, la termodinámica *ab-initio* se implementa para estudiar la estabilidad de las distintas nanoestructuras emuladas, en función del potencial del electrodo. Esto se hace a través de la cantidad *variación de la energía libre superficial*  $\Delta\gamma$ . Luego, la estructura con composición y geometría más estable es aquella que minimice esta función.

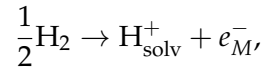
Dado un arreglo conformado por un bloque Au(100) con área  $A_{cell}$  y  $n$  átomos de Cl adsorbidos sobre esta área, entonces  $\Delta\gamma$  se define de la siguiente manera [19–21],

$$\Delta\gamma = \frac{n}{A_{cell}} \left[ E_{bin} + \Delta E_{ZPE} - T\Delta S - k_B T \ln a_{Cl^-} - e^- \left( U_{Ag/AgCl} - U_{Ag/AgCl}^0 \right) \right] \quad (3.5)$$

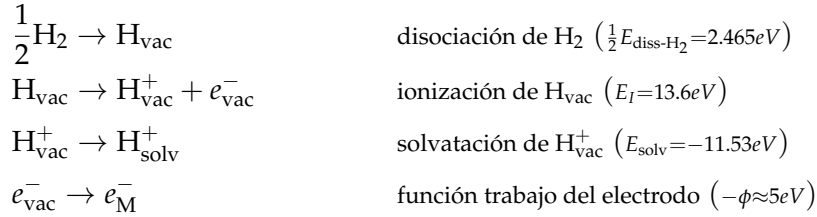
donde  $E_{bin}$  es la energía de enlace promedio;  $\Delta E_{ZPE}$ , la variación de la energía de punto cero;  $T$ , la temperatura del sistema;  $\Delta S$ , la pérdida de entropía traslacional de la molécula  $Cl_2$  en estado gaseoso al adsorberse sobre la superficie;  $k_B$ , la constante de Boltzmann;  $a_{Cl^-}$  es la actividad del cloruro;  $e^-$  es la carga del electrón; y  $U_{Ag/AgCl}$  y  $U_{Ag/AgCl}^0$  son el potencial del electrodo vs Ag/AgCl y potencial de referencia, respectivamente.

Los valores numéricos de las cantidades involucradas en la Ec. 3.5 se discuten a continuación. En primer lugar, para cada estructura considerada, la energía  $E_{bin}$  se obtiene a partir de cálculos DFT (reportados en la Ref. [32]) y la Ec. 3.2. La corrección de energía de punto cero y entropía, que aparece a través del término  $\Delta E_{ZPE} - T\Delta S$ , fue previamente calculada por Hansen *et al.* en la Ref. [19] para un temperatura  $T = 298K$ , obteniendo un valor de  $0.37eV$ . Por su parte, con el fin de poder hacer una comparación con los resultados obtenidos experimentalmente en la Ref. [31], se fija la actividad del cloruro a un valor constante de  $a_{Cl^-} = 0.01M$ . Finalmente, respecto al potencial del electrodo (último término),  $U_{Ag/AgCl}$  es la variable a ser modificada y  $U_{Ag/AgCl}^0$ , el potencial de electrodo absoluto basado en ciclos termodinámicos [1, 33] que establecen una escala de energía común. Los ciclos termodinámicos considerados para el presente análisis son las reacciones de *oxidación del hidrógeno* y de *reducción de cloro*, las cuales se analizan en detalle a continuación.

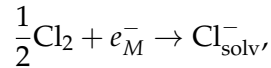
La reacción global para la oxidación de hidrógeno es



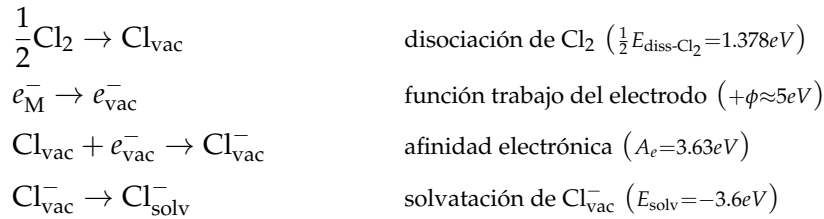
donde el subíndice *solv* hace referencia a la solvatación y  $e_M$  es un electrón que se ubica en el nivel de Fermi del *bulk* del electrodo. Los pasos para este ciclo termodinámico se detallan junto con el valor de las energías asociadas a cada proceso involucrado,



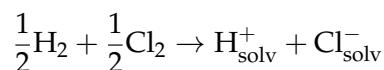
El subíndice *vac* hace referencia al vacío. La función trabajo  $\phi$  del electrodo, se define como la energía necesaria para *extraer* un electrón desde el nivel de Fermi en el *bulk* del metal hacia un punto *justo por fuera* de la superficie (en este caso el vacío). Por lo tanto, dada la dirección de la última reacción, esta cantidad debe ir con signo negativo. Finalmente, para conocer la energía total de este ciclo, basta con calcular  $\frac{1}{2}E_{\text{diss-H}_2} + E_I + E_{\text{solv}} - \phi$  y así obtener un valor de  $-0.465\text{eV}$ . Por otra parte, la reacción global para la reducción del cloruro es



Cuyos pasos y respectivas energías del ciclo termodinámico son



La energía total involucrada en este ciclo se obtiene de calcular  $\frac{1}{2}E_{\text{diss-Cl}_2} - A_e + E_{\text{solv}} + \phi$ , lo que da un valor de  $-0.852\text{eV}$ . Finalmente, sumando las dos reacciones globales,



se puede obtener el potencial de equilibrio, el cual toma un valor de  $-0.465\text{eV} - 0.851\text{eV} = -1.317\text{eV}$  vs SHE (por sus siglas en inglés *standard hydrogen electrode*), cantidad equivalente a  $U_{\text{Ag/AgCl}}^0 = -1.16\text{V}$  vs Ag/AgCl cuando se considera como electrodo de referencia Ag/AgCl.



### 3.2.3 Monte Carlo en el ensamble gran canónico

Si bien los análisis abordados con termodinámica *ab-initio* basados en cálculos DFT permiten entender numerosos aspectos físicos del proceso de adsorción de Cl sobre electrodos de Au(100), éstos están limitados a sistemas conformados por un número pequeño de átomos. En este marco, la implementación del método de Monte Carlo permite extender estos análisis a sistemas de mayor tamaño y también, a mayor cantidad de reacciones y configuraciones posibles. Por lo tanto, es un método de gran utilidad para poder complementar los resultados obtenidos mediante las otras técnicas. En este capítulo, se desarrolla una estrategia para emplear los parámetros energéticos obtenidos mediante cálculos DFT en las simulaciones de Monte Carlo.

En términos generales, las simulaciones con Monte Carlo permiten estudiar las distintas configuraciones de un sistema en estados de equilibrio, en función de distintas condiciones externas. En el caso particular del Monte Carlo en el ensamble *gran canónico*, el método permite describir todos los posibles estados de un sistema aislado en equilibrio *térmico* y *químico* con algún reservorio, esto es, sistemas a temperatura  $T$  y potencial químico  $\mu$  fijos, y un número de átomos  $N$  fluctuante. En este contexto, los procesos de adsorción y desorción son un claro ejemplo en donde el número de átomos cambia en función de distintas condiciones externas, por lo que el ensamble gran canónico es el adecuado para estudiarlos.

La estrategia que se desarrolla para modelar el sistema e implementar el método Monte Carlo es utilizar un modelo de redes [22–25], el cual consiste, a grandes rasgos, en emular la superficie Au(100) como una red cuadrada con un total de  $m$  ( $= L \times L$ ) sitios equidistantes, cada uno representando un *sitio de adsorción*. Tal como se discutió en la Sección 3.2.2, se considera que la adsorción del Cl sucede sólo sobre los sitios *hollow*. Si bien este punto representa una limitación del modelo, en tanto que no considera posibles desplazamientos parciales del Cl sobre el sitio *hollow*, debe tenerse en cuenta que esto ocurre sólo para recubrimientos en el intervalo  $\theta > 0.5$  (tal como se observó en las Refs. [26, 31]), mientras que este método se aplica para  $\theta \leq 0.5$ . La red cuadrada que emula la superficie se construye a partir de un vector  $c_i$  (con  $i = 1, \dots, m$ ) cuyos elementos representan los diferentes sitios de adsorción, que a su vez se encuentran *vacíos* u *ocupados* por átomos de Cl, acorde a las condiciones externas a las que está sujeto el sistema. Esto se representa asignando los valores  $c_i = 1$  ó  $0$ , dependiendo si en  $i$  hay o no adsorbido un átomo de Cl, respectivamente. Finalmente, para evitar efectos de borde, se implementan condiciones periódicas de contorno.

Tal como se mencionó previamente, las condiciones externas en el ensamble gran canónico, quedan determinadas por las cantidades  $T$  y  $\mu$ . Sin embargo, cabe notar que dado que el sistema que aquí se considera está sujeto a un ambiente electroquímico, se debe considerar el potencial *electroquímico*  $\tilde{\mu}$ , en lugar del potencial químico  $\mu$ . Esta variable depende no sólo de la concentración del haluro  $a_{Cl^-}$ , sino también del potencial del electrodo  $U$ . En este trabajo, se busca investigar el sistema para valores de  $T$  y  $a_{Cl^-}$  constantes, y para determinado intervalo de valores de  $U$ .

Ahora bien, una vez fijadas las condiciones externas del sistema, éste sufre diferentes transformaciones a través de la sucesión de determinados eventos, hacia una configuración de equilibrio térmico. En el esquema de Monte Carlo en el ensamble gran canónico, estos eventos son la adsorción y desorción de un átomo de Cl en un sitio  $i$  de la red cuadrada, la cual contiene previamente  $n$  átomos adsorbidos en los sitios  $j$  con  $j \neq i$ . Cuando alguno de los eventos posibles ocurre, el sistema experimenta un cambio en la energía libre de Gibbs  $\Delta G$  dado por la expresión,

$$\begin{aligned} \Delta G &= G(n) - G(n \mp 1) = \tilde{\mu} \\ &= \pm \left[ E_{\text{ads}} + \Delta E_{\text{ZPE}} - T\Delta S - k_B T \ln a_{\text{Cl}^-} - e^{-\left( U_{\text{Ag}/\text{AgCl}} - U_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0 \right)} \right] \end{aligned} \quad (3.6)$$

donde los signos  $\pm$  corresponden a si el evento en cuestión es adsorción o desorción, respectivamente;  $E_{\text{ads}}$  es la energía de adsorción por átomo adicional definida como en la Ec. 3.3; y los demás términos, como los discutidos en la Ec. 3.5 de la Sección 3.2.2. Notar además, que el último término de la Ec. 3.6, al igual que para la Ec. 3.5, expresa al potencial del electrodo  $U$  referenciado a  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0$ .

Si bien las expresiones de las Ecs. 3.5 y 3.6 presentan muchas similitudes, es importante notar que de ambas se logra obtener distinta información sobre el sistema. La diferencia más importante radica en el parámetro energético que debe utilizarse:  $E_{\text{bin}}$  y  $E_{\text{ads}}$ . Por un lado,  $E_{\text{bin}}$  da información sobre la energía promedio de cada átomo que forma parte de determinada configuración, mientras que  $E_{\text{ads}}$ , toma en cuenta la energía necesaria para que un átomo se adsorba en alguna configuración previamente arreglada, esto es, no sólo toma en cuenta la variación del número  $n$  del sistema, sino que contiene información más detallada acerca del ordenamiento del *slab*. La discusión sobre los efectos de cada uno de estos parámetros se retoman más adelante en la Sección 3.3.4.

La evolución del sistema a través de la ocurrencia de los distintos eventos se hace a través del *algoritmo de Metrópolis* [34], el cual se detalla a continuación. En primer lugar, se selecciona aleatoriamente un sitio  $i$  del sustrato. En segundo lugar, se propone *sacar* o *poner* una partícula allí, dependiendo si originalmente el sitio está ocupado o vacío, respectivamente. Por ejemplo, si el sitio  $i$  está originalmente ocupado ( $c_i = 1$ ), entonces se propone sacar la partícula ( $c_i = 0$ ). El cambio propuesto se acepta con una probabilidad  $p$  definida como,

$$p = \min \left\{ 1, \exp \left( -\frac{\Delta G}{k_B T} \right) \right\} \quad (3.7)$$

donde  $\Delta G$  se calcula a partir de la Ec. 3.6. El algoritmo de Metrópolis se ejecuta sistemáticamente  $m$  veces, esto es, tantas veces como sitios totales tenga el sustrato. Todo este procedimiento se define como paso de Monte Carlo o *mcs* (por sus siglas en inglés *Monte Carlo step*) y es implementado la cantidad necesaria de veces para que el sistema alcance el estado de equilibrio. Finalmente, la configuración de equilibrio obtenida es analizada a partir de los distintos ordenamientos y arreglos que adquiera

el adsorbato, como así también, a través de la cantidad  $\theta$ , definida como en la Ec. 3.1.

Aquí, es importante aclarar que cada configuración obtenida está asociada a las condiciones externas definidas a través de los parámetros  $T$ ,  $a_{Cl^-}$  y  $U_{Ag/AgCl}$ . Luego, si se desea investigar el sistema para un intervalo de valores de  $U_{Ag/AgCl}$ , se debe aplicar este método en toda la región de interés. De este modo, se puede construir el perfil de  $\theta$  en función de la variable  $U_{Ag/AgCl}$  (isoterma de adsorción), la cual a su vez, puede ser estudiada en comparación a resultados experimentales previamente reportados [31].

El sustrato emulado cuenta con un tamaño de  $m = 100 \times 100$ . El número total de *mcs* que se ejecutan para alcanzar las configuraciones de equilibrio son  $mcs_{term} = 10^4$ . Seguido a esto, se ejecutan otros  $10^4$  *mcs* para poder calcular los valores de  $\theta$ . Esto último se hace promediando un total de  $10^2$  configuraciones durante la implementación de esta parte del método. Todo este proceso se ejecuta para el intervalo  $U_{Ag/AgCl} = [-0.2, 0.8]V$  vs Ag/AgCl y con una distancia entre estos valores de  $\Delta U_{Ag/AgCl} = 0.01V$  vs Ag/AgCl. De este modo, se obtiene la isoterma de adsorción  $\theta(U_{Ag/AgCl})$ . En total se simulan 30 isotermas las cuales son finalmente promediadas. Los valores que toman las cantidades  $\Delta E_{ZPE} - T\Delta S$ ,  $T$ ,  $a_{Cl^-}$  y  $U_{Ag/AgCl}^0$  fueron discutidos en la Sección 3.2.2. Finalmente, para poder determinar el valor numérico del parámetro  $E_{ads}$  de la Ec. 3.6, debe recordarse que esta cantidad es estudiada y definida en función del recubrimiento  $\theta$  del sustrato (ver Ec. 3.4 en la Sección 3.2.1). Sin embargo, la relación  $E_{ads} = E_{ads}(\theta)$  hallada a partir de los resultados obtenidos con cálculos DFT, valen para sistemas conformados por un número pequeño de átomos, en comparación al sistema emulado para la aplicación del método Monte Carlo, cuyo tamaño es considerablemente mayor. Por lo tanto, para evaluar el evento de adsorción o desorción en un sitio  $i$  del sustrato, en primer lugar, se debe estudiar el entorno de  $i$ , para luego, precisar la cantidad  $E_{ads}$ . Para ello, se determina el recubrimiento  $\theta$  sólo de la *subred* cuadrada centrada en  $i$  y de tamaño  $5 \times 5$ . Una vez calculado el valor para  $\theta$  de esta subred, la energía  $E_{ads} = E_{ads}(\theta)$  asociada al evento en cuestión, puede quedar determinada, garantizando así la validez del parámetro energético  $E_{ads}$  obtenido con DFT.

Una de las principales dificultades de la implementación del método Monte Carlo es poder conocer y emular las interacciones laterales entre los átomos del adsorbato [24, 25]. Este problema aquí se aborda a través de la relación  $E_{ads} = E_{ads}(\theta)$ , que a su vez, considera interacciones laterales energéticas de hasta quintos primeros vecinos entre los átomos adsorbidos.

### 3.3 Resultados

En esta Sección se muestran y analizan los resultados obtenidos para la adsorción de Cl sobre electrodos de Au(100). En primer lugar, en la Sección 3.3.1, se exhiben los resultados obtenidos de las cantidades energéticas  $E_{bin}$  y  $E_{ads}$  a partir de cálculos con DFT, para luego ser sistematizados y analizados en función de los respectivos



### 3.3.1 Energías de enlace y de adsorción

En la Fig. 3.1 se exhiben las configuraciones, o *slabs*, estudiadas mediante cálculos DFT. Cada una de estas configuraciones está esquematizada como una cuadrícula azul de  $f$  filas,  $c$  columnas y compuesta por un total de  $m = f \times c$  celdas. A su vez, cada una de estas  $m$  celdas representa un sitio de adsorción de la superficie Au(100), esto es, un sitio *hollow* del sustrato, tal como se discutió en la Sección 3.2.1. Las celdas coloreadas (ya sea en azul, rojo, verde o amarillo) simbolizan los sitios sobre los que hay adsorbidos átomos de Cl, mientras que las celdas en blanco, sitios de adsorción desocupados.

A la derecha de cada configuración se especifica el valor de recubrimiento  $\theta$ , calculada como en la Ec. 3.1. Los arreglos se ordenan con  $\theta$  creciente, de arriba hacia abajo y de izquierda a derecha. Notar que para todos los casos se cumple con la desigualdad  $\theta \leq 0.5$ , pues tal como se discutió en la Sección 3.2.1, para configuraciones con  $\theta > 0.5$ , los átomos de Cl dejan de adsorberse en los sitios *hollow* y por lo tanto, el modelo de redes deja de valer. Esta discusión se retoma más adelante a partir de la Fig. 3.4 (extraída de la Ref. [32]).

Para cada configuración también se exhiben los resultados de energía de adsorción  $E_{\text{ads}}$  y de enlace promedio  $E_{\text{bin}}$ , obtenidas a partir de cálculos con DFT y de las Ecs. 3.2 y 3.3, respectivamente. Ambas cantidades se estructuran en dos columnas: en la primera se muestran los resultados para  $E_{\text{ads}}$  y en la segunda, para  $E_{\text{bin}}$ . Es importante notar que los distintos valores de  $E_{\text{ads}}$  se exhiben en distintos colores (rojo, verde y amarillo). Esto se debe a que cada uno de estos resultados tiene asociado un átomo en particular, representado en la cuadrícula por una celda coloreada con el mismo color. De este modo,  $E_{\text{ads}}$  es la energía de adsorción de un átomo sobre el *slab* con configuración como la esquematizada pero sin este átomo (esto es, el término  $E_{\text{slab}+(n-1)\text{Cl}}$  en la Ec. 3.3). Finalmente, los resultados obtenidos para la cantidad  $E_{\text{bin}}$  corresponden al ordenamiento exhibido en cada cuadrícula, independientemente de los colores con los que se representen los distintos sitios, pues toma en cuenta la energía del *slab* promediada con el número total de átomos adsorbidos.

En total se consideran 60 configuraciones para las cuales se estudió la energía de enlace  $E_{\text{bin}}$  y un total de 75 eventos de adsorción a través del parámetro  $E_{\text{ads}}$ . A continuación se analizan los resultados de  $E_{\text{bin}}$  y  $E_{\text{ads}}$ , exhibidos en la Fig. 3.1, en función de la variable  $\theta$ .

#### $E_{\text{bin}}$ vs $\theta$

En la Fig. 3.2 se exhiben en círculos negros, todos los valores calculados para  $E_{\text{bin}}$  (exhibidos previamente en la Fig. 3.1) en función del recubrimiento  $\theta$  que tiene asociada cada configuración estudiada. Los valores de  $\theta$  se encuentran en el intervalo  $[0.024, 0.5]$ , mientras que los resultados obtenidos para  $E_{\text{bin}}/eV$ , en  $[-2.04, -1.45]$ .

Tal como se visualiza en la Fig. 3.1, numerosas configuraciones estudiadas comparten el mismo valor de  $\theta$ , lo que se traduce en la obtención de distintos valores de

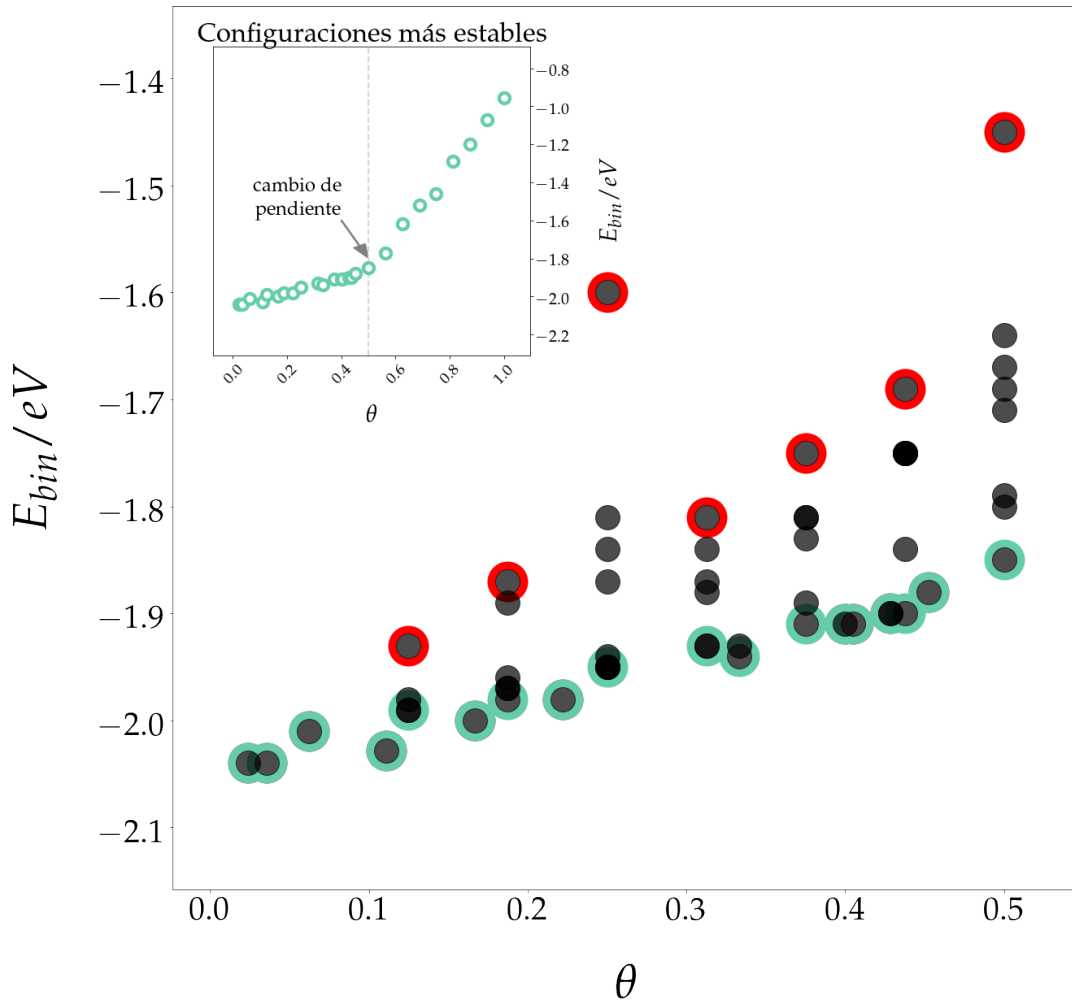


FIGURA 3.2:  $E_{\text{bin}}$  vs  $\theta$ . Los valores asociados a arreglos más estables se marcan en verde claro; y los asociados a arreglos menos estables, en rojo. *Inset*:  $E_{\text{bin}}$  vs  $\theta$  para todo el intervalo posible de  $\theta$  y para las configuraciones más estables. Se señala el aumento en la pendiente en  $\theta = 0.5$ .

$E_{\text{bin}}$  para la misma coordenada del eje de las abscisas, en el gráfico de la Fig. 3.2. Para estos casos particulares, se pueden determinar las estructuras *más estables* y *menos estables*, simplemente, identificando las configuraciones con el menor y mayor valor del parámetro  $E_{\text{bin}}$ , respectivamente. En el gráfico, esto se hace remarcando con bordes verde claro los pares ordenados con el valor más bajo de  $E_{\text{bin}}$ , y con bordes rojo, aquellos con valor más alto. A modo de completitud, estos arreglos también se exhiben en la Fig. 3.3: las cuadrículas verdes corresponden a los ordenamientos más estables, y las rojas, a los menos estables. Los *slabs* se ordenan de modo que en la misma fila se ubiquen aquellos con el mismo  $\theta$ , valor que se especifica a la izquierda de cada fila. Los valores de  $\theta$  que se abordan son (de arriba hacia abajo): 0.125, 0.188, 0.25, 0.313, 0.375, 0.438 y 0.5. Además, se muestran las energías de enlace  $E_{\text{bin}}$  de los ordenamientos que se analizan.

A partir de las Figs. 3.2 y 3.3 se observa una clara tendencia de aumento de  $E_{\text{bin}}$  con  $\theta$  creciente, tanto para las configuraciones más estables, como para las menos

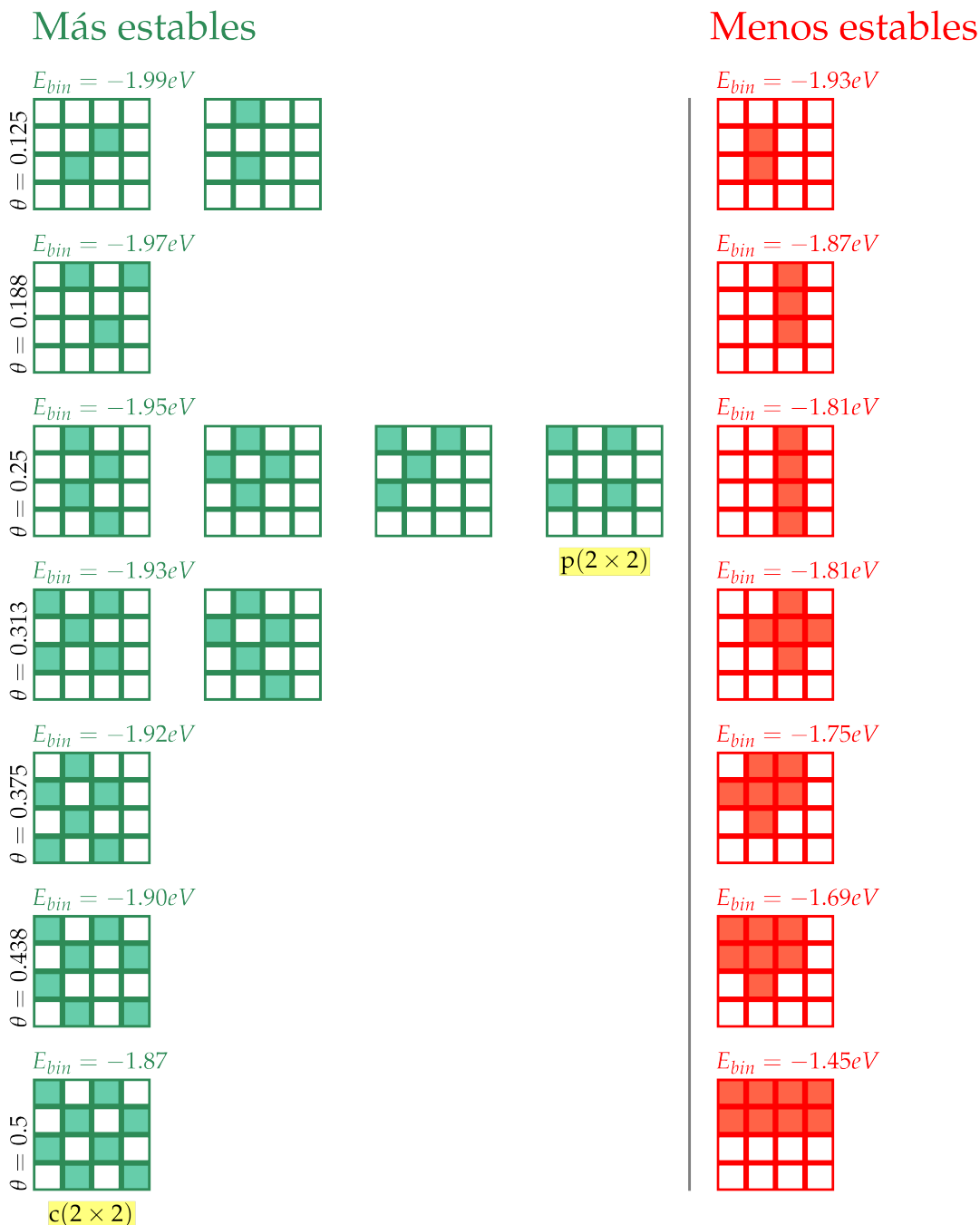


FIGURA 3.3: Distintas configuraciones con mismo  $\theta$ : las más estables se representan en verde y las menos, en rojo. Los *slabs* se ordenan de modo que en la misma fila se ubican los arreglos geométricos con el mismo  $\theta$ . También se especifica los  $E_{bin}$  de las distintas configuraciones.

estables. Más aún, la diferencia de  $E_{bin}$  entre ambas condiciones, también aumenta. En la Fig. 3.3, se evidencia que aquellas estructuras en donde los átomos de Cl se adsorben más alejados entre sí, presentan energías de enlace más bajas que aquellas en donde el adsorbato se ordena de modo tal que los átomos se ubican en sitios primeros vecinos. Es en este sentido en que se puede interpretar el aumento de  $E_{bin}$  con  $\theta$ : a mayor recubrimiento, entonces los átomos adsorbidos necesariamente



deben ubicarse en sitios cada vez más próximos entre sí. Por ejemplo, la estructura  $p(2 \times 2)$  (exhibida y señalizada en la Fig. 3.3) que tiene asociado un recubrimiento  $\theta = 0.25$ , presenta el arreglo geométrico con la máxima cantidad posible de adsorbatos para que los átomos presentes no tengan primeros ni segundos vecinos adsorbidos a su alrededor. Por lo tanto, las configuraciones con  $\theta > 0.25$  deben presentar al menos dos átomos adsorbidos en sitios segundos vecinos. Una propiedad similar presenta la estructura  $c(2 \times 2)$  (también, exhibida y señalizada en la Fig. 3.3). Este ordenamiento tiene asociado un recubrimiento de  $\theta = 0.5$  y es el arreglo geométrico con la máxima cantidad posible de adsorbatos para que los átomos presentes no cuenten con primeros vecinos adsorbidos a su alrededor. Por lo tanto, para  $\theta > 0.5$ , todas las estructuras deben presentar al menos, dos átomos adsorbidos en sitios primeros vecinos. La relación existente entre los valores de energía, el recubrimiento y la cantidad de átomos adsorbidos en sitios primeros vecinos se investiga con mayor profundidad más adelante, cuando se aborda el estudio del parámetro  $E_{\text{ads}}$  en función de  $\theta$ .

Ahora bien, retomando los resultados de la Fig. 3.2, debe notarse que en los casos en donde los valores de  $\theta$  tienen asociado sólo una configuración, es decir, sólo un valor de  $E_{\text{bin}}$ , entonces los pares ordenados también se destacan con bordes verdes. Esto es debido a que para estos ordenamientos, sucede que los adsorbatos se arreglan de modo tal que no tienen adsorbidos otros átomos en sus sitios primeros vecinos (exceptuando sólo el caso para  $\theta = 0.452$ ). Por lo tanto, por lo discutido previamente, estas configuraciones se consideran como las más estables. Aclarado esto, en el *inset* de la Fig. 3.2 se muestran los resultados de  $E_{\text{bin}}$  en función de  $\theta$  para las configuraciones más estables. Notar que aquí, se abarca la totalidad del intervalo posible para el recubrimiento, esto es,  $\theta = [0, 1]$ . Los valores obtenidos para los parámetros energéticos en este caso, se encuentran en el intervalo  $E_{\text{bin}}/eV = [-2.04, -0.96]$ . Los cálculos llevados a cabo para obtener las energías  $E_{\text{bin}}$  en el intervalo  $\theta = [0.5, 1]$ , se detallan en la Ref. [32]. A partir de estos resultados, se pone de manifiesto cómo aumentan los valores de  $E_{\text{bin}}$  con  $\theta$  creciente, y más aún, este crecimiento es mayor aún para  $\theta > 0.5$ . Esta característica se señala en la figura, en donde se observa claramente un abrupto cambio en la pendiente de  $E_{\text{bin}}$  en función de  $\theta$ , lo que va en línea con lo discutido anteriormente, en el sentido que se evidencia un aumento de la energía de enlace en configuraciones cuyos átomos se ubiquen en sitios primeros vecinos entre sí y esto, a su vez, necesariamente ocurre cuando  $\theta > 0.5$ .

Con el fin de analizar en más detalle lo que ocurre con el sistema en la región  $\theta > 0.5$ , en la Fig. 3.4 se muestran resultados obtenidos y reportados en la Ref. [32]. Allí se exhiben cuatro *slabs* con  $(4 \times 4)$  celdas unidad y  $\theta = 0.6875 (> 0.5)$ . Cada uno de estos arreglos cuenta con 11 átomos de Cl adsorbidos sobre el bloque de Au(100), resultando en distintas configuraciones finales para cada caso. En la parte superior de cada ordenamiento, las cuadrículas esquematizan la distribución del adsorbato según el modelo de redes, esto es, considerando que los átomos se depositan sobre los sitios *hollow* del sustrato. Por su parte, en las imágenes inferiores se exhiben las

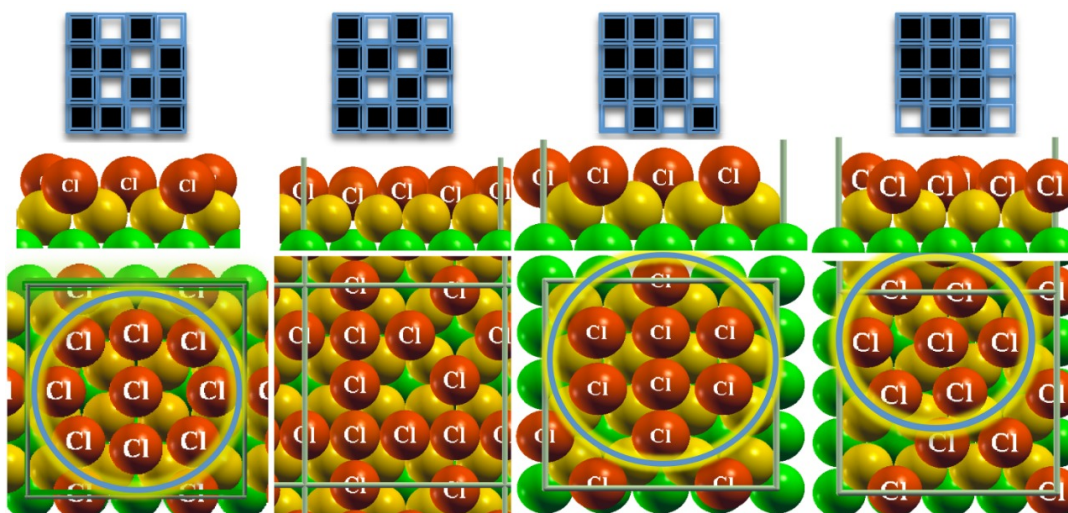


FIGURA 3.4: Slabs con  $(4 \times 4)$  celdas unidad y  $\theta = 0.6875$ . En la parte superior de cada ordenamiento, las cuadrículas esquematizan la distribución del adsorbato según el modelo de redes. En la parte inferior, las esferas verdes y amarillas representan la segunda y primera capa del sustrato Au(100), respectivamente, y las rojas, los átomos de Cl. Se exhiben dos vistas distintas del sistema: arriba una vista lateral y abajo, una vista superior. Estas estructuras se obtienen después de relajar el sistema. Resaltado en círculos, se identifica la tendencia del adsorbato a formar estructuras hexagonales. Figura extraída de la Ref. [32].

estructuras correspondientes a las superiores: las esferas verdes y amarillas representan la segunda y primera capa del sustrato Au(100), respectivamente, y las rojas, los átomos de Cl adsorbidos. Además, notar que se exhiben dos vistas distintas del sistema: arriba se muestra una vista lateral mientras que abajo, una vista superior. La particularidad de estas representaciones, a diferencia de las cuadrículas, es que se obtienen después de permitir relajar la capa de aniones y las dos capas superiores del sustrato Au(100), mediante simulaciones y cálculos con DFT (ver detalles en la Ref. [32]). A partir de estos resultados, se observa que las estructuras relajadas exhiben desplazamientos del adsorbato de los sitios *hollow*, debido a la repulsión entre primeros vecinos. Este fenómeno también fue observado experimentalmente para la adsorción del bromuro sobre electrodos de Ag(100), por Ocko *et al.* en la Ref. [35]. Los desplazamientos del Cl hacia sitios *bridge* se hacen evidente en varias de las estructuras exhibidas, produciendo además corrugación en la capa de aniones en la dirección perpendicular al área del sustrato. Además, resaltado en círculos, se puede identificar una tendencia del adsorbato a formar estructuras hexagonales. Por lo tanto, a partir de los resultados obtenidos en la Ref. [32], si se comparan los ordenamientos iniciales propuestos en las cuadrículas con los ordenamientos finales obtenidos mediante la relajación de estos sistemas, queda en claro que el modelo de redes deja de valer en las condiciones  $\theta > 0.5$ .

Finalmente, la estabilidad de todas las configuraciones exhibidas en las Figs. 3.1 y 3.2 se evalúan en función del potencial de electrodo  $U$  con análisis termodinámico *ab-initio* en la Sección 3.3.2.

$E_{\text{ads}}$  vs  $\theta$ 

Tal como se observó a partir del estudio del parámetro energético  $E_{\text{bin}}$  en función del recubrimiento  $\theta$ , la estabilidad de las distintas configuraciones emuladas depende fuertemente de cuán cerca o lejos se adsorban entre sí, los átomos de Cl, sobre el *slab* de Au(100). Para poder tener una mejor comprensión de este fenómeno, en esta sección se propone investigar los diferentes eventos de adsorción a través del parámetro energético  $E_{\text{ads}}$ , no sólo en función de la variable  $\theta$ , sino también del número de primeros y segundos vecinos.

Dada la geometría del sistema que se modela (superficie con estructura (100)), la cantidad total de sitios primeros vecinos que tiene cualquier sitio  $i$  del *slab* es 4. Lo mismo ocurre para la cantidad total de segundos vecinos. Esto se puede visualizar en la parte superior de la Fig. 3.5. Allí se modela un fragmento del sustrato mediante una cuadrícula de tamaño  $3 \times 3$ , centrada en algún sitio arbitrario  $i$ , destacado en color rojo. Tal como se observa, las 8 celdas aledañas a la roja, representan los sitios

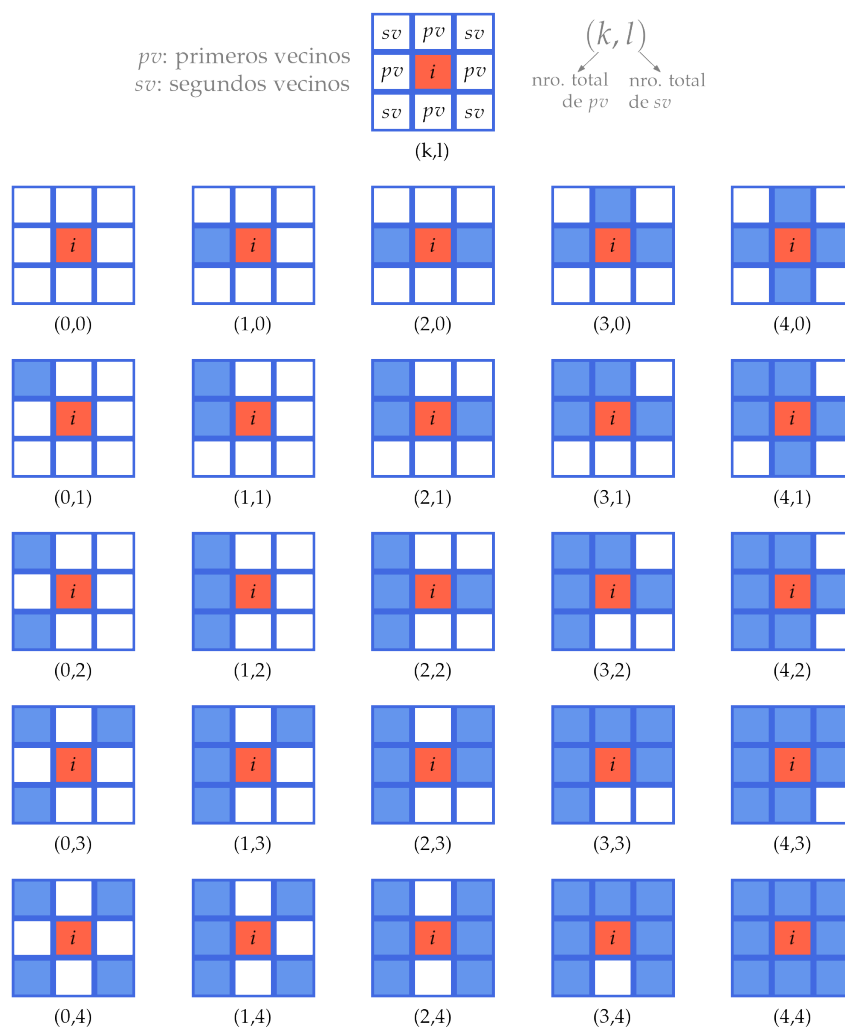


FIGURA 3.5: Diferentes ordenamientos para un evento de adsorción en un sitio  $i$ . Se abordan todas las configuraciones posibles para las cantidades  $(k, l)$ . En cada fila los arreglos tienen el mismo  $k$  y en cada columna, el mismo  $l$ .

primeros y segundos vecinos de  $i$ , indicadas en la figura con las iniciales  $pv$  y  $sv$ , respectivamente. Luego, el evento de adsorción de un átomo de Cl sobre algún sitio  $i$ , puede clasificarse según el número total de primeros y segundos vecinos que haya ocupados previo al evento, lo que da como resultado las cantidades  $k$  y  $l$ , respectivamente. Notar que  $k$  y  $l$  son números enteros que pueden valer de 0 hasta 4. En la Fig. 3.5, se esquematizan diferentes ordenamientos para algún evento de adsorción en un sitio  $i$  arbitrario. Allí se consideran todas las combinaciones posibles para el par de números  $(k, l)$  y se ejemplifican con algún arreglo en particular. Notar que hay un total  $5^2 = 25$  de  $(k, l)$  posibles. Finalmente, los *slabs* que se encuentran en la misma fila comparten el mismo valor de  $k$ , y aquellas en la misma columna, el mismo  $l$ .

En la Fig. 3.6 se muestran los resultados obtenidos para el parámetro  $E_{ads}$  (exhibidos previamente en la Fig. 3.1) en función del recubrimiento  $\theta$  que tiene asociado

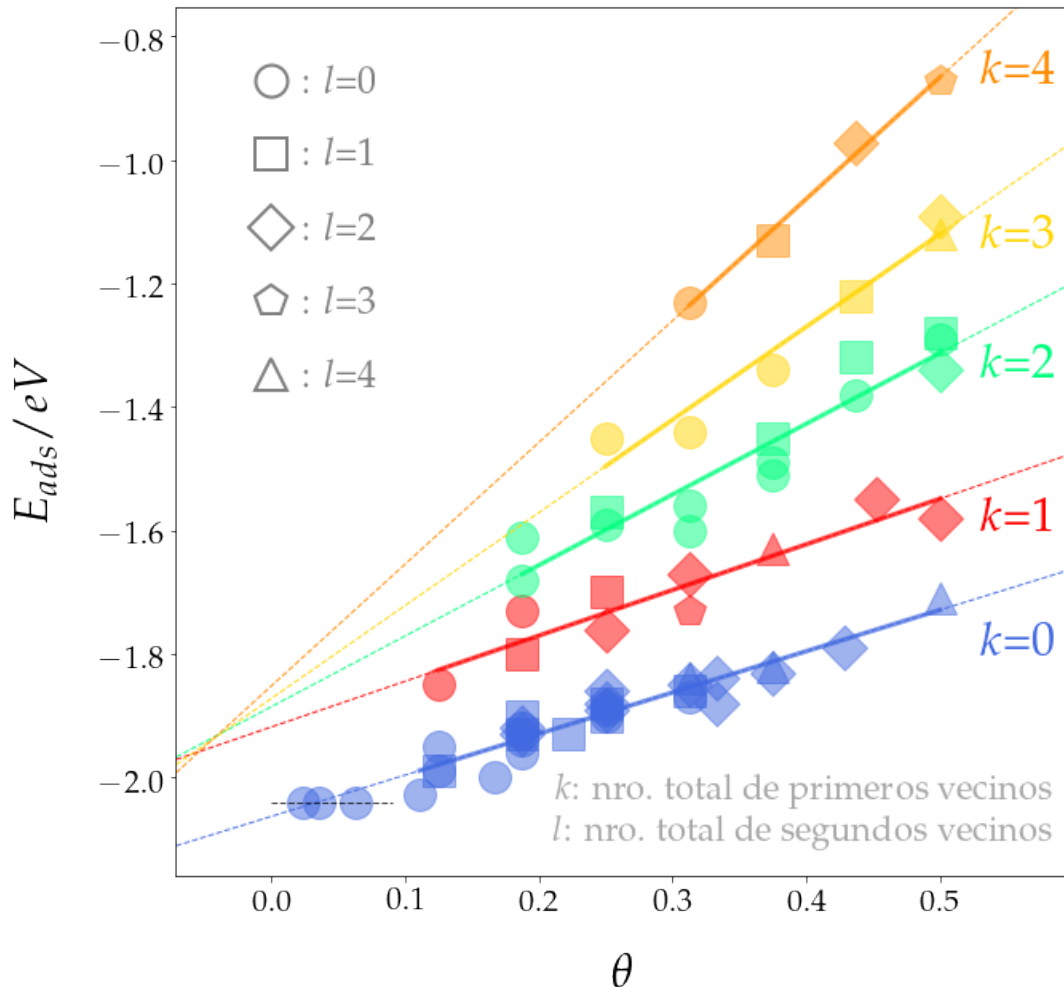


FIGURA 3.6:  $E_{ads}$  vs  $\theta$ . Los resultados se representan en distintos colores acorde al parámetro  $k$ : azul ( $k = 0$ ), rojo ( $k = 1$ ), verde ( $k = 2$ ), amarillo ( $k = 3$ ) y naranja ( $k = 4$ ). Además, se representan con distintos símbolos acorde al parámetro  $l$ : círculos ( $l = 0$ ), cuadrados ( $l = 1$ ), rombos ( $l = 2$ ), pentágonos ( $l = 3$ ) y triángulos ( $l = 4$ ). Las rectas de ajuste se exhiben en los colores correspondientes al conjunto de valores  $E_{ads}^k$  asociados.

cada evento de adsorción estudiado. Al igual que para  $E_{\text{bin}}(\theta)$ , los valores de  $\theta$  se encuentran en el intervalo  $[0.024, 0.5]$ , mientras que los resultados obtenidos para  $E_{\text{ads}}/eV$ , en  $[-2.04, -0.87]$ . De acuerdo a lo discutido previamente y a las configuraciones exhibidas en la Fig. 3.1, los resultados se clasifican según los números  $k$  y  $l$  (primeros y segundos vecinos, respectivamente) que haya presentes previo al evento de adsorción. Esta clasificación se representa implementando distintos colores y símbolos dentro del gráfico, los cuales se detallan a continuación. Aquellos resultados marcados en azul, rojo, verde, amarillo y naranja, representan los eventos cuya cantidad  $k = 0, 1, 2, 3$  y  $4$ , respectivamente. Por su parte, aquellos representados en círculos, cuadrados, rombos, pentágonos y triángulos, a los eventos cuya cantidad  $l = 0, 1, 2, 3$  y  $4$ , respectivamente.

A partir de los resultados de la Fig. 3.6, se observa que los eventos de adsorción que tienen el mismo valor del parámetro  $k$ , esto es  $E_{\text{ads}}^k$ , presentan una clara tendencia de crecimiento lineal con la variable  $\theta$  (ver los puntos representados en el mismo color). Por lo tanto, la relación entre el parámetro energético y el recubrimiento puede expresarse mediante la siguiente ecuación,

$$E_{\text{ads}}(\theta) = E_{\text{ads}}^k(\theta) = A_k\theta + B_k, \quad k = 0, \dots, 4 \quad (3.8)$$

donde  $A_k$  y  $B_k$  son los parámetros de la recta que ajusta cada uno del conjunto de datos  $E_{\text{ads}}^k$ , en función de  $\theta$ , con  $k = 0, 1, 2, 3$  y  $4$ . Los valores obtenidos para estos parámetros se exhiben en la Tabla 3.1. Además, las distintas rectas de ajuste se exhiben en el gráfico representadas en el color del  $k$  correspondiente, es decir, en azul, rojo, verde, amarillo y naranja, para  $k = 0, 1, 2, 3$  y  $4$ , respectivamente.

