

INSTITUTO DE FISICA
DE LA
UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI

ADSORCION DE HIDROGENO EN SUPERFICIES DE
ALEACIONES BINARIAS FERROMAGNETICAS

TRABAJO
Que para obtener el grado académico de
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Juan Martín Montejano Carrizales

San Luis Potosí, S.L.P.

1982

DEDICATORIA

A mi esposa Juanis.

A mis hijos Juan Martín Jr. y Elideth.

A mis padres Luis y Alicia.

A mis hermanos.

A mis maestros.

A mis compañeros.

A mis amigos.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Jesús Urías Hermosillo por la sugerencia del tema de este trabajo y la atinada dirección en la realización del mismo.

Al director del IFUASLP Juan Fernando Cárdenas Rivero por las facilidades brindadas para la realización de este trabajo.

Al programa en Física de Metales apoyado parcialmente por el Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico de la OEA y la Dirección General de Investigación Científica y Superación Académica de la SEP. Al CoNaCyT por el apoyo económico que hizo posible la realización de los estudios y elaboración de este trabajo.

A la Srita. Ma. de Jesús Segura J. por la realización mecanográfica de este trabajo.

Al Sr. Juan Fernando Cárdenas Guillen por la elaboración de los dibujos.

I N D I C E

RESUMEN	0
INTRODUCCION	1
CAPITULO I.- PROPIEDADES TERMODINAMICAS DEL SOLIDO Y DE LA SUPERFICIE LIMPIA.	
A.- Propiedades Termodinámicas del Sólido	I-0
B.- Propiedades Termodinámicas de la Superficie Limpia.	I-13
Planos Cristalográficos (100)	I-13
Planos Cristalográficos (110)	I-13
Planos Cristalográficos (111)	I-14
Construcción de la Energía Libre	I-18
Solución a $T=0$	I-20
CAPITULO II. MODELOS DE LANGMUIR.	
Adsorción de un Gas Monoatómico	II-0
Adsorción de un Gas Diatómico	II-5
Modelo de Langmuir para una Aleación Binaria	II-8
CAPITULO III. ADSORCION DE H_2 EN UNA ALEACION BINARIA FERROMAGNETICA.	
Energía Interna	III-0
Entropía	III-5
Solución a $T=0$	III-7
Resultados para T Finita	III-15
CAPITULO IV. DISCUSION Y CONCLUSIONES.	
REFERENCIAS	

R E S U M E N

Se presenta un modelo para la adsorción química de hidrógeno en la superficie de una aleación binaria ferromagnética. La aleación $A_x B_{1-x}$ y su superficie son descritas usando un modelo de Ising en la aproximación de campo promedio con integrales de intercambio J_{AA} , J_{BB} y J_{AB} diferentes de cero solo entre primeros vecinos. Primero se estudia la superficie limpia de una aleación, obteniéndose la concentración de átomos A y la magnetización en la superficie en función de la concentración nominal y de la temperatura. Se observa que la concentración de átomos A en la superficie difiere de la concentración de átomos A en el sólido y que la magnetización promedio en el sólido es siempre mayor -- que en la superficie.

La termodinámica de la adsorción química es estudiada primeramente en modelos de Langmuir. Se presentan resultados para la isoterma de Langmuir, el recubrimiento como función de la temperatura y como función de la energía de enlace del gas a la superficie para diferentes valores de la concentración en el sólido y de la presión a la que se encuentra el gas.

Finalmente se presenta el modelo completo para la adsorción química de hidrógeno en la superficie de una aleación binaria ferromagnética. La interacción en la interfaz sólido-gas considera un solo estado de adsorción para cada uno de los elementos de la aleación. Estos estados están caracterizados por energías de adsorción H_A y H_B y, en estado de adsorción, el adátomo y el átomo adsorbente tienen momento magnético total cero. El modelo aplicado a aleaciones de Fe-Co muestra que la composición química en la superficie es fuertemente modificada (respecto a la superficie limpia) por la adsorción. Las curvas de desorción en equilibrio muestran un solo pico a pesar de que en total hay dos estados de adsorción. A bajas temperaturas la superficie es completamente desmagnetizada por la adsorción.

I N T R O D U C C I O N

Un problema siempre actual es el de los energéticos. Este problema se podría solucionar en parte si se encontrara la forma de transformar los combustibles fósiles en formas más fáciles de usar. Esto implica reacciones químicas que son de hecho muy lentas, y que con ayuda de la catálisis se pueden acelerar. Existen reacciones que deben realizarse a altas temperaturas y presiones para acelerarlas, pero estas temperaturas y presiones pueden a su vez modificar a las partes reaccionantes a tal grado que esa reacción no se puede llevar a cabo en la forma deseada, es decir, que se pierde el control de la reacción. Esto se puede evitar, en ocasiones, con la ayuda de catalizadores que aceleran la reacción y evitan el problema de sobrepasar cierto límite de presión y temperatura para tener confiabilidad en la reacción.

Las catálisis pueden ser homogénea, cuando el catalizador esta en la misma fase que los reactantes, y heterogenea o catálisis de contacto, cuando el catalizador es un sólido. La catálisis heterogenea es la más ampliamente usada y la más probable a ser mejorada con ayuda de investigaciones físicas. Los catalizadores heterogeneos prácticos son preparados, de manera que presenten una gran área superficial, ya que la reacción ocurre sobre la superficie del catalizador.

Los catalizadores metálicos son usados predominantemente en reacciones que involucran hidrógeno, tales como la hidrogenación y deshidrogenación de hidrocarburos en la producción de gasolina y su uso se extiende a la Industria Química.

Del hecho de que en la catálisis heterogenea o de contacto la actividad se desarrolla en la superficie del catalizador en forma de adsorción de gas en la superficie es que en este trabajo (Cap.III) se hace un desarrollo de la adsorción de hidrógeno en la superficie de una aleación binaria de Fierro (Fe) y Cobalto (Co).

Cuando se trabaja con catalizadores multimetalicos se observa que -

la superficie (parte activa de un catalizador) no tiene la misma composición química que el sólido. Por ello es que en el capítulo I se --- hace el estudio de las propiedades termodinámicas del sólido, visto como un sólido infinito, y de la superficie limpia, un sólido semi-infi--- nito en contacto con el vacío. Para esta última se hace una descrip--- ción de los planos cristalográficos de una estructura bcc, que es la -- que presenta la aleación $Fe_{(1-x)}Co_x$, y se escogen los planos (110) - que son los que presentan un mayor empaquetamiento de átomos. Además ya se considera que la superficie es sólo el primer plano cristalográfi--- co. En este mismo capítulo I se hace el estudio del modelo para cuan--- do la temperatura (T) tiende a cero y se determina la relación entre la concentración de átomos A en la superficie (x_s) como una función de la concentración nominal, en el sólido, (x). Después se hace el estudio para cualquier T y se encuentra el comportamiento de x_s como función T y el comportamiento de la magnetización (μ) tanto de la superficie como del sólido, como función también de T.

Para empezar a tratar la adsorción del gas sobre la superficie se estudian en el capítulo II los modelos de Langmuir. En todos ellos va--- mos a considerar que la composición química en la superficie no se modi--- fica al entrar en contacto con el gas, está congelada. En el primer - modelo se supone un solo tipo de puntos reticulares en la superficie, - es decir el gas, que es monoatómico, se adsorbe sobre un elemento puro. Después se supone el mismo gas monoatómico pero a adsorberse sobre una aleación binaria, es decir, sobre dos tipos de puntos reticulares. Por último se estudia la adsorción de gas diatómico sobre una aleación bina--- ria. En todos ellos se presenta la isoterma de Langmuir que es una -- gráfica del recubrimiento como función de la razón de la presión a una constante P_i , o sea $(p/P_i)^q$, para una temperatura dada, también se pre--- senta el recubrimiento como función de la energía de enlace del gas y - como función de la temperatura.

En el capítulo III se presenta un modelo de adsorción en el que las condiciones de equilibrio termodinámico determinan la composición quími--- ca de la superficie al entrar en contacto con el gas. Se hacen las su--- posiciones que solo se adsorbe un átomo de gas sobre un átomo de la - --

superficie, que el gas no se difunde hacia el interior del sólido, y -- además la superficie está formada sólo por el primer plano cristalográfico y del segundo en adelante se considera que ya es el sólido. También se supone que los átomos adsorbidos no interaccionan entre si y -- que los átomos de la superficie sobre los cuales se adsorba un átomo -- del gas pierden su momento magnético, es decir los átomos de la superficie con gas adsorbido interaccionan con los otros átomos de la superficie y del sólido sólo químicamente ya que han perdido su naturaleza magnética.

Al final del capítulo III se hace la aplicación a la adsorción de hidrógeno sobre una aleación de Hierro y Cobalto ($Fe_{1-x}Co_x$), la cual es binaria, desordenada y ferromagnética en las temperaturas a las cuales se hace la aplicación.

En el capítulo IV se presentan los resultados y conclusiones.

* * * * *

Por último vamos a decir algo acerca de la notación que se usa en este trabajo. Los capítulos se numeran con números romanos (Cap.I, -- Cap.II, ...), las ecuaciones se numeran con dos números, uno romano para indicar el capítulo y un segundo arábigo, el número de la ecuación -- en ese capítulo (Vgr. I.25). Las páginas se numeran en una forma similar (Vgr. I-5). Las referencias se intercalan en el texto con un número arábigo entre paréntesis circulares y se listan al final del trabajo.