Numerosas son las observaciones que se pueden hacer a partir de los resultados exhibidos en la Fig. 3.6. En primer lugar, los valores obtenidos para  $E_{\text{ads}}$  no presentan evidencia de tener dependencia con el número total de segundos vecinos ocupados  $l$  (sólo con la variable  $\theta$  y el parámetro  $k$ ), lo que implica que los efectos de largo alcance, probablemente debidos a la depolarización, deben estar influenciados por los valores de recubrimientos del sustrato. Esto último se pone en evidencia para el conjunto de datos  $E_{\text{ads}}^0$  y  $l = 0$  (ver los círculos azules del gráfico). Si bien estos eventos de adsorción suceden en la ausencia de primeros y segundos vecinos, para el intervalo  $\theta > 0.1$  presentan un incremento en su valor en función del recubrimiento,

TABLA 3.1: Parámetros de la recta de ajuste  $A_k\theta + B_k$  de los datos de la Fig. 3.6.

$k$	$A_k/eV$	$B_k/eV$
0	$0.67 \pm 0.04$	$-2.05 \pm 0.01$
1	$0.7 \pm 0.1$	$-1.92 \pm 0.03$
2	$1.1 \pm 0.1$	$-1.89 \pm 0.04$
3	$1.5 \pm 0.2$	$-1.87 \pm 0.07$
4	$2.0 \pm 0.1$	$-1.85 \pm 0.05$

con la misma tendencia lineal que el conjunto de datos  $E_{\text{ads}}^0$  con  $l = 1, \dots, 4$ .

En segundo lugar, notar que los tres primeros puntos de la Fig. 3.6, presentan el mismo valor para  $E_{\text{ads}}$ , esto es,  $E_{\text{ads}}$  permanece constante hasta  $\theta \approx 0.063$ . Esto en la figura se representa a través de la línea negra a trozos horizontal. Estos resultados corresponden a eventos cuyos adsorbatos se encuentran separados entre sí por al menos tres sitios vacíos (ver las primeras 3 configuraciones de la Fig. 3.1). Las observaciones expuestas indican que en este intervalo hay ausencia de interacciones mutuas, por lo que los ajustes se hacen para los eventos con  $\theta > 0.1$ . Este hecho se remarca en el gráfico a través de las líneas sólidas, las cuales indican cuáles son los datos utilizados para llevar a cabo el ajuste, mientras que las líneas a trozos del mismo color, son su proyección.

Respecto a los parámetros de ajuste, a partir de la Fig. 3.6 y la Tabla 3.1, se observa que las pendientes  $A_k$  aumentan con  $k$  creciente. Además, con la excepción del caso  $k = 0$ , los valores de  $B_k$  coinciden, esto es, extrapolan al mismo valor de  $E_{\text{ads}}$  para recubrimiento nulo. Por otra parte,  $B_0$  toma un valor más bajo que el resto y coincide con la energía de adsorción de un solo adsorbato sobre una celda grande, o dicho de otro modo, sobre un sustrato cuyos adsorbatos están separados entre sí por al menos 3 sitios libres (como en las tres primeras configuraciones de la Fig. 3.1).

Finalmente, es importante destacar que la Ec. 3.8 no es más que la expresión necesaria para poder implementar el método de Monte Carlo, tal como se planteó en la Sección 3.2.3. Además, dado los resultados obtenidos, se espera que sólo aquellas estructuras cuyos adsorbatos no cuenten con primeros vecinos, puedan formarse a recubrimientos más bajos que  $\theta < 0.5$ .

### 3.3.2 Análisis con termodinámica *ab-initio*

En la Fig. 3.7 se exhiben los resultados obtenidos para la energía libre superficial  $\Delta\gamma$  en función del potencial del electrodo  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ . Estas cantidades se calculan según la Ec. 3.5 para todos los ordenamientos geométricos exhibidos en la Fig. 3.1. De este modo, para cada uno de estos arreglos, se obtiene una relación lineal entre estas dos variables, las cuales se representan en líneas sólidas grises. Tal como se discutió en la Sección 3.2.2, las estructuras que presentan composición y geometría más estable son aquellas que minimizan la energía libre superficial, por lo tanto, las rectas que presentan el menor valor de  $\Delta\gamma$  para algún intervalo de  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , corresponden a los ordenamientos más estables dentro de ese intervalo y son resaltadas en distintos colores dentro del gráfico. A su vez, los colores que se implementan tienen asociado algún valor de recubrimiento  $\theta$  que se especifica en la leyenda de la figura: las rectas correspondientes a estructuras con  $\theta \approx 0$  se representan en azul, mientras que aquellas con  $\theta \approx 0.5$ , en violeta (pasando por el verde, el amarillo y el rojo, en ese orden). Cabe recordar, que se estudia la estabilidad de los distintos arreglos con recubrimientos en el intervalo  $\theta \leq 0.5$ , pues es para estos valores que puede implementarse el modelo de redes. Luego, la configuración con  $\theta = 0.5625$  (ver la recta representada en rosa claro) sólo se exhibe para poder estimar el límite superior del

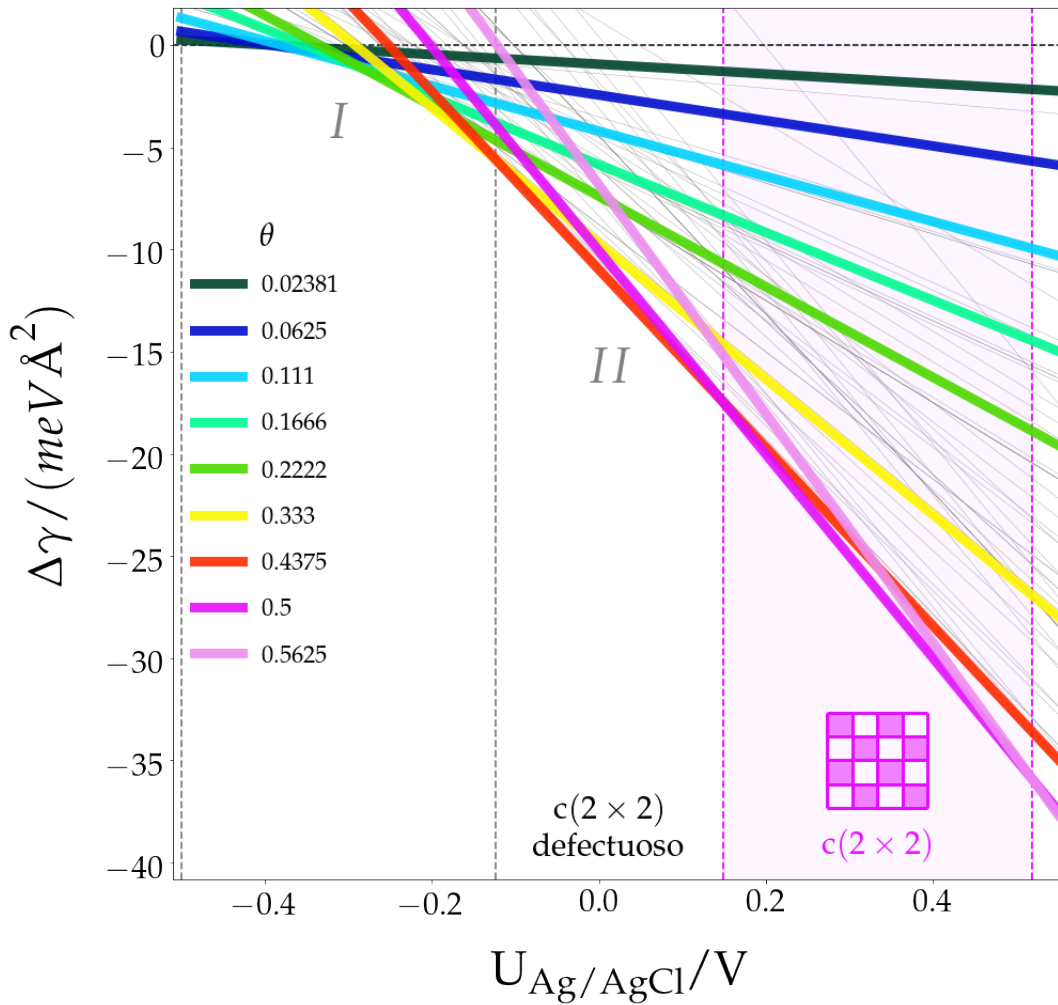


FIGURA 3.7:  $\Delta\gamma$  vs  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ . Las líneas sólidas grises son los resultados obtenidos para las configuraciones de la Fig. 3.1. Las rectas que minimizan  $\Delta\gamma$  en algún intervalo de  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  se resaltan en color y las estructuras asociadas se exhiben en la Fig. 3.8. Los colores implementados corresponden a algún valor de  $\theta$  que se especifica en la leyenda. La línea horizontal a trozos negra en  $\Delta\gamma = 0$  denota el límite superior de estabilidad de los ordenamientos. Se esquematiza la estructura  $c(2 \times 2)$  que es la que presenta estabilidad para mayor intervalo de potencial (ver zona sombreada) como así también el intervalo para estructuras  $c(2 \times 2)$  defectuosas. Los intervalos I y II son analizados con mayor detalle en la Fig. 3.9.

intervalo de estabilidad de las configuraciones. Finalmente, para que una estructura se considere estable, también debe ocurrir que  $\Delta\gamma < 0$ , por lo que este valor se marca en el gráfico con una línea a trozos horizontal negra.

Los resultados arrojan que la estabilidad del sistema, representado a través de las distintas estructuras de la Fig. 3.1, sucede para el intervalo  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = [-0.4, 0.55]\text{V}$ . En principio, esto va en consonancia con resultados experimentales [31, 36], en donde se observa que la adsorción de Cl sobre Au(100) no sucede para  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}} < -0.4\text{V}$ . Por su parte, la energía libre superficial toma valores en  $\Delta\gamma = [-35, 0]\text{meV}\text{\AA}^2$ .

Las estructuras más estables para algún intervalo de  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  se exhiben en la Fig. 3.8. Allí se representan en el mismo color de las rectas de la Fig. 3.7 que tienen



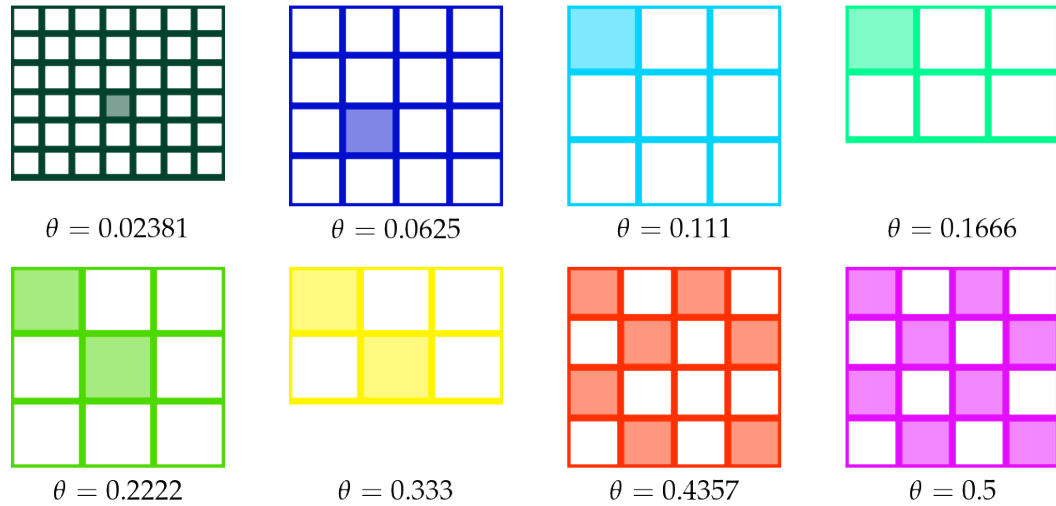


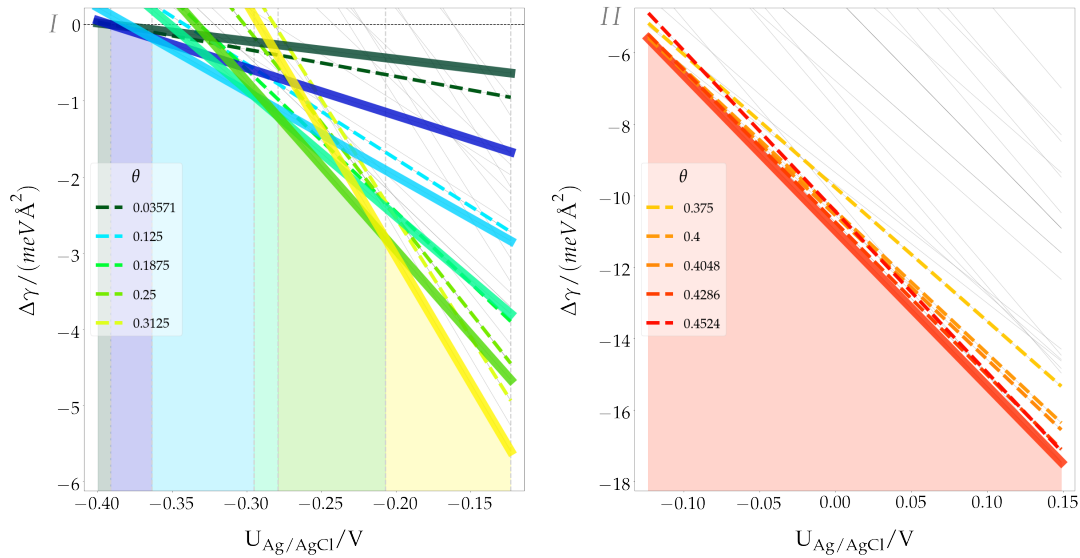
FIGURA 3.8: Estructuras que minimizan  $\Delta\gamma$  para algún intervalo de  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ . Los colores implementados son los usados en la Fig. 3.7 y debajo de cada configuración se especifica su valor de  $\theta$ .

asociadas. Tal como se anticipó a partir de los análisis de las Figs. 3.2 y 3.3, y de acuerdo a resultados experimentales, se observa que los ordenamientos de las estructuras más estables no cuentan con átomos de Cl adsorbidos sobre sitios primeros vecinos entre sí.

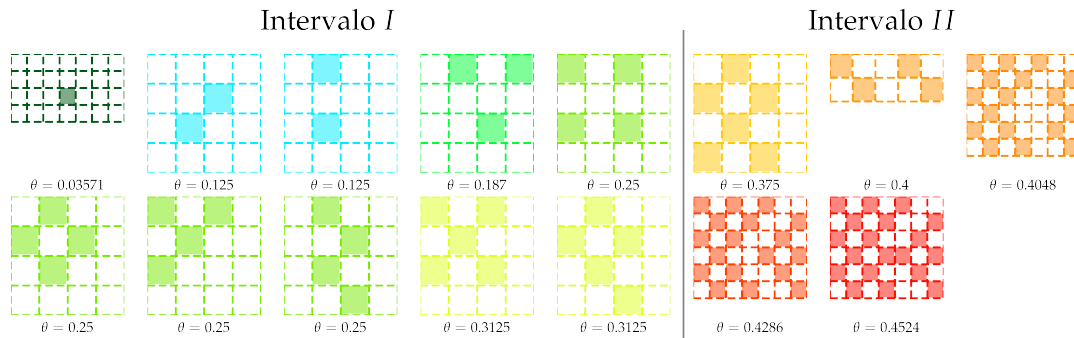
El arreglo geométrico  $c(2 \times 2)$  con  $\theta = 0.5$ , es el que presenta estabilidad para el intervalo más grande de  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , más específicamente, en  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = [0.15, 0.55]\text{V}$ . Esto es señalado en el gráfico de la Fig. 3.7 a través de la región sombreada en color violeta, junto con un esquema de la estructura  $c(2 \times 2)$  correspondiente. Por su parte, en la región  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = [-0.13, 0.15]\text{V}$  la estructura más estable corresponde a un arreglo  $c(2 \times 2)$  defectuoso. Este ordenamiento está esquematizado en el *slab* rojo de la Fig. 3.8 y tiene un recubrimiento asociado de  $\theta = 0.4375$ . La región de estabilidad de esta estructura también se indica en el gráfico de la Fig. 3.7 a través de las rectas verticales a trozos.

Finalmente, los intervalos *I* y *II* señalados en el gráfico de la Fig. 3.7 son analizados de manera individual en la Fig. 3.9, con el fin poder llevar a cabo un estudio más detallado de lo que ocurre con el sistema dentro de estos valores de potencial de electrodo.

En la Fig. 3.9A se exhiben las rectas  $\Delta\gamma$  en función de  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  para los intervalos señalados en la Fig. 3.7: intervalo *I* (gráfico de la izquierda) y intervalo *II* (gráfico de la derecha). Los valores de potencial que comprenden ambos intervalos son  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}}/\text{V} = [-0.4, -0.13]$  y  $[-0.13, 0.15]$ , respectivamente. Por su parte, en estas regiones, la energía libre superficial toma valores en  $\Delta\gamma/(\text{meV}\text{\AA}^2) = [-6, 0]$  y  $[-18, -6]$ , en el mismo orden planteado. Al igual que se hizo para la Fig. 3.7, los resultados obtenidos para cada configuración estudiada se exhiben en rectas sólidas grises, y aquellas que minimizan la variable  $\Delta\gamma$  en algún intervalo de  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , se resaltan en el color correspondiente al valor de su recubrimiento  $\theta$ . Notar que en



(A)  $\Delta\gamma$  vs  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  en los intervalos *I* (gráfico de la izquierda) y *II* (gráfico de la derecha), previamente señalados en la Fig. 3.7. Las líneas sólidas grises son los resultados obtenidos para las configuraciones de la Fig. 3.1 y las que minimizan  $\Delta\gamma$  en algún intervalo de  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , se resaltan en color correspondiente a su valor de  $\theta$ . También se destaca la región de estabilidad con el sombreado del intervalo de potencial correspondiente, con el mismo color implementado. Otras rectas cuyas estructuras puedan considerarse estables se señalan en líneas a trozos coloreadas con su  $\theta$  correspondiente, cuyos valores se señalan en la leyenda.



(B) Estructuras estables. Los colores implementados son los usados en la Fig. 3.9A y debajo de cada configuración se especifica su valor de  $\theta$ . A la izquierda se exhiben las estructuras estables en el intervalo *I* y a la derecha, las del intervalo *II*.

FIGURA 3.9: Zoom de los intervalos *I* y *II* que se muestran en la Fig. 3.7.

el gráfico que comprende el intervalo *I*, se observan estructuras con  $\theta$  que van de 0.02381 hasta 0.333, mientras que aquel que comprende el intervalo *II*, sólo presenta la estructura con  $\theta = 0.4375$ . Finalmente, en los gráficos de la Fig. 3.9A se resaltan las regiones de estabilidad de cada configuración, sombreado el intervalo de potencial correspondiente con el color del  $\theta$  que tenga asociado la estructura estable. Tal como se discutió anteriormente, en el gráfico de la derecha, se visualiza un solo ordenamiento estable y corresponde a un arreglo  $c(2 \times 2)$  defectuoso.

Ahora bien, estudiar la estabilidad de las estructuras haciendo *zoom* en los intervalos de potencial, permite comprender con mayor claridad la estabilidad del sistema. En este sentido, se logran identificar otras estructuras que, si bien no minimizan la energía libre superficial, estrictamente hablando, toman valores muy cercanos

a los que sí lo hacen. Las rectas asociadas a estas configuraciones son resaltadas en el gráfico con líneas a trozos y con el color asociado al valor de  $\theta$  que corresponda, que a su vez, se especifican en la leyenda de cada gráfico.

Los arreglos estables cuyas energías se señalan en la Fig. 3.9A con líneas a trozos, se esquematizan en la Fig. 3.9B en los mismos colores implementados. Además, los valores de  $\theta$  correspondientes se indican en la parte inferior de cada cuadrícula. Notar que para los casos con  $\theta = 0.125$  y  $0.25$ , hay más de un ordenamiento que puede considerarse estable. En todos los casos, se observa que las geometrías no cuentan con átomos de Cl adsorbidos sobre sitios primeros vecinos entre sí, con la excepción del ordenamiento con  $\theta = 0.4524$ , en donde sólo se observan dos átomos ubicados en sitios aledaños.

Numerosas observaciones pueden hacerse a partir de los resultados obtenidos mediante la implementación de análisis con termodinámica *ab-initio*, en comparación con resultados experimentales previamente reportados [31, 36]. En primer lugar, es importante señalar que por debajo de  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 0.08\text{V}$ , es difícil llevar a cabo comparaciones con resultados experimentales debido a la reconstrucción superficial que sufren los electrodos Au(100) en esta región [27]. Por su parte, en la región  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = [-0.13, 0.55]\text{V}$ , se observa que el sistema se acomoda en un arreglo  $c(2 \times 2)$ , los cuales pueden mostrar diversos bordes de dominios y cadenas alternantes. Cuesta *et al.* en la Ref. [36], estudiaron el sistema Cl/Au(100) implementando STM en un ambiente electroquímico. En los voltagramas obtenidos se observó un pico de corriente en  $0.71\text{V vs SCE}$ , cuya presencia se atribuyó a la transición de fase de una capa desordenada a una estructura  $c(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ . Sin embargo, Yaw-Chia Yang *et al.* en la Ref. [31], implementando mediciones con STM de alta velocidad, encontraron que en la región  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = [0, 0.4]\text{V}$ , se forman estructuras conmensuradas  $c(2 \times 2)$ , en donde el adsorbato se ubica sobre los sitios *hollow* del sustrato. Más específicamente, observaron dominios de capas compactas con arreglo  $c(2 \times 2)$  separadas por segmentos de vacancias o cadenas zigzagueantes. Notar que estas estructuras son consideradas dentro del análisis llevado a cabo en las Figs. 3.7 y 3.9. En particular, las estructuras exhibidas en la Fig. 3.9B pueden interpretarse como el crecimiento de diferentes dominios con parches  $c(2 \times 2)$ , lo que indica la convergencia de cómo evoluciona el sistema.

Finalmente, en la Fig. 3.10 se exhiben los valores de recubrimiento  $\theta$  de las estructuras más estables en función del potencial del electrodo  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , esto es, la isoterma de adsorción del sistema Cl/Au(100). Los valores obtenidos para los diferentes  $\theta$  se exhiben en los mismos colores que en las Figs. 3.7, 3.8 y 3.9. Los resultados así dispuestos, permiten investigar de manera explícita la dependencia de  $\theta$  del sistema en función de las condiciones externas a las que se ve sometido el sistema. Además, permite llevar a cabo comparaciones directas con resultados obtenidos mediante simulaciones con el método de Monte Carlo (ver Sección 3.3.4).

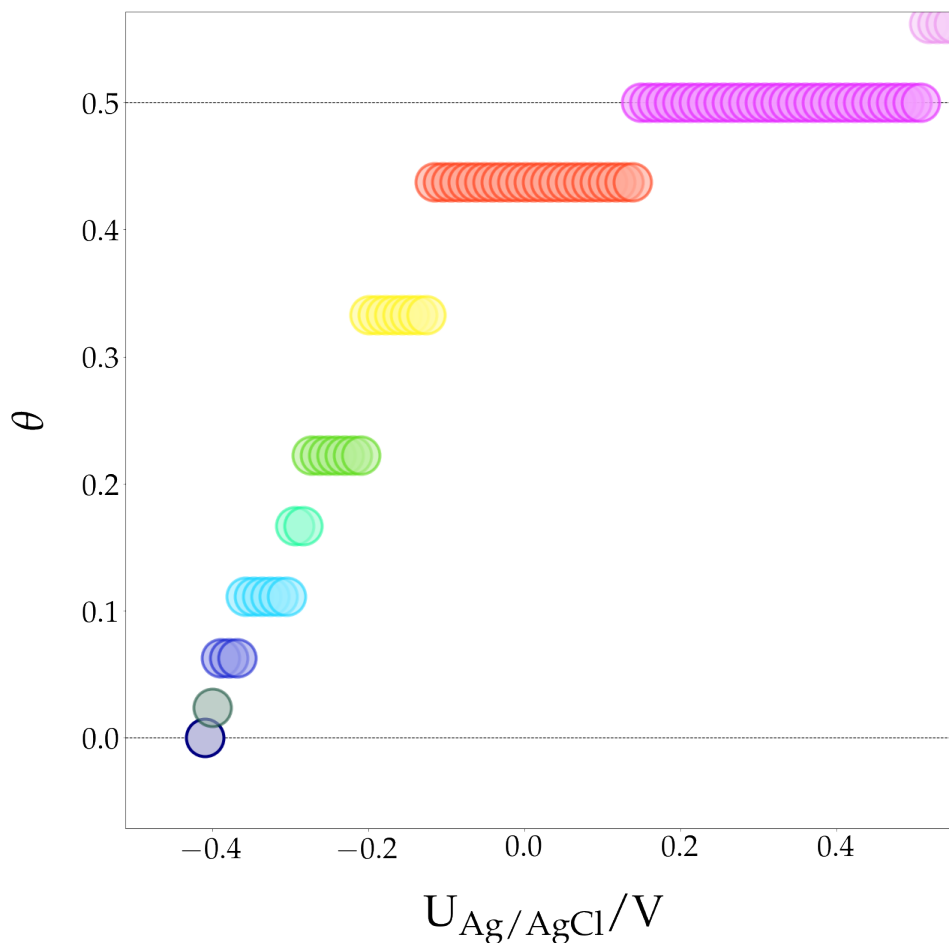


FIGURA 3.10: Isoterma de adsorción  $\theta$  vs  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  obtenida mediante análisis con termodinámica *ab-initio*.

### 3.3.3 Simulaciones con Monte Carlo

En la Fig. 3.11 se exhiben los resultados obtenidos a partir de la implementación de simulaciones con Monte Carlo en el ensamble gran canónico. Más específicamente, se muestra la isoterma de adsorción del sistema Cl/Au(100), esto es, el recubrimiento  $\theta$  en función del potencial del electrodo  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ . Las simulaciones se llevan a cabo para el intervalo  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = [-0.6, 0.7]\text{V}$  con una distancia entre los puntos de  $\Delta U_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 0.01\text{V}$ . De este modo, el recubrimiento del sistema toma valores crecientes en  $\theta = [0, 0.5]$ , que es la región de interés en este trabajo.

La evolución del sistema con  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  creciente, se investiga a partir de distintas capturas del sistema (o *snapshots*) para valores claves de recubrimiento, más específicamente, para  $\theta = 0.1, 0.25, 0.33, 0.40, 0.45, 0.48$  y  $0.5$ . Estos puntos se denotan en la Fig. 3.11 con los nombres (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) y (VII), respectivamente. Los *snapshots* obtenidos se exhiben en las Figs. 3.12, 3.13, 3.13, 3.14, 3.15, 3.16 y 3.17. Allí, las esferas amarillas representan los átomos de Au, mientras que las esferas rojas, los átomos de Cl adsorbidos sobre la superficie. Finalmente, exceptuando la Fig. 3.17, a la izquierda de cada una de estas imágenes, se exhibe la totalidad del sustrato emulado, mientras que a la derecha, 4 imágenes de la superficie con *zoom*.

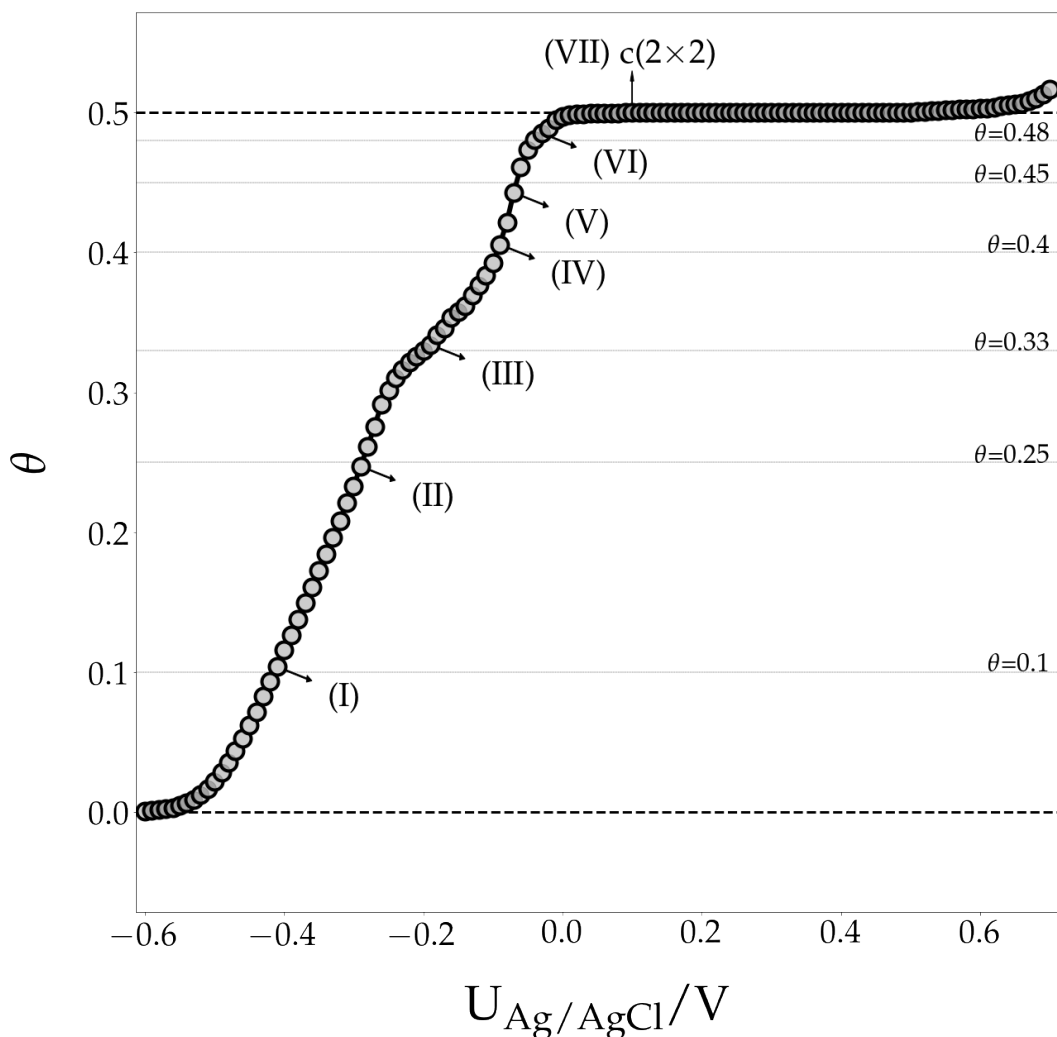


FIGURA 3.11: Isoterma de adsorción  $\theta$  vs  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}}/V$  obtenida mediante simulaciones con Monte Carlo en el ensamble gran canónico. Se señalan los puntos (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) y (VII) con  $\theta = 0.1, 0.25, 0.33, 0.40, 0.45, 0.48$  y  $0.5$ , respectivamente.

A partir de la Fig. 3.12 se puede observar que a recubrimientos bajos ( $\theta \approx 0.1$ ), la adsorción sucede mayoritariamente de manera desordenada, esto es, los átomos se acomodan de manera aleatoria sobre los sitios *hollow*. Sin embargo, tal como se exhibe en las imágenes con *zoom*, es posible evidenciar cierto orden a través de la formación de pequeños arreglos en donde los adsorbatos se configuran en sitios segundos vecinos entre sí, formando de este modo, cadenas en zig-zag conformadas por hasta 4 átomos.

Los ordenamientos lineales que se observan para recubrimientos bajos comienzan a ser mayores con  $\theta$  creciente. Esto puede observarse a partir de la Fig. 3.13 que corresponde al sistema con  $\theta = 0.25$ . Allí las estructuras que predominan sobre la superficie son cadenas diagonales y/o zigzagüentes del doble de largo que las observadas en la figura anterior. Además, en su mayoría, se forman a una distancia entre sí de 3 sitios vacantes.

Por su parte, a partir de la Fig. 3.14, cuando el sistema tiene un recubrimiento



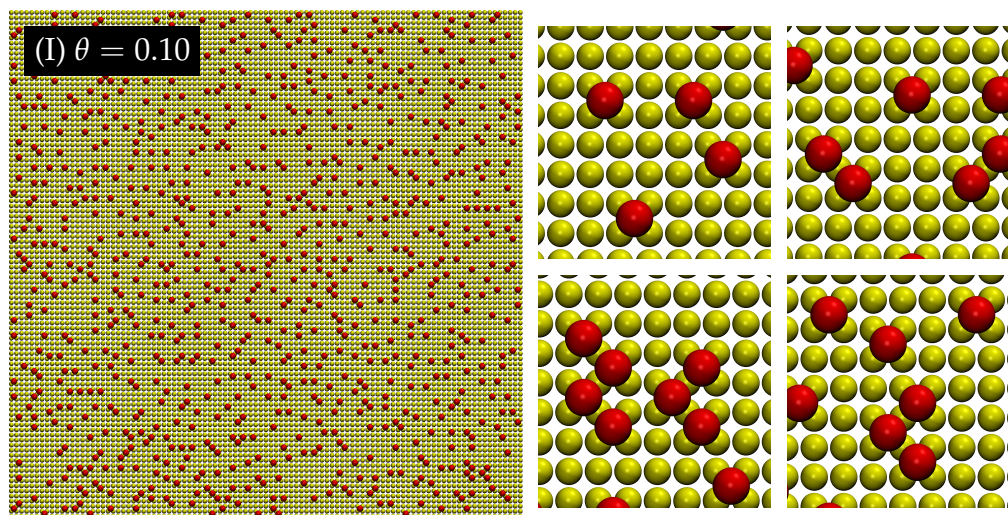


FIGURA 3.12: Imágenes del sistema en  $\theta = 0.1$  (punto (I) de la Fig. 3.11). A la izquierda se exhibe todo el sustrato emulado y a la derecha, 4 imágenes del sustrato con *zoom*. Las esferas amarillas corresponden a los átomos de Au y las rojas, a las de Cl.

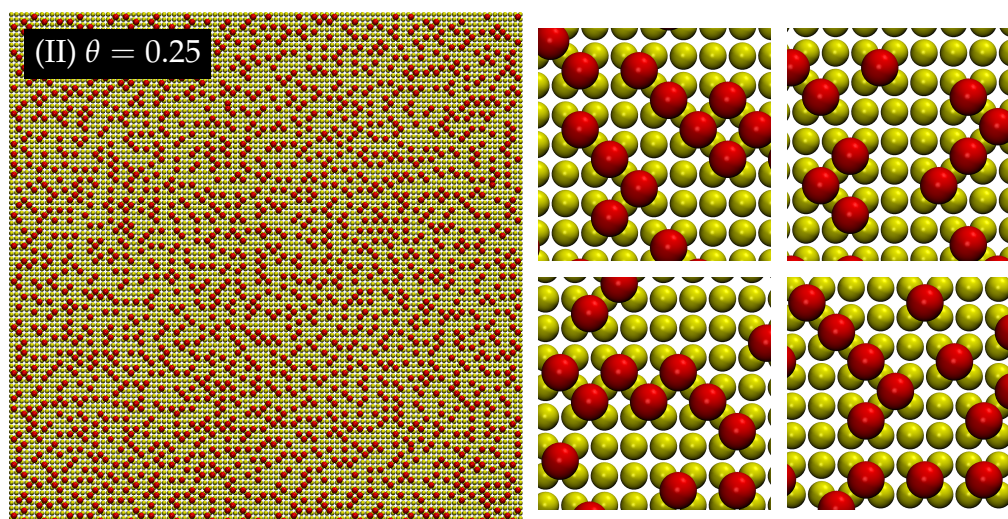


FIGURA 3.13: Imágenes del sistema en  $\theta = 0.25$  (punto (II) de la Fig. 3.11). A la izquierda se exhibe todo el sustrato emulado y a la derecha, 4 imágenes del sustrato con *zoom*. Las esferas amarillas corresponden a los átomos de Au y las rojas, a las de Cl.

de  $\theta = 0.33$ , comienzan a aparecer pequeños dominios con estructura  $c(2 \times 2)$  que a su vez, se encuentran separados por líneas de vacancias de uno o más átomos de ancho, aleatoriamente distribuidas.

Para  $\theta = 0.40$  (ver la Fig. 3.15), se observa que los dominios con estructura  $c(2 \times 2)$  presentan mayor tamaño, separados entre sí por bordes unidimensionales en direcciones rectas o zigzagüentes. Además, se observa la presencia de sitios vacantes dentro de los dominios de estructura  $c(2 \times 2)$ , como así también, la formación de ordenamientos con átomos ocupando sitios primeros vecinos entre sí, uniendo los distintos dominios. Estas características se pueden visualizar en las imágenes de la derecha de la Fig. 3.15, las cuales se resaltan con azul.



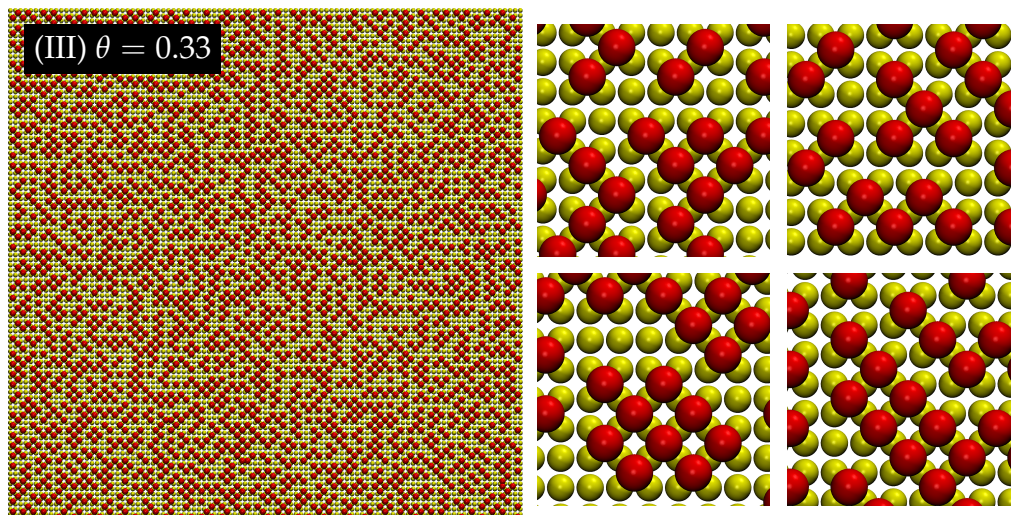


FIGURA 3.14: Imágenes del sistema en  $\theta = 0.33$  (punto (III) de la Fig. 3.11). A la izquierda se exhibe todo el sustrato emulado y a la derecha, 4 imágenes del sustrato con *zoom*. Las esferas amarillas corresponden a los átomos de Au y las rojas, a las de Cl.

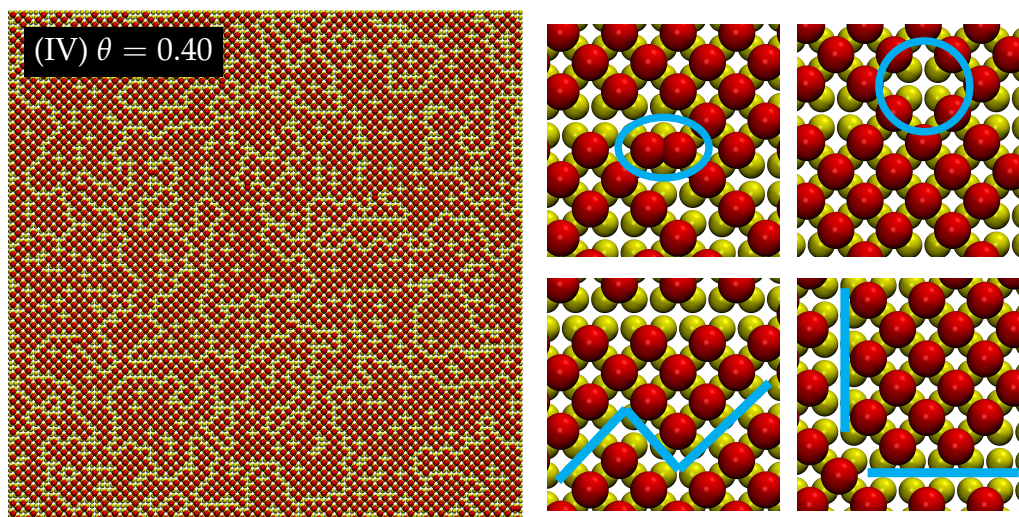


FIGURA 3.15: Imágenes del sistema en  $\theta = 0.40$  (punto (IV) de la Fig. 3.11). A la izquierda se exhibe todo el sustrato emulado y a la derecha, 4 imágenes del sustrato con *zoom*. Las esferas amarillas corresponden a los átomos de Au y las rojas, a las de Cl. En líneas azules se resaltan características que se explican en el texto.

Los rasgos destacados para el caso en que  $\theta = 0.40$  se acentúan para  $\theta = 0.45$ , tal como se muestra en la Fig. 3.16. El ordenamiento predominante sobre el sustrato es la estructura  $c(2 \times 2)$ . La presencia de vacancias aumenta como así también la aparición de adsorbatos ocupando sitios primeros vecinos entre sí.

Finalmente, en la Fig. 3.17 se puede observar lo que ocurre con el sistema cuando toma valores de recubrimientos cercanos al límite de la región abordada, esto es, cuando  $\theta = 0.48$  (ver el gráfico de la izquierda) y  $\theta = 0.50$  (ver el gráfico de la derecha). Allí se observa la consolidación de la estructura  $c(2 \times 2)$  sobre toda la superficie Au(100). Para el caso particular en que  $\theta = 0.48$  se divide la presencia de vacancias aleatoriamente distribuidas sobre el sustrato.



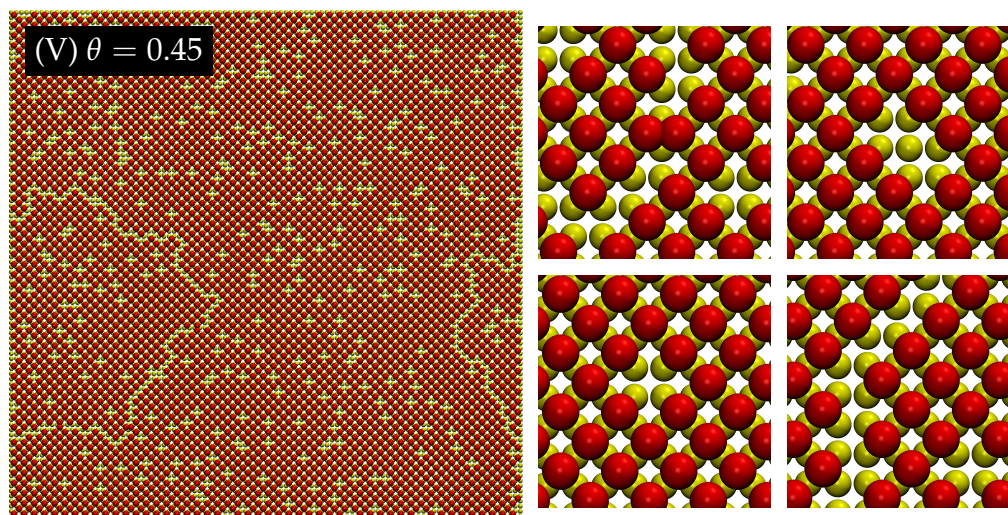


FIGURA 3.16: Imágenes del sistema en  $\theta = 0.45$  (punto (V) de la Fig. 3.11). A la izquierda se exhibe todo el sustrato emulado y a la derecha, 4 imágenes del sustrato con *zoom*. Las esferas amarillas corresponden a los átomos de Au y las rojas, a las de Cl.

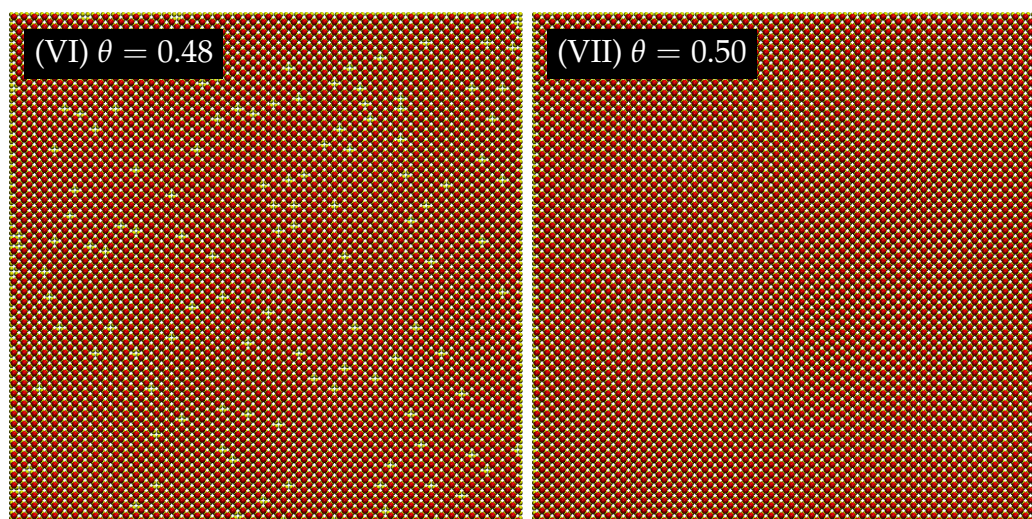


FIGURA 3.17: Imágenes del sistema en  $\theta = 0.48$  (gráfico de la izquierda) y  $0.50$  (gráfico de la derecha) que corresponden a los puntos (VI) y (VII) de la Fig. 3.11, respectivamente. Las esferas amarillas corresponden a los átomos de Au y las rojas, a las de Cl.

Tal como se señala en la isoterma de adsorción de la Fig. 3.11, el arreglo ordenado  $c(2 \times 2)$  es la estructura más estable en la región  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = [0, 0.6]\text{V}$ . Además, a partir de los *snapshots*, queda en evidencia que el sistema, con  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  creciente, evoluciona hacia la conformación de este ordenamiento. En particular, para valores  $\theta \approx 0.5$ , puede considerarse que el adsorbato se configura en un arreglo  $c(2 \times 2)$  *defectuoso*, tal como se observó anteriormente mediante la implementación de análisis con termodinámica *ab-initio*. Esto es, tomando el punto (IV) con  $\theta = 0.40$  (ver la Fig. 3.15) como una estructura  $c(2 \times 2)$  defectuosa, entonces el intervalo para el potencial de electrodo en donde ocurren estas formaciones es  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = [-0.1, 0]$ .

### 3.3.4 Comparación de los métodos

En esta sección se discuten los resultados obtenidos mediante la implementación de los distintos métodos abordados. Por un lado, los análisis en termodinámica *ab-initio* basados en cálculos con DFT permiten comprender numerosos aspectos de la adsorción de Cl sobre electrodos de Au(100). Sin embargo, estos cálculos se llevan a cabo en sistemas de pequeño tamaño. Por su parte, las simulaciones implementando el método de Monte Carlo en el ensamble gran canónico, basado en mecánica estadística, permite emular grandes ensambles, y así considerar mayor cantidad de posibles reacciones que ocurran en el sistema.

En la Fig. 3.18 se exhiben las isothermas de adsorción del sistema Cl/Au(100) obtenidas mediante análisis con termodinámica *ab-initio* (ver diamantes en azul) y simulaciones implementando Monte Carlo en el ensamble gran canónico (ver círculos rojos). Si bien ambas curvas fueron analizadas en las Secciones 3.3.2 y 3.3.3, aquí

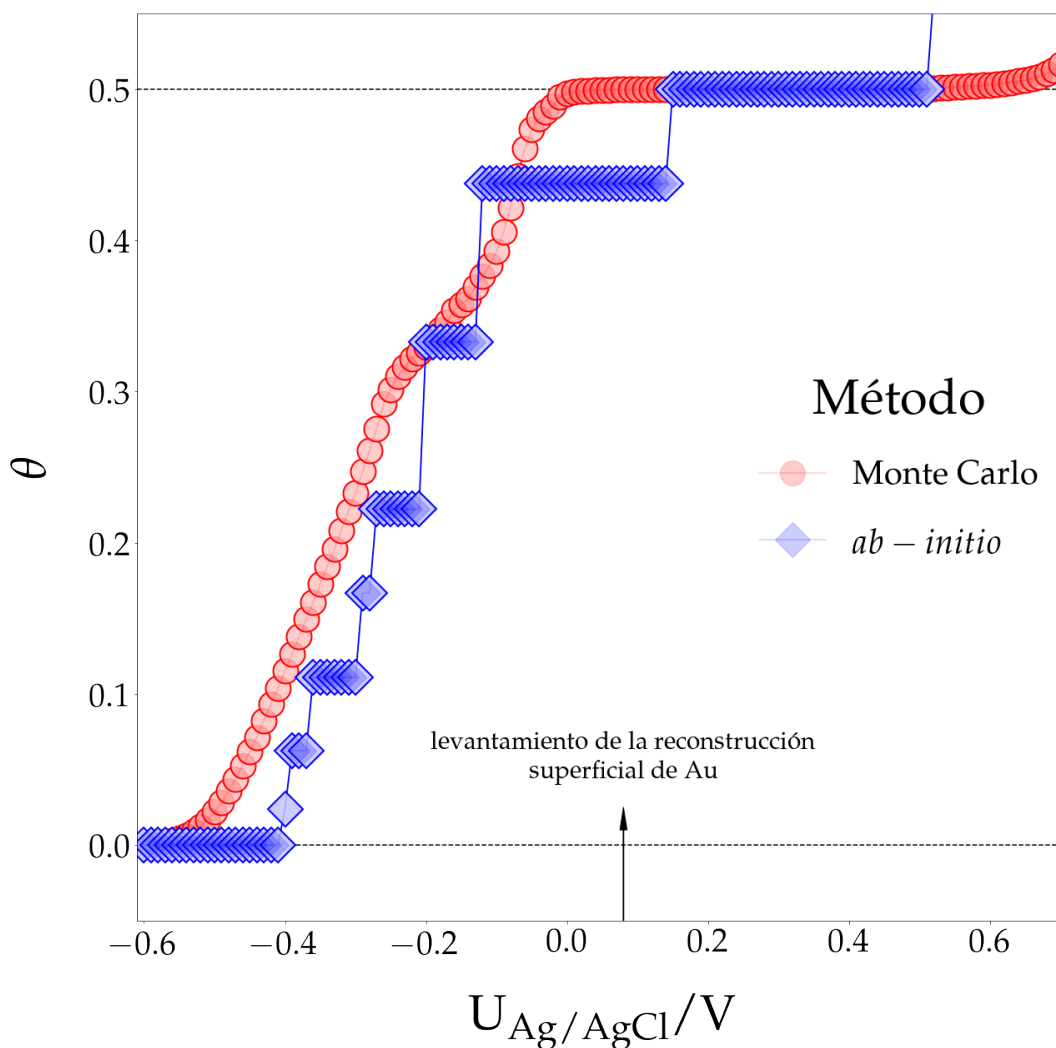


FIGURA 3.18: Isothermas de adsorción,  $\theta$  vs  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  para el sistema Cl/Au(100) obtenidas mediante la implementación de distintos métodos: simulaciones con Monte Carlo en círculos rojos; y termodinámica *ab-initio* en diamantes azules. Se destaca el valor de potencial para el levantamiento de la reconstrucción superficial del electrodo de Au.



se busca complementar ambos resultados.

En primer lugar, se observa que si bien la región en donde ocurre la deposición de Cl hasta  $\theta = 0.5$  es mayor según lo obtenido por el método de Monte Carlo, ambos intervalos de  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  pueden considerarse comparables.

A partir de los distintos perfiles se pueden destacar las fortalezas y limitaciones de cada metodología. Por un lado, con termodinámica *ab-initio* se predice la estabilidad de numerosos arreglos geométricos en función del potencial del electrodo. Sin embargo, es importante notar que el perfil obtenido para la isoterma de adsorción no es una curva continua, sino más bien escalonada. Esto se debe a que la curva se construye sólo a partir de las configuraciones estudiadas, con las cantidades  $\Delta\gamma$  (Ec. 3.5) y  $E_{\text{bin}}$  (Ec. 3.2). Si bien en este trabajo se abordaron numerosos arreglos, para obtener perfiles continuos es necesario evaluar *infinitas* configuraciones. En contraste, con simulaciones con Monte Carlo, llevadas a cabo a partir de la cantidad  $\Delta G$  (Ec. 3.6) y del evento de adsorción calculado a través parámetro  $E_{\text{ads}}(\theta)$  (Ec. 3.3), se logra conocer la evolución del proceso de manera más detallada y obtener así, perfiles continuos. Esto es posible gracias a que el método Monte Carlo evalúa todas las reacciones posibles (dentro de las limitaciones inherentes al modelo) y no sólo los eventos de adsorción investigados con DFT. Además, las simulaciones con Monte Carlo proveen una herramienta poderosa para analizar desorden y orden del adsorbato en términos de transiciones de fase, dentro del intervalo de recubrimiento analizado.

Finalmente, tal como se señaló anteriormente, si bien la comparación con resultados experimentales es difícil de llevar a cabo para recubrimientos bajos, debido a que la reconstrucción superficial del electrodo de Au(100) sucede en  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}} \approx 0.08\text{V}$

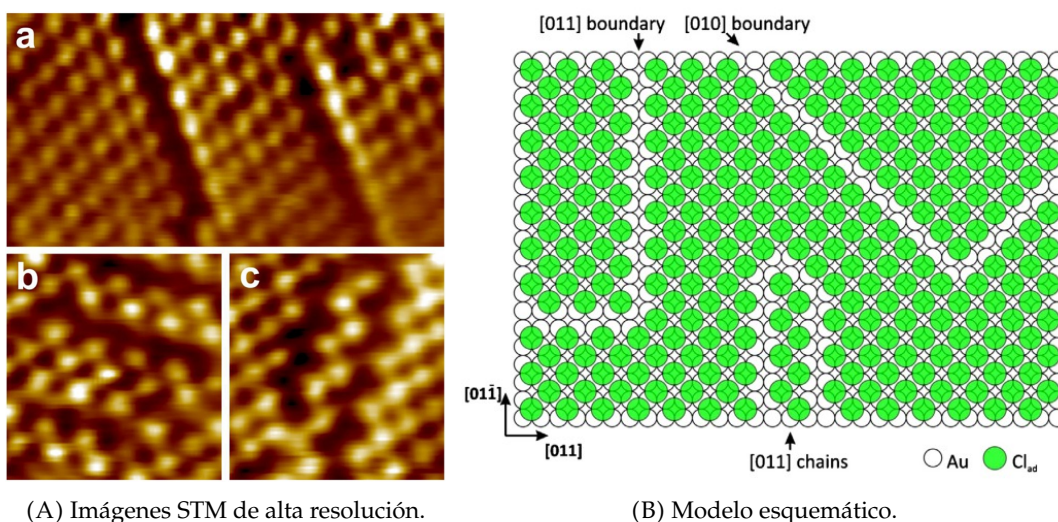


FIGURA 3.19: A la izquierda se muestran imágenes STM de bordes de dominio con dirección: (a) [010] y (b) [011]. (c) Imagen de cadena de Cl con dirección [011]. A la derecha, representación esquemática de las estructuras observadas. Los círculos blancos representan los átomos de Au y los verdes, de Cl. Ambas figuras son extraídas de la Ref. [31].

(tal como se señala en la Fig. 3.18), los resultados obtenidos con ambas técnicas coinciden en la formación y estabilidad del arreglo ordenado  $c(2 \times 2)$  y en la tendencia general del sistema hacia este ordenamiento, tal como observaron experimentalmente Yang *et al.* en la Ref. [31]. Algunos de sus resultados a destacar se exhiben en las Figs. 3.19 y 3.20 (ambas extraídas de la Ref. [31]). En ambas figuras se exhiben imágenes de la estructura  $c(2 \times 2)$  de Cl sobre electrodos Au(100), obtenidas con STM de alta resolución, a distintos potenciales de electrodo y con distintas resoluciones. Además, en cada figura también se muestran representaciones esquemáticas en donde se ilustran e interpretan los distintos ordenamientos observados. Para mayor información sobre las técnicas experimentales empleadas y otros resultados obtenidos por Yang *et al.*, consultar la Ref. [31].

En la Fig. 3.19A se observan tres imágenes del sistema en donde se evidencian distintos ordenamientos dentro de la estructura  $c(2 \times 2)$  de Cl, a saber: (a) borde (en inglés *boundary*) de dominio con dirección  $[010]$ ; (b) borde de dominio con dirección  $[011]$ ; y (c) cadena (en inglés *chain*) de Cl con dirección  $[011]$ . Por su parte, en la Fig. 3.19B se muestra un modelo esquemático de estas estructuras (diferentes tipos de bordes de dominio y cadenas) obtenidas experimentalmente. Tal como se indica, los círculos blancos representan los átomos de Au y los verdes, los de Cl. Es importante destacar que los bordes de dominio con distintas direcciones fueron obtenidos en este trabajo mediante la implementación de termodinámica con *ab-initio* (ver arreglos con  $\theta = 0.375$  y  $0.4286$  en la Fig. 3.9B), como así también, mediante

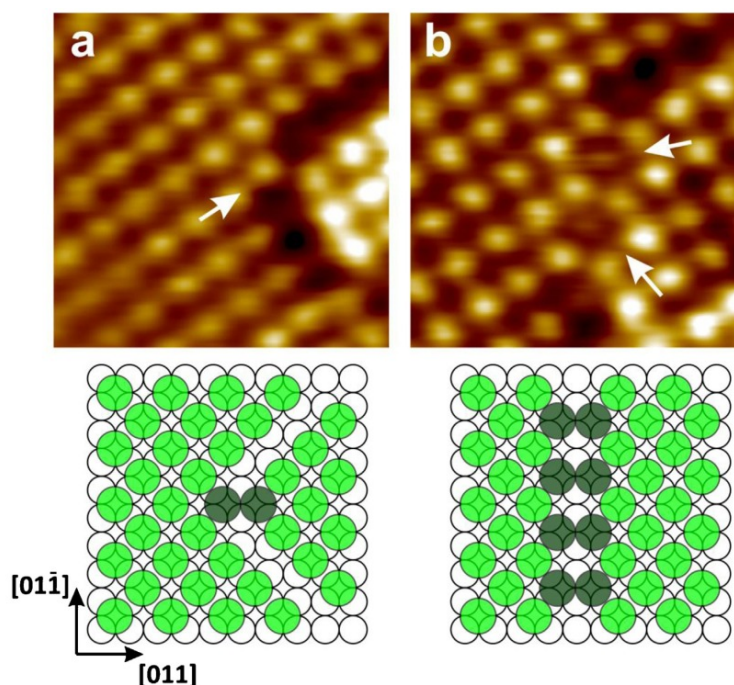


FIGURA 3.20: Arriba se muestran imágenes STM de átomos adicionales de Cl que se ubican en bordes de dominio de distinta estructura. Abajo, representación esquemática de las estructuras observadas. Los círculos verde oscuro representan los átomos de Cl adicionales. Figura extraída de la Ref. [31].

simulaciones con Monte Carlo (ver Figs. 3.15 y 3.16)). Con ambos métodos, también se lograron reproducir la formación de cadenas de Cl (ver arreglo con  $\theta = 0.25$  de la Fig. 3.9B y los *snapshots* de las Figs. 3.13 y 3.14).

Por otra parte, en la Fig. 3.20, se observan dos imágenes en donde átomos adicionales de Cl se ubican en bordes de dominio de distinta estructura (ver flechas blancas). La representación esquemática de ambas imágenes se ubican en la parte inferior de la figura. En círculos verdes oscuros, se destacan los átomos de Cl ubicados en los bordes de dominio. Notar que estas configuraciones también fueron obtenidas en el presente trabajo con termodinámica *ab-initio* en el arreglo con  $\theta = 0.4524$  de la Fig. 3.9B y con simulaciones con Monte Carlo en las Figs. 3.15 y 3.16.

### 3.4 Conclusiones

En este trabajo se abordó el estudio y caracterización de las propiedades energéticas de capas de aniones. Con tal fin, se enfocó la investigación en las propiedades energéticas de capas de Cl y su adsorción sobre electrodo de Au(100). Para ello, se implementaron cálculos DFT para obtener las energías de enlace promedio (Ec. 3.2) y de adsorción (Ec. 3.3) en numerosas configuraciones consideradas. Estas cantidades fueron analizadas en función del recubrimiento del sistema. De este modo, se logró obtener un panorama nanoscópico del sistema para conocer cuáles son los arreglos termodinámicamente estables para distintos recubrimientos. Además, los resultados obtenidos fueron también implementados para llevar a cabo estudios con distintos abordajes teóricos: termodinámica *ab-initio* y simulaciones con el método de Monte Carlo en el ensamble gran canónico. En particular, para este último caso, se desarrolló una estrategia novedosa para emular las interacciones laterales entre los aniones, en donde se consideran interacciones de hasta 5 primeros vecinos. Las distintas metodologías proveen información complementaria del sistema Cl/Au(100) y comparables con resultados experimentales previos.

Se lograron identificar claramente las transiciones de capas desordenadas a ordenadas. Se hallaron arreglos geométricos tales como cadenas zigzagueantes y dominios con estructura  $c(2 \times 2)$  separados por bordes unidimensionales, en concordancia con resultados experimentales previamente reportados por Yang *et al.* en la Ref. [31].

Finalmente, cabe aclarar que en este trabajo se hizo foco en estructuras y termodinámica. Distintos procesos cinéticos y difusión superficial no fueron tenidos en cuenta, como así tampoco, efectos de la solvatación de los átomos adsorbidos, ni transferencia parcial de carga. En particular, este último punto es abordado en el próximo capítulo.

### Referencias

- [1] W. Schmickler and E. Santos, *Interfacial electrochemistry*. Springer Science & Business Media, 2010.

- [2] O. M. Magnussen, "Ordered anion adlayers on metal electrode surfaces," *Chemical reviews*, vol. 102, no. 3, pp. 679–726, 2002.
- [3] D. Tripkovic, D. Strmcnik, D. Van Der Vliet, V. Stamenkovic, and N. Markovic, "The role of anions in surface electrochemistry," *Faraday discussions*, vol. 140, pp. 25–40, 2009.
- [4] A. Ruderman, M. F. Juarez, G. Soldano, L. B. Avalle, G. Beltramo, M. Giesen, and E. Santos, "Current transients for the hydrogen evolution reaction at high overpotentials on silver electrodes in acid solutions: Experiments and modelling," *Electrochimica Acta*, vol. 109, pp. 403–410, 2013.
- [5] D. C. Johnson and E. W. Resnick, "Electrocatalysis of the reduction of Iron(III) by halides adsorbed at platinum electrodes in perchloric acid solutions," *Analytical Chemistry*, vol. 49, no. 13, pp. 1918–1924, 1977.
- [6] J. Weber, Z. Samec, and V. Mareček, "The effect of anion adsorption on the kinetics of the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  reaction on Pt and Au electrodes in  $\text{HClO}_4$ ," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 89, no. 2, pp. 271–288, 1978.
- [7] O. Magnussen and R. J. Behm, "Atomic-scale processes in Cu corrosion and corrosion inhibition," *MRS bulletin*, vol. 24, no. 7, pp. 16–23, 1999.
- [8] V. Stamenkovic, N. Markovic, and P. Ross Jr, "Structure-relationships in electrocatalysis: oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions on Pt(111) and Pt(100) in solutions containing chloride ions," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 500, no. 1-2, pp. 44–51, 2001.
- [9] D. M. Kolb, "Electrochemical surface science," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 40, no. 7, pp. 1162–1181, 2001.
- [10] M. Giesen and D. M. Kolb, "Influence of anion adsorption on the step dynamics on Au(111) electrodes," *Surface science*, vol. 468, no. 1-3, pp. 149–164, 2000.
- [11] E. Pichardo-Pedrero, G. L. Beltramo, and M. Giesen, "Electrochemical annealing and its relevance in metal electroplating: an atomistic view," *Applied Physics A*, vol. 87, no. 3, pp. 461–467, 2007.
- [12] M. Mesgar, P. Kaghazchi, T. Jacob, E. Pichardo-Pedrero, M. Giesen, H. Ibach, N. B. Luque, and W. Schmickler, "Chlorine-enhanced surface mobility of Au(100)," *ChemPhysChem*, vol. 14, no. 1, pp. 233–236, 2013.
- [13] A. C. Dávila López and E. Pehlke, "DFT study of Au self-diffusion on Au(001) in the presence of a Cl adlayer," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 151, no. 6, p. 064709, 2019.

- [14] A. C. Dávila López and E. Pehlke, "Initial steps toward Au<sub>ad</sub> island nucleation on a c(2×2)-Cl Au(001) surface investigated by DFT," *The Journal of chemical physics*, vol. 152, no. 8, p. 084701, 2020.
- [15] A. Unnikrishnan, V. M. Janardhanan, N. Rajalakshmi, and K. Dhathathreyan, "Chlorine-contaminated anode and cathode PEMFC-recovery perspective," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 22, no. 7, pp. 2107–2113, 2018.
- [16] B. Andryushechkin, T. Pavlova, and K. Eltsov, "Adsorption of halogens on metal surfaces," *Surface Science Reports*, vol. 73, no. 3, pp. 83–115, 2018.
- [17] K. Reuter, C. Stampf, and M. Scheffler, "Ab initio atomistic thermodynamics and statistical mechanics of surface properties and functions," in *Handbook of materials modeling*, pp. 149–194, Springer, 2005.
- [18] J. Rogal and K. Reuter, "Ab initio atomistic thermodynamics for surfaces: A primer," tech. rep., Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, Germany, 2006.
- [19] H. A. Hansen, I. C. Man, F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, and J. Rossmeisl, "Electrochemical chlorine evolution at rutile oxide (110) surfaces," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, no. 1, pp. 283–290, 2010.
- [20] F. Gossenberger, T. Roman, and A. Groß, "Equilibrium coverage of halides on metal electrodes," *Surface Science*, vol. 631, pp. 17–22, 2015.
- [21] E. N. Schulz, A. Ruderman, G. J. Soldano, S. G. García, and E. Santos, "Key role of anions in the 2D-3D electrochemical deposition of Rh on Ag electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 178, pp. 813–822, 2015.
- [22] P. A. Rikvold, J. Zhang, Y.-E. Sung, and A. Wieckowski, "Lattice-gas models of adsorption in the double layer," *Electrochimica acta*, vol. 41, no. 14, pp. 2175–2184, 1996.
- [23] J. Zhang, Y.-E. Sung, P. A. Rikvold, and A. Wieckowski, "Underpotential deposition of Cu on Au(111) in sulfate-containing electrolytes: A theoretical and experimental study," *The Journal of chemical physics*, vol. 104, no. 14, pp. 5699–5712, 1996.
- [24] M. T. Koper, "Monte Carlo simulations of ionic adsorption isotherms at single-crystal electrodes," *Electrochimica acta*, vol. 44, no. 6-7, pp. 1207–1212, 1998.
- [25] M. T. Koper, "A lattice-gas model for halide adsorption on single-crystal electrodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 450, no. 2, pp. 189–201, 1998.
- [26] A. Migani and F. Illas, "A systematic study of the structure and bonding of halogens on low-index transition metal surfaces," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 24, pp. 11894–11906, 2006.



- [27] W. Gao, T. A. Baker, L. Zhou, D. S. Pinnaduwa, E. Kaxiras, and C. M. Friend, "Chlorine adsorption on Au(111): chlorine overlayer or surface chloride?," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 11, pp. 3560–3565, 2008.
- [28] S. Peljhan and A. Kokalj, "Adsorption of Chlorine on Cu(111): A density-functional theory study," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 32, pp. 14363–14376, 2009.
- [29] I. A. Pašti and S. V. Mentus, "Halogen adsorption on crystallographic (111) planes of Pt, Pd, Cu and Au, and on Pd-monolayer catalyst surfaces: First-principles study," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 6, pp. 1995–2003, 2010.
- [30] F. Juarez, P. Quaino, E. Colombo, E. Santos, M. N. Jackson, and W. Schmickler, "Why are trace amounts of chloride so highly surface-active?," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 847, p. 113128, 2019.
- [31] Y.-C. Yang, K. Hecker, and O. M. Magnussen, "In situ video-scanning tunneling microscopy studies of the structure and dynamics of Cl adlayers on Au(100) electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 112, pp. 881–886, 2013.
- [32] M. Avila, M. Juarez, and E. Santos, "Energetics of chloride adlayers on Au(100) electrodes: Grand-canonical Monte Carlo simulations and ab-initio thermodynamics," *Electrochimica Acta*, vol. 364, p. 137289, 2020.
- [33] S. Trasatti, "The absolute electrode potential: an explanatory note (recommendations 1986)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 58, no. 7, pp. 955–966, 1986.
- [34] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, A. H. Rosenbluth, Marshall N y Teller, and E. Teller, "Equation of state calculations by fast computing machines," *The journal of chemical physics*, vol. 21, no. 6, pp. 1087–1092, 1953.
- [35] B. Ocko, J. Wang, and T. Wandlowski, "Bromide adsorption on Ag(001): A potential induced two-dimensional Ising order-disorder transition," *Physical review letters*, vol. 79, no. 8, p. 1511, 1997.
- [36] A. Cuesta and D. M. Kolb, "The structure of bromide and chloride adlayers on Au(100) electrodes: an in situ STM study," *Surface science*, vol. 465, no. 3, pp. 310–316, 2000.

## Capítulo 4

# Propiedades electrónicas de capas de aniones

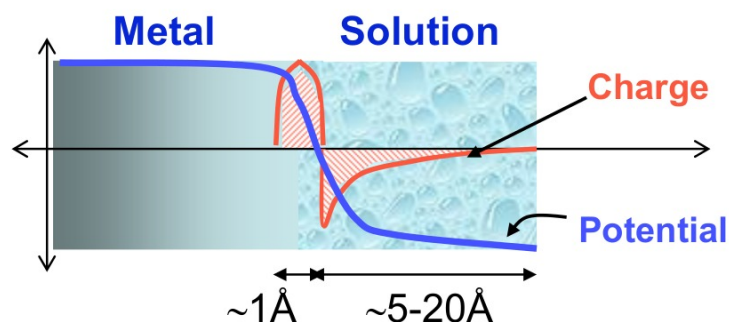
### 4.1 Motivaciones y objetivos

La importancia de investigar las propiedades de capas de aniones sobre electrodos metálicos ha sido expuesta y detallada en el Capítulo 3. La estrategia desarrollada para investigar sus propiedades energéticas se basa, a grandes rasgos, en el cálculo sistemático de distintos parámetros energéticos, mediante DFT, para numerosas configuraciones. Además, a partir de estas cantidades se llevaron a cabo estudios con termodinámica *ab-initio* y simulaciones con el método de Monte Carlo en el ensamble gran canónico. En particular, para este último caso, se desarrolló una estrategia novedosa para emular las interacciones laterales entre los aniones, considerando interacciones de hasta quintos vecinos. Si bien los resultados obtenidos se pueden considerar satisfactorios, en tanto que logran reproducir resultados experimentales previamente reportados en la literatura (ver las Refs. [1]), algunos procesos físicos importantes, como la transferencia parcial de carga, no fueron tenidos en cuenta dentro de los modelos desarrollados. En este capítulo, se busca poder incorporar al estudio de las propiedades energéticas de distintas capas de aniones sobre electrodos metálicos, sus propiedades electrónicas y así poder complejizar el modelo planteado previamente desarrollado. Además, tal como se destacó en el Capítulo 3, el cloruro sobre superficies no-reconstruidas de Au(100) es elegido con la idea que pueda servir como prototipo para luego, poder aplicar el modelo y las estrategias desarrolladas a otros sistemas electroquímicos de interés.

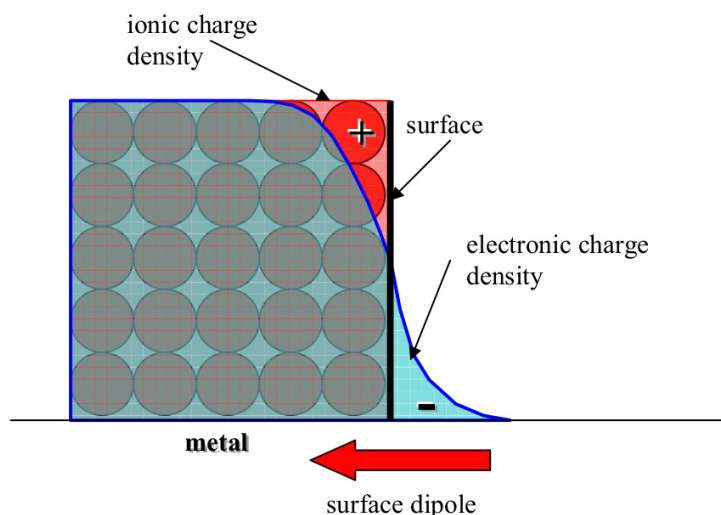
Para poder investigar los mecanismos microscópicos que ocurren en la interfaz electroquímica es necesario poder contar con un modelo teórico que ayude a cuantificar y sistematizar este tipo de sistemas. En este trabajo, se busca investigar sobre las propiedades electrónicas de la adsorción de aniones, por lo que a continuación se lleva a cabo una breve revisión sobre los conceptos y modelos más importantes de la interfaz metal-solución.

En primer lugar, es importante tener en cuenta que en general la superficie de la interfaz está cargada. Más aún, el metal contiene un exceso de carga la cual está balanceada por una carga de igual magnitud y signo opuesto del lado de la solución

de la interfaz. Esto se esquematiza en las distintas imágenes de la Fig. 4.1 (ambas extraídas de la Ref. [2]). En la Fig. 4.1A se representa en una línea sólida roja, la distribución espacial de la carga (en inglés *charge*), y en una línea sólida azul, la distribución espacial del potencial eléctrico (en inglés *potential*), en la región metal-solución (en inglés *metal-solution*). Además, se exhiben los valores característicos de las distancias de este tipo de sistemas: el exceso de carga se encuentra restringido a una región de alrededor de  $\approx 1\text{\AA}$  de ancho. Por su parte, en la Fig. 4.1B, los círculos rojos representan el arreglo periódico de átomos que conforman el metal. Allí, la densidad de carga iónica (en inglés *ionic charge density*) se considera constante y la densidad de carga electrónica (en inglés *electronic charge density*) decae en el intervalo de  $\approx 1\text{\AA}$  desde la superficie (en inglés *surface*). Cabe aclarar que el esquema planteado en las imágenes de la Fig. 4.1 abarca el caso particular en el que la superficie



(A) Distribución espacial de la carga (línea sólida roja) y del potencial (línea sólida azul).



(B) Densidad de carga iónica constante (línea sólida roja) y densidad de carga electrónica (línea sólida azul). Los círculos rojos representan el arreglo periódico de átomos que conforman el metal. La flecha roja representa el dipolo superficial.

FIGURA 4.1: Distintas representaciones esquemáticas de la distribución espacial de carga (en inglés *charge*) en la superficie (en inglés *surface*) de la interfaz electroquímica metal-solución (en inglés *metal-solution*). Ambas figuras son extraídas de la Ref. [2].



contraria al dipolo del adsorbato.

Los conceptos recién planteados se discuten para el caso particular del ión cloruro adsorbido sobre una superficie metálica Au(100), es decir, el sistema de interés de este trabajo. Para ello, se presentan y discuten resultados reportados previamente en la Ref. [3] y obtenidos mediante la implementación de cálculos con DFT. En la Fig. 4.3 (extraída de la Ref. [3]) se muestran diferentes perfiles de la variación espacial de la densidad de carga electrónica  $\Delta\rho$ , asociadas a la adsorción de cloruro sobre

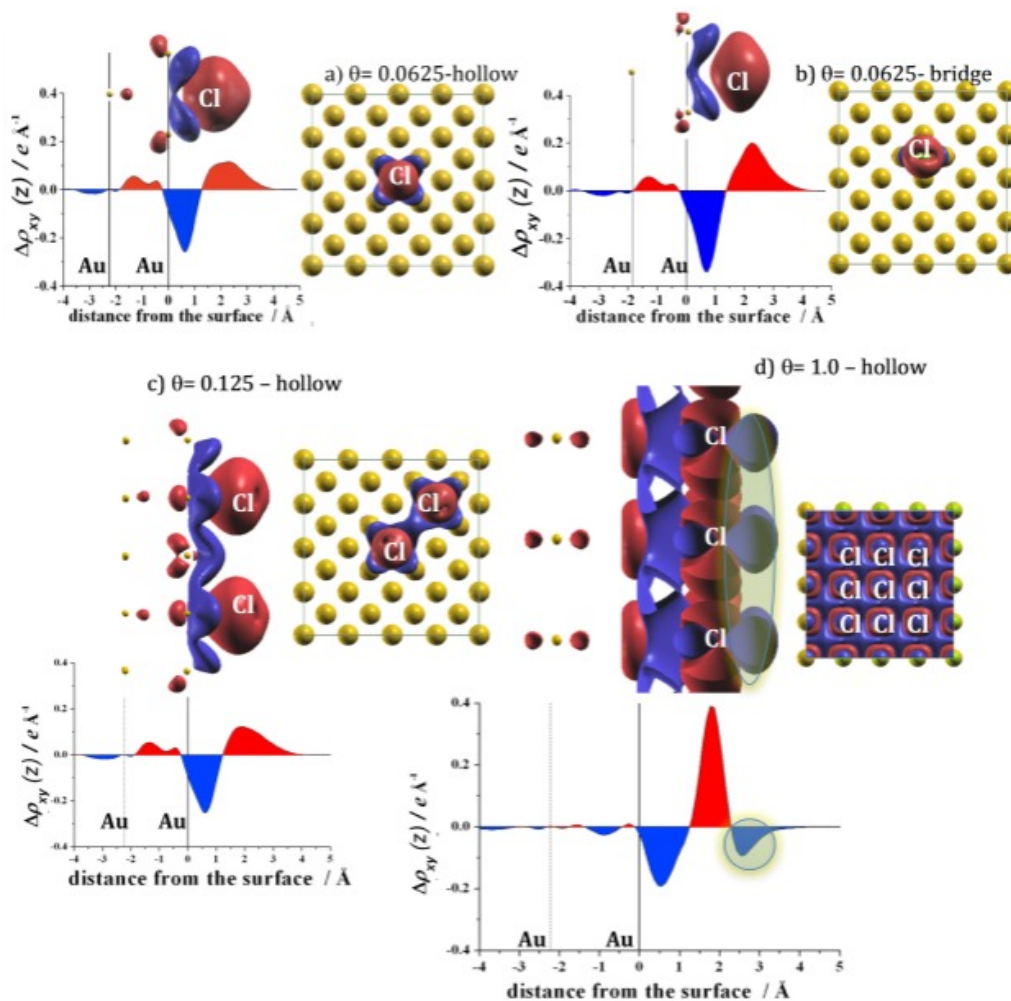


FIGURA 4.3: Variación espacial de la densidad de carga electrónica, asociadas a la adsorción de cloruro sobre el electrodo de Au(100) para cuatro ordenamientos distintos. Las dos imágenes superiores corresponden a un arreglo con sólo un cloruro adsorbido sobre un sitio *hollow*, a la izquierda, y *bridge*, a la derecha ( $\theta = 0.0625$ ). La imagen inferior de la izquierda, representa un ordenamiento con dos adsorbatos ubicados sobre sitios *hollow* segundos vecinos ( $\theta = 0.125$ ). Abajo a la derecha, el arreglo tiene 16 adsorbatos sobre los sitios *hollow* ( $\theta = 1$ ). Para cada arreglo se exhiben los resultados con distintas representaciones: en la parte superior se encuentran gráficos tridimensionales desde dos perspectivas: vista lateral (izquierda) y vista superior (derecha); mientras que en la parte inferior, el promedio en el plano  $xy$  ( $\Delta\rho_{xy}$ ) en función de la distancia desde la superficie (en inglés *distance from the surface*). Las esferas amarillas de la imagen de la derecha de cada arreglo, representan los átomos de Au de la superficie del electrodo. En todas las imágenes, en rojo se representan las regiones con exceso de carga negativa y en azul, de carga positiva. Figura extraída de la Ref. [3].

el electrodo. Esta cantidad se define a partir de la siguiente expresión,

$$\Delta\rho(x, y, z) = \rho_{\text{slab+Cl}}(x, y, z) - \rho_{\text{Cl}}(x, y, z) \quad (4.1)$$

donde  $\rho$  es la densidad de carga, el subíndice *slab + Cl* refiere al sistema conformado por el sustrato con el cloruro y el subíndice *Cl*, al cloruro solo. Los calculos se llevan a cabo para cuatro ordenamientos distintos, todos conformados por un sustrato de Au(100) utilizando una celda unidad de  $4 \times 4$  y cuatro capas de Au, en condiciones periódicas. Las dos imágenes superiores corresponden a un arreglo con sólo un cloruro adsorbido: sobre un sitio *hollow*, a la izquierda, y sobre un sitio *bridge*, a la derecha. Notar que en ambos casos las configuraciones tienen un valor de recubrimiento bajo de  $\theta = 0.0625$ , tal como se indica en la figura. Por su parte, la imagen inferior, ubicada a la izquierda, tiene asociado un ordenamiento con dos adsorbatos ubicados sobre sitios *hollow* segundos vecinos, que da como resultado un recubrimiento de  $\theta = 0.125$ . Finalmente, la configuración ubicada abajo a la derecha cuenta con 16 adsorbatos sobre los sitios *hollow*, dando como resultado un máximo valor de recubrimiento del *slab*,  $\theta = 1$ . Para cada uno de estos arreglos se muestran los valores de  $\Delta\rho$  con distintas representaciones. La primera de ellas, ubicada en la parte superior de cada imagen, consiste en una ilustración *tridimensional* desde dos perspectivas: vista lateral (a la izquierda) y vista superior (a la derecha). En rojo se representan las regiones con exceso de carga negativa y en azul, de carga positiva. Además, en la imagen ubicada en la parte superior a la derecha de cada ordenamiento, las esferas amarillas representan los átomos de Au que constituyen la superficie del electrodo con ordenamiento (100). Por otro lado, la otra representación consiste en el plano *bidimensional* en donde se grafica el promedio de  $\Delta\rho$  en el plano  $xy$  en función de la distancia desde la superficie (en inglés *distance from the surface*). Esta cantidad se denota como  $\Delta\rho_{xy}$  y se obtiene de calcular el promedio de la variación de densidad de carga a través de los planos  $xy$  paralelos a la superficie. Esto es,

$$\Delta\rho_{xy}(z) = \frac{1}{A_{\text{cell}}} \int_0^{a_x} \int_0^{a_y} \Delta\rho(x, y, z) dx dy \quad (4.2)$$

donde  $A_{\text{cell}}$  es el área de la celda simulada y los parámetros  $a_x$  y  $a_y$  son el largo de la celda en las direcciones  $x$  e  $y$ , respectivamente. Estos cálculos se llevan a cabo para distancias en el intervalo  $[-4, 5] \text{Å}$ , en donde los valores negativos corresponden a la región dentro del sustrato. Más aún, en los gráficos se señalan en líneas verticales la ubicación de la primera y segunda capa del electrodo de Au. Por su parte, los resultados para  $\Delta\rho_{xy}$  se encuentran en el intervalo  $[-0.4, 0.4] e/\text{Å}^2$ . Los valores negativos se remarcan con sombreado azul y tienen asociado un exceso de carga positiva, mientras que los positivos remarcados con sombreado rojo, un exceso de carga negativa.

A partir de los gráficos tridimensionales queda en evidencia que un modelo de carga puntual no basta para describir correctamente el sistema. En todos los casos se puede identificar con claridad una separación entre las regiones con exceso de



carga negativa y positiva. Los perfiles de la redistribución electrónica son comparables con los gráficos de contorno obtenidos en el trabajo pionero de Lang y Williams usando un modelo simple de gelatina (en inglés *jellium model*) [4]. La carga electrónica fluye desde el sustrato de oro hacia el adsorbato cloruro, confirmando de este modo el carácter de tipo iónico de este tipo de enlace. Esta tendencia es aún más marcada para ordenamientos de bajo recubrimiento. También se observa que cuando el cloruro se adsorbe sobre el sitio *bridge* (ver imagen de arriba a la derecha de la Fig. 4.3), la extensión de la redistribución electrónica por fuera de la superficie es mayor, dado que la distancia de equilibrio perpendicular a la superficie del adsorbato también es mayor. Esto trae como consecuencia un mayor momento dipolar y mayor distancia efectiva del dipolo para la adsorción sobre sitios *bridge*. A bajos recubrimientos también sucede que la acumulación de carga electrónica sobre el cloruro es casi esférica, la cual se va modificando a perfiles más bien planos con el recubrimiento creciente. También se observa para recubrimientos altos la aparición de exceso de carga positiva sobre la capa de adsorbato a distancias grandes de la superficie. Esto se señala en el gráfico correspondiente a  $\theta = 1$  (ver imagen de abajo a la derecha la Fig. 4.3) con el área sombreada circular. *Al frente* del metal se observa un exceso de carga positiva la cual puede ser interpretada como la carga imagen del adsorbato, tal como se plantea en la Ref. [2] y se ilustra en la parte inferior de la Fig. 4.2. La posición en donde se ubica el valor máximo de esta carga positiva se encuentra en el intervalo  $[0.5, 0.6] \text{ \AA}$  del primer plano del electrodo de oro para todos los ordenamientos abordados. Por su parte, dentro del metal se visualizan oscilaciones que se extienden hasta el segundo plano del sustrato. Finalmente, otro rasgo que se evidencia de los planos tridimensionales es el apantallamiento entre cloruros adsorbidos en sitios vecinos. Esto se evidencia a partir del exceso de carga positiva que toman forma de *almohadas* entre los adsorbatos.

Todas estas observaciones juegan un rol importante para la interpretación cualitativa de lo que sucede con la redistribución de carga electrónica y con el momento dipolar para capas de cloruro sobre superficies Au(100). En este capítulo se propone complementar estos resultados con un estudio sistemático de este sistema en donde se presenten los parámetros de carga electrónica  $q$  y momento dipolar  $p$  para numerosas configuraciones del sistema Cl/Au(100). De este modo, se busca contribuir con un análisis más cuantitativo al entendimiento del proceso de adsorción del anión cloruro sobre electrodos de oro teniendo en cuenta estas propiedades electrónicas del sistema.

En la misma línea, también se busca abordar un estudio sistemático de otras cantidades electrónicas claves para comprender las propiedades de la interfaz electroquímica. Dentro de estas cantidades se encuentra la *función trabajo*  $\Phi$  la cual está definida como el trabajo mínimo necesario para sacar un electrón de adentro de un metal hacia un lugar "justo por afuera" de la superficie [2]. El término "justo por fuera" hace referencia a una posición cercana a la superficie del metal, pero lo suficientemente lejos de modo tal que la interacción con su carga imagen pueda ser

omitida, lo que en términos prácticos corresponde a una distancia que se encuentre dentro del intervalo  $[10^{-5}, 10^{-3}]$  cm desde la superficie [2]. En el proceso de tomar el electrón a través de la superficie metálica se debe ejercer trabajo en contra del dipolo superficial generado por la distribución inhomogénea de carga (ver la Fig. 4.1). La cantidad  $\Phi$  toma el valor negativo de la energía de Fermi  $E_F$ , siempre que el punto de referencia para  $E_F$  sea aquel que se encuentra justo por fuera de la superficie. Por su parte, si el punto de referencia se toma de modo que el nivel de vacío se encuentre en el infinito, entonces se tiene que,

$$E_F = -\Phi - e_0\psi \quad (4.3)$$

donde el término  $-e_0\psi$  es el trabajo requerido para llevar el electrón del nivel vacío hacia la superficie del metal. La importancia de la relación existente entre  $\Phi$  y  $E_F$  recae en la necesidad de poder relacionar las propiedades electroquímicas del sustrato metálico con sus propiedades del estado sólido.

Ahora bien, tal como se mencionó anteriormente, en el marco de la adsorción iónica, la distribución electrónica sobre la superficie metálica sufre cambios significativos que dan lugar a la formación del momento dipolar superficial  $p$ . Esto último conduce a una variación de la función trabajo determinada por la cantidad  $\Delta\Phi$ . En particular, para la adsorción de haluros en superficies metálicas, esta variación de  $\Phi$  sucede como consecuencia de la ganancia energética producto de la donación de electrones del metal a los estados desocupados del adsorbato. Por lo tanto, abordar un estudio sistemático de la cantidad  $\Delta\Phi$  puede aportar considerablemente a la caracterización del comportamiento electrónico en la interfaz electroquímica del sistema Cl/Au(100). Este objetivo se lleva a cabo para los distintos ordenamientos geométricos emulados e implementando diversos modelos para calcular  $\Delta\Phi$  a partir del momento dipolar  $p$ , valor obtenido previamente con la implementación de cálculos DFT. Todos los modelos utilizados para la determinación de  $\Delta\Phi$  se detallan más adelante en la Metodología (ver Sección 4.2).

Otra ventaja que se desprende de investigar la redistribución electrónica producto de la adsorción de haluros, es la de poder obtener información sobre la transferencia parcial de carga entre el adsorbato y el electrodo, y de este modo, tener una mejor comprensión de la naturaleza de los enlaces generados, como por ejemplo, saber si son de carácter iónico o covalente. En este marco, la *valencia de electrosorción*  $l$  [5] es un concepto estratégico para abordar este tópico. En principio, esta cantidad puede definirse considerando la deposición de iones metálicos sobre una superficie metálica a potencial de electrodo  $\phi$  constante, obteniendo así la siguiente relación,

$$le = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma_i} \right)_{\phi, \Gamma_j \neq \Gamma_i} \quad (4.4)$$

donde  $e$  es la carga del electrón,  $\sigma$  la densidad de carga superficial sobre el metal y  $\Gamma_i$  es la concentración de especie  $i$  adsorbida, también denominada el *exceso superficial*

de  $i$ . Ahora bien, tanto la obtención de  $l$ , como su posterior análisis e interpretación, no son triviales. Estos puntos se discuten a continuación. En primer lugar, la expresión de la Ec. 4.4 puede ser interpretada como la corriente electrónica que fluye hacia el electrodo por anión adsorbido. Aquí es importante recalcar que si bien esta cantidad puede ser determinada experimentalmente, el resultado obtenido no refiere sólo a la transferencia parcial de carga, sino que también toma en cuenta el reacomodo y reorientación de todas las moléculas del solvente y la redistribución del potencial electrostático sobre toda la interfaz. Por lo tanto, para poder obtener información sobre la transferencia parcial de carga y el parámetro  $l$ , es necesario poder contar con un modelo microscópico. Según el modelo de Gibbs [2, 3, 6], la interfaz puede entenderse como un plano bidimensional que divide las distintas fases que componen la región y a su vez, está ubicado en algún sitio entre estas fases. Aquí entonces cabe preguntarse cuál es la ubicación exacta de este plano y por consiguiente, qué parte de la redistribución de carga pertenece al electrodo y qué parte al adsorbato. Luego, es de suma importancia tener en cuenta que  $l$  no sólo tiene en cuenta la cantidad de carga adsorbida por el electrodo sino también el total de exceso de carga superficial. Tal como se anticipaba, tanto la estimación numérica de  $l$ , como su interpretación no son triviales y son causantes de numerosas controversias. Una estrategia para poder llevar a cabo el cálculo de  $l$  es el de utilizar la relación que tiene con el momento dipolar  $p$  de una capa adsorbida [2, 7–11]. Esta última cantidad, a su vez, puede ser previamente obtenida mediante la implementación de cálculos DFT para numerosas configuraciones emuladas del sistema Cl/Au(100). La relación explícita entre  $l$  y  $p$  se plantea más adelante, en la Metodología (ver Sección 4.2).

Finalmente, además de llevar a cabo un análisis sistemático de distintos parámetros electrónicos del sistema Cl/Au(100) en función de su recubrimiento, y de manera análoga a lo hecho en el Capítulo 3, también se busca emular el proceso de adsorción electroquímica del cloruro sobre superficies no-reconstruidas de Au(100). Para ello se implementan modelos computacionales en conjunto con resultados obtenidos mediante cálculos con DFT, más específicamente, análisis con termodinámica *ab-initio*, por un lado, y Monte Carlo en el ensamble gran canónico, por el otro. Los antecedentes más destacados y principales ventajas que proveen estos métodos ya fueron previamente planteados y discutidos en el Capítulo 3. A grandes rasgos, ambos métodos permiten obtener distinta información sobre el sistema. Por un lado, la termodinámica *ab-initio* permite predecir la estabilidad de distintos arreglos geométricos en función del potencial de electrodo, y por el otro, el método de Monte Carlo permite estudiar la evolución del sistema considerando todas las reacciones posibles (siempre dentro de las limitaciones inherentes al modelo) y analizar desorden y orden del adsorbato en términos de transiciones de fase. Aquí se propone poder incorporar a estos modelos ya utilizados, otros fenómenos de carácter electrónico que son objeto de investigación en este capítulo. Más específicamente, se busca emular la transferencia parcial de carga que ocurre durante la adsorción de

los haluros sobre electrodos metálicos. Tal como se plantea en las Refs. [2, 3, 7–11], esta tarea no es sencilla, no sólo por las complicaciones existentes para poder determinar esta cantidad a partir de cálculos teóricos, sino también por las controversias que se desprenden de la interpretación de este parámetro. En este trabajo, se busca analizar los resultados obtenidos teniendo en cuenta estas dificultades y limitaciones, y así poder contribuir a un mejor entendimiento de los modelos físicos y químicos desarrollados en torno a este fenómeno. Además, esta tarea se lleva a cabo complementando variados abordajes teóricos.

El presente capítulo, realizado como parte de esta tesis, se organiza como se detalla a continuación. En primer lugar, en la Sección 4.2 se presentan los modelos teóricos y estrategias que se implementan para llevar a cabo la investigación. Esta sección a su vez se subdivide en dos partes: por un lado, la Sección 4.2.1, en donde se describen los parámetros electrónicos que se estudian de manera sistemática en función del recubrimiento del sistema; por el otro lado, la Sección 4.2.2, en donde se presentan los modelos para llevar a cabo las simulaciones computacionales. En segundo lugar, en la Sección 4.3, se exhiben y analizan todos los resultados obtenidos. Finalmente, las conclusiones se presentan en la Sección 4.4.

## 4.2 Modelización y metodología

Las propiedades electrónicas del cloruro sobre un sustrato Au(100) se investigan, a grandes rasgos, en dos etapas. En la primera de estas etapas, se lleva a cabo un análisis sistemático de los parámetros electrónicos de capas de cloruro en función del recubrimiento del sustrato. En segundo lugar, se estudia la adsorción del cloruro sobre electrodos Au(100) en función del potencial externo  $U$ , mediante análisis con termodinámica *ab-initio* y la implementación de simulaciones con Monte Carlo en el ensamble gran canónico, teniendo en cuenta en este caso, la influencia de los distintos fenómenos electrónicos que ocurren en la superficie del electrodo. A continuación, se hace una descripción detallada de los aspectos fundamentales de las herramientas teóricas que se utilizan en el presente trabajo.

### 4.2.1 Parámetros electrónicos

En la primera parte del presente trabajo, se lleva a cabo un estudio sistemático de distintos parámetros electrónicos del sistema Cl/Au(100). Estos parámetros son obtenidos mediante la implementación de cálculos con DFT (reportados en Ref [3]) y distintos modelos electroquímicos que se detallan más adelante. Tal como se mencionó y de manera análoga a lo llevado a cabo en el Capítulo 3, los distintos parámetros electrónicos que se investigan, se hacen en función del recubrimiento  $\theta$  del sustrato Au(100), lo que permite tener una mejor comprensión del proceso de deposición del cloruro sobre los electrodos de Au(100). Cabe recordar que para definir  $\theta$  se debe tener en cuenta que a bajos recubrimientos, la posición más favorable para

la adsorción son los sitios *hollow*, tal como se observó en las Refs. [1, 3, 12, 13]. Luego, si en un bloque emulado de Au(100) hay  $m$  sitios *hollow*, entonces  $\theta$  queda definida por el cociente,

$$\theta = \frac{n}{m} \quad (4.5)$$

donde  $n$  es el número total de adsorbatos del *slab* emulado. A continuación se detallan los métodos empleados para calcular los parámetros electrónicos que se estudian para el sistema Cl/Au(100).

### Carga electrónica $q$ y momento dipolar $p$

Las cantidades *carga electrónica*  $q$  y *momento dipolar*  $p$  se calculan mediante la implementación de cálculos con DFT (ver los detalles en la Ref. [3]) para distintas configuraciones geométricas conformadas por un bloque de Au(100) y una capa de  $n$  átomos de Cl adsorbidos sobre su superficie. Los ordenamientos geométricos empleados para llevar a cabo los cálculos con DFT son los mismos que se utilizaron en el Capítulo 3 para investigar las propiedades energéticas de capas de cloruro sobre electrodos Au(100).

Los detalles del método empleado para el cálculo del parámetro  $q$  se detallan en la Ref. [3]. De todas maneras, en la Sección Resultados (ver 4.3) se discuten algunos puntos importantes sobre las distintas estrategias para obtener este parámetro. En particular, se hace especial foco en la dificultad que se presenta para poder separar la carga correspondiente de un adsorbato del resto del sistema, pues la carga no es un observable [14]. Además, dada la complejidad de este tipo de sistemas, se exponen las limitaciones de distintos modelos teóricos desarrollados que buscan poder determinar la cantidad  $q$ .