CAPITULO I

PROPIEDADES TERMODINAMICAS DEL SOLIDO Y DE LA SUPERFICIE LIMPIA.

En este capítulo vamos a estudiar algunas propiedades termodinámicas de una aleación binaria con componentes ferromagnéticos en la aproximación de campo promedio. En la sección A consideramos primeramente la aleación en bulto, es decir suponemos un sólido de extensión infinita, al cual llamamos sólido, y en la sección B se estudian las propiedades termodinámicas de la superficie de un sólido semi-infinito frente al vacío, a esto le llamamos una superficie limpia.

Se analiza primeramente la estructura cristalina del sólido, el número de primeros vecinos, las interacciones tanto química como magnética entre primeros vecinos para así construir la función de energía libre $F=U-TS$, la cual nos proporciona el diagrama de fase al ser minimizada, así como la magnetización, la entropía y el calor específico en función de la temperatura. Después procedemos a un análisis similar para la superficie limpia obteniendo de aquel la concentración en la superficie y la magnetización como función de la temperatura y de la concentración del sólido.

A. PROPIEDADES TERMODINAMICAS DEL SOLIDO.

Veamos primeramente la estructura cristalina que presenta la aleación. Es una estructura b.c.c. (body centered cubic), cúbica centrada en el cuerpo, Fig.I.1, ésta es una estructura cúbica con átomos en sus vértices y con un átomo en el centro del cubo. Como cada vértice contribuye con $1/8$ de átomo al cubo, y siendo 8 vértices tenemos que es 1 átomo debido a los vértices y 1 átomo centrado en el cubo, entonces son dos átomos por cubo. El número de primeros vecinos es 8. La distancia entre primeros vecinos es $\sqrt{3}/2a$, donde a es la arista del cubo. De lo anterior, decimos que el número de coordinación o de primeros vecinos en el sólido es $z = 8$.

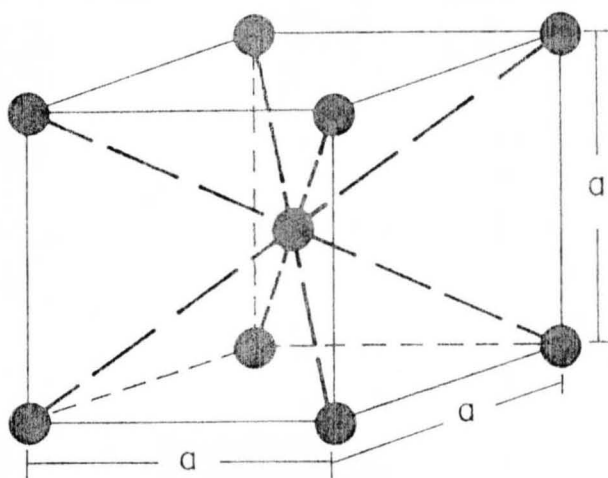


Fig.I.1 Estructura b.c.c. Átomos en los vértices y uno centrado en el cubo.

El tratamiento lo vamos a hacer considerando sólo interacción por pares y entre primeros vecinos solamente. Un par es el enlace de dos átomos primeros vecinos y como existen z primeros vecinos entonces tenemos $z/2$ pares por átomo y si son N átomos, existen $zN/2$ pares. Ahora debemos encontrar cuantos tipos de pares tenemos y asociarles a cada uno una probabilidad de encontrar el par en el sólido, su energía y el número de pares de cada tipo. Debido a que son dos tipos de átomos (e.g. Fe, Co) los que se pueden acomodar tanto en el vértice como en el centro del cubo y debido a que cada átomo posee su spín, ya sea hacia arriba o hacia abajo, vamos a tener átomos del tipo $I = A, B$ con spín $\sigma = \uparrow, \downarrow$ donde los átomos A son Co y los átomos B son Fe, la flecha indica hacia donde está orientado el spín. De esto tenemos que el número total de átomos N estará compuesto por átomos A con spín hacia arriba, átomos A con spín hacia abajo, átomos B con spín hacia arriba y átomos B con spín hacia abajo, que en una ecuación se ve así

$$N_{A\uparrow} + N_{A\downarrow} + N_{B\uparrow} + N_{B\downarrow} = N \quad (I.1)$$

Definimos

$$P_{I\sigma} = \frac{N_{I\sigma}}{N}; \quad I = A, B; \quad \sigma = \uparrow, \downarrow, \quad (I.2)$$

como la probabilidad de encontrar átomos I con spín σ . Estas probab*l*idades están normalizadas, por lo tanto,

$$P_{A\uparrow} + P_{A\downarrow} + P_{B\uparrow} + P_{B\downarrow} = 1 \quad (I.3)$$

y la fracción de átomos del tipo A es

$$x = P_{A\uparrow} + P_{A\downarrow} \quad (I.4)$$

que es la probabilidad de encontrar un átomo A con spín hacia arriba o hacia abajo. La fracción de átomos del tipo B es

$$y = P_{B\uparrow} + P_{B\downarrow}. \quad (I.5)$$

De la condición de normalización, Eq.(I.3), resulta que

$$x + y = 1. \quad (I.6)$$

Se define también la magnetización como

$$\xi = \xi_A + \xi_B \quad (I.7)$$

donde

$$\xi_I = P_{I\uparrow} - P_{I\downarrow} \quad (I.8)$$

es la magnetización de átomos I .

Los pares los vamos a formar $(I\sigma) - (J\eta)$

donde $I, J = A, B$; $\sigma, \eta = \uparrow, \downarrow$,

cada uno de los cuales tiene una energía de amarre químico $-U_{IJ}$ y una energía magnética $\pm J_{\sigma\eta}$ donde (+) se usa para $\sigma \neq \eta$. Ahora como suponemos eventos estadísticamente independientes entonces la probabilidad de cada par es $P_{I\sigma} P_{J\eta}$ y el número de pares de cada tipo es $zN/2 P_{I\sigma} P_{J\eta}$. Con lo anterior se forma la tabla I. 1.

Tipo de Pares	Energía	Probabilidad	# de Pares de cada Tipo
A↑ A↑	$-U_{AA} - J_{AA}$	$P_{A↑} P_{A↑}$	$N_{A↑ A↑} = \frac{Z}{2} N P_{A↑} P_{A↑}$
A↑ B↑	$-U_{AB} - J_{AB}$	$P_{A↑} P_{B↑}$	$N_{A↑ B↑} = \frac{Z}{2} N P_{A↑} P_{B↑}$
B↑ B↑	$-U_{BB} - J_{BB}$	$P_{B↑} P_{B↑}$	$N_{B↑ B↑} = \frac{Z}{2} N P_{B↑} P_{B↑}$
B↑ A↑	$-U_{AB} - J_{AB}$	$P_{B↑} P_{A↑}$	$N_{B↑ A↑} = \frac{Z}{2} N P_{B↑} P_{A↑}$
A↑ A↓	$-U_{AA} + J_{AA}$	$P_{A↑} P_{A↓}$	$N_{A↑ A↓} = \frac{Z}{2} N P_{A↑} P_{A↓}$
A↑ B↓	$-U_{AB} + J_{AB}$	$P_{A↑} P_{B↓}$	$N_{A↑ B↓} = \frac{Z}{2} N P_{A↑} P_{B↓}$
B↑ B↓	$-U_{BB} + J_{BB}$	$P_{B↑} P_{B↓}$	$N_{B↑ B↓} = \frac{Z}{2} N P_{B↑} P_{B↓}$
B↑ A↓	$-U_{AB} + J_{AB}$	$P_{B↑} P_{A↓}$	$N_{B↑ A↓} = \frac{Z}{2} N P_{B↑} P_{A↓}$
A↓ A↑	$-U_{AA} + J_{AA}$	$P_{A↓} P_{A↑}$	$N_{A↓ A↑} = \frac{Z}{2} N P_{A↓} P_{A↑}$
A↓ B↑	$-U_{AB} + J_{AB}$	$P_{A↓} P_{B↑}$	$N_{A↓ B↑} = \frac{Z}{2} N P_{A↓} P_{B↑}$
B↓ B↑	$-U_{BB} + J_{BB}$	$P_{B↓} P_{B↑}$	$N_{B↓ B↑} = \frac{Z}{2} N P_{B↓} P_{B↑}$
B↓ A↑	$-U_{AB} + J_{AB}$	$P_{B↓} P_{A↑}$	$N_{B↓ A↑} = \frac{Z}{2} N P_{B↓} P_{A↑}$
A↓ A↓	$-U_{AA} - J_{AA}$	$P_{A↓} P_{A↓}$	$N_{A↓ A↓} = \frac{Z}{2} N P_{A↓} P_{A↓}$
A↓ B↓	$-U_{AB} - J_{AB}$	$P_{A↓} P_{B↓}$	$N_{A↓ B↓} = \frac{Z}{2} N P_{A↓} P_{B↓}$
B↓ B↓	$-U_{BB} - J_{BB}$	$P_{B↓} P_{B↓}$	$N_{B↓ B↓} = \frac{Z}{2} N P_{B↓} P_{B↓}$
B↓ A↓	$-U_{AB} - J_{AB}$	$P_{B↓} P_{A↓}$	$N_{B↓ A↓} = \frac{Z}{2} N P_{B↓} P_{A↓}$

TABLA I.1

Tipos de pares en el sólido, su energía, su probabilidad y el número de pares de cada tipo.

De la Tabla I.1 se puede comprobar que el número total de pares es $zN/2$. Para construir la expresión para la energía total se hace la suma del producto de la energía de cada tipo de par por el correspondiente número de pares, resultando la siguiente expresión

$$U = -\frac{z}{2} N \left\{ x^2 U_{AA} + 2xy U_{AB} + y^2 U_{BB} + \xi_A^2 J_{AA} + 2\xi_A \xi_B J_{AB} + \xi_B^2 J_{BB} \right\} \quad (I.9)$$

donde se ha hecho uso de las definiciones dadas. En esta expresión vemos que los primeros 3 términos pertenecen a la energía química y los -

otros 3 a la energía magnética con lo cual

$$U(x, y, \xi_A, \xi_B) = U_C(x, y) + U_M(\xi_A, \xi_B)$$

también podemos escribir la energía total en función de las probabilidades, que es la expresión que se usa al minimizar la energía libre

$$F = U - TS. \quad (I.10)$$

Ahora calculamos la entropía del sistema. Esta la determinamos de $S = k \ln W$ donde

$$W = \frac{N!}{N_{A\uparrow}! N_{A\downarrow}! N_{B\uparrow}! N_{B\downarrow}!} = \frac{N!}{\prod_{I\sigma} N_{I\sigma}!} \quad (I.11)$$

es el número de arreglo de los N átomos. Haciendo uso de la aproximación de Stirling obtenemos

$$S = -kN \left\{ P_{A\uparrow} \ln P_{A\uparrow} + P_{A\downarrow} \ln P_{A\downarrow} + P_{B\uparrow} \ln P_{B\uparrow} + P_{B\downarrow} \ln P_{B\downarrow} \right\}$$

la cual se puede escribir en forma condensada como

$$S = -kN \sum_{I\sigma} P_{I\sigma} \ln P_{I\sigma}; \quad (I.12)$$

Con lo anterior construimos la expresión para la energía libre $F=U-TS$ en función de las concentraciones y las magnetizaciones o bien en función de las probabilidades,

$$\begin{aligned} F(x, y, \xi_A, \xi_B) = & -\frac{z}{2} N \left\{ x^2 U_{AA} + 2xy U_{AB} + y^2 U_{BB} + \right. \\ & \left. + \xi_A^2 J_{AA} + 2\xi_A \xi_B J_{AB} + \xi_B^2 J_{BB} \right\} + \\ & + NKT \left\{ \frac{x+\xi_A}{2} \ln \frac{x+\xi_A}{2} + \frac{x-\xi_A}{2} \ln \frac{x-\xi_A}{2} + \right. \\ & \left. + \frac{y+\xi_B}{2} \ln \frac{y+\xi_B}{2} + \frac{y-\xi_B}{2} \ln \frac{y-\xi_B}{2} \right\} \quad (I.13) \end{aligned}$$

o bien

$$\begin{aligned}
 F(P_{I\sigma}) = & -\frac{zN}{2} \left\{ (P_{A\uparrow} + P_{A\downarrow})^2 U_{AA} + 2(P_{A\uparrow} + P_{A\downarrow})(P_{B\uparrow} + P_{B\downarrow}) U_{AB} \right. \\
 & + (P_{B\uparrow} + P_{B\downarrow})^2 U_{BB} + (P_{A\uparrow} - P_{A\downarrow})^2 J_{AA} + (P_{B\uparrow} - P_{B\downarrow})^2 J_{BB} \\
 & \left. + 2(P_{A\uparrow} - P_{A\downarrow})(P_{B\uparrow} - P_{B\downarrow}) J_{AB} \right\} + NkT \sum_{I\sigma} P_{I\sigma} \ln P_{I\sigma}. \quad (I.14)
 \end{aligned}$$

Como buscamos que nuestro sistema esté en equilibrio, y esto se lo gra cuando F es mínima, esto es, cuando $\frac{\partial F}{\partial P_{I\sigma}} = 0$, con lo cual obtenemos cuatro ecuaciones no lineales con cuatro $P_{I\sigma}$ incógnitas, que son las - probabilidades, pero como conocemos las concentraciones, sólo quedan 2 ecuaciones independientes. Ponemos estas ecuaciones en función de la magnetización. Estas ecuaciones tienen solución no trivial para ξ_I solamente para $T < T_c$ donde T_c es la temperatura de Curie, a la cual ocurre la desmagnetización del material si se va aumentando la temperatura, es decir la magnetización es cero para $T > T_c$. Desarrollando las ecuaciones alrededor de $T = T_c$ tenemos sólo dos ecuaciones

$$-z \left\{ \xi_A J_{AB} + \xi_B J_{BB} \right\} + kT_c \frac{\xi_B}{y} = 0 \quad (I.15)$$

$$-z \left\{ \xi_A J_{AA} + \xi_B J_{AB} \right\} + kT_c \frac{\xi_A}{x} = 0 \quad (I.16)$$

y como es un sistema homogéneo exigimos que el determinante del sistema sea cero para tener solución no trivial. Esta condición da

$$T_c = \frac{z}{2K} \left\{ (x J_{AA} + y J_{BB}) + \sqrt{(x J_{AA} - y J_{BB})^2 + 4xy J_{AB}^2} \right\} \quad (I.17)$$

que es la temperatura de Curie en función de la concentración, con la cual puedo reproducir el diagrama de fase.

Los valores de J_{AA} , J_{AB} y J_{BB} para la aleación Fe - Co se obtienen de un diagrama de fase experimental de la siguiente manera: se toman 3 puntos que pueden ser el máximo y uno de cada lado del máximo de la curva de la temperatura de Curie en el diagrama de fase. Los valores de x y T de esos tres puntos se sustituyen en (I.17) y -

se obtienen 3 ecuaciones para J_{AA} , J_{AB} y J_{BB} . Se resuelven estas 3 ecuaciones y los valores que se obtienen son:

$$J_{AA} = J_{CoCo} = 98.44 \text{ eV/átomo}$$

$$J_{BB} = J_{FeFe} = 201.36 \text{ eV/átomo}$$

$$J_{AB} = J_{CoFe} = 124.47 \text{ eV/átomo} \quad (I.18)$$

Estos valores se sustituyen en (I.17) y se grafica el diagrama de fase. Los datos para calcular las J 's así como los puntos experimentales que aparecen en el diagrama de fase, fueron tomados de (1). El diagrama de fase se presenta en la Fig. I.2