Por su parte, para el cálculo del parámetro  $p$  debe tenerse en cuenta que debido a que no existen cargas puntuales, entonces debe considerarse la densidad electrónica sobre el eje normal a la superficie  $\rho(z)$ . La misma se obtiene de la densidad electrónica total  $\rho(x, y, z)$  mediante la siguiente expresión,

$$\rho(z) = \frac{1}{A_{\text{cell}}} \int_0^{a_x} \int_0^{a_y} \rho(x, y, z) dx dy \quad (4.6)$$

donde  $A_{\text{cell}}$  es el área de la celda simulada y los parámetros  $a_x$  y  $a_y$  son el largo de la celda en las direcciones  $x$  e  $y$ , respectivamente. Luego, para obtener  $p$  basta con integrar el producto entre  $\rho(z)$  con la coordenada espacial  $z$ ,

$$p = \int_0^{a_z} z \rho(z) dz \quad (4.7)$$

donde  $a_z$  es el largo de la celda emulada en la dirección  $z$ . Para más detalles de los cálculos implementados con DFT, consultar la Ref. [3].

Las dificultades que existen para poder contar con un modelo físico simple que permita describir todos los fenómenos electrónicos que ocurren durante la adsorción

de iones sobre superficies metálicas son vastas. Entre otros objetivos, en este trabajo se busca exponer esta cuestión y discutir los alcances y limitaciones de estos modelos. Para ello, se propone estudiar las relaciones existentes entre las propiedades electrónicas y energéticas del sistema Cl/Au(100), investigado a través de la emulación de numerosos arreglos geométricos. Más específicamente, determinar cómo influyen las interacciones electrostáticas entre los adsorbatos a los valores obtenidos de las energías de adsorción  $E_{\text{ads}}$  (discutidas anteriormente en el Capítulo 3). Con tal fin, se desarrollan dos modelos simples en donde se utilizan los resultados obtenidos con cálculos DFT de las cantidades  $q$  y  $p$ . A grandes rasgos, en ambos abordajes la energía de interacción se calcula a partir de interacciones coulombicas entre los aniones. Para el primer método, se consideran interacciones entre *dipolos puntuales*  $V_{dp}$  y para el segundo, *cargas puntuales*  $V_{cp}$ . Además, para los dos métodos se implementa el modelo de redes [11, 15–17], previamente utilizado en el Capítulo 3. A modo de repaso, se describe brevemente las principales propiedades de esta estrategia. La idea, a grandes rasgos, es emular la superficie Au(100) como una red cuadrada de sitios equidistantes, cada uno representando un sitio de adsorción *hollow*. Esta red se construye a partir de un vector  $c_i$ , cuyos elementos representan estos sitios que a su vez, pueden estar vacíos ( $c_i = 0$ ) u ocupados ( $c_i = 1$ ) por un adsorbato. De este modo, para calcular la interacción electrostática entre un anión y los restantes que se encuentren previamente adsorbidos sobre el electrodo, se propone, en primer lugar, modelar esta configuración a través de una red de  $5 \times 5$  sitios. El sitio  $i$  ubicado en el centro de la red, emula el sitio en donde ocurre el evento de adsorción en estudio, mientras que los otros sitios, el resto del ordenamiento considerado. Notar que esta estrategia es análoga a la implementada en las simulaciones con Monte Carlo en el Capítulo 3.

Tal como se anticipó, el primer abordaje consiste en considerar la capa de aniones como un ordenamiento de *dipolos puntuales*. De este modo, la energía de interacción repulsiva  $V_{dp}$  entre un adsorbato y los restantes que se encuentren previamente adsorbidos sobre el electrodo, se puede definir mediante la siguiente expresión,

$$V_{dp} = \frac{p^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \frac{c_j}{r_{ij}^3} \quad (4.8)$$

donde  $\epsilon_0$  es la constante dieléctrica del vacío, el subíndice  $i$  denota el sitio de adsorción en estudio, el subíndice  $j$  indica que la sumatoria se hace sobre los sitios restantes de la red y  $r_{ij}$  es la distancia en el plano  $xy$  entre los sitios  $i$  y  $j$ . Finalmente,  $p$  es el promedio del momento dipolar por átomo del ordenamiento, cuyo valor se obtiene mediante cálculos con DFT [3].

Por otro lado, el segundo abordaje consiste en considerar el arreglo geométrico como una distribución de *cargas puntuales*. Aquí es importante recordar los conceptos planteados en la Sección 4.1 y más específicamente, los resultados de la Ref. [3] que se discuten y exhiben en la Fig. 4.3. Esto es, no sólo se deben emular las carga asociadas al adsorbato, sino también a las cargas imagen correspondientes. Por lo



tanto, las interacciones electrostáticas a considerar son entre cargas de los adsorbatos de igual signo, como también entre las cargas imagen de signo opuesto que aparecen justo al frente de la superficie del sustrato. En la Fig. 4.4 se esquematiza el modelo de cargas puntuales y se ilustran las interacciones a tener en cuenta para calcular la energía electrostática entre iones. Cada círculo sombreado simboliza una carga puntual  $q$ : las rojas representan las cargas puntuales negativas ( $-|q|$ ) asociadas a un adsorbato, mientras que las azules, a las cargas puntuales positivas ( $+|q|$ ), asociadas a sus respectivas cargas imagen. Las cargas de la izquierda representan el adsorbato cuyo evento de adsorción se desea evaluar, y las ubicadas a la derecha, el adsorbato previamente adsorbido. En la imagen se señalan las distintas distancias entre las cargas:  $r_{ij}$  corresponde a la del plano  $xy$  entre los sitios  $i$  y  $j$  de la red en donde estén ubicados los aniones, y  $r_z$ , a la distancia del eje normal a la superficie del electrodo. Esta última cantidad se discute en mayor detalle en la Ref. [3]. A grandes rasgos, se obtiene de los perfiles  $\Delta\rho_{xy}(z)$  (ver la Fig. 4.3) y calculando la separación entre los máximos correspondientes al exceso de carga negativa y exceso de carga positiva que se encuentran al frente de la superficie. El valor numérico que adquiere este parámetro es  $r_z = 1.29\text{\AA}$ . Finalmente, las flechas indican las interacciones electrostáticas que sufren las cargas en el evento de adsorción. Las rojas corresponden a las fuerzas que sufre la carga  $-|q|$  y las azules, a  $+|q|$  (ambas ubicadas a la izquierda). Notar que las interacciones son repulsivas entre cargas del mismo signo, y atractivas entre cargas de signo opuesto. Teniendo todo esto en cuenta, la expresión para la energía de interacción  $V_{cp}$  entre un adsorbato, su respectiva carga imagen y el resto

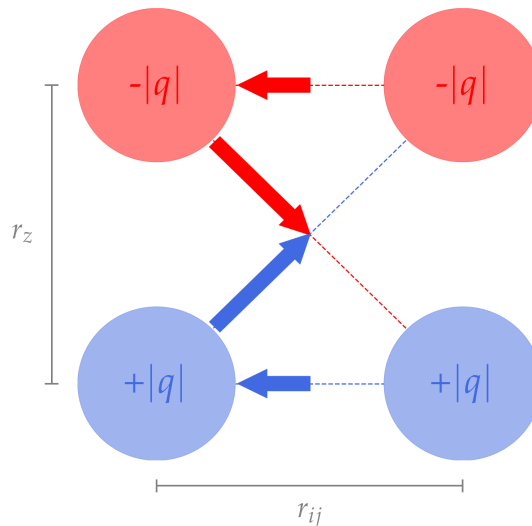


FIGURA 4.4: Esquema del modelo de cargas puntuales. Los círculos simbolizan las cargas puntuales: las rojas a las negativas ( $-|q|$ ), asociadas a un adsorbato y las azules, a las positivas ( $+|q|$ ), asociadas a sus respectivas cargas imagen. El parámetro  $r_{ij}$  indica la distancia entre adsorbatos en el plano  $xy$  y  $r_z = 1.29\text{\AA}$ , en el eje normal a la superficie del electrodo [3]. Las flechas indican las interacciones electrostáticas que sufren las cargas en el evento de adsorción: las rojas corresponden a la carga  $-|q|$  y las azules, a  $+|q|$ . Las interacciones son repulsivas entre cargas del mismo signo, y atractivas entre cargas de signo opuesto.

del ordenamiento es,

$$V_{cp} = \frac{2q^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} c_j \left( \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{\sqrt{r_{ij}^2 + r_z^2}} \right) \quad (4.9)$$

donde los subíndices están definidos como en la Ec. 4.8 y  $q$  es la carga promedio por átomo de cada configuración geométrica, obtenida mediante cálculos con DFT [3].

Una vez determinadas  $V_{dp}$  y  $V_{cp}$ , se debe sumar la energía de adsorción correspondiente al menor valor de recubrimiento  $E_{\text{ads}}^{\theta \rightarrow 0}$ , calculado con DFT (ver Capítulo 3) y cuyo valor es  $-2.04$  eV. Por lo tanto, el valor de energía total  $E$  estimado a partir de los distintos modelos que consideran contribuciones energéticas electrostáticas se puede expresar como sigue,

$$E_{\alpha}(\theta) = E_{\text{ads}}^{\theta \rightarrow 0} + V_{\alpha}(\theta) \quad (4.10)$$

donde el subíndice  $\alpha = cp$  y  $dp$  indica el modelo implementado. Notar que las cantidades  $E_{\alpha}$  y  $V_{\alpha}$  dependen del recubrimiento, pues los cálculos se llevan a cabo para configuraciones con distintos valores de  $\theta$ . Una vez obtenidos estos resultados, se busca compararlos con los valores de  $E_{\text{ads}}$  obtenidos mediante la Ec. 3.3 (con cálculos DFT).

Con el fin de clarificar los métodos de estimación de energía planteados en las Ecs. 4.8, 4.9 y 4.10, a modo de ejemplo, ambos se aplican al evento de adsorción ilustrado en la Fig. 4.5A. Notar que en la figura, la representación del sistema es la misma que la implementada en el Capítulo 3: la cuadrícula azul es el *slab* emulado, cada cuadrado es un sitio *hollow* de adsorción, los sitios ocupados se ilustran en color azul y finalmente, el cuadrado rojo representa el sitio en donde ocurre el evento de adsorción que se busca investigar. El valor para la energía de adsorción de este evento, obtenido previamente mediante cálculos con DFT (ver la Fig. 3.1 del Capítulo 3), es de  $E_{\text{ads}}^{\text{DFT}} = -1.70$  eV. Por su parte, los parámetros electrónicos de este

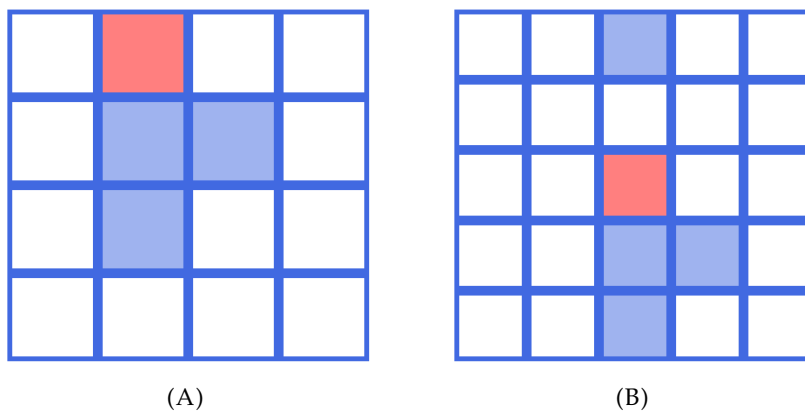


FIGURA 4.5: Caso particular para estimar la energía del evento de adsorción usando los modelos de *dipolos puntuales* y *cargas puntuales*. En la figura (A) se exhibe el evento a considerar y en la (B), la construcción de la red  $5 \times 5$  centrada en el sitio donde ocurre el evento.

ordenamiento toman los valores  $p = 1.376D$  y  $q = -0.54|e|$ . Tal como se detalló anteriormente, el primer paso en ambos métodos, es modelar la configuración de la Fig. 4.5A a través de una red de  $5 \times 5$  sitios, en donde el sitio  $i$ , ubicado en el centro de la red, es aquel en donde ocurre la adsorción y los restantes, el resto del ordenamiento considerado. El resultado de este procedimiento se exhibe en la Fig. 4.5B. De este modo, se logra visualizar con mayor claridad el entorno de  $i$  considerando hasta quintos vecinos. En este caso particular, queda en evidencia que  $i$  tiene un primer y segundo vecino y dos terceros vecinos. Luego, si  $a_0$  es la distancia en el plano  $xy$  entre dos sitios *hollow* aledaños, entonces la distancia entre el sitio  $i$  y los adsorbatos pueden determinarse con simple geometría. Finalmente, a través de la Ec. 4.8 puede determinarse la contribución energética  $V_{dp}$ , considerando el modelo de *dipolos puntuales*. Esto es,

$$V_{dp} = \frac{p^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{a_0^3} + \frac{1}{\sqrt{2a_0^2}^3} + \frac{2}{(2a_0)^3} \right) \approx 0.04eV$$

Para este caso, se tiene que  $a_0 = 3.66\text{\AA}$  [3]. Por otra parte, a través de la Ec. 4.9 puede determinarse la contribución energética  $V_{cp}$ , considerando el modelo de *cargas puntuales*. Esto es,

$$V_{cp} = \frac{2q^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{a_0} - \frac{1}{\sqrt{a_0^2 + r_z^2}} + \frac{1}{\sqrt{2a_0^2}} - \frac{1}{\sqrt{2a_0^2 + r_z^2}} + \frac{2}{2a_0} - \frac{2}{\sqrt{4a_0^2 + r_z^2}} \right) \approx 0.32eV$$

Para este caso, se tiene que  $a_0 = 3.17\text{\AA}$ , valor que se obtiene de considerar la distancia entre adsorbatos después de relajar el sistema que contiene dos cloruros en sitios primeros vecinos [3]. Si se considera  $a_0 = 3.66\text{\AA}$ , entonces se obtendría un valor de  $V_{cp} = 0.21eV$ . Una breve discusión en torno al parámetro  $a_0$  se plantea más adelante, en la Sección 4.3.

Finalmente, una vez obtenidas las contribuciones  $V_\alpha$  (con  $\alpha = dp$  y  $cp$ ) basta con usar la Ec. 4.10 para obtener finalmente el parámetro  $E_{\text{ads}}^\alpha$ . Esto es,

$$E_{\text{ads}}^{dp} = -2.04eV + 0.04eV = -2.00eV$$

$$E_{\text{ads}}^{cp} = -2.04eV + 0.32eV = -1.72eV$$

Luego, para discutir los modelos planteados basta con comparar estas cantidades con la calculada con DFT,  $E_{\text{ads}}^{\text{DFT}}$ , tarea que se desarrolla más adelante en la Sección 4.3.

### Variación de la función trabajo $\Delta\Phi$

La *variación de la función trabajo*  $\Delta\Phi$  se calcula mediante la implementación de diversos modelos y enfoques teóricos que permiten relacionar esta cantidad con el

momento dipolar  $p$ , el cual a su vez es generado por la adsorción de cloruros sobre el sustrato Au(100). En principio, la variación de  $\Phi$  es proporcional al momento dipolar por átomo  $p$  y a la concentración superficial  $\Gamma$  [2, 3, 18]. Esta última cantidad se define como el cociente  $n/A_{cell}$ , donde  $n$  es el número total de adsorbatos sobre la superficie y  $A_{cell}$ , el área de la celda emulada. Notar que la concentración superficial  $\Gamma$  está directamente relacionada con el recubrimiento  $\theta$  del ordenamiento. Luego, se tiene que  $\Delta\Phi \propto \Gamma p$ . La constante de proporcionalidad para esta relación es el factor  $e/\epsilon_0$ , donde  $e$  es la carga del electrón y  $\epsilon_0$  es la constante dieléctrica del vacío.

El enfoque más sencillo se basa en considerar que el momento dipolar  $p$  por átomo es constante e independiente del número de adsorbatos  $n$  sobre la superficie metálica, del recubrimiento  $\theta$  y de los ordenamientos geométricos abordados. Esto es, si  $p_{atom}$  es el momento dipolar calculado para el arreglo geométrico con *un solo adsorbato sobre la superficie* (ver configuración con  $\theta = 0.0625$  de la Fig. 3.1), entonces el momento dipolar total de un arreglo con  $n$  adsorbatos sobre la superficie se obtiene del producto  $np_{atom}$ . De este modo, la variación de la función trabajo  $\Delta\Phi$  queda determinada por la expresión,

$$\Delta\Phi = \frac{e}{\epsilon_0} \Gamma p_{atom}$$

Teniendo en cuenta cómo está definida la concentración superficial  $\Gamma$ ,  $\Delta\Phi$  puede quedar expresada en términos del recubrimiento  $\theta$ , esto es,

$$\Delta\Phi(\theta) = \frac{e}{\epsilon_0 A_0} p_{atom} \theta \quad (4.11)$$

donde el parámetro  $A_0 = A_{cell}/m$  corresponde al área de la celda que contiene un sólo sitio *hollow* y toma un valor de  $A_0 \approx 13,4 \text{ \AA}^2$ . Además, el valor para el dipolo por átomo toma un valor de  $p_{atom} = 0.98D$ . Notar que el modelo planteado en la Ec. 4.11 establece una relación lineal de  $\Delta\Phi$  con  $\theta$  con pendiente  $ep_{atom}/(\epsilon_0 A_0)$ .

Ahora bien, un mejoramiento al modelo de la Ec. 4.11 es el de considerar que el momento lineal por átomo no es constante, sino que presenta una dependencia funcional con el recubrimiento  $\theta$  del sustrato, esto es,  $p = p(\theta)$ . Dicha dependencia puede ser obtenida a partir del análisis sistemático y los cálculos de  $p$  llevados a cabo para las numerosas configuraciones abordadas del sistema Cl/Au(100). La expresión matemática para este modelo es la ecuación de Helmholtz [3, 18],

$$\Delta\Phi(\theta) = \frac{e}{\epsilon_0} \Gamma p(\theta) \quad (4.12)$$

Notar que la ecuación de Helmholtz también puede ser expresada en términos del parámetro  $A_0$ ,

$$\Delta\Phi(\theta) = \frac{e}{\epsilon_0 A_0} \theta p(\theta)$$

Finalmente, el último modelo que implementa para calcular la cantidad  $\Delta\Phi$  es el modelo de Topping [3, 18–20]. A grandes rasgos, de acuerdo a este modelo, el

momento dipolar generado por todos los adsorbatos sobre la superficie metálica produce un campo eléctrico en cada sitio dipolar, orientado en sentido opuesto al dipolo. A su vez, este campo eléctrico tiene como consecuencia reducir el momento dipolar efectivo asociado a los adsorbatos. La expresión para la cantidad  $\Delta\Phi$  según el modelo de Topping es,

$$\Delta\Phi = -\frac{e}{\epsilon_0} \frac{\Gamma}{1 + 9\alpha_{\text{Cl}}\Gamma^{\frac{3}{2}}} p_{\text{atom}} \quad (4.13)$$

donde el parámetro  $\alpha_{\text{Cl}}$  es la polaridad electrostática de la capa de cloruro y toma un valor de  $\alpha_{\text{Cl}} = 5.47\text{\AA}^3$ . Notar que según la Ec. 4.13, la dependencia de  $\Delta\Phi$  con el recubrimiento  $\theta$  no es a través del momento dipolar sino a través de la concentración superficial  $\Gamma$ . Esto se debe a que al igual que para el modelo planteado en la Ec. 4.11, el momento dipolar por átomo se considera constante y con valor  $p = p_{\text{atom}}$ .

La variación de la función trabajo se estudia con los 3 modelos desarrollados aquí en función del recubrimiento  $\theta$  de la superficie. Esta estrategia permite tener un panorama más completo de las propiedades electrónicas del sistema y del comportamiento de  $\Delta\Phi$  en el proceso de adsorción de cloruro sobre Au(100).

#### Valencia de electrosorción $l$

La *valencia de electrosorción*  $l$  se calcula implementando un modelo que permite relacionar esta cantidad con el momento dipolar  $p$  por átomo, generado a su vez, por la adsorción de aniones sobre una superficie metálica. La expresión es [2, 7–11],

$$l = z - \frac{C_{dl}}{e\epsilon_0} p \quad (4.14)$$

donde  $C_{dl}$  es la capacidad de la *doble capa* (en inglés *double layer*) para una cantidad constante de adsorbatos con un número de carga  $z$ . Cabe recordar aquí que la doble capa eléctrica es un concepto que se introduce en la electroquímica para interpretar la distribución inhomogénea de carga como un capacitor de baja separación entre los planos y altos valores de capacitancia (revisar los modelos planteados en la Fig. 4.1 de la Sección 4.1).

Los valores numéricos que toman los parámetros de la Ec. 4.14 para el caso de capas de cloruro sobre electrodos de Au(100) se discuten a continuación. El número de carga  $z$  de un átomo de cloruro se fija a  $z = 1$ , mientras que los valores para  $p$  se obtienen con cálculos DFT para numerosas configuraciones geométricas del sistema Cl/Au(100). Respecto al valor de  $C_{dl}$ , varias son las observaciones que deben hacerse. En primer lugar, que el modelo de la Ec. 4.14 se implementa sistemáticamente para distintos valores constantes de  $C_{dl}/(\text{Fm}^{-2})$ , a saber: 0.12, 0.15, 0.18, 0.21 y 0.30. Ahora bien, aquí es de suma importancia advertir que suponer el parámetro  $C_{dl}$  constante, es en realidad, una simplificación del modelo. De hecho, resultados experimentales previamente reportados dejan en evidencia que  $C_{dl}$  es una cantidad que varía con el potencial del electrodo y con el recubrimiento de aniones sobre el

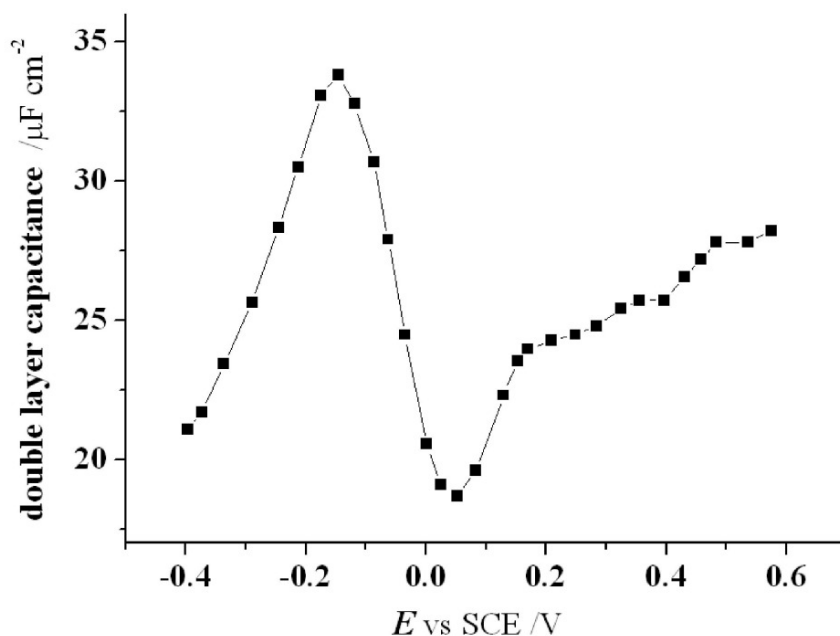


FIGURA 4.6: Capacidad de la doble capa (en inglés *double layer capacitance*) de un electrodo de Au(100) inmerso en una solución que contiene cloruro, en función del potencial del electrodo  $E$  vs SCE/V. Figura extraída de la Ref. [3] y obtenida usando resultados experimentales reportados en la Ref. [21]

sustrato (ver por ejemplo las Refs. [21] y [22]). A modo de ejemplo, en la Fig. 4.6 (extraída de la Ref. [3] y obtenida usando resultados experimentales de la Ref. [21]) se exhiben resultados de la capacidad de la doble capa (en inglés *double layer capacitance*) de un electrodo de Au(100), inmerso en una solución que contiene cloruro, en función del potencial del electrodo  $E$  (referenciado al electrodo de calomel saturado). A partir de este gráfico se observa que la cantidad  $C_{dl} / (\mu\text{F cm}^{-2})$  toma valores en el intervalo [15,35] para cuando el potencial se barre en  $[-0.4, 0.6] \text{ V vs SCE}$ . Teniendo estos resultados en cuenta, para llevar a cabo el cálculo de  $l$ , el parámetro  $C_{dl}$  se fija a valores que se encuentren en el intervalo hallado experimentalmente.

Al igual que los restantes parámetros electrónicos, los valores obtenidos para  $l$  se estudian en función del recubrimiento del sistema  $\theta$ . Más específicamente, se analiza la cantidad  $(l - z)$  que se interpreta como la diferencia entre el número de carga del cloruro y la *transferencia de carga* del adsorbato hacia el electrodo. A su vez, esta cantidad se compara con los valores obtenidos para la carga electrónica promedio  $q$ . Si bien esta comparación no es estrictamente correcta, tal como se planteó anteriormente en la Introducción (ver Sección 4.1), puede ser de utilidad para poder estimar e interpretar a grandes rasgos algunos de los resultados obtenidos.

#### 4.2.2 Simulaciones con termodinámica *ab-initio* y Monte Carlo

Tanto el análisis con termodinámica *ab-initio* como el método de Monte Carlo en el ensamble gran canónico fueron introducidos y detallados en las Secciones 3.2.2 y 3.2.3 del Capítulo 3, respectivamente. A modo de repaso, se puede decir que la

termodinámica *ab-initio* se implementa para estudiar la estabilidad de las distintas nanoestructuras emuladas en función del potencial del electrodo, a través de la cantidad *variación de la energía libre superficial*  $\Delta\gamma$ , la cual está definida en la Ec. 3.5. Por otra parte, el método de Monte Carlo se implementa para estudiar las propiedades de los sistemas en estado de equilibrio en función de distintas condiciones externas. En el ensamble gran canónico, las condiciones externas son la temperatura  $T$  y el potencial electroquímico  $\tilde{\mu}$ , mientras que el número de átomos  $n$  se permite variar, emulando de este modo, la adsorción o desorción de los adsorbatos sobre la superficie del electrodo. Cabe recordar también que el método de Monte Carlo se implementa utilizando el modelo de redes, el cual consiste, a grandes rasgos, en emular la superficie Au(100) como una red cuadrada con un total de  $m$  sitios equidistantes, cada uno representando un sitio de adsorción. Cuando un átomo se adsorbe o desorbe entonces el sistema experimenta un cambio en la energía libre de Gibbs  $\Delta G$  dado por la expresión de la Ec. 3.6. Además, estos cambios se aceptan o rechazan de acuerdo al algoritmo de Metrópolis (descrito en detalle en la Sección 3.2.3). La implementación de ambos métodos permite obtener numerosas características de la evolución del sistema, las cuales se pueden complementar para así obtener un panorama más completo del proceso de adsorción del cloruro sobre el electrodo Au(100).

Tal como se planteó en el comienzo del capítulo, en este trabajo se busca poder incorporar a los análisis del sistema Cl/Au(100) los fenómenos de carácter electrónico. Luego, tanto la expresión para la variación de la energía libre superficial  $\Delta\gamma$  (ver la Ec. 3.5) como para la energía libre de Gibbs  $\Delta G$  (ver la Ec. 3.6) deben ser modificadas con el fin de tener en cuenta la *transferencia parcial de carga* que ocurre durante el proceso de adsorción. Para ello, ambas ecuaciones se reescriben reemplazando el número de carga del cloruro  $z$  por la valencia de electrosorción  $l$ , tal como hizo Koper en la Ref. [17]. De este modo, se obtienen las siguientes expresiones,

$$\Delta\gamma = \frac{n}{A_{cell}} \left[ E_{bin} + \Delta E_{ZPE} - T\Delta S - k_B T \ln a_{Cl^-} - le(U_{Ag/AgCl} - U_{Ag/AgCl}^0) \right] \quad (4.15)$$

$$\Delta G = \pm \left[ E_{ads} + \Delta E_{ZPE} - T\Delta S - k_B T \ln a_{Cl^-} - le(U_{Ag/AgCl} - U_{Ag/AgCl}^0) \right] \quad (4.16)$$

Cabe recordar que los parámetros  $E_{bin}$  y  $E_{ads}$  son, por un lado, la energía de enlace promedio de un arreglo geométrico con área  $A_{cell}$  y  $n$  adsorbatos, y por el otro, la energía de adsorción por átomo adicional. Ambos parámetros se calculan mediante la implementación de DFT y de las Ecs. 3.2 y 3.3, respectivamente. Por su parte, las restantes cantidades fueron definidas para la Ec. 3.5 en la Sección 3.2.2 del Capítulo 3 y por lo tanto, también toman los mismos valores.

El análisis con termodinámica *ab-initio* se implementa del mismo modo en que se hizo en el Capítulo 3: para cada ordenamiento se calculan las rectas  $\Delta\gamma$  en función de  $U_{Ag/AgCl}$  y se determinan las estructuras que minimizan la energía libre superficial en algún intervalo de potencial de electrodo. Finalmente, con esta información se construyen las isotermas de adsorción  $\theta$  vs  $U_{Ag/AgCl}$ . La incorporación del parámetro  $l$  a este modelo implica el cálculo previo de la valencia de electrosorción



para cada configuración abordada, tarea que se lleva a cabo mediante la Ec. 4.14 que relaciona  $l$  con el momento dipolar  $p$ . Aquí cabe recordar que  $l$  también depende del valor de la capacidad de la doble capa  $C_{dl}$  y que a su vez, esta cantidad puede variar en función del potencial del electrodo y del recubrimiento del sustrato (ver la Fig. 4.6). Por lo tanto, los cálculos de  $l$  se llevan a cabo para distintos valores constantes de  $C_{dl}/(Fm^{-2})$ , a saber: 0.12, 0.15, 0.18, 0.21 y 0.30. De este modo, se obtiene una isoterma de adsorción por cada  $C_{dl}$  considerado.

Por otro lado, el método de Monte Carlo se implementa como se describió en la Sección 3.2.3: por un lado, se utiliza el modelo de redes para simular el sistema y, por el otro, para evaluar el evento de adsorción o desorción de un sitio del sustrato, se estudia su entorno a través de una subred cuadrada de tamaño  $5 \times 5$  y centrada en el sitio en estudio. Posteriormente, se determina el recubrimiento  $\theta$  de esta subred para luego encontrar la energía de adsorción  $E_{ads}(\theta)$  asociada al evento bajo consideración. La incorporación de  $l$  a este modelo implica tener que contar previamente con la dependencia que presente con  $\theta$ , a través de la relación  $l = l(\theta)$ . A su vez, esta función se obtiene a partir de la relación existente entre  $p$  y  $l$ , establecida en la Ec. 4.14, por lo que también es necesaria la obtención previa  $p = p(\theta)$ . Tal como se discutió en el Capítulo 3, el modelo de redes para el sistema Cl/Au(100) sólo tiene validez para ordenamientos con  $\theta \leq 0.5$ . Luego, es para este intervalo de valores en que se estudia la dependencia de  $p$  con  $\theta$ . Finalmente, del mismo modo en que se hace para el análisis con termodinámica *ab-initio*, los cálculos se llevan a cabo para valores constantes de  $C_{dl}$  obteniendo de este modo, una isoterma de adsorción por cada capacidad de la doble capa evaluada.

Otro parámetro que se evalúa a partir de la implementación del método de Monte Carlo es la *variación de recubrimiento*, calculada a partir de la expresión  $|\langle \theta^2 \rangle - \langle \theta \rangle^2|$ . Esta cantidad, evaluada en función del potencial  $U_{Ag/AgCl}$ , permite encontrar la formación de fases ordenadas durante la adsorción del cloruro sobre los electrodos de Au(100). Esto se lleva a cabo encontrando los puntos que tengan asociado un mínimo en los perfiles de  $|\langle \theta^2 \rangle - \langle \theta \rangle^2|$ .

### 4.3 Resultados

En esta Sección se muestran y analizan los resultados obtenidos para la adsorción de Cl sobre electrodos de Au(100) considerando los fenómenos electrónicos que ocurren en este sistema. Para ello, en primer lugar, se lleva a cabo un estudio sistemático de distintos parámetros electrónicos para numerosas configuraciones geométricas del sistema Cl/Au(100). Estos parámetros son la carga electrónica  $q$ , el momento dipolar  $p$ , la variación de la función trabajo  $\Delta\Phi$  y la valencia de electrosorción  $l$ . Con el fin de poder obtener un panorama completo de las propiedades electrónicas del sistema, los resultados obtenidos son analizados e interpretados de manera complementaria entre sí y en conjunto con otros resultados previamente reportados en la literatura, más específicamente, aquellos publicados en la Ref. [3]. En segundo

lugar, se exhiben y discuten resultados obtenidos a partir de la emulación de la adsorción de cloruro sobre Au(100) con termodinámica *ab-initio* y Monte Carlo en el ensamble gran canónico, en ese orden.

### 4.3.1 Carga electrónica $q$

En la Fig. 4.7 se exhiben los resultados obtenidos de la carga promedio  $q$  en función del recubrimiento  $\theta$  del sustrato. En círculos negros se observan los resultados correspondientes a cada configuración estudiada, mientras que la línea a trozos negra es el ajuste lineal de los datos obtenidos. Los cálculos se llevan a cabo para valores de  $\theta$  que se encuentran en el intervalo  $[0, 1]$  y los resultados obtenidos para  $q$ , en el intervalo  $[-0.60, -0.38]e$ , donde  $e$  es la carga del electrón. A partir de estos resultados se observa que la carga electrónica promedio (negativa) que presenta cada átomo de cloruro disminuye con  $\theta$  en el intervalo recién mencionado. Más aún, el decrecimiento de  $q$  con  $\theta$  puede aproximarse con una función afín, tal como se señala con la línea a trozos de la figura.

Si bien llevar a cabo un análisis exhaustivo sobre los métodos de cálculo implementados para obtener estas cantidades no es parte de los objetivos planteados en este trabajo, esbozar una breve discusión en torno a resultados obtenidos con otras estrategias puede dar información importante en este tópico. En la Ref. [3] se reportan resultados de  $q$  para capas de cloruro sobre electrodos Au(100) para distintos

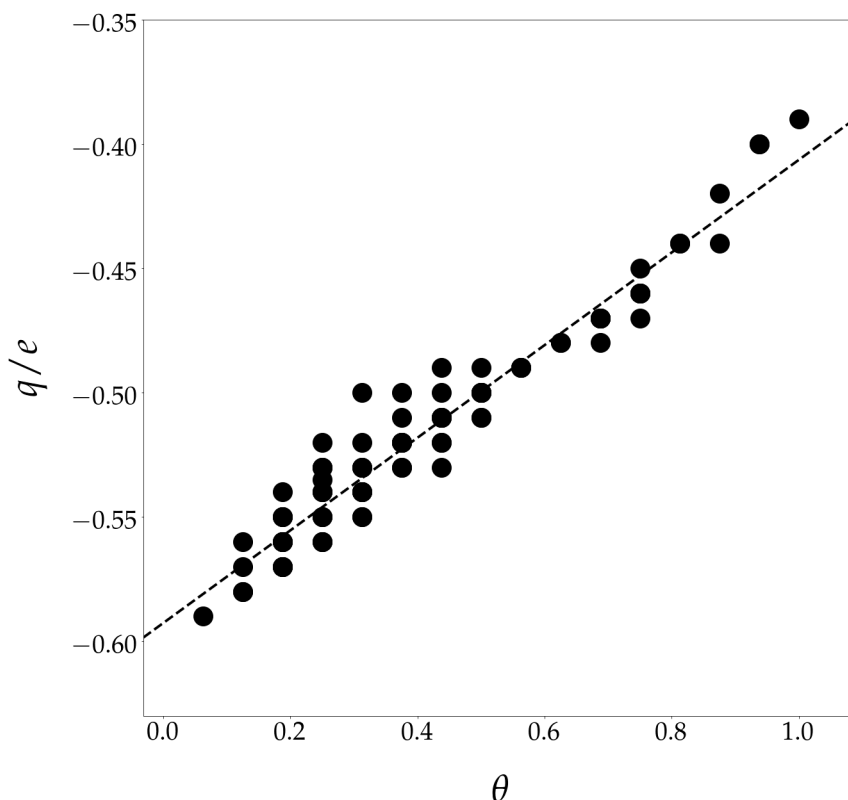


FIGURA 4.7:  $q$  vs  $\theta$ . Los círculos negros están asociados a cada configuración estudiada, mientras que la línea a trozos negra es el ajuste lineal de los datos obtenidos.

valores de  $\theta$ , obtenidos mediante diferentes métodos: análisis de Bader [23–27], de Mulliken [28] y la integración de la densidad de estados proyectado en la capa de cloruro. A grandes rasgos, se puede decir que el método de Bader consiste en considerar la carga electrónica que se encuentra confinada en un volumen dado alrededor de un átomo en particular. Además, el contorno de este volumen se define a partir de la superficie a través de la cual el gradiente de densidad de carga presenta corriente nula. Por su parte, el método de Mulliken está basado en el análisis de ocupación de diferentes orbitales atómicos. Cabe aclarar que los resultados obtenidos mediante el análisis de Bader en la Ref. [3] son los mismos que los exhibidos en la Fig. 4.7. Los valores para  $q$  reportados en la Ref. [3] difieren según el método usado para el cálculo: mientras aquellos obtenidos con Bader se encuentran en el intervalo  $[-0.60, -0.38]e$ , los obtenidos con análisis de Mulliken e integración de la densidad de estados proyectados, en el intervalo  $[-0.41, 0.27]e$ . Esta diferencia expone, por un lado, las limitaciones del DFT y, por el otro, la dificultad en poder separar la carga correspondiente a un átomo del resto de la superficie. De hecho, la carga no es un observable y su valor depende de cómo se asigna la densidad electrónica a los átomos. Esta discusión también fue planteada por Juarez *et al.* en la Ref. [14] para la adsorción de hidrógeno en superficies escalonadas de plata.

Independientemente de la estrategia de cálculo implementada, es claro que la tendencia es la misma en todos los casos, esto es, todas exhiben una disminución lineal de la carga con el recubrimiento  $\theta$  y con pendientes similares. Este resultado preliminar es un indicador del efecto de depolarización que sufre el sistema con  $\theta$  creciente que se complementa con los valores obtenidos para el momento dipolar  $p$  (discutidos más adelante).

En términos generales y a partir de los resultados obtenidos, queda en evidencia que un modelo de *cargas puntuales* no puede describir correctamente el comportamiento del adsorbato y además, la carga correspondiente a un átomo específico depende fuertemente de cómo se define su contorno. Sin embargo, sí puede observarse una tendencia general de decrecimiento de  $q$  con  $\theta$ , lo que va en línea con un efecto de depolarización que también se evidencia más adelante, en el análisis de otros parámetros electrónicos.

### 4.3.2 Momento dipolar $p$

En la Fig. 4.8 se exhiben los resultados obtenidos para el promedio del momento dipolar  $p$ , normalizado al número de átomos presentes en la celda unidad emulada, cantidad obtenida de la Ec. 4.7. En círculos negros se observan los resultados correspondientes a cada configuración estudiada. Los cálculos se llevan a cabo para valores de  $\theta$  que se encuentran en el intervalo  $[0, 1]$  y se obtienen resultados para el parámetro  $p$  que se encuentran en el intervalo  $[0.9, 1.4]D$ . Cabe aclarar que los resultados positivos para  $p$  indican que el sentido del dipolo apunta desde el adsorbato con carga negativa hacia la superficie con carga positiva.

La primera observación general que se puede hacer a partir de los resultados exhibidos en la Fig. 4.8 es que el momento dipolar disminuye con el recubrimiento, tomando valores de  $\approx 1.4D$ , a recubrimientos bajos, y de  $\approx 0.9D$ , a recubrimientos más altos. Este comportamiento es de esperarse para este tipo de sistemas, pues tal como plantean Kornyshev y Schmickler en la Ref. [9], cuando dos adsorbatos con cargas efectivas de igual signo se acercan entre sí, entonces se espera que *pierdan* una fracción de su carga para transferirla al sustrato metálico y así disminuir la energía electrostática total del sistema [9–11]. A este fenómeno que sufren los iones se lo denomina *depolarización mutua*. Por lo tanto, dado que a mayor  $\theta$  las configuraciones emuladas cuentan con ordenamientos con adsorbatos ubicados más próximos entre sí, la disminución de  $p$  con  $\theta$  puede interpretarse en términos de un efecto de depolarización mutua debida a la repulsión entre los adsorbatos ubicados en sitios vecinos. Notar que esto va en línea, por un lado, con los resultados para la carga  $q$  exhibida en la Fig. 4.7, en donde se observa una disminución de la carga promedio con  $\theta$ ; y por el otro, con lo exhibido en la Fig. 4.3 y reportado en la Ref. [3], en donde se observa cómo va variando la distribución con la adsorción de cloruro y más específicamente, cómo se divisa un apantallamiento entre los iones más próximos entre sí, producto de un exceso de carga positiva en forma de *almohadas* en la región *enfrente*

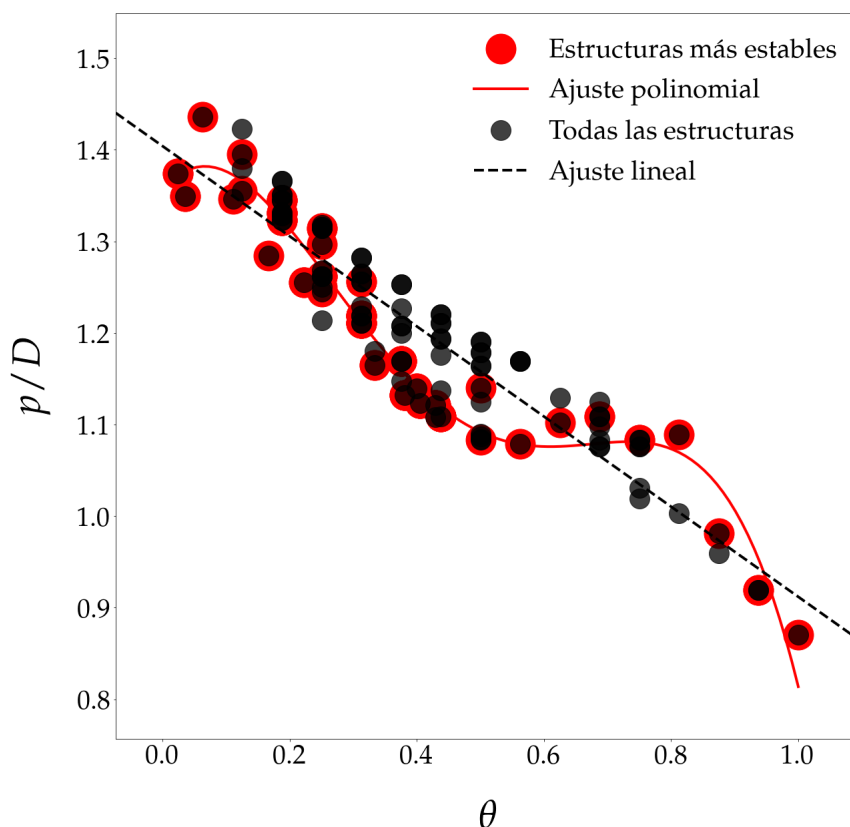


FIGURA 4.8:  $p$  vs  $\theta$ . Los círculos negros están asociados a cada configuración estudiada, mientras que la línea a trozos negra es el ajuste lineal de los datos obtenidos. Los círculos con borde rojo corresponden a las estructuras más estables y la línea sólida roja es el ajuste polinomial de grado 5 de estos puntos.

del sustrato. Lo observado hasta aquí para la adsorción de cloruro sobre Au(100) no exhibe comportamientos "anómalos", en contraste con otros sistemas que involucran la adsorción de iones sobre distintas superficies metálicas [29–31].

Ahora bien, respecto a la dependencia explícita de  $p$  con  $\theta$ , varias son las observaciones que se pueden hacer. En un primer análisis general, a pesar de la dispersión que presentan los resultados para valores de recubrimientos bajos e intermedios, al decrecimiento se le puede asociar una dependencia lineal. Ésta se ilustra en la Fig. 4.8 con una línea a trozos negra, la cual se obtiene de hacer un ajuste lineal de los datos obtenidos. Sin embargo, si se lleva a cabo un análisis más exhaustivo y detallado de los resultados, entonces se puede observar un comportamiento no lineal para este sistema. Esto es, si de todas las configuraciones abordadas que comparten el mismo valor de  $\theta$ , sólo se analizan aquellas más estables (es decir, con los menores valores de energía), entonces se obtienen los pares ordenados señalados con bordes rojo en la Fig. 4.8. Allí se observa que a recubrimientos bajos el parámetro  $p$  sí decrece linealmente, sin embargo, cuando el sistema alcanza valores cercanos  $\theta = 0.5$ , entonces  $p$  permanece casi constante. Una vez que alcanza un valor de  $\theta = 0.8$ , el momento dipolar vuelve a decrecer. Para poder determinar el comportamiento de estos valores en todo el intervalo de recubrimiento, entonces debe implementarse un ajuste polinomial de grado 5. Esta función se exhibe en la Fig. 4.8 con una línea sólida roja. Lo que ocurre con las estructuras con recubrimientos intermedios es que comienzan a alterar sus configuraciones geométricas, exhibiendo desplazamientos de los sitios *hollow* hacia los sitios *bridge*, con el fin de poder minimizar su energía. Cabe recordar que esto ya había sido visualizado en el Capítulo 3, en donde se observó que para estructuras con  $\theta > 0.5$  el modelo de redes dejaba de ser válido por los desplazamientos del adsorbato de los sitios *hollow*.

En términos generales, se puede decir que para el sistema Cl/Au(100) se observa un efecto de depolarización mutua entre los adsorbatos que aumenta con el recubrimiento. Además, si se analizan los resultados sólo de las estructuras más estables, entonces se observa un comportamiento no lineal del parámetro  $p$  con  $\theta$ , producto de un desplazamiento de los adsorbatos de los sitios *hollow*.

### 4.3.3 Estimación de la energía a partir de $q$ y $p$

En la Fig. 4.9 se exhiben los resultados obtenidos para la energía de adsorción  $E_{\text{ads}}$  de los distintos eventos de adsorción abordados, los cuales se ilustran en la Fig. 3.1 del Capítulo 3. Notar que los valores de recubrimiento de las distintas configuraciones satisfacen la desigualdad  $\theta \leq 0.5$ . Los valores se obtienen a partir de la implementación de los modelos que consideran las interacciones electrostáticas entre adsorbatos (ver Ecs. 4.9, 4.8 y 4.10 de la Sección 4.2) y se expresan en función de la energía de adsorción  $E_{\text{ads}}^{\text{DFT}}$ , calculada con DFT a partir de la Ec. 3.3 (método detallado en el Capítulo 3). Los resultados correspondientes al modelo de *dipolos*

*puntuales* (Ec. 4.8) se exhiben en círculos blancos y toman valores dentro del intervalo  $[-2.04, -1.90]eV$ . Por otro lado, aquellos obtenidos a partir del modelo de *cargas puntuales* (Ec. 4.9), se exhiben en cuadrados y toman valores dentro del intervalo  $[-2.00, -1.18]eV$ . Por lo tanto, notar que a cada evento de adsorción considerado se le puede asociar dos pares ordenados dentro del gráfico de la Fig. 4.9: un círculo y un cuadrado. Para el caso particular de  $E_{ads}$  obtenido a partir del modelo de *cargas puntuales*, a los resultados se los clasifica según el número total de primeros vecinos  $k$  que haya adsorbidos alrededor del sitio de adsorción en estudio. Esta clasificación se puede visualizar a través de los distintos colores de relleno para los cuadrados: rojo ( $k = 0$ ), amarillo ( $k = 1$ ), verde ( $k = 2$ ), azul ( $k = 3$ ) y violeta ( $k = 4$ ), tal como se indica en la leyenda de la figura. Finalmente, también se ilustra la recta de pendiente unidad en una línea a trozos negra, la cual permite realizar una comparación más directa de los resultados obtenidos con los distintos métodos: aquellos pares ordenados ubicados más cerca de la recta unidad indican que los valores obtenidos con el modelo que considera interacciones electrostáticas se asemejan cuantitativamente a aquellos calculados con DFT.