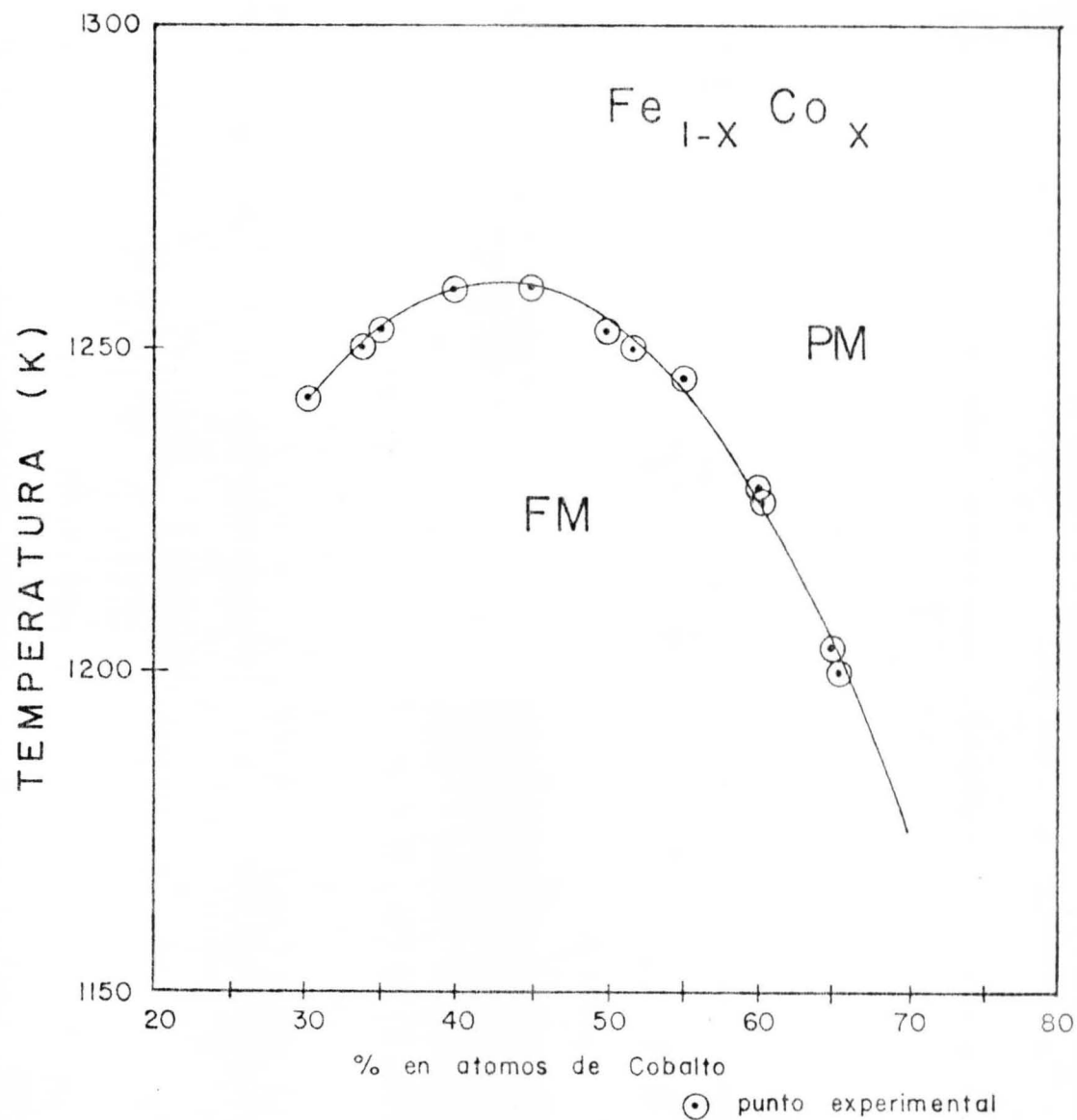


Fig.I.2 Diagrama de fase de la aleación $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x$. La curva es el resultado teórico para T_c y los puntos son datos experimentales tomados de la referencia (1). A temperaturas menores que T_c la aleación se encuentra en la fase ferromagnética (FM) y para temperaturas mayores que T_c la aleación se encuentra en la fase paramagnética (PM).

Para la minimización de F para cualquier T , lo que hago es utilizar el método de iteración natural (2) para ello. Obteniendo de esto la contribución a la magnetización de cada elemento en el sólido y el potencial químico que uso más adelante. También puedo encontrar la entropía y el calor específico del sólido.

El potencial termodinámico que uso para ello es

$$\Omega_B = U_B - TS_B - \mu_{BM}x - \lambda(x+y) \quad (I.19)$$

donde μ_{BM} que es el potencial químico debido a la interacción magnética del sólido y λ son multiplicadores de Lagrange para mantener constante la concentración x y para la normalización de las probabilidades, es decir

$$\sum_{I,\sigma} P_{I\sigma} = 1 \quad (I.20)$$

El μ_{BM} que se obtiene sólo corresponde a la contribución magnética por lo que el potencial químico completo es

$$\begin{aligned} \mu_B &= \mu_{BM} - \frac{\partial F(U,x)}{\partial x} \\ \mu_B &= \mu_{BM} - W_c(1+\Delta_c - 2x)z/2 \end{aligned} \quad (I.21)$$

donde

$$W_c = 2U_{AB} - U_{AA} - U_{BB}$$

y

$$\Delta_c = \frac{U_{AA} - U_{BB}}{W_c}$$

Con lo anterior obtengo las figuras 3,4,5,6,7 y 8.

Las figuras 3,5 y 7 corresponden a la magnetización total como función de la temperatura donde se observa que la magnetización total es 1 en $T = 0$ y después tiende a cero para la temperatura de Curie T_c para concentraciones de 35,50 y 70% de Co en el sólido. En las figuras 4,6 y 8 tenemos la entropía y el calor específico como función de la temperatura, se observa que la entropía parte de una constante a $T = 0$ dada por

$$S_0 = -k \left[x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \right] \quad (I,22)$$

y crece hasta un valor máximo a T_c y se mantiene constante para $T < T_c$ cuyo valor es $S_\infty = S_0 + k \ln 2$.

Como el calor específico es el producto de la temperatura por la derivada de entropía respecto a la temperatura, también aumenta hasta un valor máximo a T_c y después se va a cero ya que la entropía es constante para $T > T_c$. El comportamiento mostrado es característico de una transición de fase de segundo orden.

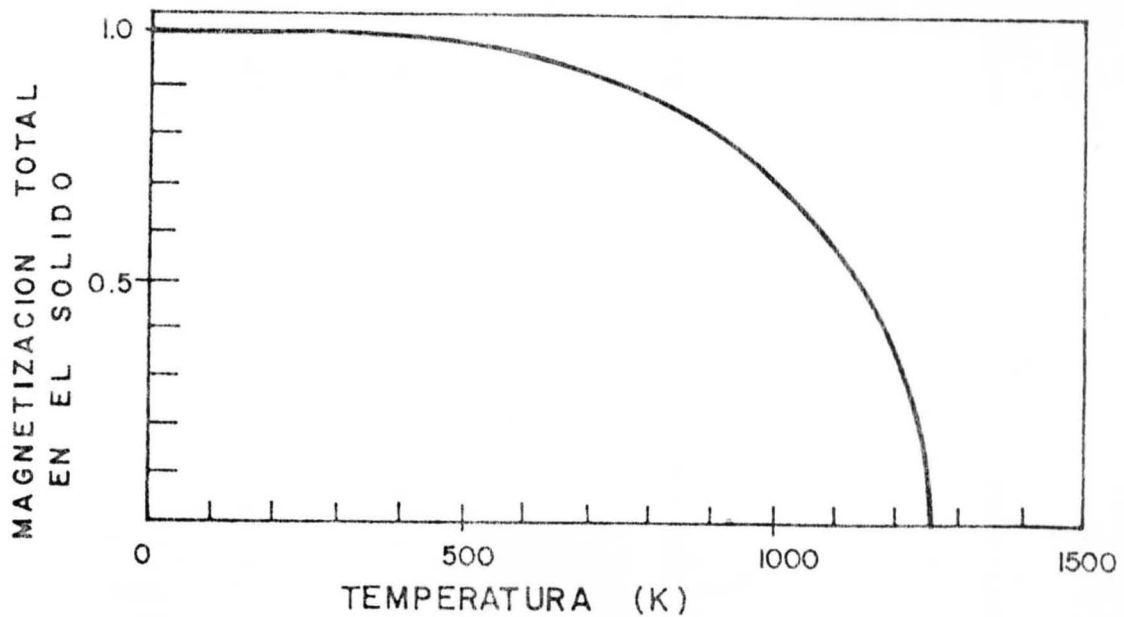


Fig.I.3 Magnetización total en el sólido como función de la temperatura para una aleación de 35% de Co y 65% de Fe. La temperatura de Curie es de 1251.9762 K.

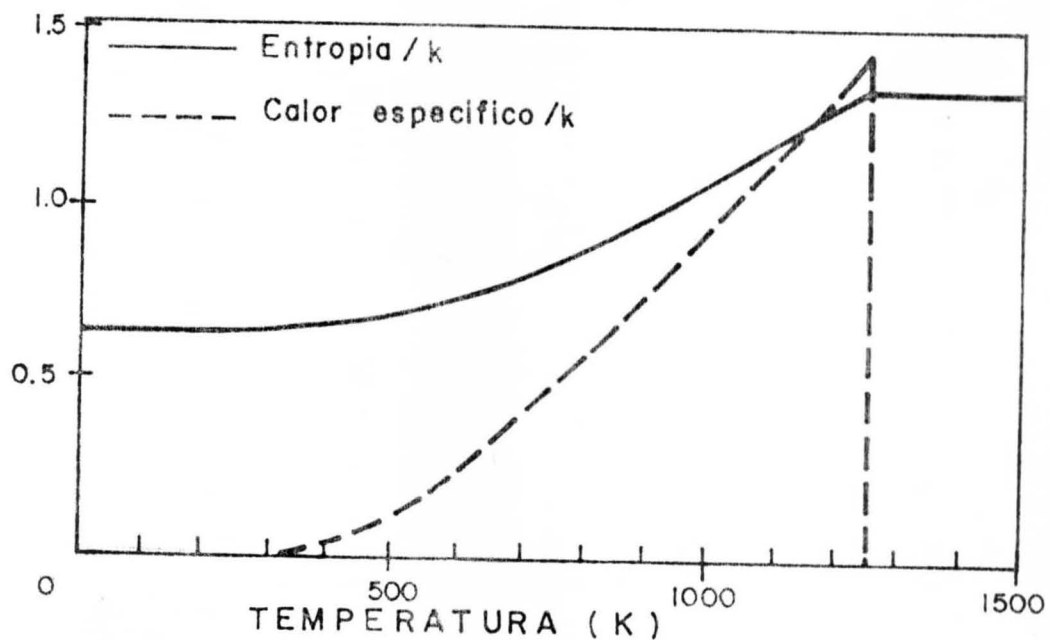


Fig.I.4 Entropía y calor específico como función de la temperatura para una aleación con 35% de Co y 65% de Fe. El valor de la entropía para $T = 0$ es de 0.64744 k.