Numerosas son las observaciones que pueden hacerse a partir de los resultados

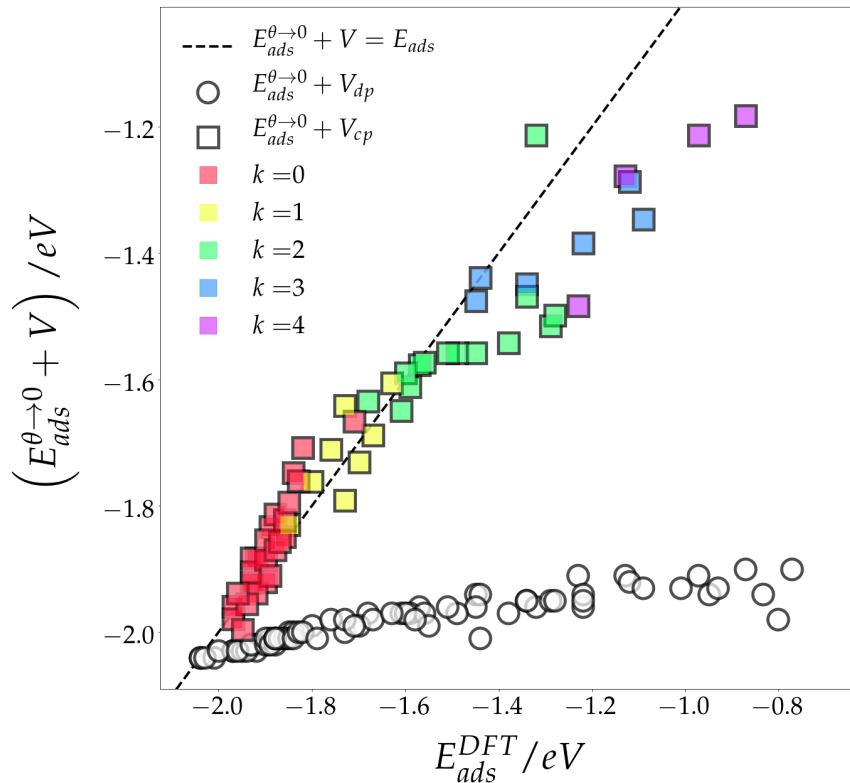


FIGURA 4.9: Resultados obtenidos para  $E_{ads}$  asociada a distintos eventos de adsorción, obtenidos de los modelos que consideran las interacciones electrostáticas entre adsorbatos expresados en función de  $E_{ads}$  calculada a partir de la Ec. 3.3 con cálculos DFT. En círculos blancos corresponden al modelo de *dipolos puntuales* y los cuadrados, al de *cargas puntuales*. Éstos últimos se los clasifica según el número total de primeros vecinos  $k$  adsorbidos alrededor del sitio de adsorción en estudio: rojo ( $k = 0$ ), amarillo ( $k = 1$ ), verde ( $k = 2$ ), azul ( $k = 3$ ) y violeta ( $k = 4$ ). La línea a trozos negra tiene pendiente unidad.

exhibidos en la Fig. 4.9. En primer lugar, los valores de  $E_{\text{ads}}$  obtenidos mediante los abordajes que consideran interacciones electrostáticas, difieren significativamente. Por un lado, el modelo de *dipolos puntuales* (ver círculos) arroja sistemáticamente resultados que toman valores por debajo de la recta de pendiente unidad. Más aún y tal como se señaló previamente, éstos no superan el valor de  $-1.90\text{eV}$ , mientras que  $E_{\text{ads}}^{\text{DFT}}$ , alcanza valores de hasta  $-0.80\text{eV}$ . En contraste, el modelo de *cargas puntuales* (ver cuadrados) presenta mejor correlación con  $E_{\text{ads}}^{\text{DFT}}$ , tomando valores mucho más cercanos a la recta de pendiente unidad.

La diferencia considerable que presentan los resultados obtenidos con el modelo de dipolos puntuales, en comparación con los valores de  $E_{\text{ads}}^{\text{DFT}}$ , no necesariamente es un indicador de la validez (o falta de ella) de los cálculos llevados a cabo para obtener el momento dipolar  $p$ . Más bien, esta diferencia puede ser comprendida a partir de las distintas suposiciones en las que está basado este modelo, las cuales se discuten a continuación.

Uno de los primeros puntos a cuestionar es el valor del parámetro  $a_0$ , el cual varía según el modelo de interacciones ( $a_0 = 3.66\text{\AA}$  para  $V_{dp}$  y  $3.17\text{\AA}$  para  $V_{cp}$ ). Si bien esta corrección es de gran importancia para el modelo de cargas puntuales, no es el caso para la cantidad  $V_{dp}$ , pues sólo afecta su valor en el orden de las centésimas y no corrige la tendencia general. Luego, otros son los puntos que deben evaluarse y analizarse.

Notar que el factor  $p$  dentro de la Ec. 4.8 puede ser interpretado como el producto de una carga puntual  $\tilde{q}$  y una distancia  $\tilde{r}$ , quedando de este modo, una expresión similar a la de interacciones electrostáticas entre cargas puntuales. Uno de los primeros inconvenientes que se exponen de esta interpretación surge al abordar el ordenamiento más sencillo: un cloruro sobre un *slab* de Au(100) con  $4 \times 4$  sitios *hollow*. Para esta configuración en particular, se obtienen con cálculos DFT que  $p = 1.436D$  y  $q = -0.56|e|$  [3]. Ahora bien, si  $p$  se interpreta como el producto  $\tilde{q}\tilde{r}$  entonces se pueden estimar las cantidades  $\tilde{q}$  y  $\tilde{r}$  fijando alguno de estos valores. Esto es, si  $\tilde{r} = r_z = 1.29\text{\AA}$  (ver Sección 4.2) entonces  $\tilde{q} = -0.23|e|$ , es decir, toma un valor menor a la mitad de  $q$  (parámetro calculado con DFT). Por otra parte, si  $\tilde{q} = q$  entonces  $\tilde{r} = 0.53\text{\AA}$ , esto es, toma un valor menor a la mitad de  $r$  (parámetro calculado con DFT). Si este análisis se lleva a cabo para otras configuraciones se obtiene la misma tendencia, en tanto que subestima sistemáticamente los valores para  $\tilde{q}$  y  $\tilde{r}$ . Este simple análisis deja en evidencia que la cantidad  $p$  no puede reducirse a un simple producto debido, probablemente, a que deja de tener validez para configuraciones en donde los dipolos se encuentren tan próximos entre sí. Las limitaciones que se exponen del modelo de dipolos puntuales dan una noción de cuáles pueden ser los puntos claves por los que la estimación de la energía difiere significativamente de los valores calculados con DFT. Si bien contempla una disminución de  $V$  con el cubo de las distancias entre los dipolos, los restantes factores de proporcionalidad no son los adecuados, pues parten de la suposición que  $p = qr$  lo que representa un modelo muy simple de esta cantidad.



Respecto a la estimación de la energía con el modelo de cargas puntuales, ésta parece presentar mejor correlación con  $E_{\text{ads}}^{\text{DFT}}$ . Ahora bien, si se analizan en mayor detalle estos resultados, se evidencia que esta correlación es mejor para aquellos puntos con  $k$  más pequeños. Esto es, los resultados con  $k = 0$  y  $1$  se encuentran distribuidos más homogéneamente alrededor de la recta con pendiente unidad, en comparación con los resultados asociados a  $k = 2$  y  $3$ , donde sólo algunos puntos están sobre esta recta. Por último, para el caso de las energías con  $k = 4$ , se observa que todas toman valores por debajo de la recta. Por lo tanto, dentro del modelo de *cargas puntuales*, los resultados se asemejan más a  $E_{\text{ads}}^{\text{DFT}}$  en aquellos casos en donde el evento ocurra en sitios con menor cantidad de primeros vecinos a su alrededor.

Para analizar en mayor detalle la correlación entre las energías de adsorción obtenidas con el modelo de cargas puntuales (planteado en las Ecs. 4.9 y 4.10) y con cálculos con DFT (ver Ec. 3.3), en la Fig. 4.10 los valores se grafican en función del recubrimiento de las distintas configuraciones, hasta  $\theta = 0.5$ . Esta estrategia a su vez, también permite discutir la validez y las limitaciones del modelo de cargas puntuales. Los resultados obtenidos con cálculos DFT se ilustran con líneas a trozos y a través de las rectas de ajuste  $E_{\text{ads}}^k(\theta) = A_k\theta + B_k$  obtenidas y exhibidas previamente en la Fig. 3.6 del Capítulo 3 y cuyos parámetros  $A_k$  y  $B_k$  se exhiben en la Tabla 3.1. Notar que para clasificar los resultados según el número de primeros vecinos  $k$

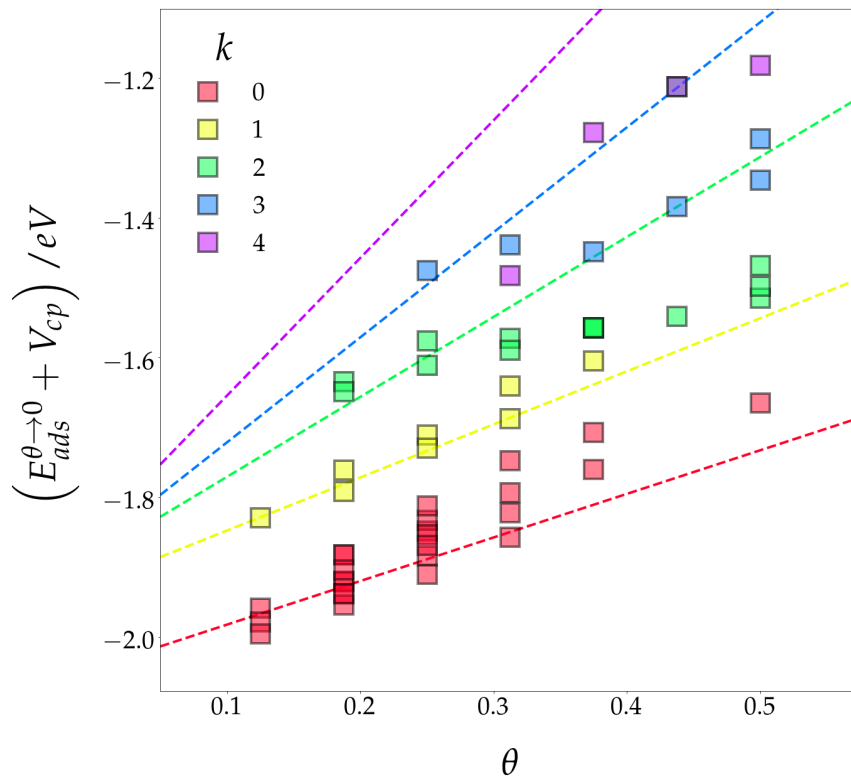


FIGURA 4.10:  $E_{\text{ads}}$  vs  $\theta$  obtenidos con el modelo de cargas puntuales (cuadrados) y con cálculos DFT (líneas a trozos). Los resultados se clasifican según el número total de primeros vecinos  $k$  que haya adsorbidos alrededor del sitio de adsorción en estudio: rojo ( $k = 0$ ), amarillo ( $k = 1$ ), verde ( $k = 2$ ), azul ( $k = 3$ ) y violeta ( $k = 4$ ).

presentes alrededor del sitio de adsorción en estudio, se utilizan los mismos colores que los usados en la Fig. 4.9: rojo ( $k = 0$ ), amarillo ( $k = 1$ ), verde ( $k = 2$ ), azul ( $k = 3$ ) y violeta ( $k = 4$ ), tal como se indica en la leyenda de la figura. Luego, para comparar los valores de las energías de adsorción obtenidos con los distintos métodos, basta con analizar los resultados que comparten el mismo color.

A partir de la Fig. 4.10, se observa que las energías de adsorción obtenidas con el modelo de cargas puntuales presentan una buena correlación con aquellas obtenidas mediante cálculos DFT, en todo el intervalo de recubrimiento, para los casos en que  $k = 0$  y 1. Ahora bien, para valores de  $k$  mayores, se evidencia que la correlación sólo es buena para recubrimientos bajos, siendo el caso con  $k = 4$  el que peor correlación presenta, obteniendo valores por debajo de la recta  $E_{\text{ads}}^4(\theta)$ , sistemáticamente. Esto deja en evidencia que el análisis usando interacciones coulómbicas entre cargas puntuales no contempla efectos importantes que se expresan para aquellos eventos con más de un primer vecino y a recubrimientos intermedios. Uno de estos efectos es que el radio de van der Waals del cloruro tiene un valor de  $1.8\text{\AA}$ , que es mayor a la separación entre los sitios *hollow* del sustrato, lo que da como resultado desplazamientos de los adsorbatos de los sitios de adsorción cuando el proceso ocurre en presencia de primeros vecinos [3]. Si bien esta repulsión de corto alcance es difícil de evaluar [11], puede explicar la discrepancia de los resultados en configuraciones con primeros vecinos presentes.

A modo de conclusión parcial, se puede decir que el modelo de dipolos puntuales, planteado en la Ec. 4.8, no presenta resultados satisfactorios, en comparación con los valores obtenidos con DFT. Esta discrepancia se investiga y se puede explicar a partir de las suposiciones desde donde se parte para desarrollar el modelo, en particular, las interacciones electrostáticas de corto alcance que no contempla el modelo. Por otro lado, las energías obtenidas con el modelo de cargas puntuales sí presenta una buena correlación con  $E_{\text{ads}}^{\text{DFT}}$ , en todo el intervalo de recubrimiento para los casos con  $k = 0$  y 1. Para  $k$  mayores, la correlación es sólo buena a recubrimientos bajos. Los límites de la validez de este modelo se discuten en función de las dimensiones de los átomos que componen al sistema y de los efectos de las interacciones repulsivas de corto alcance presentes en configuraciones con primeros vecinos presentes.

#### 4.3.4 Variación de la función trabajo $\Delta\Phi$

En la Fig. 4.11 se exhiben los resultados obtenidos para la variación de la función trabajo  $\Delta\Phi$  en función del recubrimiento  $\theta$  del sustrato, obtenidos mediante la aplicación de distintos modelos detallados en la Sección 4.2. En la línea sólida negra se observan los resultados obtenidos con el modelo de dependencia lineal planteado en la Ec. 4.11 [3]; los puntos negros representan aquellos obtenidos con la ecuación de Helmholtz (ver Ec. 4.12) [2, 3, 18]; y la línea a trozos, con el modelo de Topping exhibido en la Ec. 4.13 [3, 18–20]. Todos los cálculos se llevan a cabo para valores de  $\theta$  que se encuentran en el intervalo  $[0, 1]$ . Por su parte, los valores obtenidos para

$\Delta\Phi/eV$  parten de cero para  $\theta = 0$  y alcanzan distintos valores en  $\theta = 1$ , dependiendo del modelo implementado: 5.16 con el modelo de dependencia lineal, 3.32 con la ecuación de Helmholtz y 2.02 con el modelo de Topping.

Tal como se mencionó en la Sección 4.2, la variación de la función trabajo  $\Delta\Phi$  obtenida con la Ec. 4.11 presenta dependencia lineal con  $\theta$ . Por otro lado, la variación de  $\Phi$  obtenida con la ecuación de Helmholtz toma valores por debajo de esta recta sistemáticamente. Cabe recordar que la diferencia principal entre ambos modelos recae en la suposición de que el momento dipolar por átomo  $p$  es o no independiente del recubrimiento del sistema, respectivamente. Luego, estos resultados ponen en evidencia un efecto de depolarización del sistema con  $\theta$  creciente, observación que va en línea con lo previamente obtenido en los análisis de  $q$  y  $p$  en función de  $\theta$  (ver las Figs. 4.7 y 4.8).

El perfil obtenido con el modelo de Topping predice una variación para  $\Phi$  menor que aquella obtenida con la ecuación de Helmholtz. Para poder investigar las diferencias principales entre ambos modelos es importante acudir a otros cálculos llevados a cabo en la Ref. [3]. Allí, además de los resultados exhibidos en la Fig. 4.11, también se aborda el cálculo de  $\Delta\Phi$  mediante la implementación de la Ec. 4.3

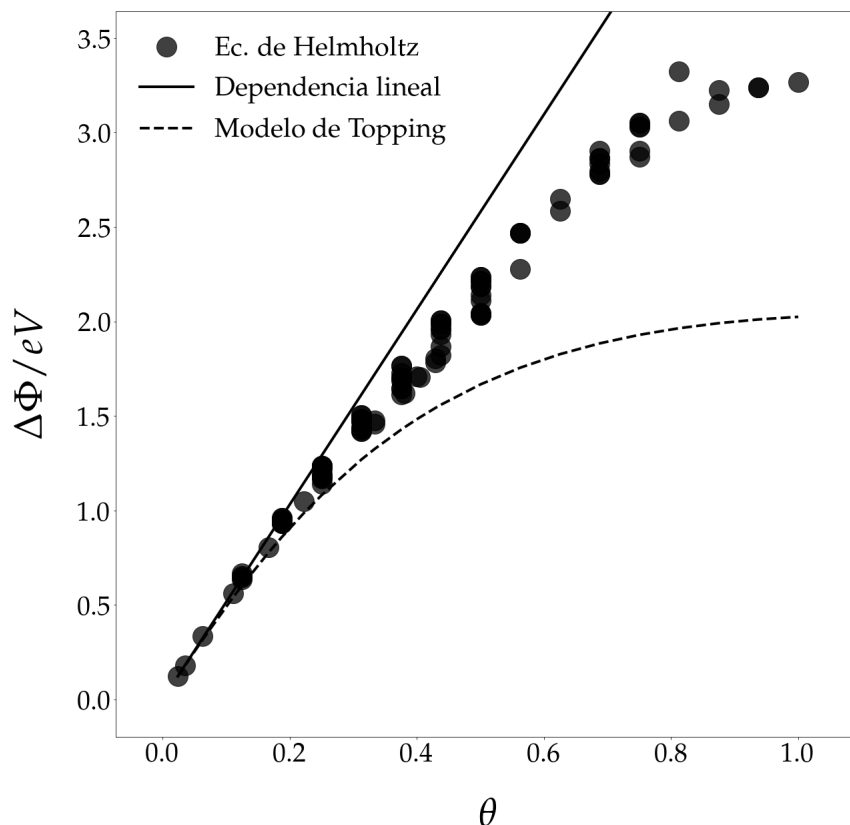


FIGURA 4.11:  $\Delta\Phi$  vs  $\theta$ . Los resultados son obtenidos mediante la aplicación de distintos modelos: en la línea sólida negra se observan los resultados obtenidos con el modelo de dependencia lineal planteado en la Ec. 4.11; los puntos negros representan aquellos obtenidos con la ecuación de Helmholtz (ver Ec. 4.12); y la línea a trazos, con el modelo de Topping exhibido en la Ec. 4.13.

(planteada en la Sección 4.1). Para ello, se calcula  $\Phi$  para la superficie libre de adsorbatos, por un lado, y con una capa de cloruro, por el otro, para luego obtener la diferencia entre ambos sistemas individuales. Este procedimiento se lleva a cabo para tres ordenamientos geométricos con distintos recubrimientos:  $\theta = 0.0625, 0.5$  y  $1$  y los resultados obtenidos se asemejan a aquellos obtenidos con la ecuación de Helmholtz. Recordando que el modelo de Topping toma en cuenta el campo eléctrico generado por las capas de cloruro, estos resultados dejan en evidencia que el rol de los efectos electrostáticos de los dipolos no juega un rol significativo en la variación de  $\Phi$ .

Finalmente, cabe destacar que las diferencias que se exponen con los distintos modelos se acentúan con el recubrimiento. Para valores de  $\theta$  bajos, los valores de  $\Delta\Phi$  obtenidos con los distintos modelos presentan valores similares.

#### 4.3.5 Valencia de electroSORCIÓN $l$

En la Fig. 4.12 se exhiben los resultados obtenidos para la valencia de electroSORCIÓN a través de la cantidad  $l - z$  en función del recubrimiento  $\theta$ . Los valores para  $l$  se obtienen de la implementación de la Ec. 4.14 para distintos valores de  $C_{dl}/(Fm^{-2})$ , a saber: 0.12 en triángulos rojos, 0.15 en círculos amarillos, 0.18 en rombos verdes, 0.21 en hexágonos azules y 0.30 en cuadrados violetas. Además, se exhibe en una línea a trozos negra, el ajuste lineal de los valores obtenidos para  $q_{ajuste}$ .

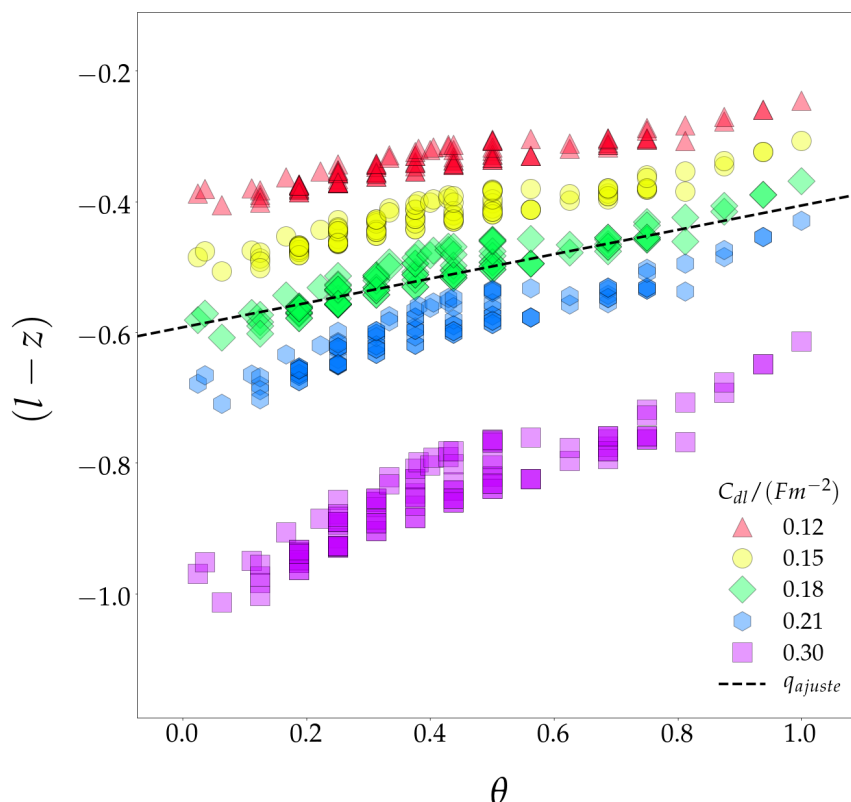


FIGURA 4.12:  $l - z$  vs  $\theta$  para distintos valores de  $C_{dl}/(Fm^{-2})$ : 0.12 en triángulos rojos, 0.15 en círculos amarillos, 0.18 en rombos verdes, 0.21 en hexágonos azules y 0.30 en cuadrados violetas. Además, se exhibe en una línea a trozos negra, el ajuste lineal de los valores obtenidos para  $q_{ajuste}$ .

en hexágonos azules y 0.30 en cuadrados violetas. Además, se exhibe en una línea a trozos negra, el ajuste lineal de los valores obtenidos para la carga electrónica  $q_{ajuste}$  (exhibidos también en la Fig. 4.7). Los cálculos se llevan a cabo para valores de  $\theta$  que se encuentran en el intervalo  $[0, 1]$ . Por su parte, los resultados obtenidos para  $l - z$  varían dependiendo del parámetro  $C_{dl}$  que tengan asociado. Por ejemplo, para  $C_{dl} = 0.12 \mu F/cm^2$  (ver triángulos rojos),  $l - z$  toma valores en el intervalo  $[-0.4, -0.2]$ , mientras que para  $C_{dl} = 0.30 \mu F/cm^2$  (ver cuadrados violetas), en  $[-1.0, -0.6]$ .

Para llevar a cabo un análisis de la dependencia explícita de la valencia de electrosoorción con el recubrimiento, en primer lugar, es de suma importancia recordar que los resultados obtenidos suponen un valor constante para el parámetro  $C_{dl}$ , y por lo discutido en la Sección 4.2, esto es una simplificación de lo que se observa que ocurre con esta cantidad. Sin embargo, a partir de los resultados reportados en [3] y exhibidos en la Fig. 4.6, sí es posible conocer el intervalo de valores que puede tomar  $C_{dl}$  y por lo tanto, el intervalo de valores que puede tomar  $l$  y  $l - z$ . Por lo tanto, los resultados de la Fig. 4.12 permiten llevar a cabo un estudio sobre el comportamiento de los valores límites de  $l$  y  $l - z$  y su dependencia con  $\theta$ .

En todos los casos, la valencia de electrosoorción aumenta con el recubrimiento. Más aún, se le puede asociar una dependencia lineal con  $\theta$ , con distintas tasas de crecimiento según  $C_{dl}$ , siendo éstas más bajas para  $C_{dl}$  de menor valor. Esto es de esperarse, pues tal como lo indica la Ec. 4.14, las cantidades electrónicas  $l$  y  $p$  son directamente proporcionales, y a su vez, la dependencia de  $p$  con  $\theta$ , en una primera lectura, es lineal (ver resultados exhibidos en la Fig. 4.8). Por lo tanto, los valores límites del intervalo de  $l$  aumentan linealmente con  $\theta$ .

Por su parte, respecto a la comparación de  $l - z$  y el ajuste lineal  $q_{ajuste}$  de los resultados para la carga (ver línea a trozos negra), se observa que éste último presenta una mejor correlación con los resultados asociados a  $C_{dl} = 0.18 \mu F/cm^2$  (ver rombos verdes). Ahora bien, esto no necesariamente implica que la capacidad de la doble carga tome este valor en todo el intervalo de  $\theta$ . Debe recordarse que los valores de  $q$ , obtenidos con el método de Bader [23–27] (ver la Fig. 4.7) presentan dispersión alrededor de la recta  $q_{ajuste}$ , por lo que  $q$  también puede ser comparable con  $l - z$  para otros valores de  $C_{dl}$ . Además, tal como se planteó anteriormente, las interpretaciones de los resultados obtenidos tanto para  $q$  como para  $l$  (más aún  $l - z$ ) son controversiales: dependen del método empleado y de cómo se definen otros parámetros y entornos del sistema. Por lo tanto, es importante tener en cuenta que la información que se pueda obtener del gráfico de la Fig. 4.12 es más bien de carácter cualitativo y para establecer algunas tendencias de comportamiento del sistema. En esta línea, los resultados son satisfactorios en tanto que pueden ser comparables entre sí, y más aún, teniendo en cuenta que tanto  $q_{ajuste}$  como  $l - z$  (calculada a partir de  $p$ ) se obtienen de métodos y enfoques distintos.

### 4.3.6 Análisis con termodinámica *ab-initio*

En la Fig. 4.13 se exhiben los resultados obtenidos para la valencia de electrocristalización  $l$  en función del potencial  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , para distintos valores de capacidad de la doble carga  $C_{dl}/(\mu\text{Fcm}^{-2})$  que se distinguen con distintos colores y símbolos, a saber: 0.12 en triángulos rojos, 0.15 en círculos amarillos, 0.18 en rombos verdes, 0.21 en hexágonos azules y 0.30 en cuadrados violetas. Los resultados se obtienen a partir de la implementación del análisis con termodinámica *ab-initio*: cada uno de los pares ordenados exhibidos tiene asociado el ordenamiento más estable (es decir, con menor energía  $\Delta\gamma$ ) para determinado potencial de electrodo  $U$ . Los cálculos se llevan a cabo para el intervalo  $[-1.5, 0.6]\text{V}$  vs Ag/AgCl y se obtienen resultados para  $l$  que se encuentran en  $[0.1, 0.7]$ . Las curvas de  $l$  que alcanzan mayores valores son las que tienen asociadas menor valor de capacidad  $C_{dl}$ .

Todos los perfiles de  $l$  presentan un comportamiento similar: a potenciales bajos, las curvas varían con tendencia general al crecimiento, hasta alcanzar algún valor constante. La estabilidad de estas curvas se consigue a potenciales más altos con  $C_{dl}$  decrecientes. El caso de menor capacidad  $C_{dl} = 0.12\mu\text{F}/\text{cm}^2$  (ver triángulos rojos), exhibe una leve tasa de cambio negativa en  $U \approx -1.5\text{V}$  vs Ag/AgCl. A partir de

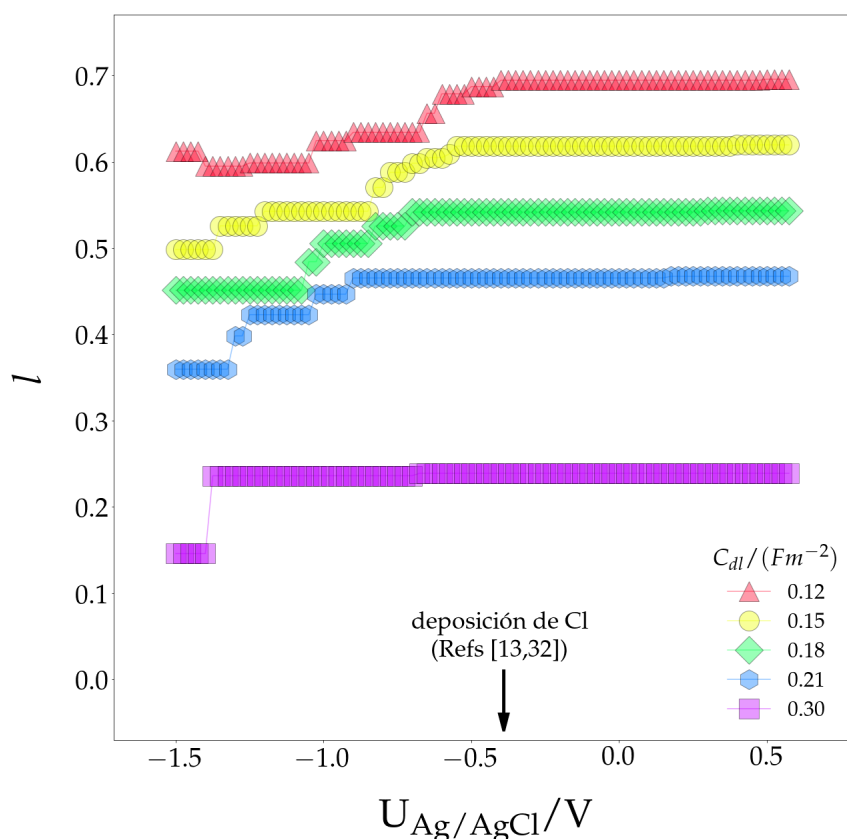


FIGURA 4.13:  $l$  vs  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  para distintos valores de  $C_{dl}/(\text{Fm}^{-2})$ : 0.12 en triángulos rojos, 0.15 en círculos amarillos, 0.18 en rombos verdes, 0.21 en hexágonos azules y 0.30 en cuadrados violetas. Se señala con la flecha el punto a partir del cual se observa experimentalmente (las Refs. [1, 32]) que comienza la deposición del cloruro sobre Au(100).

este punto aumenta, hasta alcanzar un valor de 0.7 en  $U = -0.4V$  vs Ag/AgCl. Por otro lado, la curva con mayor capacidad  $C_{dl} = 0.30\mu F/cm^2$  (ver cuadrados violetas) muestra un salto pronunciado en  $U \approx -1.5V$  vs Ag/AgCl y se mantiene constante en todo el resto de la región evaluada.

Ahora bien, tal como se discutió previamente en el Capítulo 3, debe recordarse que la deposición de cloruro en Au(100) no sucede para  $U_{Ag/AgCl} < -0.4V$ , tal como se observó experimentalmente en las Refs. [1, 32]. Notar que este punto se destaca en la Fig. 4.13. Luego, dado que para potenciales mayores a  $-0.4V$  vs Ag/AgCl todos los perfiles de  $l$  alcanzan un valor constante, la valencia de electroadsorción puede considerarse invariante en la región de interés  $U_{Ag/AgCl} > -0.4V$ .

Finalmente, tal como se señaló anteriormente, es de suma importancia resaltar que todos los resultados obtenidos parten de la suposición que el parámetro  $C_{dl}$  es independiente del potencial  $U$ , lo que presenta una limitación del modelo desarrollado en este trabajo y resulta en una simplificación de lo que se sabe que ocurre experimentalmente con esta cantidad (ver resultados de la Ref. [3] exhibidos en la Fig. 4.6). Por lo tanto, tal como se hizo a partir de la Fig. 4.12, los resultados obtenidos deben interpretarse con el fin de poder analizar el *intervalo* de valores que puede tomar  $l$  y el comportamiento de sus valores límites en función del potencial del electrodo.

En la Fig. 4.14 se exhiben las isothermas de adsorción  $\theta$  vs  $U_{Ag/AgCl}$  para el sistema Cl/Au(100), obtenidas mediante el análisis con termodinámica *ab-initio* y para distintos valores de capacidad  $C_{dl}/\mu Fcm^{-2}$  que se distinguen con distintos colores y símbolos, a saber: 0.12 en triángulos rojos, 0.15 en círculos amarillos, 0.18 en rombos verdes, 0.21 en hexágonos azules y 0.30 en cuadrados violetas. Además, en cruces negras se exhibe la isoterma obtenida con capacidad de doble capa nula  $C_{dl} = 0$  que corresponde al modelo planteado en el Capítulo 3 que *no* considera transferencia parcial de carga. De este modo, se busca poder hacer una comparación directa entre los distintos modelos aplicados y así evaluar los efectos de incorporar este fenómeno electrónico a las simulaciones. Los cálculos se llevan a cabo para el intervalo de potencial  $[-1.5, 0.6]V$  vs Ag/AgCl, con una distancia entre los puntos de  $0.025V$ . Notar que es para esta región de potencial en donde el sistema alcanza un recubrimiento  $\theta$  de 0.5.

La primera observación que puede hacerse a partir de los resultados obtenidos, es que la deposición del adsorbato comienza para valores de potencial  $U$  más negativos con la capacidad  $C_{dl}$  creciente. Por ejemplo, cuando  $C_{dl} = 0$  (ver cruces negras), la deposición comienza a ocurrir a partir de  $U \approx -0.5V$  vs Ag/AgCl, mientras que para  $C_{dl} = 0.12\mu F/cm^2$  (ver triángulos rojos), a partir de  $U \approx -1.5V$  vs Ag/AgCl, esto es, del orden de  $1V$  más negativo que el primero. Distintos análisis se desprenden de esta primera lectura de los perfiles y se discuten a continuación.

Tal como se mencionó anteriormente, Yang *et al.* en la Ref. [1] y Cuesta *et al.* en la Ref. [32], observaron mediante voltametría cíclica, que la deposición del cloruro sobre Au(100) no ocurre para valores de potencial menores a  $U = -0.4V$



vs Ag/AgCl. Sin embargo, las isothermas de adsorción que consideran transferencia parcial de carga predicen deposición para potenciales menores al observado experimentalmente. Para poder interpretar esto, es necesario retomar los resultados experimentales obtenidos en la Ref. [3] y exhibidos en la Fig. 4.6, más específicamente, la dependencia de  $C_{dl}$  con el potencial del electrodo. Es importante notar que allí sólo se exhiben los valores de capacidad para potenciales en el intervalo  $[-0.4, 0.6]V$  vs SCE, por lo que en principio, no se cuenta con información para saber qué es lo que ocurre con esta cantidad a potenciales más negativos que  $-0.4V$  vs SCE. Sin embargo, en la región  $[-0.4, -0.2]V$  vs SCE, sí se puede observar que  $C_{dl}$  decrece abruptamente con  $U_{SCE}$  decreciente. Si se extrapola este comportamiento, entonces es posible suponer con certeza que  $C_{dl}$  toma valores menores a  $20\mu F/cm^2$  para  $U_{Ag/AgCl} < -0.4V$ . Por lo tanto, para poder estudiar la adsorción de Cl en Au(100) en la región  $U_{Ag/AgCl} < -0.4V$ , a partir de las isothermas de adsorción obtenidas con termodinámica *ab-initio*, se analizan sólo aquellos perfiles con menor valor de capacidad  $C_{dl}$ . Si se limita el análisis a las curvas con bajas capacidades, entonces

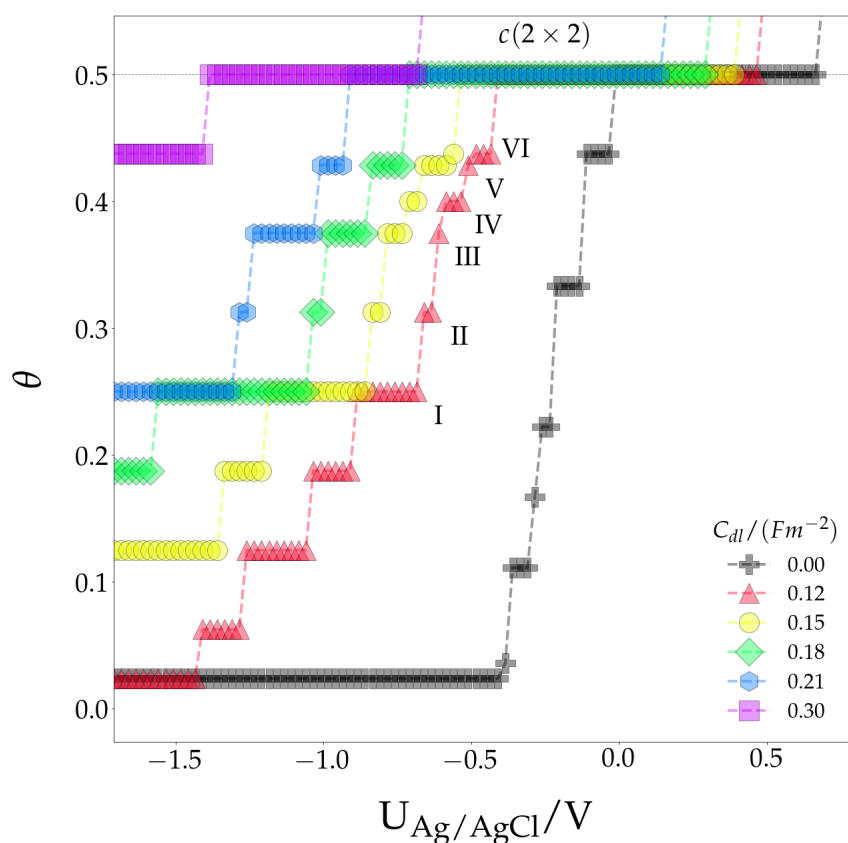


FIGURA 4.14:  $\theta$  vs  $U_{Ag/AgCl}$  obtenidas mediante análisis con termodinámica *ab-initio* y distintos valores de  $C_{dl}/\mu Fcm^{-2}$ : 0 en cruces negras, 0.12 en triángulos rojos, 0.15 en círculos amarillos, 0.18 en rombos verdes, 0.21 en hexágonos azules y 0.30 en cuadrados violetas. Para  $\theta = 0.5$ , se indica la formación de la estructura ordenada  $c(2 \times 2)$ . Se señalan los puntos I, II, III, IV, V y VI que corresponden a las estructuras más estables y se exhiben más adelante, en la Fig. 4.16

el modelo propuesto predice que para potenciales negativos los valores de recubrimiento  $\theta$  son de nulos a bajos, en particular, si se considera que  $C_{dl}/(Fm^{-2})$  toma valores entre 0 a 0.12.

Además de lo recién discutido, otro punto clave a tener en cuenta para poder analizar los resultados en comparación a resultados experimentales [1, 32], y en particular, lo que ocurre a potenciales bajos y a bajos recubrimientos de Cl sobre Au(100), es que para  $U_{Ag/AgCl} < 0.08V$  la superficie del electrodo sufre una reconstrucción superficial hacia estructuras con orientación (111) [33], tal como se planteó en el Capítulo 3. Este fenómeno deja en evidencia la limitación del modelo desarrollado e implementado en este trabajo, en tanto que no considera este proceso, y por lo tanto, presenta una gran complicación para poder llevar a cabo comparaciones con resultados experimentales en este intervalo de potenciales.

Otro resultado que se obtiene de las isoterms de adsorción exhibidas en la Fig. 4.14 es que en todos los casos, el modelo predice la formación de la estructura ordenada  $c(2 \times 2)$  que tiene asociada un recubrimiento de  $\theta = 0.5$ , tal como se señala en la Fig. 4.14. Es importante recordar que este ordenamiento también fue hallado experimentalmente por Yang *et al.* y reportado en la Ref. [1]. Ahora bien, dependiendo el valor de  $C_{dl}$ , el arreglo  $c(2 \times 2)$  es el más estable en distintos intervalos de  $U$ . En la Fig. 4.15 se esquematizan estos intervalos: en el eje de las ordenadas se grafica el

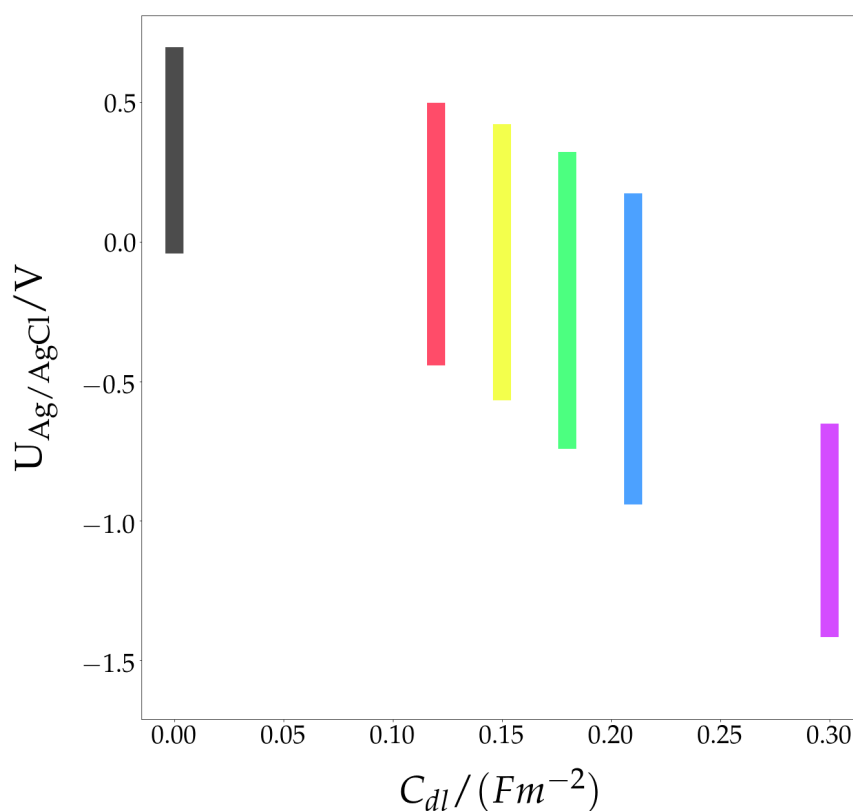


FIGURA 4.15: Intervalos de  $U_{Ag/AgCl}$  en donde la estructura  $c(2 \times 2)$  es la más estable de acuerdo a la termodinámica *ab-initio*, para distintos valores de  $C_{dl}/(\mu Fcm^{-2})$ : 0 en negro, 0.12 en rojo, 0.15 en amarillo, 0.18 en verde, 0.21 en azul y 0.30 en violeta.

potencial del electrodo  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , mientras que en el eje de las abscisas, los valores para la capacidad de la doble carga. Los intervalos se representan en distintos colores según la capacidad que tenga asociado, y son los mismos que se implementan en la Fig. 4.14: negro, rojo, amarillo, verde, azul y violeta, para  $C_{dl}/(\mu\text{Fcm}^{-2}) = 0, 0.12, 0.15, 0.18, 0.21$  y  $0.30$ , respectivamente. A partir de estos resultados queda en evidencia que tanto el límite inferior, como el límite superior de estos intervalos decrecen con  $C_{dl}$ : a mayor valor de capacidad, más negativos son los valores de potencial tanto para el comienzo, como para el final de la estabilidad de la estructura  $c(2 \times 2)$ . Además, la dependencia de estos valores límites con el potencial  $U$  no presenta a simple vista un comportamiento lineal. Por otro lado, los resultados de la Fig. 4.15 sugieren que para  $C_{dl}$  creciente, la estructura ordenada es estable para intervalos más grandes. Esto es así exceptuando el caso para  $C_{dl} = 0.30\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , cuyo intervalo de estabilidad es menor comparado al correspondiente a  $C_{dl} = 0.21\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Finalmente, cabe destacar que los casos con capacidad  $C_{dl}/(\mu\text{Fcm}^{-2}) = 0.18$  y  $0.21$  son los que presentan el mayor intervalo de estabilidad para el arreglo ordenado  $c(2 \times 2)$ , de acuerdo al análisis con termodinámica *ab-initio*.

En base a todas las discusiones planteadas hasta aquí y complementando los distintos análisis llevados a cabo, se puede hacer una interpretación general de cómo evoluciona el sistema  $\text{Cl}/\text{Au}(100)$  con  $U$  creciente, a partir de las predicciones del modelo planteado que considera transferencia parcial de carga. En primer lugar, para  $U_{\text{Ag}/\text{AgCl}} < -0.4\text{V}$ , sólo hay bajos o nulos recubrimientos de  $\text{Cl}$ . A mayores potenciales, todas las isothermas indican la formación de la estructura  $c(2 \times 2)$ . El intervalo de potenciales en donde este ordenamiento permanece estable depende del valor de  $C_{dl}$ : a mayor capacidad, menor es el valor máximo de potencial para que esta estructura sea la más estable. A partir de este punto, el recubrimiento sigue aumentando con  $U$ , tomando valores por encima de  $\theta = 0.5$ , y por lo tanto, el modelo de redes deja de valer, tal como se discutió a partir de los resultados reportados en [12] y exhibidos en la Fig. 3.4 del Capítulo 3.

A modo de completitud y retomando los resultados exhibidos en la Fig. 4.14, allí se observa que la incorporación de la transferencia parcial de carga al análisis con termodinámica *ab-initio*, a través de la valencia de electroadsorción  $l$ , permite predecir la conformación de estructuras estables, no predichas por el modelo implementado en el Capítulo 3 que *no* considera este fenómeno electrónico (ver isoterma de adsorción asociada a  $C_{dl} = 0$ ). Estas estructuras se representan en la Fig. 4.14 a través de los puntos I, II, III, IV, V y VI y se esquematizan en la Fig. 4.16. En este punto es importante recordar que la capacidad  $C_{dl}$  es un parámetro que varía tanto con el potencial como con el recubrimiento (ver la Fig. 4.6), pero que en el modelo desarrollado aquí, se considera invariante ante estas cantidades y el proceso de adsorción del  $\text{Cl}$  sobre  $\text{Au}(100)$  se modela para distintos valores *constant*es de  $C_{dl}$ . Esta limitación presenta una imposibilidad de poder determinar con precisión la evolución de las distintas estructuras de las capas, más bien, permite obtener un panorama general de las posibles estructuras de  $\text{Cl}$  que puedan conformarse sobre  $\text{Au}(100)$  y

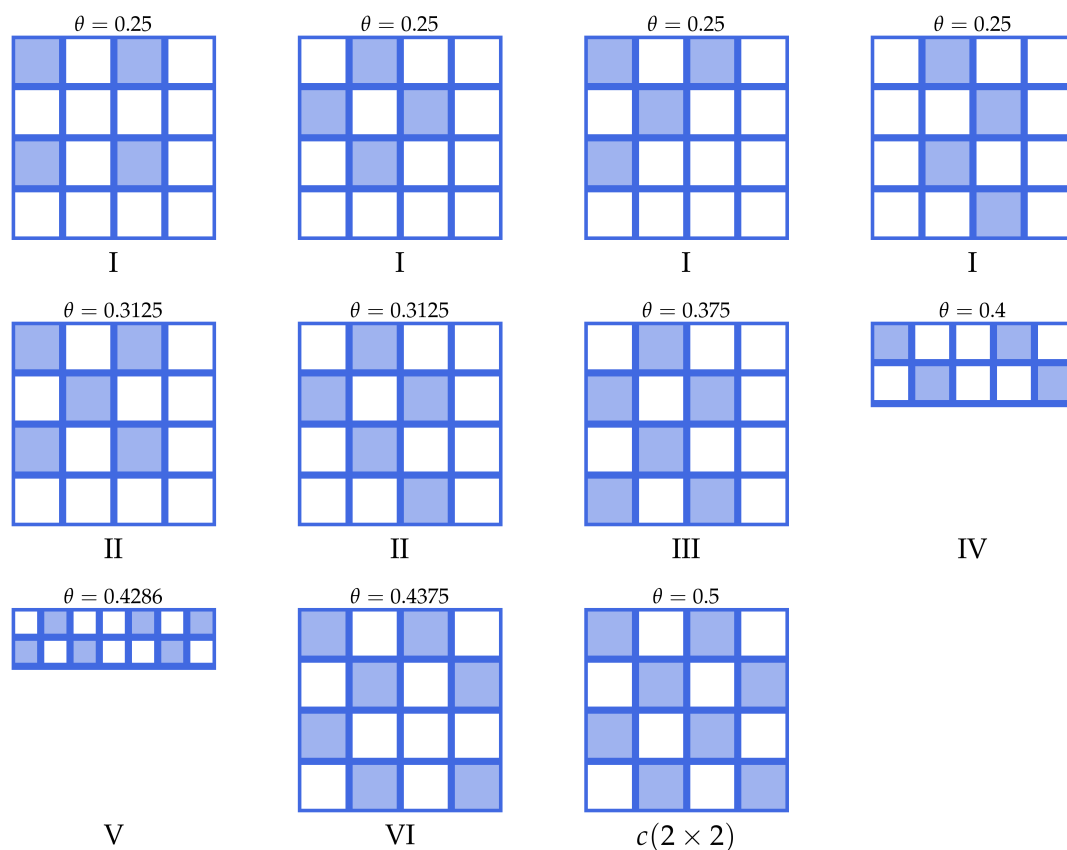


FIGURA 4.16: Esquematzación de las estructuras más estables obtenidas con termodinámica *ab-initio* y considerando transferencia parcial de carga. Abajo de cada arreglo se indica qué punto de la Fig. 4.14 tiene asociado (I, II, III, IV, V y VI), mientras que arriba, su valor de  $\theta$ .

sus características principales. A grandes rasgos, se puede afirmar que las estructuras obtenidas con termodinámica *ab-initio* considerando transferencia parcial de carga son comparables a aquellas obtenidas para el caso en que  $C_{dl} = 0$ . En primer lugar, en todas se observa que los adsorbatos no cuentan con otros aniones adsorbidos en sitios primeros vecinos. Por otro lado, con  $\theta$  creciente, estas configuraciones evolucionan con  $U$  hacia la conformación del arreglo ordenado  $c(2 \times 2)$ , pasando por ordenamientos  $c(2 \times 2)$  defectuosos, es decir, configuraciones con esa estructura ordenada pero mostrando diversos bordes de dominios y cadenas alternantes. Al igual que las estructuras halladas para el modelo que *no* considera transferencia parcial de carga, los resultados aquí obtenidos también van en concordancia con lo encontrado experimentalmente por Yau-Chia Yang *et al.* en la Ref. [1], en donde, implementando mediciones con STM de alta velocidad, encontraron dominios compactos de este arreglo, separados por segmentos de vacancias o cadenas zigzagueantes.