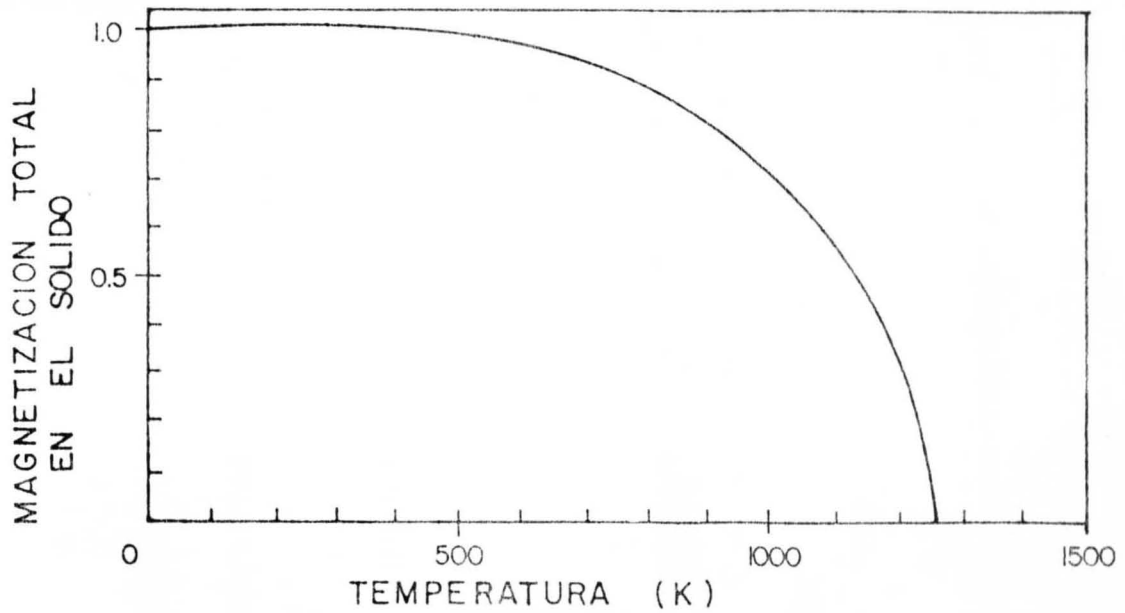


Fig.I.5 Magnetización total en el sólido como función de la temperatura para una aleación de 50% Co y 50% de Fe. La temperatura de Curie es de 1252.9842 K.

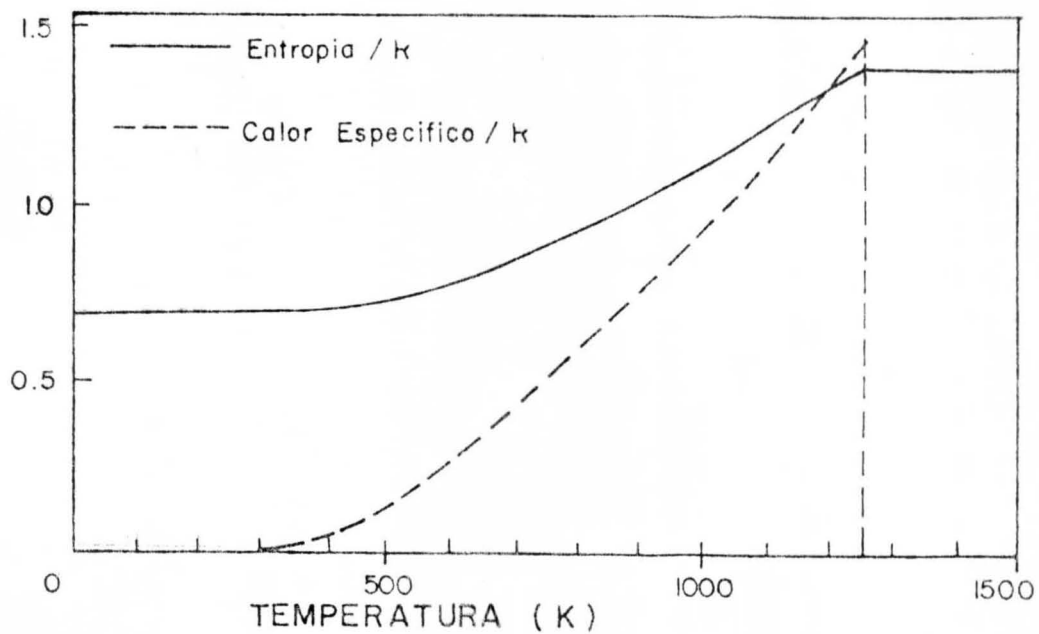


Fig.I.6 Entropía y calor específico como función de la temperatura para una aleación de 50% Co y 50% Fe. El valor de la entropía a $T = 0$ es de 0.693 k.

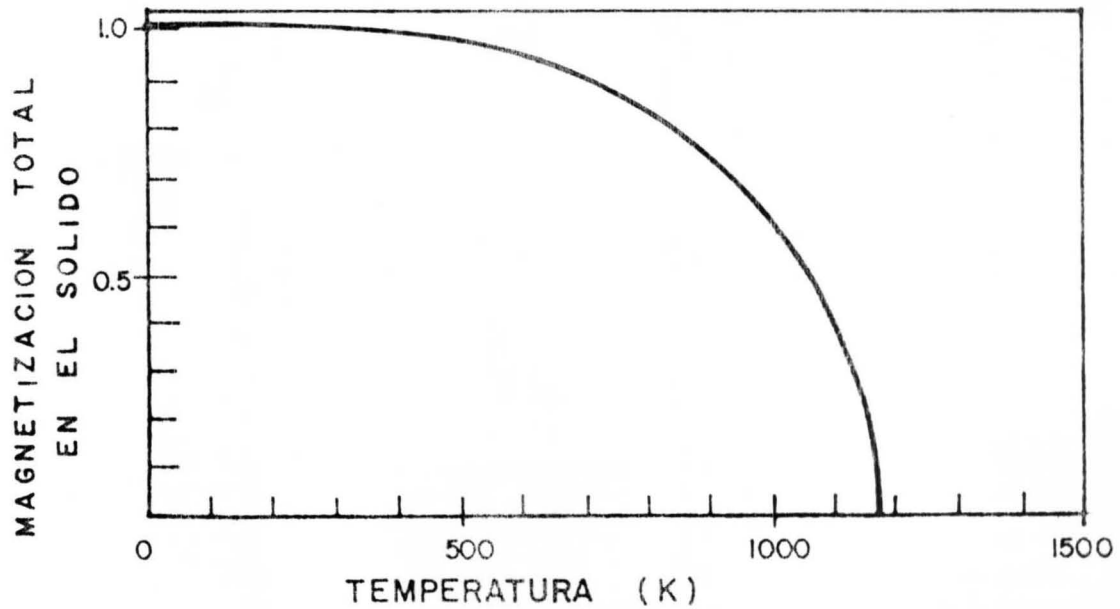


Fig.I.7 Magnetización total en el sólido como función de la temperatura para una aleación de 70% de Co y 30% de Fe. La temperatura de Curie es de 1173.9485 K.

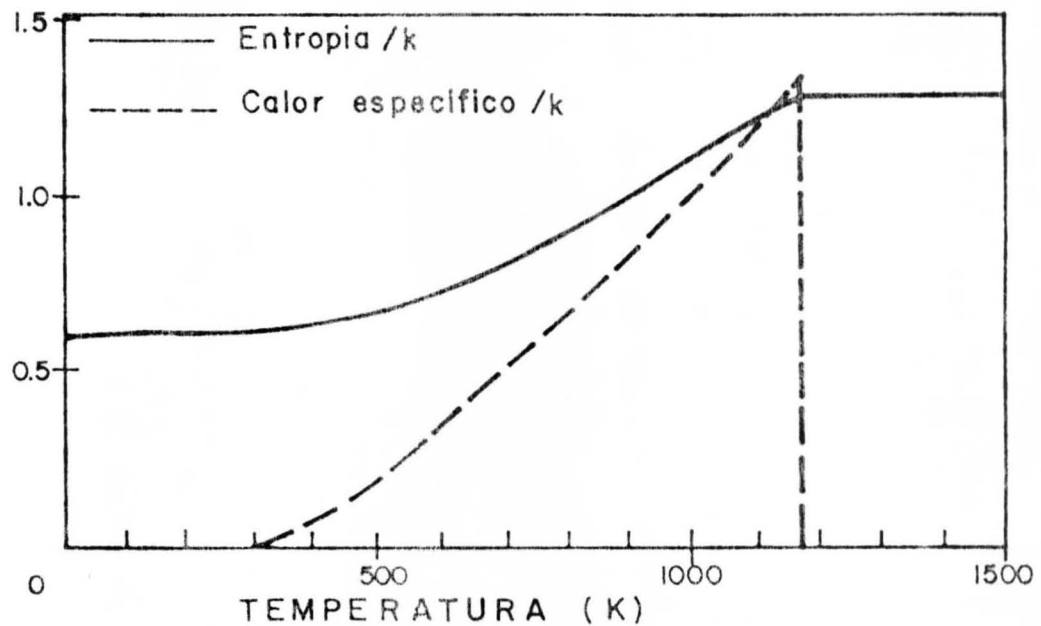


Fig.I.8 Entropía y calor específico como función de la temperatura. El valor de la entropía para $T = 0$ es de 0.6108 k para una aleación de 70% de Co y 30% de Fe.

B.- PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE LA SUPERFICIE LIMPIA.

Ya estudiado el interior del sólido, pasamos a estudiar que ocurre en la superficie cuando tenemos una cierta concentración nominal de átomos A.

Debemos construir la función de energía libre para la superficie $F_S = U_S - TS_S$, y minimizar para determinar la composición química y la magnetización en la superficie. Vamos a considerar como superficie solamente el primer plano cristalográfico y del segundo plano hacia adentro consideramos que las propiedades del sólido son las del interior, - estudiadas en la sección anterior. Antes de construir la energía libre F_S vamos a ver cual es el plano cristalográfico de mayor empaquetamiento de átomos para una estructura bcc.

-PLANOS CRISTALOGRAFICOS (100)

Para el empaquetamiento es importante el área de la celda unitaria de cada plano. En la Fig.I.9 tenemos los planos (100) de la estructura b.c.c. Los sitios ● que están sobre el plano xz no se encuentran a distancia de primeros vecinos entre sí, ya que la distancia más corta entre ellos es a , la arista del cubo, y la distancia entre primeros vecinos es $\sqrt{3}/2a$. En el plano próximo adyacente, hacia y positiva, los sitios son los ▲ que son los centrados en cuerpo, la distancia entre ellos es a . Se ve que no hay interacción a primeros vecinos sobre el plano, pero solamente la hay entre planos adyacentes. En el tercer plano que esta en $y = a$ se encuentran los sitios ■ y en él se ilustran los vectores que forman la celda unitaria, cuya área es a^2 .

-PLANOS (110)

En la Fig.I.10 se muestran 5 cubos unidos y en ellos se ilustran tres planos (110) adyacentes. El plano formado por sitios ● es el posterior, el que forman los sitios ▲ es el central y el que forman los sitios ■ es el anterior. Se ve de la figura que los átomos en todos y cada uno de los planos se encuentran a una distancia $\sqrt{3}/2a$, uno de -

otro, que es la distancia entre primeros vecinos. La separación -- entre planos es también $\sqrt{3}/2a$. El número de primeros vecinos sobre el plano es 4 y entre planos adyacentes es 2. En el plano anterior se -- ilustran los vectores de la celda unitaria cuya área es $1/\sqrt{2} a^2$.

-PLANOS (111)

En la Fig. I.11 se muestra un arreglo de 3 cubos para ilustrar los planos (111). Nuevamente el plano posterior lo forman los sitios ● el plano central, que queda como emparedado entre el posterior y el anterior, lo forman los sitios ▲ y el plano anterior formado por ■ . En el plano anterior se muestran los vectores de la celda unitaria, cuya área es $\sqrt{3} a^2$, y se ve que la distancia entre los átomos del mismo plano es $\sqrt{2}a$ que es mayor que la de primeros vecinos. La separación entre planos sí es la de primeros vecinos. Nótese que el plano posterior está formado por átomos de vértices y no incluye a los átomos centrales. El plano central está formado sólo por átomos centrales en -- los cubos y el plano anterior sólo tiene átomos de los vértices.

De lo anterior vemos que sólo los planos (110) presentan los requereimientos de que los átomos en el plano tengan primeros vecinos sobre el mismo plano y además primeros vecinos con los planos adyacentes. -

En la Fig. I.12 se muestra una estructura bcc, ■ es el sitio central, ● sitios sobre el plano (110) que pasan por el centro del cubo.

▲ sitios en planos adyacentes. ■—● enlace a primeros vecinos en el plano. ■—▲ enlace a primeros vecinos entre planos.

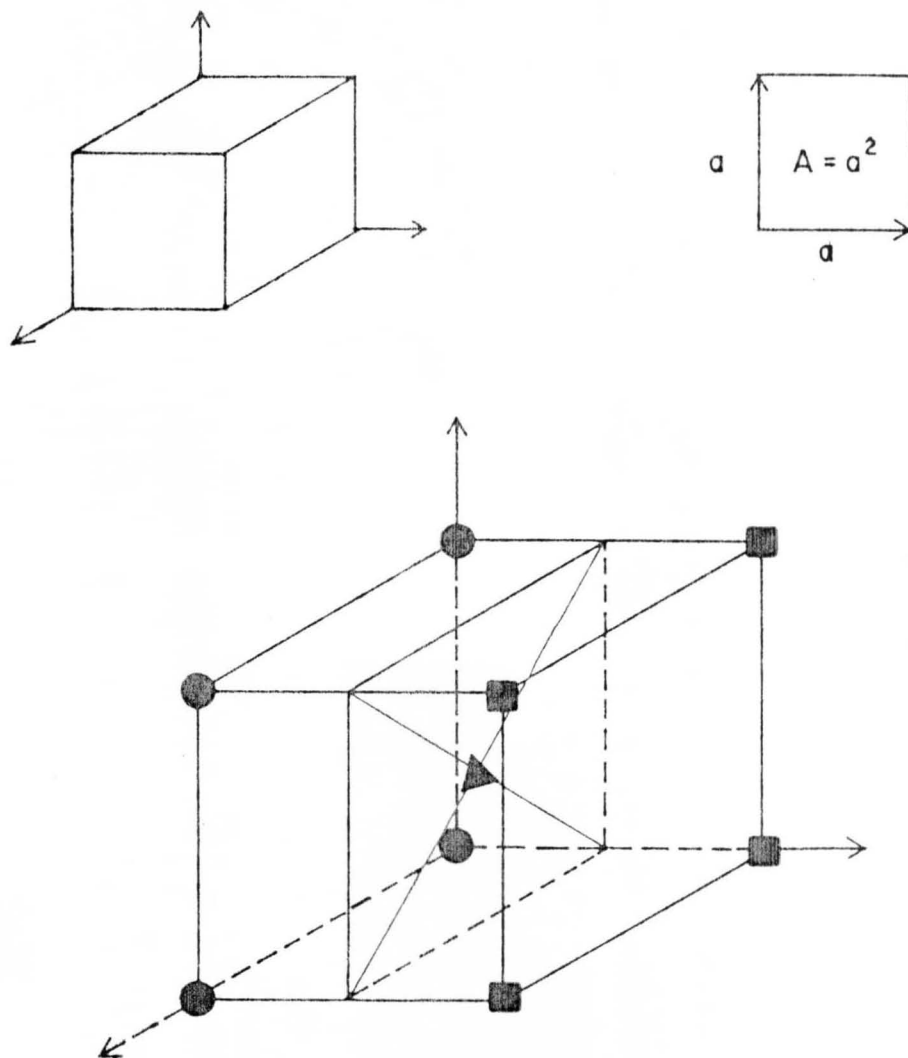


Fig.I.9 Planos (100) de la estructura b.c.c. Los sitios ● están en un plano, los ▲ están en otro y los ■ en otro. En la parte superior izquierda se muestra como se ve el cubo. En la parte superior derecha se muestra la celda unitaria para planos (100) y su área. En la parte inferior se ven los planos y los vectores de la celda unitaria.