A modo de conclusión parcial, se puede decir que si bien es difícil poder determinar con precisión tanto el comienzo de la deposición del adsorbato, como las posteriores estructuras que se forman con el potencial de electrodo creciente, debido a que en el modelo la capacidad de la doble capa se supone constante, los resultados

obtenidos mediante el análisis con termodinámica *ab-initio*, considerando transferencia parcial de carga del adsorbato hacia el electrodo, arroja resultados que pueden ser comparables con lo observado experimentalmente [1], principalmente, debido a que predicen la formación y estabilidad del arreglo ordenado  $c(2 \times 2)$ .

### 4.3.7 Simulaciones con Monte Carlo

Tal como se planteó en la Sección 4.2, para implementar simulaciones con Monte Carlo considerando transferencia parcial de carga, en primer lugar, se debe determinar la relación que presenta el momento dipolar  $p$  con el recubrimiento  $\theta$  para obtener una función explícita  $p = p(\theta)$ . Para ello, en la Fig. 4.17 se exhiben los resultados de  $p$  en función de  $\theta$ . Cabe aclarar que estos resultados son los mismos que los exhibidos en la Fig. 4.8, con la diferencia que sólo se muestran aquellos con  $\theta$  en el intervalo  $[0, 0.5]$ . Tal como se discutió previamente a partir de resultados reportados en la Ref. [12] y exhibidos en la Fig. 3.4, el modelo de redes empleado en las simulaciones con Monte Carlo sólo es válido para  $\theta \leq 0.5$ . En este marco, el análisis del comportamiento de  $p$  sólo es relevante para  $\theta$  en esta región. Los puntos negros representan los resultados obtenidos para todas las estructuras emuladas, mientras

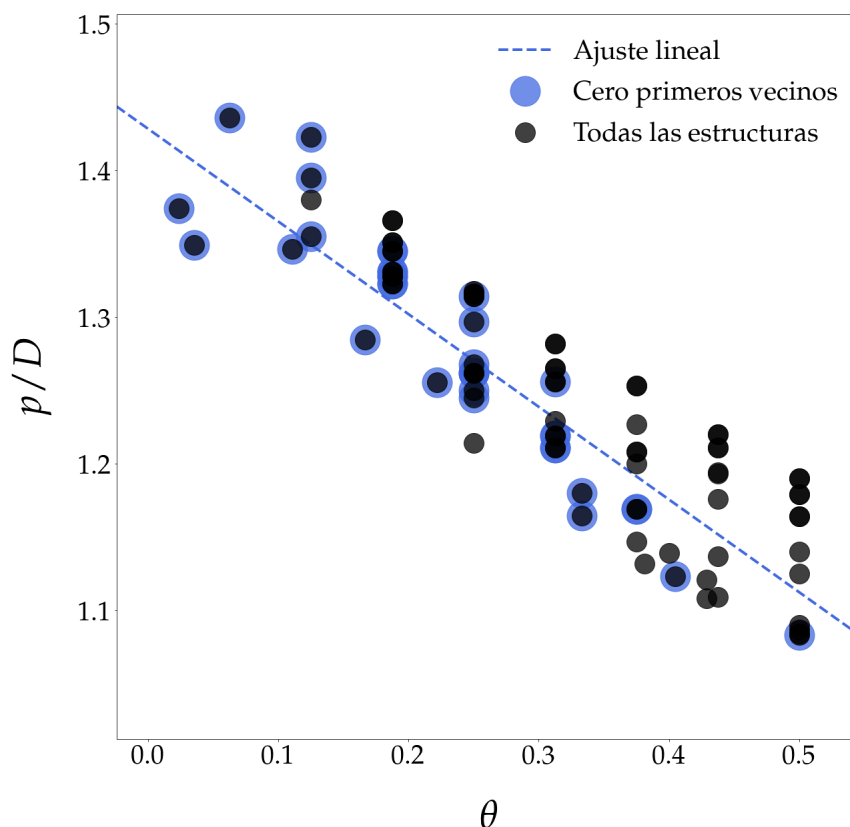


FIGURA 4.17:  $p$  vs  $\theta$  en la región  $\theta \leq 0.5$ . Los puntos negros representan todas las estructuras emuladas y aquellos remarcados en azul, las estructuras cuyos adsorbato cuentan con cero primeros vecinos. La recta a trozos azul es el ajuste lineal llevado a cabo para los puntos remarcados en azul.

que aquellos remarcados en azul, aquellas cuyos adsorbatos cuentan con sus sitios primeros vecinos vacíos.

A partir de los resultados de la Fig. 4.17, queda en evidencia que  $p$  presenta una relación lineal con  $\theta$  en la región evaluada, tanto para todas las estructuras emuladas, como para aquellas cuyos adsorbatos tienen cero primeros vecinos. Por lo tanto, para obtener la función  $p = p(\theta)$ , basta con llevar a cabo un ajuste lineal de los resultados. Debido a que se observa sistemáticamente que las estructuras más estables son aquellas cuyos átomos no cuentan con otros adsorbidos en sitios primeros vecinos, el ajuste se lleva a cabo considerando sólo estas estructuras (ver puntos remarcados en azul). Esta recta se exhibe en el gráfico a través de la línea a trozos azul.

Finalmente, de la obtención de la función  $p(\theta)$  se puede conocer la dependencia de la valencia de electrosorción  $l$  con  $\theta$  a partir de la Ec. 4.14. Cabe recordar que esta ecuación relaciona ambas cantidades a través de la capacidad de la doble capa  $C_{dl}$ , la cual se evalúa para distintos valores constantes e invariantes con  $\theta$  y el potencial del electrodo  $U$ . Las simulaciones con Monte Carlo se llevan a cabo para  $C_{dl}/(\mu Fcm^{-2}) = 0.12$  y  $0.15$ .

En la Fig. 4.18 se exhiben los resultados obtenidos a partir de la implementación de simulaciones con Monte Carlo en el ensamble gran canónico, considerando transferencia parcial de carga del adsorbato hacia el electrodo, a través de la valencia de electrosorción  $l$ . Más específicamente, se muestra la isoterma de adsorción  $\theta$  vs  $U_{Ag/AgCl}$  del Cl sobre la superficie Au(100). Los cálculos se llevan a cabo para distintos valores de capacidad  $C_{dl}/(Fm^{-2})$  los cuales se representan en líneas sólidas y en distintos colores, a saber: 0 en negro, 0.12 en rojo y 0.15 en amarillo. Además, también se exhiben las isotermas previamente obtenidas con termodinámica *ab-initio* y exhibidas en la Fig. 4.14, con el fin de poder comparar ambos métodos implementados. Los cálculos se llevan a cabo para valores de  $U_{Ag/AgCl}$  que se encuentran en el intervalo  $[-2.2, 0.1]V$ , con una distancia entre los puntos de  $0.01V$ . De este modo, el recubrimiento del sistema toma valores que satisfacen la desigualdad  $\theta \leq 0.5$ , que es la región de validez del modelo de redes que se implementa con este método.

Una de las primeras observaciones que se puede hacer a partir de los perfiles exhibidos en la Fig. 4.18 es que los resultados obtenidos con el método de Monte Carlo son comparables con aquellos obtenidos con termodinámica *ab-initio*: por un lado, cada perfil analizado individualmente, indica que la deposición del adsorbato comienza para valores de  $U$  más negativos con  $C_{dl}$  creciente, y por otro lado, todas las curvas predicen la formación de la estructura ordenada  $c(2 \times 2)$ , tal como se señala en el gráfico. Luego, las isotermas de adsorción pueden ser interpretadas con las mismas suposiciones y discusiones llevadas a cabo para analizar aquellas obtenidas con termodinámica *ab-initio* (ver la Fig. 4.14). Esto es, a grandes rasgos, investigar el comienzo de la deposición del Cl sobre Au(100) basándose en aquellas curvas con nula o bajas capacidades de doble capa. De este modo, el modelo predice que para potenciales negativos, los valores de  $\theta$  toman valores bajos, en particular si

se considera que  $C_{dl} < 0.12 \mu F/cm^2$ . Además, debe tenerse en cuenta que el modelo no toma en cuenta la reconstrucción superficial que sufre el electrodo en la región  $U_{Ag/AgCl} < 0.08V$ , lo que presenta una gran complejidad para poder llevar a cabo comparaciones con resultados experimentales en ese intervalo de potenciales.

A modo de completitud, y tal como se hizo a partir de la Fig. 4.16 con termodinámica *ab-initio*, se analiza la formación de estructuras estables no predichas por el modelo que *no* considera transferencia parcial de carga (ver Capítulo 3). Tal como se señala en la Fig. 4.18, la isoterma de adsorción con  $C_{dl} = 0.15 \mu F/cm^2$  (línea sólida amarilla) presenta un punto de quiebre en  $U \approx -1.1V$  vs Ag/AgCl y tiene asociado un recubrimiento de  $\theta = 0.33$ . Este rasgo es un indicador de la formación y estabilidad de un arreglo ordenado. Para poder analizar en mayor detalle este punto, es de gran utilidad obtener e investigar las curvas de la fluctuación de recubrimiento en función del potencial.

En la Fig. 4.19 se exhiben los resultados obtenidos para  $|\langle \theta^2 \rangle - \langle \theta \rangle^2|$  en función de  $U_{Ag/AgCl}/V$ . Cada perfil tiene asociado una isoterma de adsorción exhibida en la Fig. 4.18 y por lo tanto, un valor para la capacidad de doble capa  $C_{dl}/(Fm^{-2})$ : 0 en

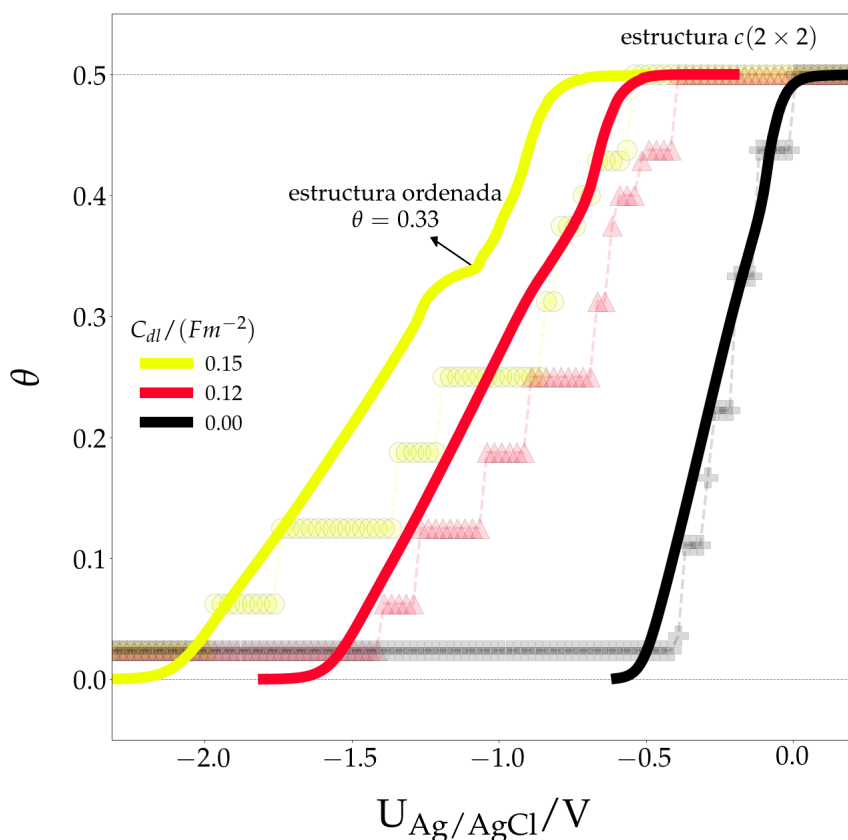


FIGURA 4.18: Isotermas de adsorción  $\theta$  vs  $U_{Ag/AgCl}$  obtenidas mediante simulaciones con Monte Carlo en el ensamble gran canónico y considerando transferencia parcial de carga, para distintos  $C_{dl}/(Fm^{-2})$ , los cuales se representan en líneas sólidas y distintos colores: 0 en negro, 0.12 en rojo y 0.15 en amarillo. También se exhiben los resultados obtenidos con termodinámica *ab-initio* en los mismos símbolos y colores implementados en la Fig. 4.14. Se señalan las regiones en donde se forman distintas estructuras ordenadas: en  $\theta = 0.33$  (ver la Fig. 4.20) y en  $\theta = 0.5$ , el arreglo  $c(2 \times 2)$ .



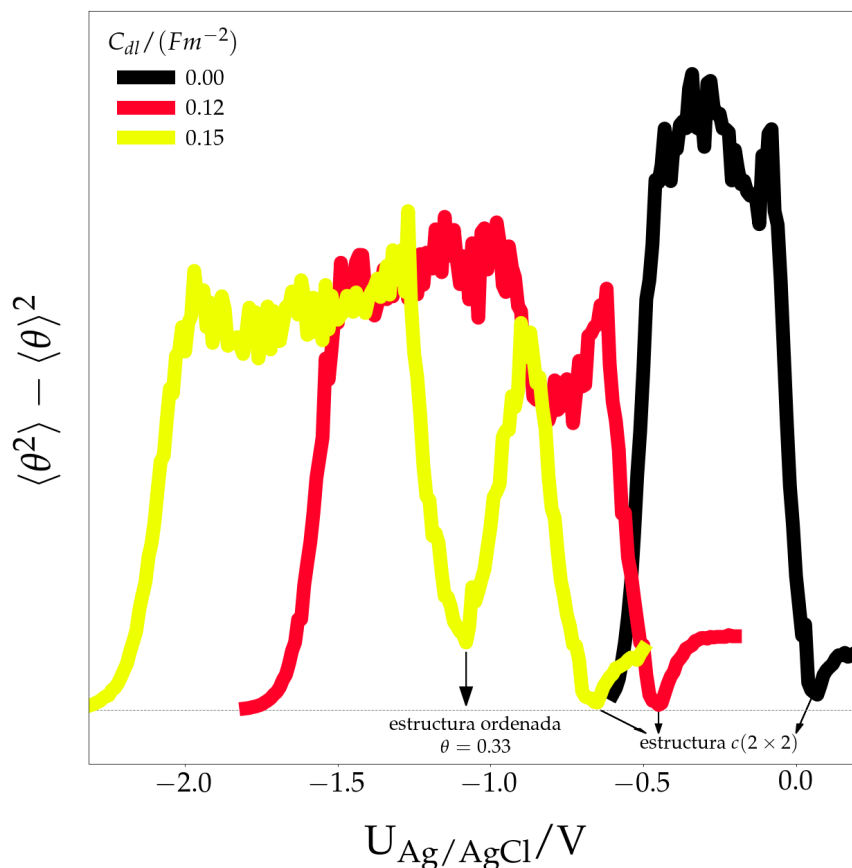


FIGURA 4.19:  $|\langle \theta^2 \rangle - \langle \theta \rangle^2|$  vs  $U_{Ag/AgCl}$  para distintos valores de  $C_{dl}$  ( $\mu F cm^{-2}$ ): 0 en negro, 0.12 en rojo y 0.15 en amarillo. Se señalan los puntos en donde se forman distintas estructuras ordenadas: aquella con  $\theta = 0.33$  (ver la Fig. 4.20) y el arreglo  $c(2 \times 2)$  (con  $\theta = 0.5$ ).

negro, 0.12 en rojo y 0.15 en amarillo.

Tal como se indicó previamente, estas curvas permiten detectar la formación de estructuras ordenadas. Para ello, basta con encontrar los puntos en donde se observe un mínimo local con valores bajos o nulos. A grandes rasgos, dentro del esquema de Monte Carlo, esta característica da cuenta de que el sistema no acepta cambios significativos (adsorción o desorción de haluros), pues está configurado en un arreglo de estabilidad energética y por lo tanto, en una fase ordenada.

A partir de los perfiles obtenidos en la Fig. 4.19, se observa que todas las curvas presentan un mínimo local con valor nulo para distintos valores de  $U_{Ag/AgCl}/V$ : 0.05 para  $C_{dl} = 0$ ,  $-0.45$  para  $C_{dl} = 0.12 \mu F/cm^2$  y  $-0.65$  para  $C_{dl} = 0.15 \mu F/cm^2$ . Tal como se indica en la figura, estos puntos tienen asociada la formación de la estructura ordenada  $c(2 \times 2)$ . Notar además, que los resultados van en línea con lo observado a partir de las isothermas, en tanto que la conformación de este arreglo tiene asociado valores de  $U$  que disminuyen con  $C_{dl}$ .

Ahora bien, para el caso en que  $C_{dl} = 0.15 \mu F/cm^2$  (ver curva amarilla), se puede identificar otro mínimo en  $U_{Ag/AgCl} \approx -1.1 V$ . Tal como se señala en la figura, este punto tiene asociado la conformación del arreglo ordenado hallado en la Fig. 4.18, con un recubrimiento de  $\theta = 0.33$ . La caracterización de este ordenamiento se hace

más adelante, a partir de la Fig. 4.20. Previo a esto, es importante notar que las curvas de las fluctuaciones para los casos en que  $C_{dl}/(\mu F cm^{-2}) = 0$  y 0.12 también presentan un mínimo local, además de aquel asociado a la formación de  $c(2 \times 2)$ . Varias son las observaciones que pueden hacerse en torno a estos mínimos locales. En primer lugar, tienen asociado un potencial de electrodo que disminuye con  $C_{dl}$ . Además, no alcanzan valores tan bajos como aquel con  $C_{dl} = 0.15 \mu F/cm^2$ ; más aún, la fluctuación en estos puntos es menor a mayor capacidad de la doble capa. Luego, con  $C_{dl}$  creciente se puede observar que hay una tendencia a la aparición de este mínimo y por lo tanto, a la formación de la estructura ordenada con  $\theta = 0.33$ . A partir de los análisis llevados a cabo, queda en evidencia la importancia de analizar la variable  $|\langle \theta^2 \rangle - \langle \theta \rangle^2|$  para distintos potenciales y capacidades de doble capa, pues permiten complementar los resultados obtenidos con las isothermas de adsorción, más específicamente, identificar la posible formación de estructuras ordenadas, las cuales no son evidentes a partir de los perfiles  $\theta$  vs  $U$ .

Finalmente, en la Fig. 4.20 se exhiben distintas capturas del sistema (o *snapshots*) correspondiente a  $U = -1.08V$  vs Ag/AgCl y  $C_{dl} = 0.15 \mu F/cm^2$ , esto es, para cuando el sistema se conforma en un arreglo ordenado con recubrimiento  $\theta = 0.33$ . El *snapshot* de la izquierda es una imagen de todo el sustrato, mientras que los dos *snapshots* de la derecha son imágenes del sustrato con *zoom*. De este modo, se logra

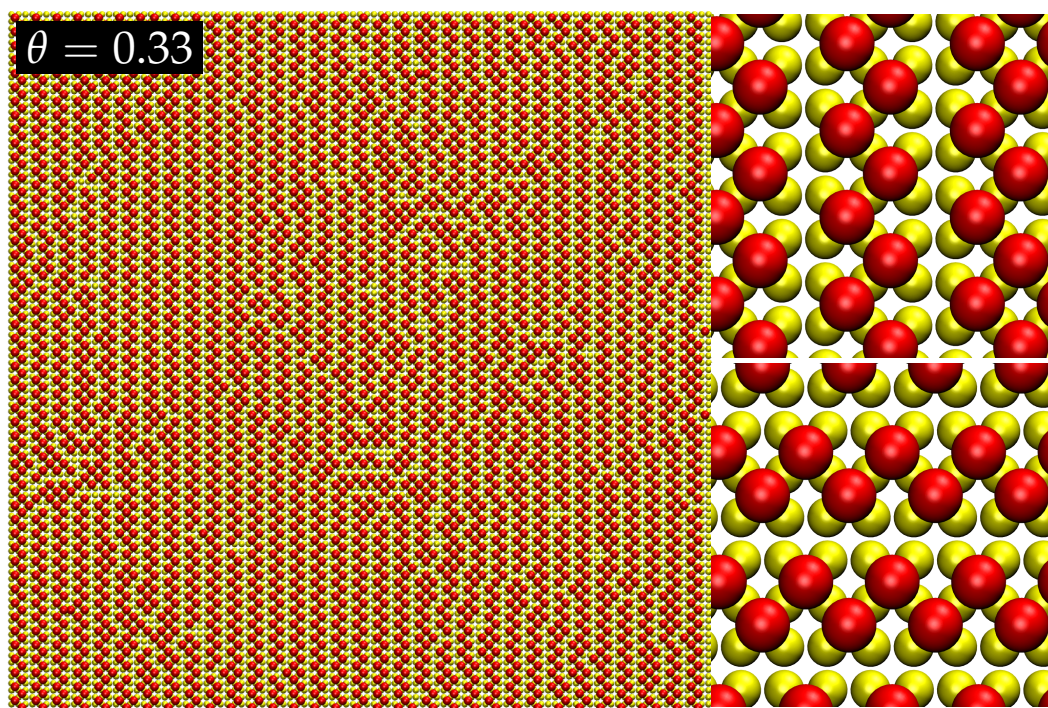


FIGURA 4.20: *Snapshots* del sistema correspondientes a  $U = -1.08V$  vs Ag/AgCl y  $C_{dl} = 0.15 \mu F/cm^2$  para visualizar el arreglo ordenado con  $\theta = 0.33$ . A la izquierda se observa *todo* el sustrato, mientras que en las imágenes de la derecha se exhibe el sustrato con *zoom*. Las esferas amarillas representan los átomos de Au, mientras que las rojas, los átomos de Cl.

visualizar con mayor detalle cómo se configura el adsorbato en las condiciones externas de interés. Las esferas amarillas representan los átomos de Au, mientras que las rojas, los átomos de Cl.

A partir de las imágenes exhibidas se puede caracterizar el arreglo ordenado. A grandes rasgos, la configuración consiste en la formación de cadenas zigzagueantes unidimensionales y separadas por filas de un sitio *hollow* de ancho. De este modo, cada 6 sitios de adsorción, sólo 2 permanecen ocupados por un cloruro, dando como resultado un recubrimiento total de  $\theta = 0.33$ . Además, cabe notar que si bien sobre la mayoría del sustrato las cadenas tienen una dirección fija, también se observan algunas formaciones en dirección perpendicular. Esto es debido a que no existe una dirección preferencial en la formación de estas cadenas, sino que prevalece una por sobre la otra de manera azarosa. Para ilustrar esto se exhiben las estructuras con ambas direcciones en las imágenes de la derecha de la Fig. 4.20.

Es de suma importancia tener en cuenta que la estructura investigada a partir de la Fig. 4.20 sucede para condiciones en donde no se observa adsorción con técnicas experimentales [1, 32]. Sin embargo, a pesar de esta incongruencia, estudiar esta estructura puede ser de gran utilidad para comprender la evolución general del sistema y la conformación de distintos ordenamientos que se forman en función del potencial del electrodo. Además, si bien este método es implementado para el caso particular de la adsorción de cloruro sobre electrodos Au(100), puede ser implementado para otros sistemas y de este modo, estudiar la formación de otras estructuras estables.

A modo de conclusión parcial, se puede decir que las isothermas obtenidas con el método de Monte Carlo en el ensamble gran canónico pueden ser comparables con aquellas obtenidas con termodinámica *ab-initio*, esto es, predicen la formación y estabilidad del arreglo ordenado  $c(2 \times 2)$  tal como observó experimentalmente Yang *et al.* en la Ref. [1]. También, la limitación de considerar la doble capa  $C_{dl}$  constante también dificulta poder determinar con precisión tanto el comienzo de la deposición del adsorbato, como las posteriores estructuras que se forman. Por otro lado, tal como se planteó en la Sección 3.3.4 del Capítulo 3, el método de Monte Carlo, a diferencia del *ab-initio*, permite obtener isothermas más suaves y así poder investigar en mayor detalle la evolución del sistema. De este modo, se logra identificar la formación de una estructura estable con  $\theta = 0.33$  (ver la Fig. 4.20), la cual no puede ser predicha por el modelo que *no* considera transferencia parcial de carga.

## 4.4 Conclusiones

Los resultados obtenidos para la carga  $q$  del adsorbato evidencian que un modelo de *cargas puntuales* no puede describir correctamente su comportamiento. Sin embargo, sí puede observarse una tendencia general de decrecimiento de  $q$  con  $\theta$ , lo que va en línea con un efecto de depolarización observado en el marco del análisis de otros parámetros electrónicos. En términos generales, se puede decir que para

el sistema Cl/Au(100) se observa un efecto de depolarización mutua entre los adsorbatos que aumenta con el recubrimiento. Además, si se analizan los resultados sólo de las estructuras más estables, entonces se observa un comportamiento no lineal del parámetro  $p$  con  $\theta$ , producto de un desplazamiento de los adsorbatos de los sitios *hollow*. La estimación de la energía de los distintos ordenamientos geométricos mediante el desarrollo de distintos modelos expone la complejidad para caracterizar las propiedades electrónicas de los sistemas electroquímicos. Por un lado, un modelo de dipolos puntuales parte de una sobresimplificación de la distribución de densidad de carga sobre la superficie del electrodo. Por otra parte, un modelo de cargas puntuales puede dar resultados satisfactorios sólo en el marco de un modelo de redes. Luego, para configuraciones con valores de recubrimientos medios, en donde se observan desplazamientos de los adsorbatos de los sitios *hollow*, el modelo subestima cuantitativamente la energía de adsorción.

Además de las cantidades  $q$  y  $p$ , se llevó a cabo un estudio sistemático considerando otros parámetros electrónicos para el sistema Cl/Au(100) como la variación de la función trabajo  $\Delta\Phi$  y valencia de electrosorción  $l$ . La variación de  $\Phi$  se calculó mediante la implementación de distintos modelos teóricos. A grandes rasgos, los resultados obtenidos van en línea con lo observado para  $q$  y  $p$ , en tanto que indican un efecto de depolarización del sistema con  $\theta$  creciente. Por otro lado, los valores obtenidos para  $l$  permiten establecer algunas tendencias del comportamiento y de propiedades electrónicas del sistema. Los resultados son satisfactorios en tanto que evidencian que los distintos métodos de cálculo empleados son comparables y consistentes entre sí.

La deposición del cloruro sobre un electrodo Au(100), considerando transferencia parcial de carga, se estudia mediante análisis con termodinámica *ab-initio* y simulaciones con Monte Carlo en el ensamble gran canónico. En primer lugar, se discuten las complicaciones de poder determinar con precisión la capacidad de la doble capa  $C_{dl}$  (y por ende, la valencia de electrosorción  $l$ ) en función del potencial  $U$  y del recubrimiento  $\theta$ , lo que resulta en la principal dificultad para desarrollar un modelo teórico. Asumir  $C_{dl}$  constante presenta la principal limitación del modelo, el cual arroja resultados que dificultan poder determinar con precisión tanto el comienzo de la deposición del adsorbato, como las posteriores estructuras que se forman con  $U$  creciente. Sin embargo, el modelo predice la formación y estabilidad de la estructura  $c(2 \times 2)$  para valores de  $U$  comparables con lo observado experimentalmente [1]. Finalmente, mediante la implementación de ambos modelos, se analiza en detalle la formación de distintas estructuras no predichas por el modelo que *no* considera transferencia parcial de carga.

En términos generales, se puede decir que se abordó un estudio sistemático de las propiedades electrónicas del sistema Cl/Au(100), las cuales permiten poder comprender las fortalezas y limitaciones de numerosos modelos teóricos que buscan explicar los complejos fenómenos y procesos físicos que ocurren en la interfaz electroquímica. Además, la metodología empleada en este trabajo está diseñada con el fin

de poder implementarla en otros sistemas electroquímicos.

## Referencias

- [1] Y.-C. Yang, K. Hecker, and O. M. Magnussen, "In situ video-scanning tunneling microscopy studies of the structure and dynamics of Cl adlayers on Au (100) electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 112, pp. 881–886, 2013.
- [2] W. Schmickler and E. Santos, *Interfacial electrochemistry*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [3] M. Ávila, M. F. Juárez, and E. Santos, "Role of the partial charge transfer on the chloride adlayers on Au (100)," *ChemElectroChem*, vol. 7, no. 20, pp. 4269–4282, 2020.
- [4] N. Lang and A. Williams, "Theory of atomic chemisorption on simple metals," *Physical Review B*, vol. 18, no. 2, p. 616, 1978.
- [5] K. Vetter and J. Schultze, "Potentialabhängigkeit von elektrosorptionsgleichgewichten und die elektrosorptionswertigkeit  $\gamma$ ," *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 76, no. 9, pp. 920–927, 1972.
- [6] Y.-Y. Chen, "Influence of thermodynamic mechanism of interfacial adsorption on purifying air-conditioning engineering under intensification of electric field," *Archives of thermodynamics*, vol. 37, no. 4, 2016.
- [7] R. Guidelli and W. Schmickler, "Electrosorption valency and partial charge transfer," in *Modern Aspects of Electrochemistry*, pp. 303–371, Springer, 2005.
- [8] M. L. Foresti, M. Innocenti, F. Forni, and R. Guidelli, "Electrosorption valency and partial charge transfer in halide and sulfide adsorption on Ag (111)," *Langmuir*, vol. 14, no. 24, pp. 7008–7016, 1998.
- [9] A. A. Kornyshev and W. Schmickler, "On the coverage dependence of the partial charge transfer coefficient," *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, vol. 202, no. 1-2, pp. 1–21, 1986.
- [10] W. Schmickler, "The surface dipole moment of species adsorbed from a solution," *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, vol. 249, no. 1-2, pp. 25–33, 1988.
- [11] M. T. Koper, "A lattice-gas model for halide adsorption on single-crystal electrodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 450, no. 2, pp. 189–201, 1998.
- [12] M. Avila, M. Juarez, and E. Santos, "Energetics of chloride adlayers on Au (100) electrodes: Grand-canonical Monte Carlo simulations and ab-initio thermodynamics," *Electrochimica Acta*, vol. 364, p. 137289, 2020.

- [13] A. Migani and F. Illas, "A systematic study of the structure and bonding of halogens on low-index transition metal surfaces," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 24, pp. 11894–11906, 2006.
- [14] M. F. Juárez and E. Santos, "Electronic anisotropy at vicinal Ag(111) surfaces: Work function changes induced by steps and hydrogen adsorption," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 9, pp. 4606–4618, 2013.
- [15] P. A. Rikvold, J. Zhang, Y.-E. Sung, and A. Wieckowski, "Lattice-gas models of adsorption in the double layer," *Electrochimica acta*, vol. 41, no. 14, pp. 2175–2184, 1996.
- [16] J. Zhang, Y.-E. Sung, P. A. Rikvold, and A. Wieckowski, "Underpotential deposition of Cu on Au(111) in sulfate-containing electrolytes: A theoretical and experimental study," *The Journal of chemical physics*, vol. 104, no. 14, pp. 5699–5712, 1996.
- [17] M. T. Koper, "Monte Carlo simulations of ionic adsorption isotherms at single-crystal electrodes," *Electrochimica acta*, vol. 44, no. 6-7, pp. 1207–1212, 1998.
- [18] H. Ibach, *Physics of surfaces and interfaces*, vol. 12. Springer, 2006.
- [19] H. Lüth, "Space-charge layers at semiconductor interfaces," in *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, pp. 323–376, Springer, 2010.
- [20] J. Topping, "On the mutual potential energy of a plane network of doublets," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 114, no. 766, pp. 67–72, 1927.
- [21] D. Eberhardt, *Wasserstoffentwicklung und Zinkabscheidung an Silbereinkristallelektroden*. PhD thesis, Universität Ulm, 2001.
- [22] J. Lipkowski, Z. Shi, A. Chen, B. Pettinger, and C. Bilger, "Ionic adsorption at the Au (111) electrode," *Electrochimica acta*, vol. 43, no. 19-20, pp. 2875–2888, 1998.
- [23] R. Bader, W. H. Henneker, and P. E. Cade, "Molecular charge distributions and chemical binding," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 46, no. 9, pp. 3341–3363, 1967.
- [24] R. Bader, P. Beddall, and P. Cade, "Partitioning and characterization of molecular charge distributions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 93, no. 13, pp. 3095–3107, 1971.
- [25] R. F. Bader and T. Nguyen-Dang, "Quantum theory of atoms in molecules – dalton revisited," in *Advances in Quantum Chemistry*, vol. 14, pp. 63–124, Elsevier, 1981.

- [26] G. Henkelman, A. Arnaldsson, and H. Jónsson, "A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density," *Computational Materials Science*, vol. 36, no. 3, pp. 354–360, 2006.
- [27] S. Gudmundsdóttir, W. Tang, G. Henkelman, H. Jónsson, and E. Skúlason, "Local density of states analysis using Bader decomposition for N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorbed on Pt (110)-(1 × 2) electrodes," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, no. 16, p. 164705, 2012.
- [28] R. S. Mulliken, "Electronic population analysis on lcao–mo molecular wave functions. i," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 23, no. 10, pp. 1833–1840, 1955.
- [29] T. Roman and A. Gross, "Periodic density-functional calculations on work-function change induced by adsorption of halogens on Cu (111)," *Physical Review Letters*, vol. 110, no. 15, p. 156804, 2013.
- [30] S. K. Jo and J. White, "Characterization of adsorption states of atomic iodine on Pt (111)," *Surface science*, vol. 261, no. 1-3, pp. 111–117, 1992.
- [31] S. Peljhan and A. Kokalj, "Adsorption of Chlorine on Cu (111): A density-functional theory study," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 32, pp. 14363–14376, 2009.
- [32] A. Cuesta and D. M. Kolb, "The structure of bromide and chloride adlayers on Au(100) electrodes: an in situ STM study," *Surface science*, vol. 465, no. 3, pp. 310–316, 2000.
- [33] W. Gao, T. A. Baker, L. Zhou, D. S. Pinnaduwaage, E. Kaxiras, and C. M. Friend, "Chlorine adsorption on Au(111): chlorine overlayer or surface chloride?," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 11, pp. 3560–3565, 2008.



## Capítulo 5

# Procesos cinéticos en superficies nanoestructuradas

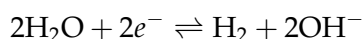
### 5.1 Motivaciones y objetivos

De todos los procesos que ocurren en la superficie de un electrodo, la reacción de desprendimiento de hidrógeno o HER (por sus siglas en inglés: *hydrogen evolution reaction*) es una de las más estudiadas [1]. La importancia de investigar este proceso radica principalmente en dos factores: por un lado, desde un punto de vista práctico, se puede mencionar el interés que existe en la comunidad internacional para la generación de hidrógeno  $H_2$  como fuente de energía renovable; por otro lado, se la considera como un prototipo clásico de un proceso electrocatalítico debido a la simplicidad de este mecanismo.

Las reacciones del hidrógeno dependen del medio en que se encuentren. En soluciones *ácidas*, la reacción general es,



mientras que en soluciones *alcalinas*, la reacción general es,



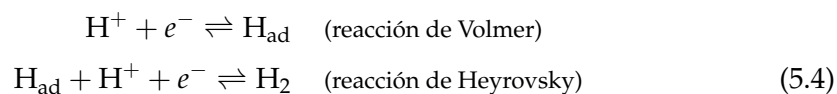
Finalmente, en soluciones *neutras*, ambas reacciones pueden ocurrir.

Para el caso particular de la reacción del hidrógeno en medios ácidos (ver Ec. 5.1), la misma puede ocurrir a través de dos mecanismos distintos. El primero de ellos se denomina mecanismo de *Volmer-Tafel* y consiste en las siguientes reacciones,



A grandes rasgos, a través de este mecanismo, ocurre la transferencia de un electrón (reacción de Volmer [2]), seguido de una reacción química de recombinación (reacción de Tafel [3]). Por su parte, el segundo mecanismo posible se denomina de

Volmer-Heyrovsky e involucra las siguientes reacciones,



Notar que la segunda reacción del mecanismo descrito (reacción de Heyrovsky [4]) también involucra transferencia electrónica, también llamada *desorción electroquímica*. En la Fig. 5.1 se esquematizan los dos mecanismos de desprendimiento de hidrógeno, descritos en los párrafos anteriores: en la parte superior se exhibe el mecanismo de Volmer-Tafel, mientras que en la parte inferior, el de Volmer-Heyrovsky. La evolución de los mecanismos se destaca con flechas gruesas negras. El electrodo (catalizador) se representa como un rectángulo con líneas diagonales. Para las reacciones que involucran transferencia electrónica, se esquematiza el electrón del catalizador. Notar que ambos mecanismos concluyen con la formación de una molécula de hidrógeno  $\text{H}_2$ .

La primera investigación exhaustiva de la HER fue desarrollada por Tafel en 1905 (ver la Ref. [3]). 50 años más tarde, Gerischer y Mehl en la Ref. [5], observaron que aún existían numerosas características del desprendimiento del hidrógeno que quedaban sin comprender. En la actualidad se sabe que la HER es un mecanismo que depende fuertemente del catalizador [6]: no sólo de las propiedades físico-químicas del material del electrodo, sino también de otros factores como su orientación cristalográfica, la presencia de defectos sobre la superficie o de adsorbatos que inhiben la reacción. Además, entre otras complicaciones adicionales que pueden ser consideradas para el estudio de la reactividad de este proceso, se destacan: la transferencia

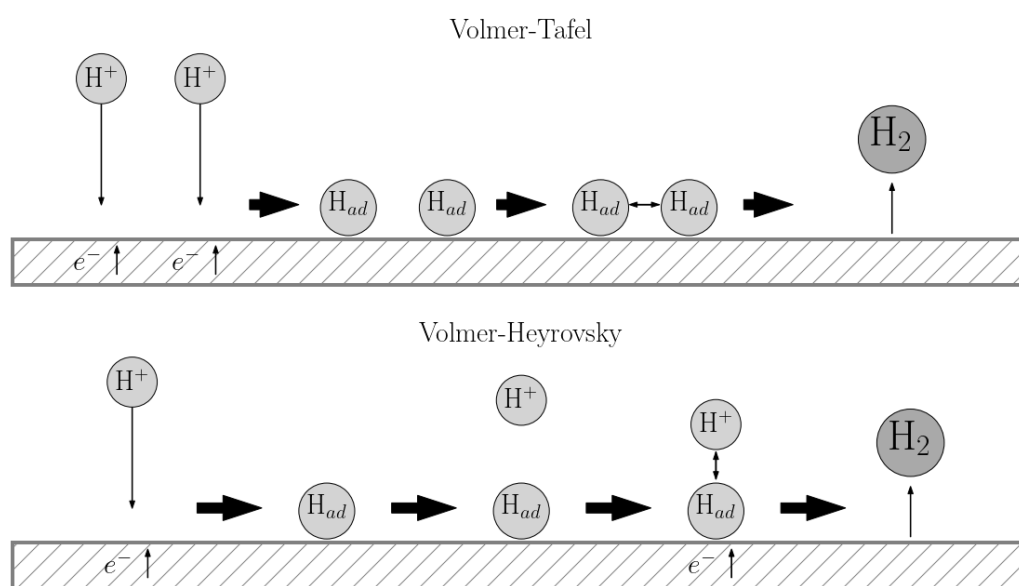


FIGURA 5.1: Esquema de los distintos mecanismos de la HER en soluciones ácidas: arriba se exhibe el mecanismo Volmer-Tafel y abajo, el de Volmer-Heyrovsky.

electrónica que aparece en el mecanismo de reacción, la interacción con el solvente y la adsorción de iones, entre otros. Durante las últimas décadas, se hizo un esfuerzo considerable por desarrollar un marco teórico que explique los distintos resultados experimentales, en particular, las energías de interacción de metal-hidrógeno [7, 8] y la actividad electrocatalítica de los distintos sistemas.

Actualmente, se pueden distinguir distintos grupos de metales que revelan diferentes comportamientos de la HER. En primer lugar, se encuentran aquellos en los que se exhibe una alta reactividad, como por ejemplo, el platino. En segundo lugar, se destacan aquellos metales prácticamente inactivos, como por ejemplo, el mercurio. Finalmente, se encuentran los metales de tipo moneda (el oro, la plata y el cobre) que muestran una reactividad "intermedia", por lo que presentan una gran ventaja para investigar en detalle diferentes aspectos de la HER [5, 9–12].

Para el caso en que se estudie un sistema en donde las reacciones no sucedan de manera muy rápida, los mecanismos involucrados pueden distinguirse por sus *transitorios de corriente* [5], esto es, perfiles de corriente en función del tiempo que pueden obtenerse a partir de la implementación de pulsos de potencial. Este método consiste, a grandes rasgos, en mantener el electrodo al potencial de equilibrio y aplicar un pulso de potencial  $\eta$ , para luego, registrar la corriente del sistema [1, 13]. Durante este proceso, ocurre que la concentración superficial de los reactantes varía con el tiempo, por lo que la corriente también lo hace [1]. Luego, a partir de los perfiles de corriente obtenidos se pueden identificar las reacciones que ocurren sobre el catalizador. Lo planteado aquí de manera cualitativa, puede enmarcarse dentro del formalismo y análisis cinético de Gerischer y Mehl [5] para el caso de la HER, el cual se desarrolla de manera general a continuación.

Si se aplica un pulso de potencial y se considera que ambos mecanismos toman lugar sobre la superficie del electrodo (tanto mecanismo de Volmer-Tafel como el de Volmer-Heyrovsky), entonces, la evolución temporal del recubrimiento de  $H$  sobre el catalizador responde a la siguiente expresión,

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{F}{Q_H^0} \left[ k^V (1 - \theta) - k^H \theta - k^T \theta^2 \right] \quad (5.5)$$

donde  $\theta$  es el recubrimiento de  $H$  sobre la superficie del electrodo,  $F$  es la constante de Faraday,  $Q_H^0$  la densidad de carga correspondiente a una monocapa de  $H$  y  $k^V$ ,  $k^H$  y  $k^T$  son las constantes de velocidad de las reacciones de Volmer, Heyrovsky y Tafel, respectivamente. Cabe señalar que la Ec. 5.5 describe el comportamiento de la variación temporal del recubrimiento  $\frac{d\theta}{dt}$  en términos de  $\theta$ , por lo que se obtiene una ecuación diferencial de primer orden. Además, notar que los tres términos de la expresión señalan la dependencia de  $\frac{d\theta}{dt}$  con las reacciones involucradas. Esto es, el término  $k^V (1 - \theta)$  indica que  $\theta$  *augmenta* en el tiempo debido a la reacción de Volmer y que a su vez, es proporcional a la cantidad de sitios vacíos de la superficie del electrodo ( $1 - \theta$ ). Por otro lado, los siguientes dos términos ( $-k^H \theta - k^T \theta^2$ ) indican que  $\theta$  *disminuye* en el tiempo a través de las reacciones de Heyrovsky y Tafel, siendo

la primera proporcional a la cantidad de sitios ocupados  $\theta$  y la segunda, al cuadrado de la misma cantidad  $\theta^2$ .

Por su parte, la corriente del sistema  $j$  (obtenida experimentalmente a través de los pulsos de potencial) queda determinada por la siguiente expresión,

$$j(t) = F \left[ k^V (1 - \theta) + k^H \theta \right] \quad (5.6)$$

En primer lugar, cabe notar que las reacciones que contribuyen a la corriente son las de Volmer y Heyrovsky, pues son las que involucran transferencia electrónica. Por su parte, la reacción de Tafel lo hace indirectamente a través de la variación de  $\theta$  cuya dependencia es cuadrática (como se señaló previamente). Similarmente a como se observó para la Ec. 5.5, aquí se evidencia que tanto la reacción de Volmer como la de Heyrovsky contribuyen positivamente a  $j$ . Además, la primera es proporcional a la cantidad de sitios desocupados  $(1 - \theta)$  y la segunda, proporcional al total de sitios ocupados  $\theta$ . Finalmente, cabe señalar que  $j$  queda expresada en términos del recubrimiento  $\theta$ . Por lo tanto, basta con resolver la ecuación diferencial planteada en Ec. 5.5 para obtener  $\theta(t)$  y reemplazarla en la Ec. 5.6 para conocer la dependencia explícita de  $j$  con el tiempo  $j(t)$  [5, 14].

Es importante resaltar que el abordaje teórico de Gersicher y Mehl es válido sólo si el adsorbato obedece la isoterma de Langmuir y la reacción reversa puede ser omitida [15]. Estas restricciones son cumplidas si las mediciones experimentales son llevadas a cabo a altos sobrepotenciales  $\eta$  y las energías de adsorción no dependen del recubrimiento.

Tal como se mencionó anteriormente, el mecanismo de la HER depende de numerosos factores. La presencia de defectos sobre la superficie del catalizador es uno de estos factores y juega un rol muy importante en las propiedades de los electrodos, mejorando su reactividad en muchos casos. Una estrategia ideal para abordar el estudio del rol de los defectos en la HER, es implementar superficies escalonadas [16–18]. Los escalones presentes en una estructura cristalina son considerados como una de las posibles inhomogeneidades o *imperfecciones* unidimensionales que se pueden presentar sobre la superficie de un electrodo. Las superficies escalonadas pueden ser emuladas a partir de la intersección entre un plano y la estructura cristalográfica del electrodo. Si  $h, k$  y  $l$  son los índices de Miller que definen este plano, entonces se dice que la superficie del metal expuesta a la interfaz electroquímica tiene estructura  $(hkl)$ . Particularmente interesantes son las superficies escalonadas con estructura  $(11n)$ , donde  $n$  es impar. A grandes rasgos, estas estructuras cuentan con *terrazas* con orientación  $(100)$  y *escalones* periódicamente espaciados, de un átomo de alto y orientación  $(111)$ . De este modo, a través de estos escalones se emulan los defectos superficiales. Con  $n$  creciente, aumenta el largo de las terrazas mientras que la densidad de escalones disminuye, y con éste, la *densidad de defectos*. Por lo tanto, mediante la variación sistemática del parámetro  $n$ , se puede tener control del número total de escalones y por ende, de la cantidad de *imperfecciones* sobre la superficie. De este

modo, se puede estudiar la HER en función de la densidad de defectos presentes en el sistema de interés.

La estrategia recién descrita fue implementada en numerosos trabajos [14, 19–27]. En particular, cabe destacar la contribución de Ruderman *et al.* (ver la Ref. [14]). En el trabajo mencionado se abordó el estudio de la HER en superficies escalonadas de plata Ag(11 $n$ ). El trabajo se llevó a cabo mediante la implementación de técnicas experimentales y el modelo cinético de Gerischer y Mehl que toma en cuenta la adsorción de aniones (también desarrollado por Ruderman *et al.* y reportado en la Ref. [28]). Se encontró que las tasas de las reacciones de Volmer y Heyrovsky dependen del sitio en donde ocurren, esto es, estas reacciones son más rápidas en escalones que en terrazas, lo que convierte a las superficies Ag(11 $n$ ) en mejores catalizadoras para la HER que las Ag(100) sin defectos. Además, se halló que los parámetros cinéticos obtenidos experimentalmente presentan una relación no lineal con la densidad de defectos de la superficie. Otros trabajos que caben destacar, son los de Juárez *et al.* (ver Refs. [26, 27]) en donde investigaron la HER en superficies Ag(11 $n$ ), a partir de la implementación sistemática de cálculos DFT. Allí encontraron que las energías de adsorción en sitios de escalón son independientes del ancho de las terrazas, mientras que en sitios de terraza, los valores de las energías dependen de su posición a lo largo de las mismas. Más aún, observaron que la adsorción sobre las terrazas angostas es menos favorable que en terrazas más extendidas. Esto va en línea con lo hallado por Ruderman *et al.* en la Ref. [14], en tanto que puede explicar la dependencia no-lineal de las tasas de reactividad con la densidad de escalones. La distribución de las energías de adsorción sobre las superficies no es trivial y la respuesta no lineal obtenida experimentalmente [14] puede ser interpretada como una combinación de contribuciones entre sitios de terraza y de escalón.