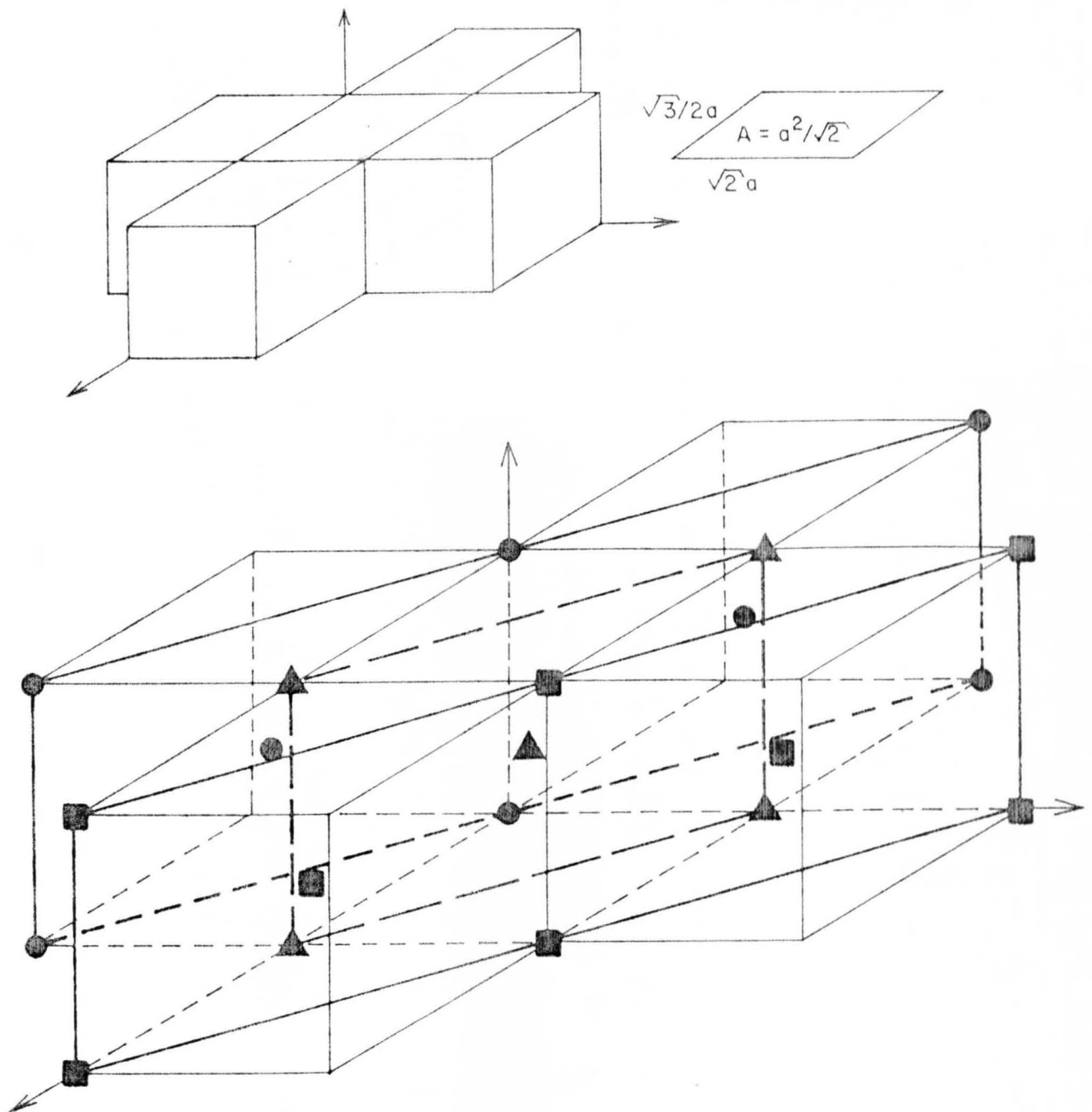


Fig.I.10 En la parte superior izquierda se muestra el arreglo de los 5 cubos. En la parte superior derecha se encuentra la celda unitaria y su área respectiva. En la parte inferior se muestran los planos (110) sobre la estructura b.c.c. Los sitios ● forman el plano posterior, los ▲ el plano de en medio y los ■ el plano anterior. En el plano anterior se muestran los vectores de la celda unitaria.

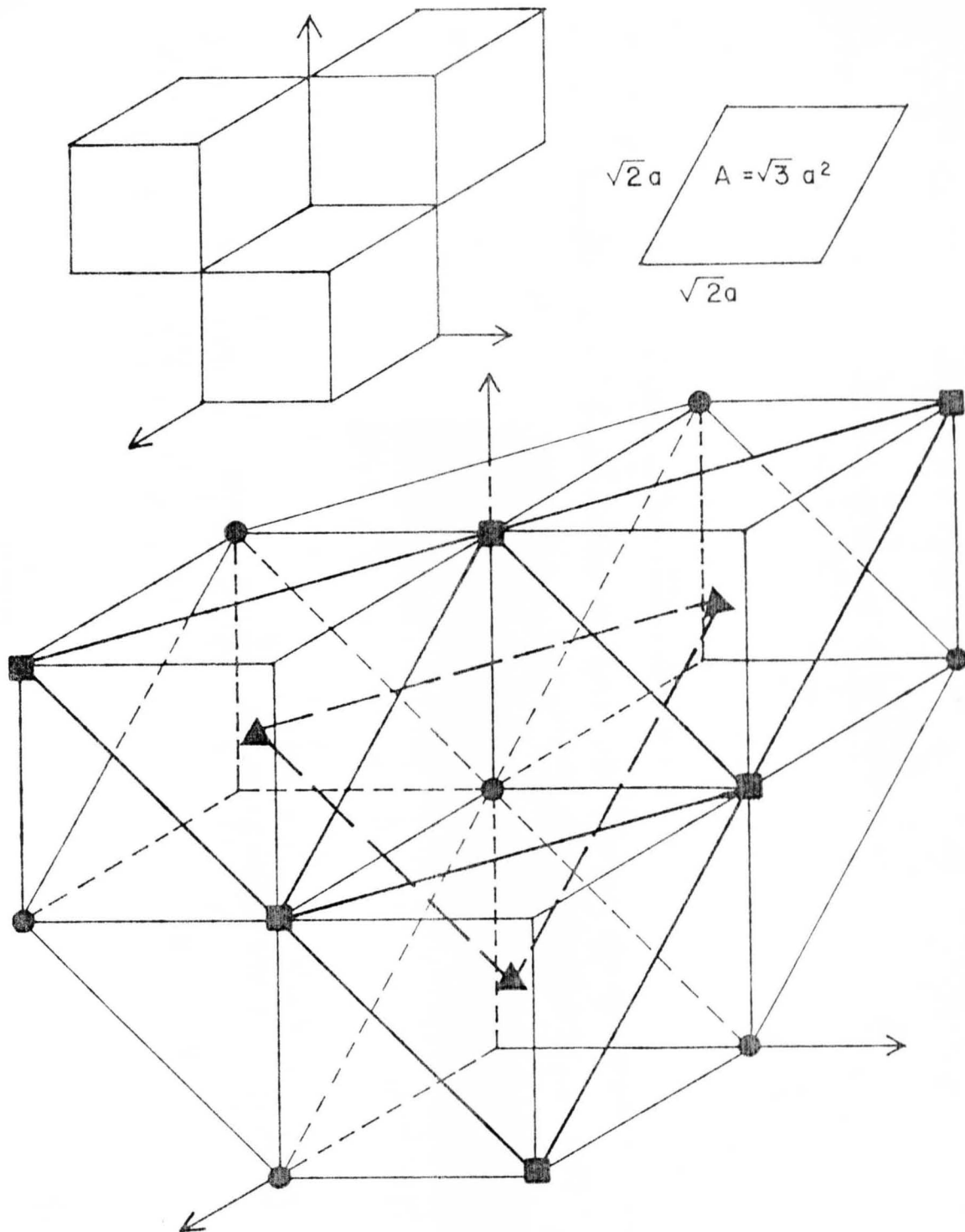


Fig.I.11 En la parte superior izquierda está el arreglo de 3 cubos. En la parte superior derecha se muestra la celda unitaria y su área respectiva. En la parte inferior se muestran los planos (111) de la estructura b.c.c. Los sitios ● están en el plano posterior, los ▲ en el plano medio y los ■ en el plano anterior. En el plano anterior se muestran los vectores de la celda unitaria.

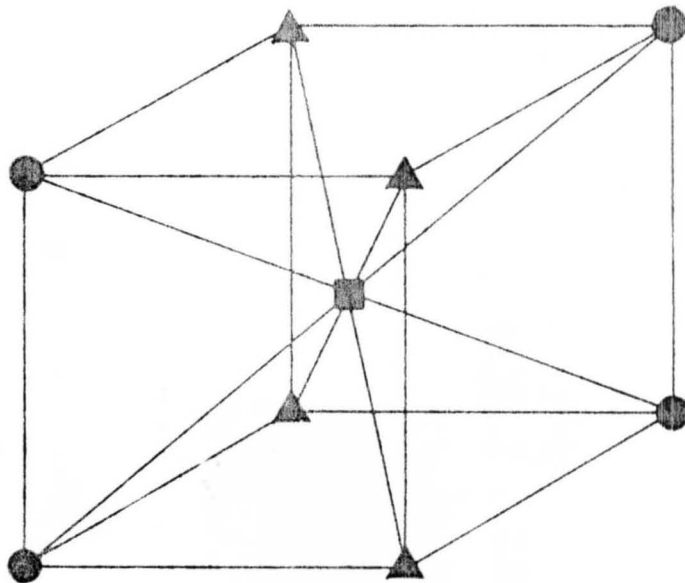


Fig.I.12 Se muestran los enlaces a primeros vecinos en los planos (110) de la estructura b.c.c. El sitio \blacksquare está en el centro del cubo. Los sitios \bullet están en el mismo plano que \blacksquare y entonces los enlaces del tipo $\blacksquare - \bullet$ es a primeros vecinos en el mismo plano. Los sitios \blacktriangle están en planos adyacentes y los enlaces del tipo $\blacksquare - \blacktriangle$ son a primeros vecinos pero entre planos adyacentes.

- o - o - o -

-CONSTRUCCION DE LA ENERGIA LIBRE POR ATOMO F_s .

Llamemos Z_0 al número de primeros vecinos en la superficie ($Z_0 = 4$) Y Z_1 al número de primeros vecinos con el sólido ($Z_1 = 2$). Vamos a tener enlaces de átomos A o B con spín \uparrow o \downarrow con átomos A o B con spín \uparrow o \downarrow en la superficie y de superficie con sólido. O sea tenemos enlaces del tipo

$$(I\sigma\delta) - (J\eta\lambda)$$

donde $I, J = A, B$ son el tipo de átomos, $\sigma, \eta = \uparrow, \downarrow$ el spín, $\delta, \lambda = S, B$ si son átomos del sólido (B) o de la superficie (S). Vemos que -- I, J, σ, η pueden tomar cualesquiera de sus valores, en cambio $\delta\lambda$ sólo

$$x_s + y_s = 1. \quad (I.26)$$

Para construir la entropía tenemos $S_s = k \ln W_s$ donde

$$W_s = \frac{n!}{N_{A+S}! N_{A+S}! N_{B+S}! N_{B+S}!} = \frac{n!}{\prod_{IO} N_{IOS}!} \quad (I.27)$$

y con la aproximación de Stirling y en forma condensada la entropía por átomo es

$$S_s = -k \sum_{IO} P_{IOS} \ln P_{IOS} \quad (I.28)$$

con lo cual podemos construir la energía libre por átomo $F_s = U_s - TS_s$ en función de P_{IOS} o de x_s, ξ_{AS}, ξ_{BS} y T .