Si bien mucho se ha avanzado en la caracterización de la HER y la influencia que tienen los defectos (investigados a través de superficies escalonadas) en ella, siguen existiendo numerosos factores que aún necesitan ser comprendidos. La dificultad para poder determinar la contribución de escalones y terrazas en las reacciones involucradas es grande. La corriente medida experimentalmente proviene de todos los sitios de reacción y no existe una manera obvia de separarlas en distintas contribuciones para poder estudiarlas. Una forma óptima de investigar los efectos estructurales de estos sistemas es abordando una combinación de métodos experimentales y teóricos y complementando los resultados obtenidos con ambas técnicas.

En este capítulo, se describe el trabajo realizado como parte de esta tesis, que pretende contribuir a la comprensión del rol de los defectos sobre la cinética de la HER, mediante un enfoque teórico-computacional. En primer lugar, se propone hacer una modificación al formalismo de Gerischer y Mehl [5] para considerar distintas reactividades para los distintos sitios de superficies escalonadas. De este modo, se busca distinguir y entender los comportamientos cinéticos de sitios de terraza y sitios de escalón. Además, mediante la implementación del método de Monte Carlo cinético se busca reproducir resultados experimentales previamente obtenidos [14],

más específicamente, transitorios de corriente a altos sobrepotenciales en electrodos Ag(11*n*). Finalmente, para dar mayor sustento a los resultados obtenidos, éstos se comparan con otros, reportados por Juarez *et al.* en la Ref. [29]. Entre otros abordajes, en el trabajo recién mencionado se implementa el modelo de electrocatálisis desarrollado por Santos *et al.* en Refs. [30, 31] el cual a grandes rasgos, considera interacción con el solvente y combina parámetros electrónicos obtenidos con cálculos DFT y con dinámica molecular.

El presente capítulo se organiza como se detalla a continuación. En la Sección 5.2, a grandes rasgos, se lleva a cabo una caracterización del sistema a investigar y se plantea el modelo cinético desarrollado para emular el desprendimiento de hidrógeno, considerando distintas reactividades para los sitios de terraza y de escalón. En la Sección 5.3 se exhiben y analizan todos los resultados obtenidos y finalmente, las conclusiones se presentan en la Sección 5.4.

## 5.2 Modelización y metodología

El desprendimiento de hidrógeno sobre superficies escalonadas de plata se investiga mediante el desarrollo de un modelo cinético que considera distintas reactividades para los distintos sitios que componen el sustrato: de terraza y de escalón. Además, se implementa el método de Monte Carlo cinético para simular la evolución temporal del proceso en estudio. Finalmente, se lleva a cabo un análisis comparativo con otros resultados obtenidos mediante la teoría de electrocatálisis [30, 31]. A continuación, se hace una descripción detallada de los modelos teóricos desarrollados y de la metodología implementada, en el presente trabajo.

### 5.2.1 Electroodos Ag(11*n*)

En la Fig. 5.2 se exhiben las superficies Ag(11*n*) que se emulan para llevar a cabo las simulaciones con Monte Carlo cinético y los correspondientes análisis. De arriba hacia abajo, estas superficies son Ag(115), Ag(119) y Ag(1117). los átomos de Ag se esquematizan en esferas grises. Para cada una de estas estructuras se muestran dos perfiles distintos del sistema: uno lateral (arriba) y otro superior (abajo). Además, en todos los casos, se esquematiza el área de la *celda unidad* utilizada en los cálculos con DFT, la cual se representa como un rectángulo. Notar que el largo de la celda unidad es la distancia entre un átomo de escalón y el átomo del escalón siguiente. Por otra parte, el ancho de la celda unidad es la distancia entre dos átomos aledaños. Los tamaños correspondientes de las celdas unidad son:  $(7.51 \times 2.89)\text{\AA}^2$ ,  $(13.17 \times 2.89)\text{\AA}^2$  y  $(24.67 \times 2.89)\text{\AA}^2$  para las estructuras Ag(115), Ag(119) y Ag(1117), respectivamente. A través de esta representación, también se distingue el área correspondiente a la terraza (ver rectángulo con líneas azules), del área correspondiente al escalón (ver rectángulo con líneas verdes). Tal como se discutió en la Sección 5.1, a partir de la Fig. 5.2, puede observarse cómo crece el largo de las terrazas

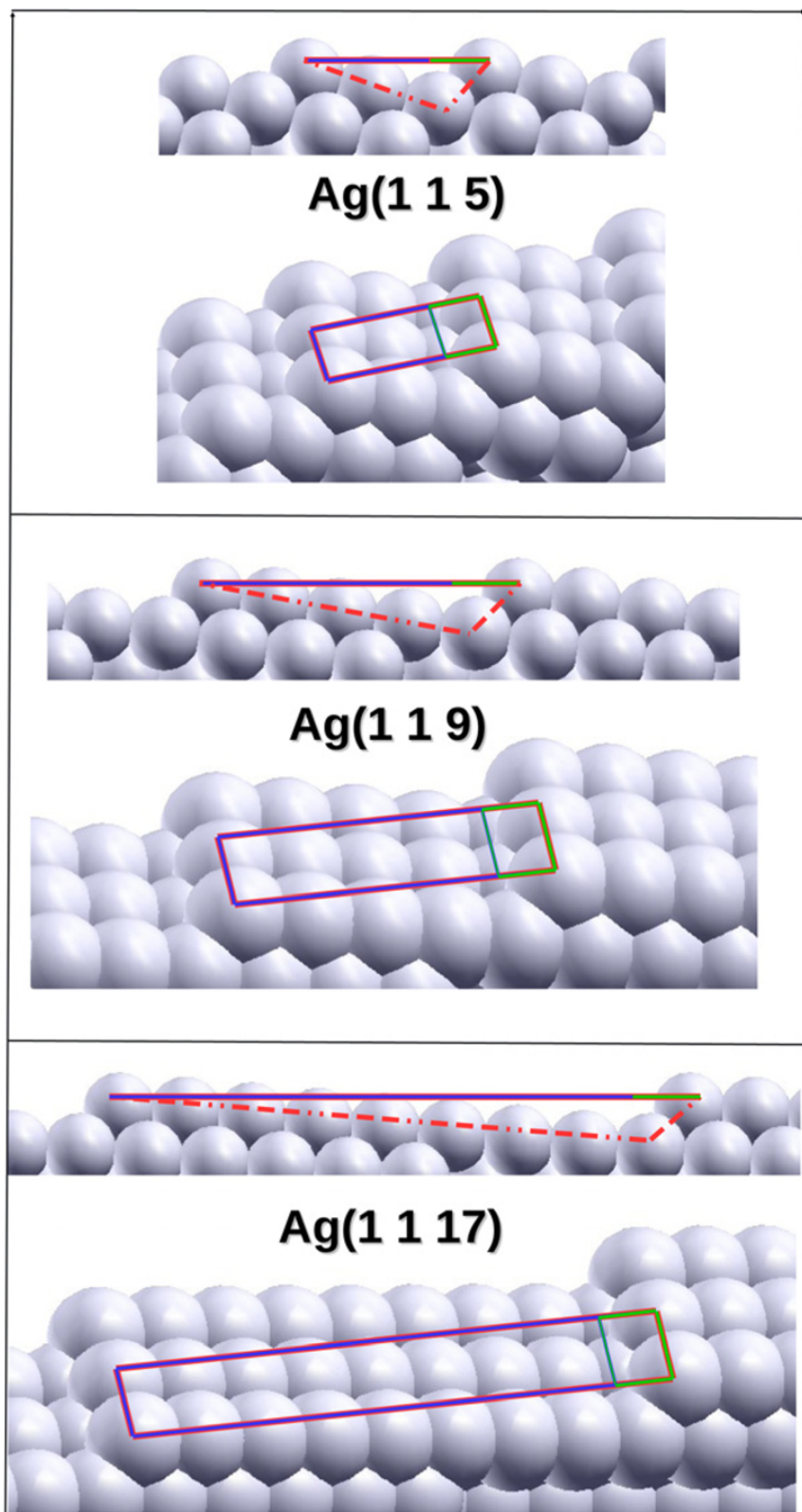


FIGURA 5.2: Superficies  $\text{Ag}(11n)$  emuladas. De arriba hacia abajo,  $n = 5, 9$  y  $17$ . los átomos de Ag se esquematizan en esferas grises. Se exhiben dos perfiles distintos: uno lateral (arriba) y otro superior (abajo). El rectángulo representa el área de la *celda unidad* utilizada en los cálculos con DFT y se distingue el área correspondiente de la terraza (en líneas azules), del área correspondiente del escalón (en líneas verdes). Figura extraída de la Ref. [29]



y disminuye la densidad de escalones con el parámetro  $n$ . Más aún, las terrazas cuentan con un total de  $(n - 1)/2$  átomos de largo. Finalmente, se evidencia que el área correspondiente a la región de los escalones (la estructura (111)) es constante e independiente de  $n$ .

Ahora bien, para comprender cómo se emulan las estructuras exhibidas en la Fig. 5.2 y el proceso de la HER que ocurre en estas, en primer lugar, es fundamental conocer cuáles son los distintos sitios de adsorción característicos de estas superficies. Éstos se detallan a continuación. A modo de ejemplo, en la Fig. 5.3 se exhibe la superficie de un electrodo Ag(115) desde una vista superior. La misma cuenta con tres terrazas de 3 átomos de largo cada una y 3 átomos de Ag de ancho. Las esferas grises representan los átomos de Ag y todos los distintos sitios de adsorción presentes sobre el sustrato se señalan con puntos negros. Aquellos sitios ubicados en la terraza son los *top*, *hollow* y *bridge*. Notar que en la figura, los sitios *hollow* y *bridge* se identifican con distintos números entre paréntesis. Esto se debe a la anisotropía energética que exhiben estas estructuras a lo largo de las terrazas [26, 27] y por lo tanto, en principio, no pueden considerarse equivalentes. Por su parte, aquellos sitios ubicados en el escalón son: HCP, FCC y *bridge* de escalón. Además, tal como se hizo en la Fig. 5.2, también se esquematiza el área de la celda unidad utilizada para los

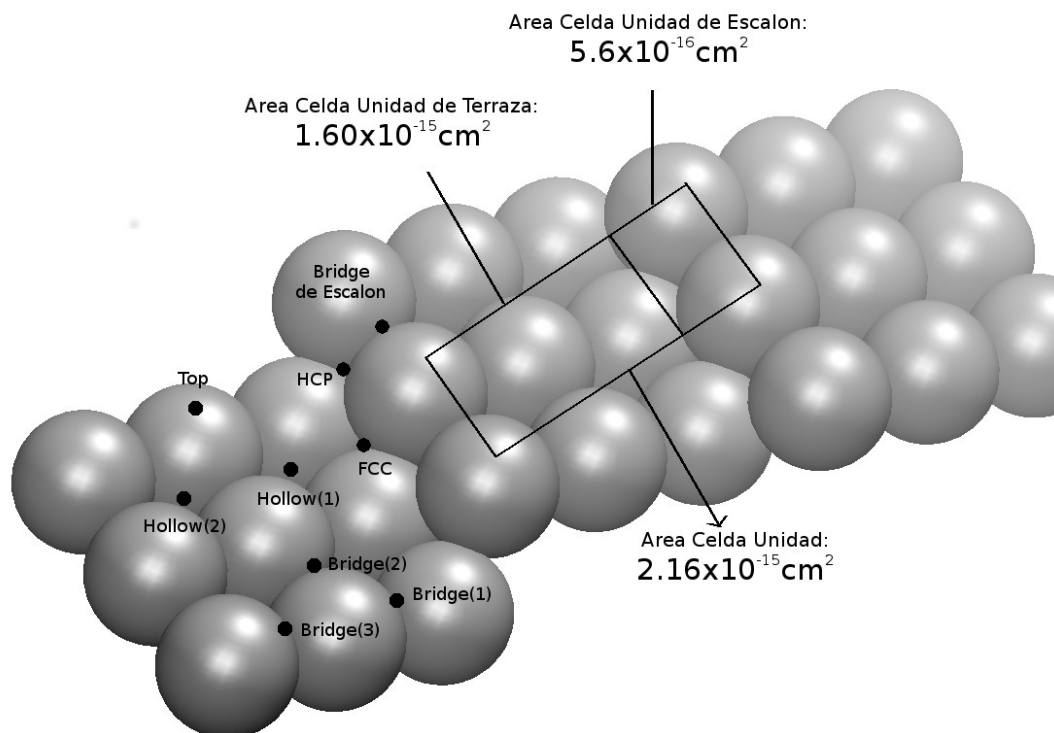


FIGURA 5.3: Superficie Ag(115) exhibida desde una vista superior. Las esferas grises representan los átomos de Ag y los sitios de adsorción se señalan con puntos negros. Aquellos ubicados en la terraza son los *hollow*, *bridge* y *top*, mientras que los ubicados en el escalón son los HCP, FCC y *bridge* de escalón. El rectángulo representa el área de la *celda unidad* utilizada en los cálculos con DFT y se distinguen las áreas correspondientes a la terraza y al escalón. Se exhiben los valores numéricos de todas estas áreas.

cálculos con DFT representada con un rectángulo de área  $2.16 \times 10^{-15} \text{cm}^2$ , distinguiendo el área correspondiente a la terraza (con área  $1.60 \times 10^{-15} \text{cm}^2$ ) y al escalón (con área  $0.56 \times 10^{-15} \text{cm}^2$ ).

Finalmente, del mismo modo en que se hizo para emular las superficies con orientación (100) en los Capítulos 3 y 4, se implementan condiciones periódicas de contorno. De este modo, se evitan efectos de borde y se hace foco en los efectos que presenta la asimetría inherente a la presencia de escalones en las superficies.

### 5.2.2 Modelo cinético

En esta subsección se describe el modelo cinético desarrollado en este trabajo e implementado para poder describir el proceso de la HER en superficies escalonadas de plata. Tal como se señaló en la Introducción (ver Sección 5.1), la reactividad de las estructuras escalonadas ( $11n$ ), exhibidas en la Fig. 5.2, se analizan en base al formalismo de Gersicher y Mehl [5], planteado en las Ecs. 5.5 y 5.6. En este trabajo se propone realizar una modificación a este formalismo, de modo tal que se logre diferenciar las distintas reactividades de los sitios de terraza y de escalón. Algunos puntos a tener en cuenta del modelo que se plantea aquí son, en primer lugar, que no se toma en cuenta el proceso de difusión de  $H$  sobre la superficie del electrodo, ni se considera coadsorción de aniones [14, 28]. En segundo lugar, se parte de la suposición de que la anisotropía energética sólo se manifiesta a través de las distintas regiones consideradas, es decir, no se toma en cuenta la anisotropía energética existente entre los distintos puntos de las terrazas, ni entre los distintos sitios de los escalones. Finalmente, se considera que las reacciones que ocurren en las distintas regiones del sustrato son independientes entre sí. Este último punto trae como consecuencia que la densidad de corriente total  $j$  es simplemente, la adición de las corrientes debidas a los procesos que ocurren en sitios de terraza  $j_{\text{terr}}$  y en sitios de escalón  $j_{\text{esc}}$ , esto es,

$$j = j_{\text{terr}} + j_{\text{esc}} \quad (5.7)$$

en donde cada uno de estos términos cumple con la expresión análoga a la planteada en la Ec. 5.6, es decir,

$$j_{\alpha} = F \left[ k_{\alpha}^V (1 - \theta_{\alpha}) + k_{\alpha}^H \theta_{\alpha} \right] \quad (5.8)$$

con  $\alpha = \text{terr}$  o  $\text{esc}$ , según corresponda. Notar que a través de esta expresión, se consideran distintas las constantes de velocidad de las reacciones de Volmer y Heyrovsky dependiendo de la región de la superficie en donde ocurran:  $k_{\text{terr}}^V$  y  $k_{\text{terr}}^H$  son las tasas de reacción en los sitios de terraza, mientras que  $k_{\text{esc}}^V$  y  $k_{\text{esc}}^H$ , en las de escalón. Por su parte, las cantidades  $\theta_{\text{terr}}$  y  $\theta_{\text{esc}}$  son los recubrimientos de la terraza y escalón, respectivamente, y se definen como la fracción entre la cantidad de sitios de reacción ocupados por un  $H$  y la cantidad total de sitios de la región correspondiente. Esto es, si  $m_{\alpha}$  es la cantidad total de sitios de reacción de la región  $\alpha$  y  $n_{\alpha}$ , el número total de sitios ocupados de la misma región, entonces el recubrimiento  $\theta_{\alpha}$  se define como

sigue,

$$\theta_\alpha = \frac{n_\alpha}{m_\alpha} \quad (5.9)$$

De este modo, los recubrimientos  $\theta_\alpha$  pueden tomar los valores en el intervalo  $[0, 1]$ . Es importante remarcar que se considera que el proceso de adsorción ocurre en los sitios *hollow* en las terrazas, y en los sitios *bridge* de escalón, en los escalones. Esta consideración se debe a que los sitios antes mencionados son los más favorables energéticamente para la adsorción de  $H$ , tal como se reporta en la Ref. [27]. Si la superficie en estudio es la  $\text{Ag}(11n)$ , entonces por lo exhibido en la Fig. 5.3, debe notarse que la celda unidad utilizada en los cálculos con DFT, cuenta con *un* sitio de adsorción en la región de escalón y  $(n - 1)/2$  sitios de adsorción en la región de la terraza. Esto es,

$$\begin{aligned} m_{\text{esc}} &= 1 \\ m_{\text{terr}} &= \frac{n - 1}{2} \end{aligned}$$

Ahora bien, respecto a la dependencia temporal de  $\theta_\alpha$ , ésta puede calcularse a partir de la ecuación diferencial,

$$\frac{d\theta_\alpha}{dt} = \frac{F}{(Q_H^0)_\alpha} \left[ k_\alpha^V (1 - \theta_\alpha) - k_\alpha^H \theta_\alpha \right] \quad (5.10)$$

donde  $(Q_H^0)_\alpha$  es la densidad de carga correspondiente a la región  $\alpha$  completamente recubierta ( $\theta_\alpha = 1$ ). Notar que esta expresión es análoga a la Ec. 5.5 con la salvedad que para este caso no se toma en cuenta la reacción de Tafel. Esto es debido a que en electrodos de plata, la HER ocurre a través del mecanismo de Volmer-Heyrovsky [5, 12]. Además, tampoco se consideran las reacciones reversas de Volmer y Heyrovsky, por lo que, tanto la deposición como la desorción de  $H$  sobre las superficies, ocurren sólo a través de las reacciones de Volmer y Heyrovsky, respectivamente.

Considerando como condición inicial recubrimiento nulo sobre el sustrato, entonces la solución analítica a la ecuación 5.10 es,

$$\theta_\alpha(t) = \frac{k_\alpha^V}{k_\alpha^V + k_\alpha^H} \left\{ 1 - \exp \left[ -\frac{F}{(Q_H^0)_\alpha} (k_\alpha^V + k_\alpha^H) t \right] \right\} \quad (5.11)$$

Notar que se obtienen dos funciones de recubrimiento en función del tiempo, cada una asociada a la región  $\alpha$  correspondiente. Reemplazando esta expresión en la ecuación correspondiente a la densidad de corriente  $j$  (Ec. 5.12), se obtiene la dependencia temporal de  $j$  para todo el sistema, la cual viene dada por la función,

$$j(t) = F \sum_{\alpha=\text{terr,esc}} k_\alpha^V \left\{ 1 - \frac{k_\alpha^V - k_\alpha^H}{k_\alpha^V + k_\alpha^H} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{F}{(Q_H^0)_\alpha} (k_\alpha^V + k_\alpha^H) t \right) \right] \right\} \quad (5.12)$$

A partir de las Ecs. 5.11 y 5.12, se pueden obtener los valores de recubrimiento y de densidad de corriente en  $t = 0$  y  $t \rightarrow \infty$ , esto es, el sistema en condiciones iniciales

y finales, respectivamente. Estas cantidades permiten tener una primera noción del comportamiento de la HER en el sistema considerado. Inicialmente, estas cantidades toman los valores,

$$\theta_\alpha(t = 0) = 0 \quad (5.13)$$

$$j(t = 0) = j_{\text{terr}}(t = 0) + j_{\text{esc}}(t = 0) = F(k_{\text{terr}}^V + k_{\text{esc}}^V) \quad (5.14)$$

Por un lado, la Ec. 5.13 indica la condición inicial del sistema e indica que la superficie del electrodo inicialmente está vacía (ya sea en las terrazas como así también en los escalones). Por su parte, la Ec. 5.14 indica que la única reacción que toma lugar en  $t = 0$  es la de Volmer. Notar que esto se condice con lo planteado anteriormente: mientras la reacción de Volmer es proporcional a la cantidad total de sitios vacíos de la superficie, la reacción de Heyrovsky, al total de sitios ocupados. Como inicialmente el sustrato está vacío, entonces sólo tiene lugar la primera de estas reacciones.

Respecto a los valores para el sistema en el límite  $t \rightarrow \infty$  se tiene que,

$$\theta_\alpha(t \rightarrow \infty) = \frac{k_\alpha^V}{k_\alpha^V + k_\alpha^H} \quad (5.15)$$

Esta expresión indica el valor de recubrimiento final del sistema. Para poder analizar mejor esta expresión, en la Fig. 5.4 se exhibe el valor de  $\theta_\alpha(t \rightarrow \infty)$  en función del

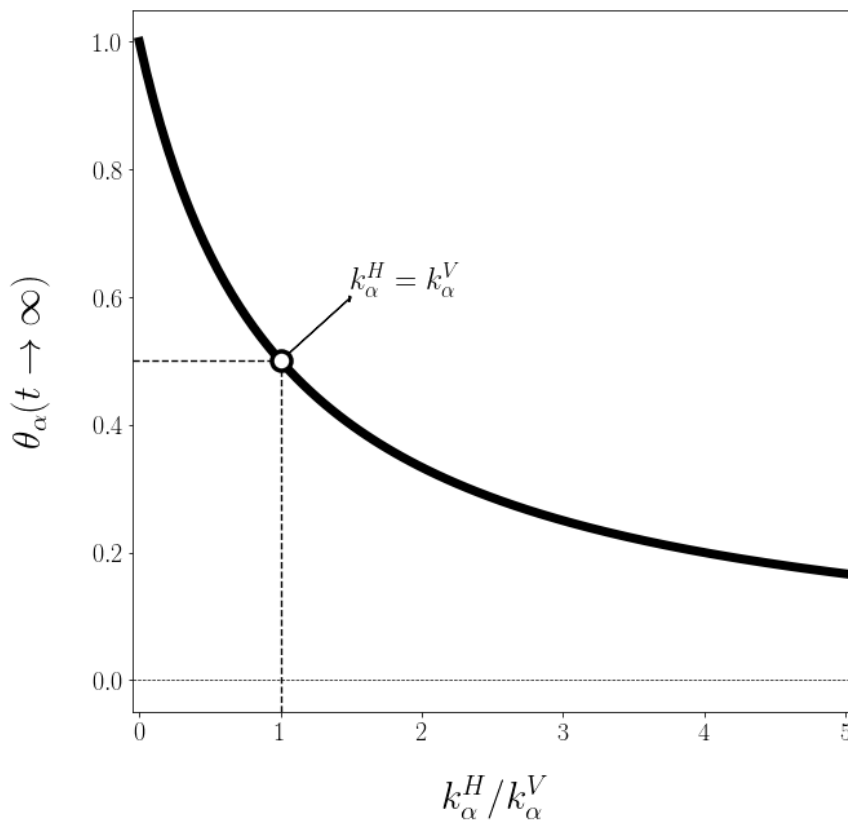


FIGURA 5.4:  $\theta_\alpha(t \rightarrow \infty)$  vs  $k_\alpha^H / k_\alpha^V$  (ver Ec. 5.15). Se indica el punto en donde  $k_\alpha^H = k_\alpha^V$  que corresponde a  $\theta_\alpha(t \rightarrow \infty) = 0.5$ .

parámetro  $k_{\alpha}^H/k_{\alpha}^V$ . Allí se analiza el caso en que  $k_{\alpha}^H$  toma los valores en el intervalo  $[0, 5k_{\alpha}^V]$ . Cuando  $k_{\alpha}^H/k_{\alpha}^V = 0$  la reacción de Heyrovsky es nula, y por lo tanto, sólo ocurre el proceso de deposición de  $H$  a través de la reacción de Volmer. Luego, el recubrimiento del sustrato en este caso y para tiempos suficientemente largos es total ( $\theta_{\alpha}(t \rightarrow \infty) = 1$ ). Con  $k_{\alpha}^H/k_{\alpha}^V$  creciente,  $\theta_{\alpha}(t \rightarrow \infty)$  decrece. Más aún, si  $k_{\alpha}^H/k_{\alpha}^V \rightarrow \infty$ , entonces el recubrimiento para tiempos suficientemente largos tiende a cero. Esto puede entenderse debido al hecho que si la desorción electroquímica es mucho más rápida que la adsorción, entonces cualquier  $H$  sobre la superficie debe desorberse inmediatamente. De este modo, los valores para la cantidad  $\theta_{\alpha}(t \rightarrow \infty)$  se encuentran en el intervalo de valores  $(0, 1]$ . En la Fig. 5.4 también se señala el caso particular en que  $k_{\alpha}^H = k_{\alpha}^V$ , esto es, el caso en donde las velocidades de las reacciones de Volmer y Heyrovsky son idénticas. En esta situación, se tiene que  $\theta_{\alpha}(t \rightarrow \infty) = 0.5$ . En el intervalo  $k_{\alpha}^H/k_{\alpha}^V < 1$ , es decir, cuando la reacción de Volmer es más rápida que la de Heyrovsky, el recubrimiento final toma valores por encima de 0.5. En este caso, se dice que la reacción de Heyrovsky es el paso determinante [1]. En contraste, en el intervalo  $k_{\alpha}^H/k_{\alpha}^V > 1$ , el recubrimiento final del sistema toma valores por debajo de 0.5 y se dice que la reacción de Volmer es el paso determinante. Por lo tanto, a grandes rasgos se puede decir que el recubrimiento de  $H$  sobre las distintas regiones consideradas del catalizador, parte de un valor nulo hasta algún valor en el intervalo  $(0, 1]$  determinado por la relación entre la tasa de adsorción y desorción, tal como se muestra en la Fig. 5.4.

A modo de completitud, se muestra la expresión para la densidad de corriente para tiempos  $t \rightarrow \infty$ ,

$$\begin{aligned} j(t \rightarrow \infty) &= 2F \left( \frac{k_{\text{terr}}^V k_{\text{terr}}^H}{k_{\text{terr}}^V + k_{\text{terr}}^H} + \frac{k_{\text{esc}}^V k_{\text{esc}}^H}{k_{\text{esc}}^V + k_{\text{esc}}^H} \right) \\ &= 2F \left[ k_{\text{terr}}^H \theta_{\text{terr}}(t \rightarrow \infty) + k_{\text{esc}}^H \theta_{\text{esc}}(t \rightarrow \infty) \right] \\ &= j_{\text{terr}}(t \rightarrow \infty) + j_{\text{esc}}(t \rightarrow \infty) \end{aligned} \quad (5.16)$$

El modelo cinético que considera distintas reactividades en sitios de escalón y de terraza, desarrollado en este trabajo y planteado a través de las Ecs. 5.11 y 5.12, es implementado para estudiar resultados experimentales previamente reportados por Ruderman *et al.* en la Ref. [14], más específicamente, transitorios de corriente obtenidos a un sobrepotencial  $\eta = 0.8\text{V}$  en electrodos de plata  $\text{Ag}(11n)$ , con  $n = 5, 9$  y  $17$ . Para ver los detalles experimentales consultar Refs. [14, 28, 29]. Tal como se mencionó anteriormente, a partir de la implementación de pulsos de potencial se obtienen transitorios de corriente que son, a grandes rasgos, perfiles de densidad de corriente en función del tiempo. Por lo tanto, si estos perfiles se interpretan en términos del modelo cinético que considera distintas tasas de reacción para las diferentes regiones del electrodo (Ecs. 5.11 y 5.12), entonces pueden calcularse las constantes de velocidad de las reacciones involucradas:  $k_{\text{terr}}^V$ ,  $k_{\text{terr}}^H$ ,  $k_{\text{esc}}^V$  y  $k_{\text{esc}}^H$ . Además, se puede estudiar en detalle el proceso de recubrimiento en función del tiempo tanto en las

terrazas como en los escalones.

### 5.2.3 Método de Monte Carlo cinético

Otro de los objetivos que se plantean para este trabajo es el de emular la evolución del sistema y reproducir los resultados experimentales [14, 29], con el fin de poder comprender en más detalle la decoración de  $H$  sobre las distintas superficies investigadas. Para ello se implementa el método de Monte Carlo cinético [32–34] (o KMC por sus siglas en inglés *kinetic Monte Carlo*).

Si bien los distintos métodos de Monte Carlo suelen ser implementados para obtener propiedades estáticas o de sistemas en equilibrio, pueden ser utilizados para investigar sus propiedades dinámicas del mismo [13]. Por lo tanto, el método de Monte Carlo cinético ha sido ampliamente utilizado para simular la evolución temporal de numerosos procesos que ocurren en la naturaleza a determinada frecuencia o tasa de ocurrencia, como por ejemplo, procesos de deposición y nucleación [35–37].

A grandes rasgos, el método consiste en permitir la evolución del sistema mediante el sorteo aleatorio de eventos  $e$  que puedan ocurrir a alguna determinada frecuencia  $r$  (también denominada velocidad o tasa de ocurrencia). Para ello, en primer lugar, se deben fijar las condiciones iniciales del sistema en el instante  $t = 0$ . En segundo lugar, se define el vector  $\vec{E} = (e_1, e_2, \dots, e_m)$ , cuyos elementos  $e_i$  son todos los eventos posibles que pueden suceder dentro del sistema. Si  $r_i$  es la tasa de ocurrencia del evento  $e_i$ , entonces también se define la *función acumulativa*  $R_i$  mediante la siguiente expresión,

$$R_i = \sum_{j=1}^i r_j \quad (5.17)$$

Posteriormente, mediante la generación de un número aleatorio  $u_1$  (con  $u_1$  en el intervalo  $(0, 1]$ ), se lleva a cabo el evento  $e_i$  tal que la función acumulativa  $R_i$  satisface la desigualdad,

$$R_{i-1} \leq u_1 R_m \leq R_i \quad (5.18)$$

donde el subíndice  $m$  denota el número total de eventos  $e_i$  que pueden ocurrir dentro del sistema. Notar que este último paso del algoritmo se esquematiza en la Fig. 5.5. Allí se puede visualizar cómo se construye la función acumulativa  $R_i$  a partir de las

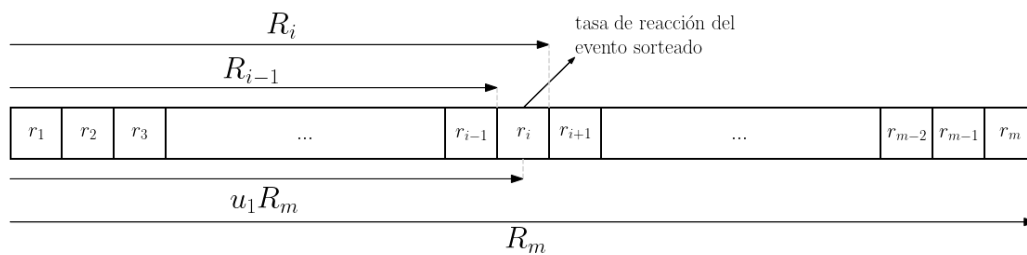


FIGURA 5.5: Representación de la función acumulativa y de la selección de eventos dentro del esquema del método de Monte Carlo cinético a, través de la generación del número aleatorio  $u_1$ .

tasas de reacción  $r_i$  de los eventos considerados  $e_i$ , con  $i = 1, \dots, m$ . Es importante aclarar que si bien en la Fig. 5.5, el largo de los rectángulos que representan las tasas  $r_i$  de los distintos eventos son iguales, éstos pueden presentar distintos largos. Una vez llevado a cabo el evento  $e_i$ , se actualiza el tiempo del sistema  $t = t + \Delta t$ , donde  $\Delta t$  se obtiene mediante la generación de un nuevo número aleatorio  $u_2$  (también en el intervalo  $(0, 1]$ ) y a través de la expresión,

$$\Delta t = \frac{1}{R_m} \ln \left( \frac{1}{u_2} \right) \quad (5.19)$$

Finalmente, debido a que la ejecución del evento  $e_i$  puede modificar el vector  $\vec{E}$ , éste debe ser actualizado y por lo tanto, también la función cumulativa  $R_i$ , con  $i = 1, \dots, m$ . Todo el procedimiento descrito (desde la selección del evento  $e_i$  hasta la actualización de  $R_i$ ) se denomina paso de Monte Carlo cinético y se itera hasta el tiempo  $t$  deseado.

Mediante la ejecución de este algoritmo, el sistema evoluciona en función del tiempo. Mientras esto ocurre, se calculan los observables deseados y así se caracteriza y estudia el sistema. Es importante notar que las constantes de velocidad  $r_i$  de los distintos eventos  $e_i$  deben ser *inputs* del método, por lo tanto, deben ser conocidos de antemano.

Para el caso abordado en este trabajo, los eventos  $e_i$  que se toman en cuenta son los procesos de *adsorción* y *desorción* de una partícula  $H$  sobre algún sitio de la superficie  $\text{Ag}(11n)$ , simulando así las reacciones de Volmer y Heyrovsky, respectivamente. Tal como se mencionó anteriormente, la adsorción o desorción suceden en los sitios *hollow*, en el caso de las terrazas, y los sitios *bridge* de escalón, en el caso de los escalones. Esto permite emular la superficie del electrodo como un arreglo discreto de sitios, los cuales pueden encontrarse ocupados o vacíos, es decir, se puede implementar el *modelo de redes* [38][39][40][41] (ya utilizado en los Capítulos 3 y 4, para representar la adsorción de cloruro en electrodos  $\text{Au}(100)$ ). Este modelo permite, por cada sitio  $i$  del sustrato, definir un evento  $e_i$  con tasa de ocurrencia  $r_i$ , en función de si el sitio está vacío u ocupado (con  $i = 1, \dots, m$ , donde  $m$  es la cantidad total de sitios de la superficie). La construcción de estas cantidades se explican con distintos ejemplos. Si el sitio  $i$  se encuentra en la región de la terraza y está vacío, entonces el evento  $e_i$  es la adsorción y la tasa de ocurrencia  $r_i = k_{\text{terr}}^V$ . Del mismo modo, si el sitio  $i$  se encuentra en la región del escalón y está ocupado, entonces el evento  $e_i$  es la desorción y la tasa de ocurrencia es  $r_i = k_{\text{esc}}^H$ .

Los observables que se analizan en función del tiempo son los recubrimientos por región  $\theta_\alpha$  y se calculan a partir de la Ec. 5.9. Con estas cantidades luego se puede calcular la corriente total  $j$  y las corriente por región  $j_\alpha$  mediante las Ecs. 5.7 y 5.12, respectivamente. Además, tal como se señaló anteriormente, las constantes de velocidad  $k$  deben ser conocidas de antemano: éstas se obtienen a partir de los transitorios de corriente obtenidos experimentalmente [14, 29] y ajustados con la Ec. 5.12.



Las superficies emuladas son las que se exhiben en la Fig. 5.2. Los tamaños finales para cada una de ellas son  $(150.3 \times 144.6) \text{Å}^2$  para la Ag(115),  $(237.1 \times 144.6) \text{Å}^2$  para la Ag(119) y  $(246.7 \times 144.6) \text{Å}^2$  para la Ag(11 17). El número total de terrazas y escalones para el electrodo Ag(115) es 20, 18 para la Ag(119) y 6 para la Ag(11 17). Por su parte, todas cuentan con el mismo ancho de 500 átomos de Ag. Para simular las estructuras a partir del modelo de redes, se implementan condiciones periódicas de contorno y así se logran evitar posibles efectos de borde. Finalmente, para reproducir los transitorios de corriente se llevan a cabo  $1.5 \times 10^4$  pasos de Monte Carlo cinético.

### 5.2.4 Teoría de electrocatálisis

Para discutir la validez del modelo cinético planteado en este trabajo (ver Ecs. 5.7 y 5.12), los resultados obtenidos en el presente trabajo se cotejan con cálculos llevados a cabo por Juárez *et al.* y reportados en la Ref. [29]. Estos cálculos están basados en la teoría de electrocatálisis, la cual fue desarrollada por la Dra. Santos y el Dr. Schmickler [30, 42]. A grandes rasgos, la implementación de esta teoría permite conocer las energías de activación de la reacción de Volmer en distintos sitios de la superficie del electrodo Ag(11 17), más específicamente, sitios *hollow* de terraza y sitio *bridge* de escalón. Los aspectos más importantes se discuten a continuación.

En primer lugar, cabe aclarar que la *teoría de electrocatálisis* [30, 42] usa elementos de los trabajos previamente desarrollados por Marcus-Hush [43, 44] y de Anderson-Newns [45, 46]. A grandes rasgos, se puede decir que esta teoría plantea una estrategia muy interesante para incluir, dentro de la modelización y del estudio de las reacciones electroquímicas, el *rol del solvente* en las transferencias electrónicas que ocurren durante estos procesos. Esto se hace a través del planteo de un Hamiltoniano  $H$  que incluye, dentro los fenómenos más relevantes, la influencia del solvente a través de un término  $H_{sol}$  [30, 42], esto es,

$$H = H_{elec} + H_{sol} \quad (5.20)$$

En la Ec. 5.20, el término  $H_{elec}$  hace referencia a todos los procesos *electrónicos* que ocurren en el proceso de adsorción: contempla los orbitales del reactante, los estados electrónicos del metal y las interacciones electrónicas de intercambio entre el reactante y el electrodo. Cabe aclarar que para el caso específico de la adsorción de un protón en la superficie metálica de un electrodo, desde el seno de una solución ( $H^+ + e^- \rightarrow H_{ad}$ ), el orbital del reactante es el 1s del átomo de hidrógeno. Por otra parte, el término  $H_{sol}$  incluye los estados del *solvente* y su interacción con el reactante. El solvente se modela a partir de osciladores armónicos y puede ser expresado en término de una sola coordenada efectiva, la cual se denomina *coordenada del solvente*  $q$ . Además, esta cantidad puede ser normalizada de modo tal que  $q = 0$  implica la situación de un átomo de hidrógeno descargado y  $q = -1$ , a la de un protón

solvatado. Finalmente, la interacción entre el reactante y el solvente puede ser caracterizada a partir del parámetro  $\lambda$  definido como la *energía de reorganización*. Esta cantidad puede calcularse en función de la distancia  $z$  entre el protón y la superficie del electrodo, implementando métodos de dinámica molecular.

La solución de la Ec. 5.20 permite la obtención de la energía total  $E$  del sistema compuesto por un átomo de hidrógeno, la superficie metálica y el solvente. La misma queda expresada en función de los parámetros  $q$  y  $\lambda$  a través de la siguiente expresión,

$$E(q) = \int_{-\infty}^0 \rho_{\alpha}(\epsilon) \epsilon d\epsilon + \lambda q^2 + 2\lambda q \quad (5.21)$$

A grandes rasgos, se puede decir que el primer término es la energía electrónica del átomo de hidrógeno modificado con la interacción del solvente, mientras que el segundo y tercer término refieren al solvente y a su interacción con el protón. La cantidad  $\rho_{\alpha}$  es la *densidad de estados electrónicos* del orbital de hidrógeno y cumple la igualdad,

$$\rho_{\alpha}(\epsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{[\epsilon - (\epsilon_{\alpha}\Lambda - 2\lambda q)]^2 + \Delta^2} \quad (5.22)$$

En la Ec. 5.22, los parámetros  $\Delta$  y  $\Lambda$  son funciones de *quimisorción* que contienen información sobre la intensidad de las interacciones electrónicas entre el reactante y el solvente. Por otro lado,  $\epsilon_{\alpha}$  es la energía del orbital del átomo de hidrógeno aislado.

En la Fig. 5.6 se esquematiza la estrategia desarrollada por Santos *et al.* [30] para investigar distintas reacciones electroquímicas considerando el rol del solvente en las transferencias electrónicas, a partir de las Ecs. 5.20, 5.21 y 5.22. A la izquierda de la figura se representa, con un rectángulo rojo, el electrodo en donde ocurre la reacción en estudio. En el eje de las ordenadas y las abscisas se representan las variables  $q$  y  $z$  (distancia entre el hidrógeno y el electrodo, desde el seno de la solución), respectivamente. En la mitad *inferior*, se ilustran distintos perfiles de densidad de estados electrónicos  $\rho$ , los cuales son obtenidos a partir de la implementación de cálculos con DFT y considerando  $q = 0$  (tal como se indica en la imagen). El perfil rojo de la izquierda corresponde a los estados electrónicos del metal  $\rho_{\text{metal}}$ , mientras que los azules de la derecha, a las del hidrógeno  $\rho_H$ . Notar que para distintos valores de  $z$ , se obtienen distintos  $\rho_H$ , debido a la aparición de las interacciones electrónicas con el electrodo. Cada uno de los perfiles  $\rho_H(z)$  se interpretan de acuerdo a la teoría de electrocatálisis [30, 42], esto es, se ajustan usando la Ec. 5.22. De este modo, se obtienen las funciones de quimisorción  $\Delta$  y  $\Lambda$  en función de  $z$ . Por otra parte, en la mitad *superior* de la Fig. 5.6 se esquematiza la estrategia para calcular la energía de reorganización  $\lambda$  en función de  $z$ , y a través de este parámetro, poder conocer las interacciones del protón con el solvente. Tal como se mencionó anteriormente, estos cálculos se llevan a cabo con dinámica molecular y para el caso en que  $q = -1$  (tal como se indica en la imagen). A partir de las imágenes del sistema se puede observar cómo el protón pierde su capa de solvatación a medida que se acerca a la superficie del electrodo.

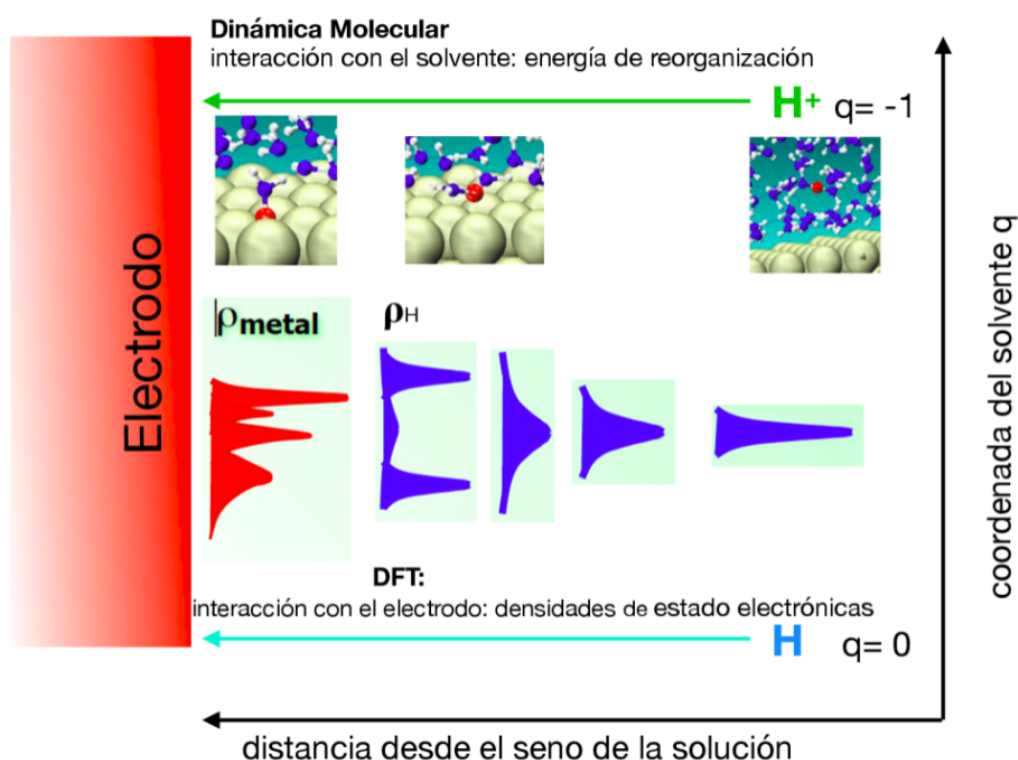


FIGURA 5.6: Esquema de la estrategia para calcular  $E(q, z)$ . El rectángulo rojo representa el electrodo en donde ocurre la reacción en estudio. En el eje de las ordenadas y las abscisas se representan las variables  $q$  y  $z$  (distancia entre el hidrógeno y el electrodo, desde el seno de la solución), respectivamente. En la parte inferior se ilustran distintos perfiles de  $\rho$  obtenidos con cálculos DFT y considerando  $q = 0$ : en rojo se representan los estados electrónicos del metal  $\rho_{\text{metal}}$  y en azul, los del hidrógeno  $\rho_H$  para distintos  $z$ . En la parte superior, se esquematiza cómo se calcula  $\lambda$  con dinámica molecular para el caso en que  $q = -1$  y cómo el protón pierde su capa de solvatación mientras se acerca a la superficie del electrodo.

Mediante la implementación del método descrito en el párrafo anterior, se logran construir superficies de energía en función de la distancia  $z$  del hidrógeno con la superficie del electrodo y la coordenada del solvente  $q$ . Esta información es de suma importancia para poder conocer el curso de la reacción, mientras la carga del protón y su solvatación evolucionan. Esto se lleva a cabo encontrando la trayectoria de mínima energía. A modo de ejemplo, en la Fig. 5.7 (extraída de la Ref. [47]) se esquematiza los resultados obtenidos por Ruderman *et al.* aplicando la estrategia planteada en la teoría de electrocatálisis. Allí se exhiben los resultados obtenidos para el caso particular de la adsorción de un átomo de hidrógeno en un sitio *hollow* de una superficie Ag(100) (ver imagen ubicada en la parte superior y a la derecha de la figura). La energía  $\Delta G$  se ilustra en función de la distancia (en inglés *distance*) entre el reactante y la superficie metálica y de la coordenada del solvente (en inglés *solvent coordinate*)  $q$ . Los cálculos se llevan a cabo para distancias en el intervalo  $[0, 1.3]\text{\AA}$  y para  $q$  en  $[-1, 0]$ . Los valores de  $\Delta G$  se representan en distintos colores: en azul los valores más bajos y en rojo, los más altos. A partir de los resultados obtenidos se puede conocer la trayectoria de la reacción en estudio, mediante la identificación de

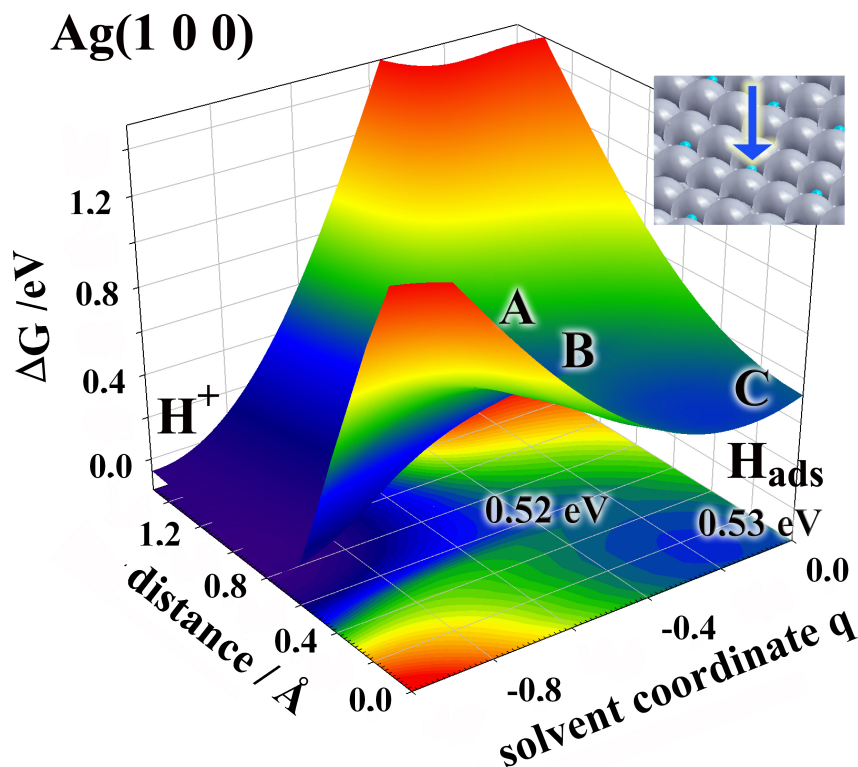


FIGURA 5.7: Energía  $\Delta G$  para la adsorción de un hidrógeno sobre un sitio *hollow* de Ag(100) (ver imagen ubicada en la parte superior y a la derecha de la figura). Los resultados se grafican en función, por un lado, de la distancia (en inglés *distance*) entre el reactante y la superficie, y por otro lado, de la coordenada del solvente (en inglés *solvent coordinate*)  $q$ . Los valores más altos de energía se representan en rojo, mientras que en azul, los más bajos. Se destacan los valores para la energía en algunos puntos claves que pertenecen a la trayectoria de mínima energía, entre los que se destaca el protón solvatado  $H^+$  y el hidrógeno adsorbido  $H_{ad}$ . Figura extraída de la Ref. [47]

los puntos que minimizan la superficie. Notar que esta trayectoria parte de un protón solvatado  $H^+$ , a una distancia de  $1.3\text{\AA}$  de la superficie y un valor de  $q = -1$ , y finaliza con un átomo adsorbido  $H_{ad}$ , a una distancia  $\approx 0$  del metal y sin solvatación, esto es,  $q = 0$ .

Tal como se adelantaba anteriormente, la teoría de electrocatálisis es implementada por Juárez *et al.* y reportada en la Ref. [29] para investigar la reacción de Volmer en distintos sitios de la superficie del electrodo Ag(11 17), más específicamente, sitios *hollow* de terraza y *bridge* de escalón. Los resultados obtenidos en el trabajo recién mencionado, son superficies de energía en función de las coordenadas  $z$  y  $q$ , como la exhibida en la Fig. 5.7, a partir de las cuales, se puede conocer las trayectorias de las reacciones en los distintos sitios evaluados. Estos resultados son interpretados con el fin de conocer las distintas velocidades de las reacciones evaluadas y poder cotejarlas con las obtenidas a partir del modelo cinético planteado en el presente trabajo a través de las Ecs. 5.7 y 5.12.

### 5.3 Resultados

En la Fig. 5.8 (extraída de la Ref. [29]) se exhiben los transitorios de corriente obtenidos a un sobrepotencial  $\eta = 0.8V$ , esto es, densidad de corriente  $j$  (en inglés *current density*) en función del tiempo  $t$  (en inglés *time*). Notar que se observan tres perfiles, cada uno corresponde a una estructura cristalina  $11n$  distinta (con  $n = 5, 9$  y  $17$ ), la cual se especifica a la derecha de cada transitorio. En círculos blancos se representan los resultados obtenidos experimentalmente [14, 29]; en líneas sólidas rojas, los resultados obtenidos mediante simulaciones con Monte Carlo cinético (o KMC); y en línea a trozos azules, la ecuación analítica (en inglés *analytical equation*) que ajusta los datos experimentales (ver Ec. 5.12).

Los tres perfiles de densidad de corriente se encuentran en el intervalo  $j = [-1.5, -1.0] \times 10^{-2} \text{ A cm}^2$  y ocurren para tiempos  $t$  en  $[0, 0.26] \text{ s}$ . En todos los casos se obtienen perfiles de  $j$  decrecientes en el tiempo. Además, se observa que la tasa de decaimiento disminuye con  $t$  y alcanza un valor estable. Cabe destacar que esto va en línea con lo discutido previamente y formalizado en las Ecs. 5.15 y 5.16.

Los resultados obtenidos indican que la corriente es mayor para el electrodo

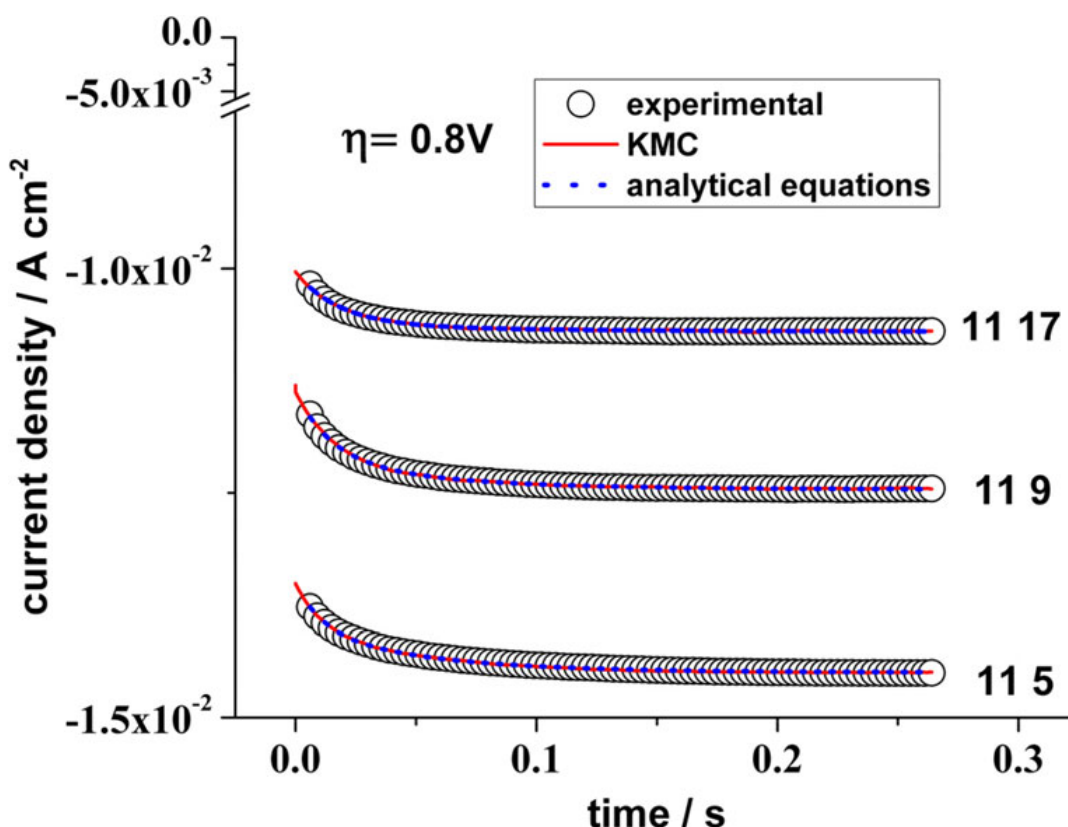


FIGURA 5.8: Transitorios de corriente obtenidos a un sobrepotencial  $\eta = 0.8V$ ; densidad de corriente  $j$  (en inglés *current density*) en función del tiempo  $t$  (en inglés *time*). A la derecha de cada perfil se especifica la estructura  $11n$  ( $n = 5, 9$  y  $17$ ). En círculos blancos se representan los resultados obtenidos experimentalmente [14, 29]; en líneas sólidas rojas, los resultados obtenidos mediante simulaciones con Monte Carlo cinético (o KMC); y en línea a trozos azules, la ecuación analítica (en inglés *analytical equation*) que ajusta los datos experimentales (ver Ec. 5.12). Figura extraída de la Ref. [29]

Ag(115), seguida por la del electrodo Ag(119) y Ag(117). Por lo tanto, en línea a lo discutido en la Ref. [14], queda en evidencia que la superficie que presenta mayor densidad de defectos (escalones) es mejor catalizadora para el mecanismo de la HER.

Ahora bien, tal como se detalló en la Sección 5.2, los resultados experimentales (círculos blancos) se ajustan implementando la Ec. 5.12 (línea sólida azul), la cual considera distintas tasas de velocidad para las reacciones Volmer y Heyrovsky según ocurran en sitios de terraza o sitios de escalón. Por consiguiente, a partir de este ajuste, para cada una de las superficies Ag(11 $n$ ), se obtienen las constantes  $k_{terr}^V$ ,  $k_{terr}^H$ ,  $k_{esc}^V$  y  $k_{esc}^H$  (las cuales se exhiben en la Fig. 5.9 y discuten más adelante). Luego, estos parámetros son implementados como *inputs* dentro del algoritmo de Monte Carlo cinético, para emular el mecanismo de la HER en los distintos electrodos y obtener  $j$  a partir de las Ecs. 5.5, 5.7 y 5.12. Los perfiles obtenidos se muestran en líneas sólidas rojas. A partir de éstos se observa que se logra reproducir exitosamente los resultados experimentales.

En la Fig. 5.9 (extraída de la Ref. [29]) se muestran los resultados obtenidos para las constantes de velocidad (en inglés *rate constants*) obtenidas a partir del ajuste de los datos experimentales [14, 29] con la Ec. 5.12, para las distintas superficies Ag(11 $n$ ) estudiadas (con  $n = 5, 9$  y 17). Los cuadrados negros están asociados a las

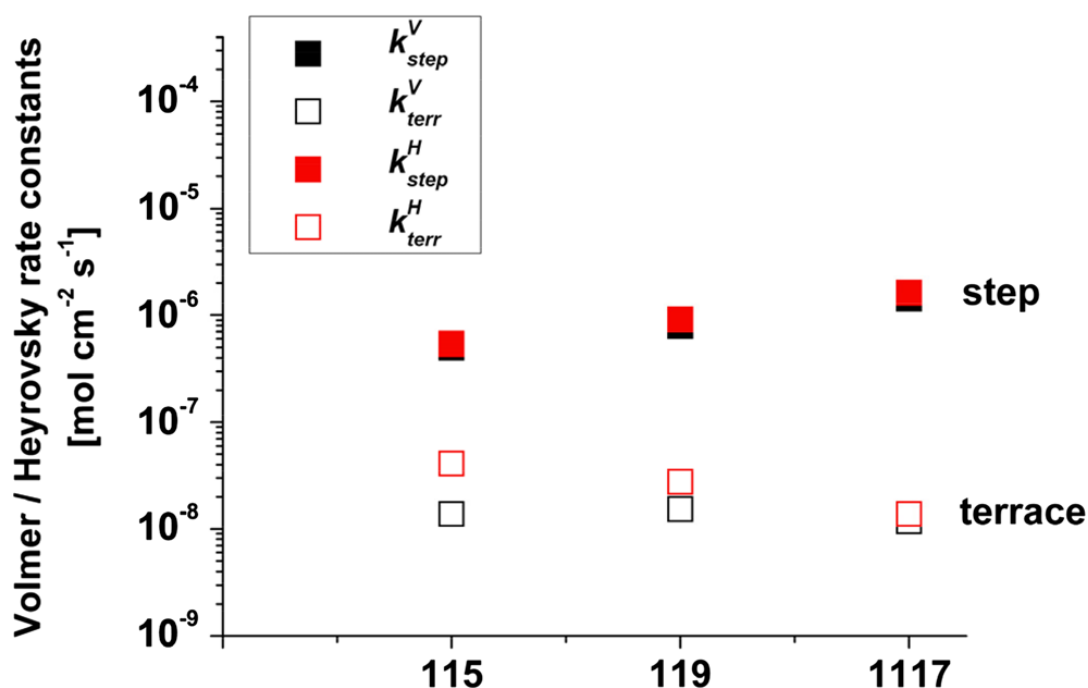


FIGURA 5.9: Constantes de velocidad (en inglés *rate constants*) para las superficies Ag(11 $n$ ) (con  $n = 5, 9$  y 17). Los cuadrados negros están asociados a las velocidades de las reacciones de Volmer, mientras que los rojos, a las de Heyrovsky. Los cuadrados rellenos representan las tasas de reacción en los sitios de escalón (en inglés *step*), mientras que los cuadrados sin relleno (en blanco), las tasas de reacción en los sitios de terraza (en inglés *terrace*). En el eje de las abscisas se ordenan de manera equidistantes las orientaciones cristalinas 11 $n$ . Figura extraída de la Ref. [29]

velocidades de las reacciones de Volmer, mientras que los rojos, a las de Heyrovsky. Por otro lado, los cuadrados rellenos representan las tasas de reacción en los sitios de escalón (en inglés *step*), mientras que los cuadrados sin relleno (en blanco), las tasas de reacción en los sitios de terraza (en inglés *terrace*).

En el eje de las abscisas se ordenan de manera equidistantes las orientaciones cristalinas  $11n$ , con densidad de escalones decreciente. Cabe aclarar que la densidad de defectos presente en las superficies no necesariamente se representan de manera proporcional en la dirección creciente del eje. Por su parte, el eje de las ordenadas está en escala logarítmica y los valores obtenidos para las distintas constantes se encuentran en el intervalo  $[10 \times 10^{-4}, 1]10 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{cm}^2\text{s})$ .

A partir de los resultados exhibidos en la Fig. 5.9, en primer lugar, se observa que las constantes de velocidad de las reacciones de Volmer y Heyrovsky en los sitios de escalón (ver los cuadrados rellenos) son dos órdenes de magnitud más grandes que en los sitios de terraza (ver cuadrados blancos), lo que va en consonancia con lo planteado inicialmente, en tanto que la presencia de defectos sobre las superficies tienen un efecto catalizador para la HER. Por su parte, si se analizan los resultados por cada región de manera individual, esto es, los parámetros asociados a los escalones, por un lado, (ver cuadrados rellenos) y a las terrazas, por el otro, (ver cuadrados vacíos o en blanco), entonces queda en evidencia que se obtienen tasas de reacción con valores del mismo orden de magnitud. Por otro lado, también se observa sistemáticamente, independientemente de la región o del ordenamiento de la superficie, que la reacción de Heyrovsky es más rápida que la de Volmer, haciendo de esta última la reacción determinante para la HER (en inglés *determining step*) [1]. Esta última observación también va en línea con lo reportado previamente en la literatura (ver Refs. [5, 14, 28]), en donde se observa que la reacción de Volmer es la reacción determinante para la HER en superficies de Ag. Finalmente, respecto a la dependencia con las distintas orientaciones ( $11n$ ) de las superficies, se observa que las reacciones suceden con velocidades similares, independientemente de la orientación. La simplicidad del modelo y el número de estructuras analizadas, no permiten obtener una tendencia de crecimiento o decrecimiento de las velocidades con los distintos sistemas Ag( $11n$ ) abordados.

En la Fig. 5.10 (extraído de la Ref. [29]) se exhiben los perfiles para (a la izquierda) la densidad de corriente  $j$  y (a la derecha) el recubrimiento  $\theta$  (en inglés *coverage*) en función del tiempo. Todas las curvas son obtenidas mediante la implementación del método de Monte Carlo cinético. Los resultados corresponden al electrodo con ordenamiento Ag( $11n$ ). Cabe aclarar que los perfiles obtenidos para las otras estructuras Ag( $11n$ ) son análogas. En ambos gráficos se distinguen los procesos según ocurran en las terrazas (en líneas sólidas negras) o en los escalones (en líneas sólidas rojas). Además, se destacan tres instantes de tiempo *I*, *II* y *III* para poder estudiar la decoración de *H* sobre las distintas superficies, resultados que se exhiben en la Fig. 5.11.

A partir del gráfico de la izquierda de la Fig. 5.10, se observa que la densidad



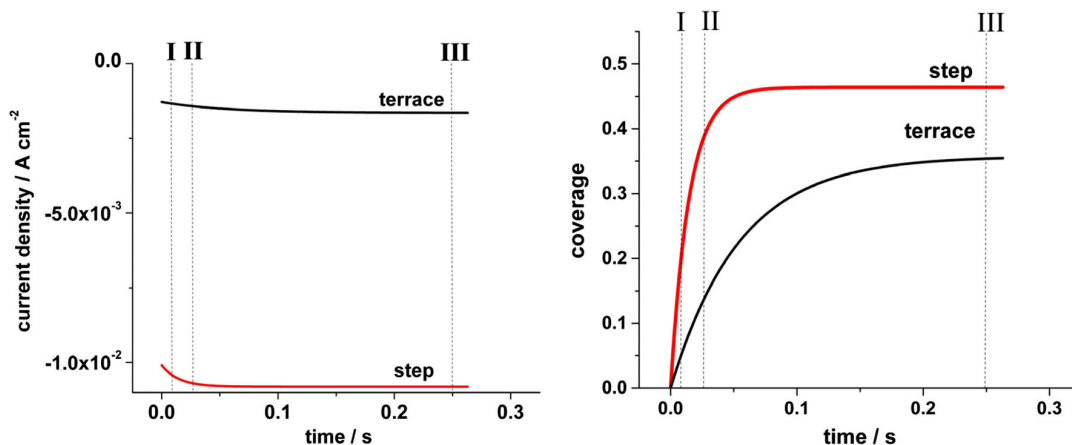


FIGURA 5.10: A la izquierda, densidad de corriente  $j(t)$ ; a la derecha, recubrimiento  $\theta(t)$  (en inglés *coverage*) para el electrodo Ag(119). En ambos gráficos se distinguen los procesos según ocurran en las terrazas (líneas sólidas negras) o en los escalones (líneas sólidas rojas). Se destacan tres instantes de tiempo *I*, *II* y *III*, cuyos *snapshots* se exhiben en la Fig. 5.11. Figura extraída de la Ref. [29]

de corriente de los escalones  $j_{esc}$  es la que más contribuye a la densidad de corriente total sobre la superficie Ag(119). Retomando los transitorios de corriente exhibidos en la Fig. 5.8, se observa que el valor para  $j(t \rightarrow \infty) \approx -1.25 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ . Luego, implementando el modelo cinético desarrollado en este trabajo y analizando lo exhibido en la Fig. 5.10, se infiere que más de un 80 % de la densidad de corriente total se debe al mecanismo de la HER que ocurre en los escalones, y la restante, en las terrazas.

En el gráfico de la derecha de la Fig. 5.10 se exhibe la evolución temporal de la ocupación de  $H_{ad}$  sobre las distintas regiones del electrodo Ag(119). Notar que los valores obtenidos tanto en terrazas como en escalón, se encuentran en el intervalo  $\theta = [0, 0.5)$  para todo el intervalo temporal evaluado. Tal como se discutió a partir de la Fig. 5.4 (ver Sección 5.2), esto indica que el paso determinante es el de Volmer, tanto en terrazas como en escalón. Cabe aclarar que esto va en línea con lo analizado a partir de los resultados exhibidos en la Fig. 5.9. Por su parte, también se observa que el recubrimiento sobre los escalones es siempre mayor que sobre las terrazas, esto es,  $\theta_{esc} > \theta_{terr}$ . Más aún, los valores de recubrimiento en tiempos suficientemente largos en los escalones es de casi 0.5, mientras que un tercio de los sitios de terraza se encuentran ocupados en las mismas condiciones. Finalmente, para tiempos  $t \ll 1\text{ s}$ , la variación temporal del recubrimiento  $\frac{d\theta}{dt}$  en los escalones es significativamente mayor que en las terrazas. De este modo,  $\theta_{esc}(t)$  llega a su valor estacionario mucho antes que la curva  $\theta_{terr}(t)$ .

Con el fin de poder visualizar lo discutido a partir de la Fig. 5.10, en la Fig. 5.11 (extraída de la Ref. [29]) se exhiben *snapshots* de un *recorte* de las superficies Ag(11*n*) para distintos instantes de tiempo de los transitorios de corriente. Cada columna tiene asociado una estructura Ag(11*n*), de izquierda a derecha se tiene que  $n = 5, 9$  y 17, respectivamente. Por su parte, cada fila corresponde a un instante de tiempo determinado señalado en la Fig. 5.10. De arriba hacia abajo los puntos son: *I*, *II* y

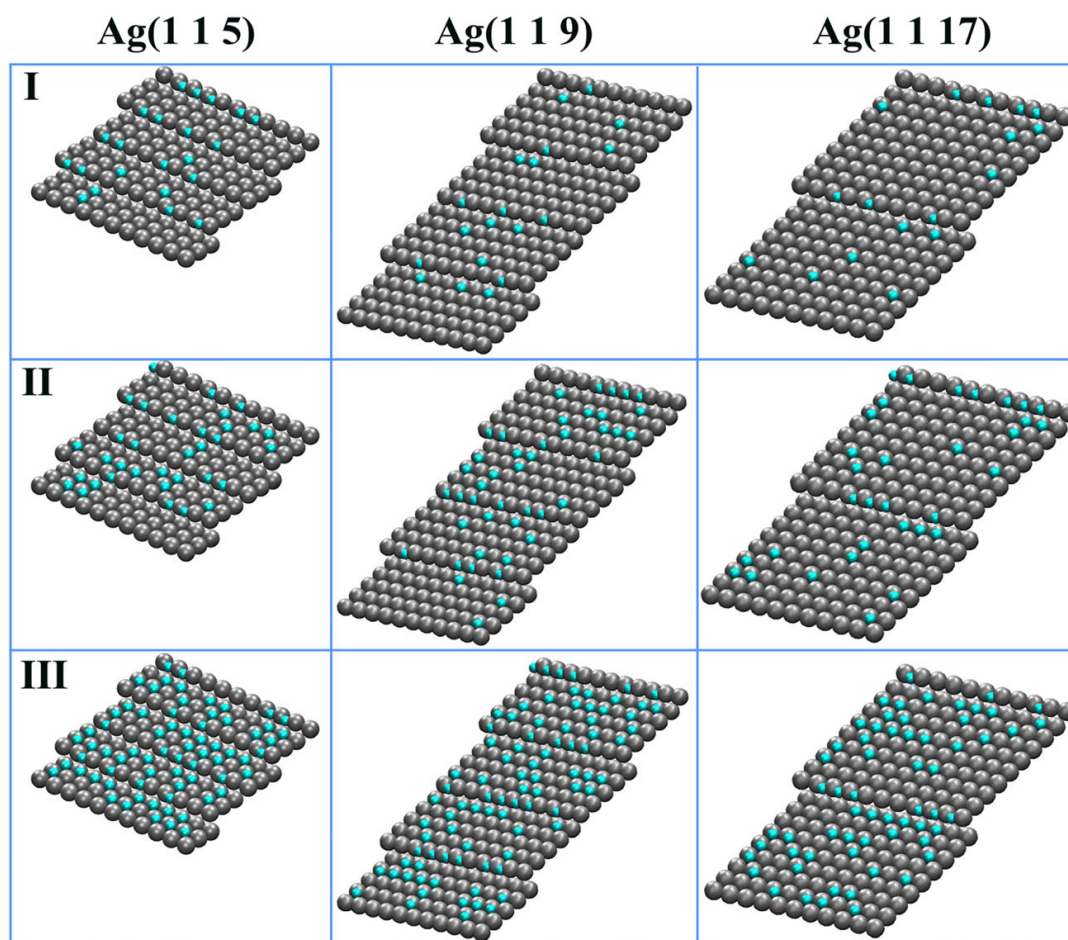


FIGURA 5.11: Imágenes nanoscópicas de un *recorte* del sistema emulado, obtenidas con simulaciones Monte Carlo cinético. Cada columna tiene asociado un estructura  $\text{Ag}(11n)$ , con  $n = 5, 9$  y  $17$ , de izquierda a derecha. Cada fila corresponde a un instante de tiempo determinado señalado en la Fig. 5.10: *I*, *II* y *III*, de arriba hacia abajo. Las esferas grises representan los átomos de Ag y las celestes los átomos  $H_{\text{ad}}$ . Figura extraída de la Ref. [29]

*III*, respectivamente. Las esferas grises representan los átomos de Ag y las celestes los átomos  $H_{\text{ad}}$ . Estas imágenes nanoscópicas del sistema permiten tener una noción detallada de la decoración de  $H_{\text{ad}}$  sobre las distintas superficies consideradas.

Tal como se planteó en la Sección 5.2, para discutir la validez del modelo planteado, los parámetros obtenidos y exhibidos en la Fig. 5.9 se comparan con resultados reportados en la Ref. [29], en donde Juárez *et al.* implementan la teoría de electrocatalisis desarrollada por Santos *et al.* (ver Refs. [30, 31]) para investigar la reacción de Volmer sobre distintas regiones de la superficie de Ag(11 17), más específicamente, un sitio *hollow* en la terraza y un sitio *bridge* de escalón. Los resultados obtenidos por Juárez *et al.* se encuentran en la Fig. 5.12, la cual fue extraída de la Ref. [29]. En el gráfico de la izquierda se exhiben los resultados correspondientes al sitio *hollow* de la terraza (en inglés *hollow at the terrace*), mientras que en el gráfico de la derecha, al sitio *bridge* de escalón (en inglés *bridge at the step*). Cada uno de estos gráficos es una superficie de contorno de la energía potencial para el hidrógeno en las cercanías del sitio de adsorción correspondiente y son obtenidas teniendo en cuenta

la energía de solvatación del protón  $H^+$  e interacciones electrónicas. Los valores más altos de energía se representan en colores rojos, mientras que en azul, los valores más bajos. En el eje de las abscisas se esquematiza la coordenada del solvente  $q$  (en inglés *solvent coordinate*) y de acuerdo a la teoría de Marcus-Hush [43, 44], toma los valores en el intervalo  $[-1, 0]$ : para  $q = -1$  el protón  $H^+$  se encuentra solvatado y en  $q = 0$ , se encuentra adsorbido sobre la superficie. Por su parte, en el eje de las ordenadas, se esquematiza la distancia a la posición de equilibrio  $z$  (en inglés *distance to equilibrium position*), las cuales toman valores en el intervalo  $[0, 1.5]$  Å. De este modo, identificando los pares ordenados  $(q, z)$  que minimizan la energía potencial, se puede construir el camino de reacción de Volmer en los distintos sitios. Éstos se remarcan en líneas a trozos blancas dentro de cada gráficos. Además, también se destacan los valores para la energía para algunos pares ordenados claves que pertenecen a la curva de mínima energía.

En ambos gráficos, en la región  $q \approx 0$  y distancias cortas, los valles representados en color azul, corresponden al hidrógeno adsorbido  $H_{ad}$ . Por su parte, a distancias mayores y  $q = -1$ , el protón  $H^+$  se encuentra solvatado y las interacciones electrónicas con el electrodo no juegan ningún rol. Todos los factores que influyen en la adsorción del protón (interacciones electrónicas, ambiente del solvente y potencial  $\eta$  aplicado) determinan el camino de reacción y barreras de activación del proceso. Juárez *et al* en la Ref. [29] obtienen que la adsorción de  $H$  en el sitio *bridge* de escalón presenta una disminución de la energía sin barrera de activación, mientras que en

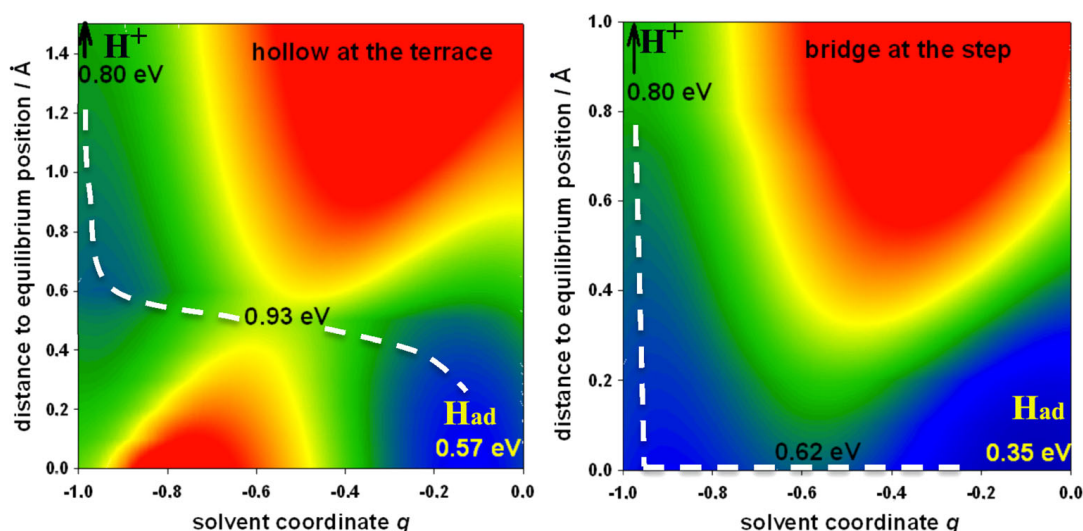


FIGURA 5.12: Superficies de contorno para la energía potencial para el hidrógeno en las cercanías del sitio de adsorción: (a la izquierda) *hollow* de la terraza (en inglés *hollow at the terrace*); (a la derecha) *bridge* de escalón (en inglés *bridge at the step*). Los valores más altos de energía se representan en colores rojos, mientras que en azul, los valores más bajos. En el eje de las abscisas se esquematiza la coordenada del solvente  $q$  [43, 44]. En el eje de las ordenadas, la distancia a la posición de equilibrio  $z$  (en inglés *distance to equilibrium position*). Las líneas a trozos blancas representan los pares ordenados  $(q, z)$  que minimizan la energía potencial. Se destacan los valores para la energía para algunos pares ordenados claves que pertenecen a la trayectoria de mínima energía. Figura extraída de la Ref. [29]

el sitio *hollow* de terraza, la energía de activación es de  $\approx 0.13\text{eV}$ . Por lo tanto, los caminos de reacción toman cursos completamente distintos para los distintos sitios considerados.

A partir de los resultados obtenidos por Juarez *et al.* en la Ref. [29] se puede estimar la relación entre las velocidades de los procesos en los sitios estudiados, mediante la implementación de la ecuación de Arrhenius [48, 49]:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (5.23)$$

donde  $k$  es la tasa de reacción del proceso que se investiga,  $A$  es el factor preexponencial,  $E_a$  es la energía de activación del proceso,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura a la que se encuentra el sistema. Considerando que los factores preexponenciales  $A$  de ambas reacciones son del mismo orden de magnitud y que el sistema se encuentra a una temperatura  $T = 298\text{K}^\circ$ , se obtiene que la constante de velocidad para el sitio de terraza es dos órdenes de magnitud más pequeña que para el sitio de escalón. Esto concuerda con los valores calculados para las tasas de reacción, estimadas a partir del ajuste de los resultados experimentales [14, 29] con el modelo cinético planteado en las Ecs. 5.7 y 5.12.

## 5.4 Conclusiones

En el presente capítulo se investigó el efecto de los defectos superficiales en la reacción de desprendimiento del hidrógeno, en soluciones ácidas y sobrepotenciales altos, mediante una combinación de resultados experimentales, teoría *ab-initio* y herramientas computacionales como DFT, dinámica molecular y simulaciones con Monte Carlo cinético.

Se implementaron superficies de plata escalonadas con ordenamiento  $\text{Ag}(11n)$  (con  $n = 5, 9$  y  $17$ ), cuyos escalones emulan los defectos presentes sobre el electrodo. Se analizaron resultados experimentales previamente obtenidos [14], más específicamente, transitorios de corriente. Para interpretar estos perfiles se desarrolló un modelo cinético que considera distintas tasas de ocurrencia para las reacciones de Volmer y Heyrovsky en sitios de terraza y de escalón (la reacción de Tafel no juega ningún rol). De este modo, se pudieron determinar estas constantes de velocidad de ambas reacciones. Los resultados obtenidos arrojaron que ambas reacciones son dos órdenes de magnitud más grandes en escalones que en terrazas. Además, la reacción de Heyrovsky es apenas más rápida, siendo la de Volmer la reacción determinante.

Por su parte, mediante simulaciones con Monte Carlo cinético, se pudieron reproducir los resultados experimentales y se lograron identificar las contribuciones de las distintas regiones a los resultados generales. Otro resultado de suma importancia es la obtención de distintas vistas nanoscópicas de la ocupación gradual de los distintos sitios de reacción que permitieron hacer un análisis de la decoración de  $H_{\text{ad}}$  sobre las superficies escalonadas.

Los resultados obtenidos van en línea con estimaciones de las constantes de velocidad reportadas por Juárez *et al.* en [29] y basadas en la teoría de electrocatálisis desarrollada por Santos *et al.* [30, 31].

Si bien el modelo planteado aquí es simple y no toma en cuenta algunas complicaciones inherentes a este tipo de procesos (como anisotropía energética en los sitios de adsorción o adsorción de aniones), pudo captar exitosamente, aspectos esenciales de la HER sobre superficies escalonadas de plata.

## Referencias

- [1] W. Schmickler and E. Santos, *Interfacial electrochemistry*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [2] T. Erdey-Grúz and M. Volmer, "Zur theorie der wasserstoff überspannung," *Zeitschrift für physikalische Chemie*, vol. 150, no. 1, pp. 203–213, 1930.
- [3] J. Tafel, "Über die polarisation bei kathodischer wasserstoffentwicklung," *Zeitschrift für physikalische Chemie*, vol. 50, no. 1, pp. 641–712, 1905.
- [4] J. Heyrovský, "Researches with the dropping mercury cathode: Part III. A Theory of Over-potential," *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, vol. 44, no. 6, pp. 499–502, 1925.
- [5] H. Gerischer and W. Mehl, "Zum mechanismus der kathodischen wasserstoffabscheidung an quecksilber, silber und kupfer," *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 59, no. 10, pp. 1049–1059, 1955.
- [6] O. A. Petrii and G. A. Tsirlina, "Electrocatalytic activity prediction for hydrogen electrode reaction: intuition, art, science," *Electrochimica Acta*, vol. 39, no. 11-12, pp. 1739–1747, 1994.
- [7] K. Christmann, "Interaction of hydrogen with solid surfaces," *Surface Science Reports*, vol. 9, no. 1-3, pp. 1–163, 1988.
- [8] P. Ferrin, S. Kandoi, A. U. Nilekar, and M. Mavrikakis, "Hydrogen adsorption, absorption and diffusion on and in transition metal surfaces: A DFT study," *Surface science*, vol. 606, no. 7-8, pp. 679–689, 2012.
- [9] G. Brug, M. Sluyters-Rehbach, J. Sluyters, and A. Hemelin, "The kinetics of the reduction of protons at polycrystalline and monocrystalline gold electrodes," *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, vol. 181, no. 1-2, pp. 245–266, 1984.
- [10] J. Perez, E. R. Gonzalez, and H. M. Villullas, "Hydrogen evolution reaction on gold single-crystal electrodes in acid solutions," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, no. 52, pp. 10931–10935, 1998.

- [11] L. Doubova and S. Trasatti, "Effect of the crystallographic orientation of Ag single crystal face electrodes on the kinetics of proton discharge," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 467, no. 1-2, pp. 164–176, 1999.
- [12] D. Eberhardt, E. Santos, and W. Schmickler, "Hydrogen evolution on silver single crystal electrodes—first results," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 461, no. 1-2, pp. 76–79, 1999.
- [13] O. A. Oviedo, L. Reinaudi, S. G. García, and E. P. M. Leiva, "Underpotential deposition," *Monographs in Electrochemistry*, 2016.
- [14] A. Ruderman, M. F. Juarez, L. B. Avalle, G. Beltramo, M. Giesen, and E. Santos, "First insights of the electrocatalytical properties of stepped silver electrodes for the hydrogen evolution reaction," *Electrochemistry communications*, vol. 34, pp. 235–238, 2013.
- [15] J. O. Bockris, *Modern aspects of electrochemistry*, vol. 3. Academic Press, 1964.
- [16] B. Lang, R. Joyner, and G. Somorjai, "Low energy electron diffraction studies of high index crystal surfaces of platinum," *Surface Science*, vol. 30, no. 2, pp. 440–453, 1972.
- [17] H.-C. Jeong and E. D. Williams, "Steps on surfaces: experiment and theory," *Surface Science Reports*, vol. 34, no. 6-8, pp. 171–294, 1999.
- [18] E. B. Budevski, G. T. Staikov, and W. J. Lorenz, *Electrochemical phase formation and growth: an introduction to the initial stages of metal deposition*. John Wiley & Sons, 2008.
- [19] R. R. Adžić, A. Tripković, and V. Vesšović, "Structural effects in electrocatalysis: oxidation of formic acid and hydrogen adsorption on platinum single-crystal stepped surfaces," *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, vol. 204, no. 1-2, pp. 329–341, 1986.
- [20] D. Armand and J. Clavilier, "Quantitative analysis of the distribution of the hydrogen adsorption states at platinum surfaces: Part II. Application to Pt (110), stepped and polyoriented platinum surfaces in sulphuric acid medium," *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, vol. 233, no. 1-2, pp. 251–265, 1987.
- [21] D. J. Tarnowski and C. Korzeniewski, "Effects of surface step density on the electrochemical oxidation of ethanol to acetic acid," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 2, pp. 253–258, 1997.
- [22] V. Climent, G. Attard, and J. Feliu, "Potential of zero charge of platinum stepped surfaces: a combined approach of CO charge displacement and N<sub>2</sub>O reduction," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 532, no. 1-2, pp. 67–74, 2002.

- [23] G. Beltramo and M. Koper, "Nitric oxide reduction and oxidation on stepped Pt [n(111)×(111)] electrodes," *Langmuir*, vol. 19, no. 21, pp. 8907–8915, 2003.
- [24] G. A. Attard, O. Hazzazi, P. B. Wells, V. Climent, E. Herrero, and J. M. Feliu, "On the global and local values of the potential of zero total charge at well-defined platinum surfaces: stepped and adatom modified surfaces," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 568, pp. 329–342, 2004.
- [25] K. F. Domke, X.-Y. Xiao, and H. Baltruschat, "The formation of two Ag UPD layers on stepped Pt single crystal electrodes and their restructuring by co-adsorption of CO," *Electrochimica acta*, vol. 54, no. 21, pp. 4829–4836, 2009.
- [26] M. F. Juarez and E. Santos, "Electronic anisotropy at vicinal Ag (11 n) surfaces: Work function changes induced by steps and hydrogen adsorption," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 9, pp. 4606–4618, 2013.
- [27] M. F. Juarez and E. Santos, "Electronic Anisotropy at Vicinal Ag (1 1 n) Surfaces: Energetics of Hydrogen Adsorption," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 4, pp. 2109–2118, 2016.
- [28] A. Ruderman, M. F. Juarez, G. Soldano, L. B. Avalle, G. Beltramo, M. Giesen, and E. Santos, "Current transients for the hydrogen evolution reaction at high overpotentials on silver electrodes in acid solutions: Experiments and modelling," *Electrochimica Acta*, vol. 109, pp. 403–410, 2013.
- [29] M. F. Juarez, M. Avila, A. Ruderman, E. Santos, E. P. M. Leiva, and O. A. Oviedo, "Hydrogen Evolution Reaction on Nanostructures Electrodes—a Scenario on Stepped Silver Surfaces," *Electrocatalysis*, vol. 8, no. 6, pp. 587–593, 2017.
- [30] E. Santos, A. Lundin, K. Pötting, P. Quaino, and W. Schmickler, "Model for the electrocatalysis of hydrogen evolution," *Physical Review B*, vol. 79, no. 23, p. 235436, 2009.
- [31] E. Santos, P. Hindelang, P. Quaino, E. N. Schulz, G. Soldano, and W. Schmickler, "Hydrogen electrocatalysis on single crystals and on nanostructured electrodes," *ChemPhysChem*, vol. 12, no. 12, p. 2274, 2011.
- [32] D. T. Gillespie, "A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions," *Journal of computational physics*, vol. 22, no. 4, pp. 403–434, 1976.
- [33] D. T. Gillespie, "Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions," *The journal of physical chemistry*, vol. 81, no. 25, pp. 2340–2361, 1977.
- [34] W. Young and E. Elcock, "Monte carlo studies of vacancy migration in binary ordered alloys: I," *Proceedings of the Physical Society (1958-1967)*, vol. 89, no. 3, p. 735, 1966.



- [35] M. Giménez, M. Del Pópolo, E. Leiva, S. Garcia, D. Salinas, C. Mayer, and W. Lorenz, "Theoretical considerations of electrochemical phase formation for an ideal frank-van der merwe system: Ag on au (111) and au (100)," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, no. 4, p. E109, 2002.
- [36] M. C. Giménez, M. G. Del Pópolo, and E. P. Leiva, "Kinetic monte carlo study of electrochemical growth in a heteroepitaxial system," *Langmuir*, vol. 18, no. 23, pp. 9087–9094, 2002.
- [37] R. M. Stephens and R. C. Alkire, "Simulation of kinetically limited nucleation and growth at monatomic step edges," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 154, no. 8, p. D418, 2007.
- [38] P. A. Rikvold, J. Zhang, Y.-E. Sung, and A. Wieckowski, "Lattice-gas models of adsorption in the double layer," *Electrochimica acta*, vol. 41, no. 14, pp. 2175–2184, 1996.
- [39] J. Zhang, Y.-E. Sung, P. A. Rikvold, and A. Wieckowski, "Underpotential deposition of Cu on Au(111) in sulfate-containing electrolytes: A theoretical and experimental study," *The Journal of chemical physics*, vol. 104, no. 14, pp. 5699–5712, 1996.
- [40] M. T. Koper, "Monte Carlo simulations of ionic adsorption isotherms at single-crystal electrodes," *Electrochimica acta*, vol. 44, no. 6-7, pp. 1207–1212, 1998.
- [41] M. T. Koper, "A lattice-gas model for halide adsorption on single-crystal electrodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 450, no. 2, pp. 189–201, 1998.
- [42] W. Schmickler, "A theory of adiabatic electron-transfer reactions," *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, vol. 204, no. 1-2, pp. 31–43, 1986.
- [43] R. A. Marcus, "On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I," *The Journal of chemical physics*, vol. 24, no. 5, pp. 966–978, 1956.
- [44] N. S. Hush, "Adiabatic rate processes at electrodes. I. Energy-charge relationships," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 28, no. 5, pp. 962–972, 1958.
- [45] P. W. Anderson, "Localized magnetic states in metals," *Physical Review*, vol. 124, no. 1, p. 41, 1961.
- [46] D. Newns, "Self-consistent model of hydrogen chemisorption," *Physical Review*, vol. 178, no. 3, p. 1123, 1969.
- [47] A. Ruderman, M. F. Juarez, and E. Santos, "Thermodynamics is not enough—The case of the Volmer reaction on silver," *Electrochemistry Communications*, vol. 73, pp. 42–45, 2016.

- [48] S. Arrhenius, "Über die dissociationswärme und den einfluss der temperatur auf den dissociationsgrad der elektrolyte," *Zeitschrift für physikalische Chemie*, vol. 4, no. 1, pp. 96–116, 1889.
- [49] S. Arrhenius, "Über die reaktionsgeschwindigkeit bei der inversion von rohrzucker durch säuren," *Zeitschrift für physikalische Chemie*, vol. 4, no. 1, pp. 226–248, 1889.

## Capítulo 6

# Conclusiones generales

En esta tesis doctoral se abordó el estudio de los aspectos teóricos de la decoración de diferentes superficies con adsorbatos, con el fin de contribuir a la comprensión y la caracterización del ambiente de la *electrocatalisis* y su rol en diferentes procesos electrocatalíticos. Los objetivos específicos planteados abarcaron el estudio de la coadsorción de distintas especies químicas en estructuras bidimensionales, la caracterización de propiedades energéticas y electrónicas de capas de aniones adsorbidas sobre sustratos metálicos, el estudio del proceso de adsorción de aniones en función de un potencial de electrodo y la investigación del rol de defectos superficiales en la reacción del desprendimiento de hidrógeno. Todo el trabajo de investigación se hizo a partir de un enfoque teórico-computacional. Esto es, se desarrollaron modelos teóricos que permitieron describir y emular los distintos procesos que ocurren a nivel nanoscópico en la interfaz electrodo/electrolito. De este modo, se buscó poder interpretar resultados experimentales (previamente obtenidos y reportados en la literatura) que caracterizan los sistemas a niveles macroscópicos, a partir de sus propiedades atómicas.

Para llevar a cabo las investigaciones planteadas, en primer lugar, se hizo una búsqueda bibliográfica detallada sobre el tema en estudio, la cual se sistematizó en cada capítulo de la presente tesis doctoral. Esto no sólo permitió entender con claridad cuáles son los aspectos teóricos que quedan por comprender y estudiar, sino que también permitió el diseño de distintas estrategias originales para abordar cada eje de investigación planteado. El principal desafío que se presenta cuando se busca modelar y emular los diferentes procesos que ocurren en la interfaz electroquímica, es la complejidad que éstos presentan. En este trabajo, se desarrollaron modelos teóricos que lograron capturar las características más importantes de estos procesos. Para ello se implementaron diversos métodos de modelización (como el modelo de redes) y de cálculos (como el Monte Carlo y análisis con termodinámica *ab-initio* de primeros principios). Además, se utilizaron resultados obtenidos con cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) y de dinámica molecular. De este modo, se lograron estudiar y caracterizar distintos sistemas y procesos electroquímicos a partir de la complementación de distintos métodos de modelización y del cálculo de distintas cantidades termodinámicas, energéticas, electrónicas y cinéticas. Con la información obtenida se logró llevar a cabo análisis sistemáticos

y obtener tendencias claras para el comportamiento de las cantidades estudiadas. También se emuló la evolución de los sistemas electroquímicos de interés, como es la adsorción de aniones en función de un potencial de electrodo y la reacción de desprendimiento de hidrógeno en función del tiempo. Finalmente, el estudio de la región electrodo/electrolito a partir de simulaciones, permitió tener acceso a información estructural del sistema a niveles nanoscópicos, como la formación de distintos arreglos ordenados y la transición de fases. Las conclusiones específicas de la investigación llevada a cabo en cada capítulo se menciona a continuación.

En primer lugar, en el Capítulo 2 se logró implementar el método de integración termodinámica, por medios de cálculos implementando con Monte Carlo en el ensamble canónico, para poder determinar tanto la energía interna como la entropía configuracional de un sistema donde ocurre la coadsorción de distintas especies químicas sobre estructuras bidimensionales. Esto se implementó de manera sistemática para distintas interacciones energéticas laterales entre primeros vecinos. A partir de los resultados obtenidos del modelo propuesto, se lograron identificar los distintos ordenamientos nanoscópicos que puede adoptar el sistema considerado.

En segundo lugar, en los Capítulos 3 y 4, se abordó el estudio de la adsorción de aniones sobre superficies metálicas, considerando el proceso de transferencia parcial de carga durante la adsorción de distintas especies químicas. Para ello, se desarrolló una estrategia novedosa que contempló la implementación de variados métodos teóricos y de simulación, a saber: Monte Carlo en el ensamble gran canónico y análisis con termodinámica *ab-initio*, en ambos casos, usando resultados previamente obtenidos a partir de cálculos DFT. De este modo, se logró complementar los distintos enfoques que brindan los diferentes métodos empleados. Si bien el trabajo se llevó a cabo para el sistema Cl/Au(100), la estrategia planteada en este trabajo puede implementarse para otros sistemas electroquímicos de interés. Se logró obtener un panorama nanoscópico del sistema para conocer los arreglos termodinámicamente estables para distintos recubrimientos.

Finalmente, en el Capítulo 5, para estudiar el rol de defectos superficiales en la reacción de desprendimiento de hidrógeno, se propuso una modificación al formalismo de gerischer y Mehl para considerar distintas reactividades para los distintos sitios de superficies escalonadas. Además, mediante la implementación de simulaciones con Monte Carlo cinético se lograron reproducir resultados experimentales y obtener distintas vistas nanoscópicas de la ocupación gradual sobre la superficie del electrodo, lo que permitió hacer un análisis de la decoración del hidrógeno sobre superficies escalonadas.

Si bien los modelos desarrollados en esta tesis son simples, en tanto que no consideran numerosos procesos (como la solvatación de los iones y proceso de difusión), todos han arrojado resultados que van en línea con resultados experimentales y teóricos, previamente obtenidos en la literatura.

En el transcurso de este trabajo muchos de los resultados obtenidos se lograron publicar en diversos artículos. Los mismos se listan a continuación, en el orden en

que fueron publicados:

- "*Hydrogen Evolution Reaction on Nanostructures Electrodes—a Scenario on Stepped Silver Surfaces*"  
(doi: 10.1007/s12678-017-0371-0)
- "*Energetics of chloride adlayers on Au(100) electrodes: Grand-canonical Monte Carlo simulations and ab-initio thermodynamics*"  
(doi: 10.1016/j.electacta.2020.137289)
- "*Role of the partial charge transfer on the chloride adlayers on Au (100)*"  
(doi: 10.1002/celc.202001228)

Además, actualmente se encuentran en preparación dos artículos en donde se reportan los resultados obtenidos a partir de los cálculos de la entropía configuracional en el proceso de coadsorción (ver el Cap. 2) y los resultados obtenidos con análisis con termodinámica *ab-initio* y simulaciones con Monte Carlo en el ensamble gran canónico, en ambos casos, considerando transferencia parcial de carga a través de la valencia de electroadsorción (ver el Cap. 4).