La expresión que usamos para minimizar es el potencial termodinámico

$$\Omega_s = U_s - TS_s - \mu_B x_s - \lambda(P_{A+S} + P_{A+S} + P_{B+S} + P_{B+S}) \quad (I.29)$$

donde μ_B es el potencial químico en el sólido y x_s actúa como multiplicador de Lagrange a determinar, que garantiza que el potencial químico en el sólido y en la superficie son iguales en el equilibrio; λ es el multiplicador de Lagrange que fija la condición de normalización para las probabilidades en la superficie.

-SOLUCION A $T = 0$.

Primero vamos a hacer el cálculo para cuando $T \rightarrow 0$, pero antes redefinamos algunas cosas.

$$J_{AA} = J_1 \quad ; \quad J_{BB} = J_2 \quad ; \quad J_{AB} = J_3$$

$$U_{AA} = U_1 \quad ; \quad U_{BB} = U_2 \quad ; \quad U_{AB} = U_3$$

y con ellos

$$W_c = 2U_3 - U_1 - U_2 \quad ; \quad \Delta_c = (U_1 - U_2) / W_c$$

$$W_M = 2J_3 - J_1 - J_2 \quad ; \quad \Delta_M = (J_1 - J_2) / W_M \quad (I.30)$$

$$W_{\text{eff}} = W_c + W_M \quad ; \quad \Delta_{\text{eff}} = (W_c \Delta_c + W_M \Delta_M) / W_{\text{eff}}$$

con esto y sabiendo que cuando $T \rightarrow 0$ la magnetización del sólido es - total, esto es, que $\xi_A \rightarrow x$; $\xi_{AS} \rightarrow x_S$; $\xi_B \rightarrow 1-x$; $\xi_{BS} \rightarrow 1-x_S$, obtenemos

$$U_s \rightarrow U_o = -\frac{z_o}{2} \left\{ -W_{\text{eff}} x_s^2 + W_{\text{eff}} (1 + \Delta_{\text{eff}}) x_s + U_2 + J_2 \right\}$$

$$- z_1 \left\{ W_{\text{eff}} \left[-x + \frac{1}{2} (1 + \Delta_{\text{eff}}) \right] x_s + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2} W_{\text{eff}} (1 + \Delta_{\text{eff}}) x + U_2 + J_2 \right\} \quad (I.31)$$

$$y \quad \mu_B \rightarrow \mu_{Bo} = -\frac{z}{2} W_{\text{eff}} (-2x + 1 + \Delta_{\text{eff}}) = \frac{\partial F_{Bo}}{\partial x} \quad (I.32)$$

con lo cual construimos

$$\Omega_o = U_o - \mu_{Bo} x_s \quad (I.33)$$

La condición de equilibrio termodinámico exige que $\frac{\partial \Omega_o}{\partial x_s} = 0$, de -- donde despejamos x_s resultando

$$x_s = \frac{(z_o + z_1) x - \frac{1}{2} (1 + \Delta_{\text{eff}}) z_1}{z_o} \quad , \quad (I.34)$$

pero veamos cuando es Ω_o mínima para este valor, con el criterio de - la segunda derivada

$$\frac{\partial^2 \Omega_o}{\partial x_s^2} = z_o W_{\text{eff}}$$

vemos que si $W_{\text{eff}} > 0$ existe mínimo en x_s dado por la Eq.(I.34) y si $W_{\text{eff}} < 0$ el mínimo se encuentra en $x_s = 0$ o en $x_s = 1$ ya que en x_s es máximo.

Veamos primero para $W_{\text{eff}} > 0$. Para este caso existe mínimo de Ω_0 en x_s según la Eq. (I.34) y Ω_0 presenta la forma dada por

$$\Omega_0 = W_{\text{eff}} x_s \left\{ \frac{z_0}{2} (1-x_s) + (z_1+z_0) (x_{c2}-x) \right\} + g(x) \quad (\text{I.35})$$

donde

$$x_{c2} = \frac{z_0 + z_1 (1 + \Delta_{\text{eff}})}{2 (z_0 + z_1)} \quad (\text{I.36})$$

y mostrada en la Figura (I.13) donde se grafica $\Omega_0 - g(x)$ vs. x_s .

También debemos poner la restricción $0 \leq x_s \leq 1$ ya que la concentración en la superficie no puede ser ni menor que 0 ni mayor que 1. Si escogemos $x_s = 0$ y llamamos x_{co} al valor de x para el cual $x_s = 0$

entonces

$$x_{co} = \frac{(1 + \Delta_{\text{eff}}) z_1}{2 (z_0 + z_1)} \quad (\text{I.37})$$

y si $x_s = 1$ y llamamos x_{c1} al valor de x para el cual $x_s = 1$ entonces

$$x_{c1} = \frac{z_0}{z_1 + z_0} + x_{co} \quad (\text{I.38})$$

de estas expresiones vemos que

$$x_{c1} - x_{co} = \frac{z_0}{z_1 + z_0} > 0 \quad (\text{I.39})$$

entonces x_s como función de x es una recta con pendiente positiva:

$$x_s = \frac{z_0 + z_1}{z_0} (x - x_{co}) \quad (\text{I.40})$$

que puede tener diferentes formas (Ver la Fig. I.14).

De la Fig. I.14 y del texto anterior vemos que $x_s = 0$ para $0 \leq x \leq x_{co}$, x_s es una recta con pendiente positiva para $x_{co} < x < x_{c1}$ y $x = 1$ para $x_{c1} \leq x \leq 1$.

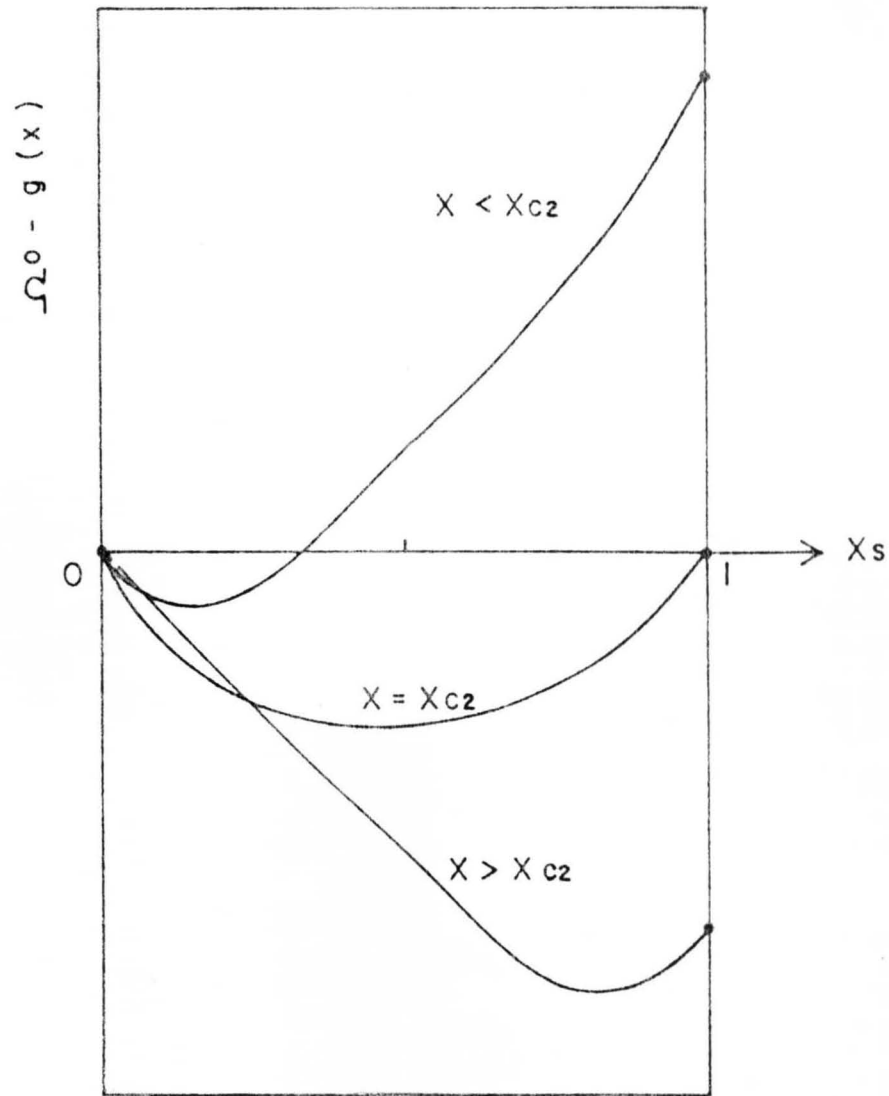


Fig.I.13 $\Omega_0 - g(x)$ como función de x_s . Una es con $x < x_{c2}$ y el mínimo se encuentra entre 0 y 0,5; para $x = x_{c2}$ el mínimo está en $x_s = 0.5$. Con $x > x_{c2}$ el mínimo está entre 0.5 y 1 o sea con $W_{eff} > 0$ el mínimo está entre $x_s = 0$ y $x_s = 1$.

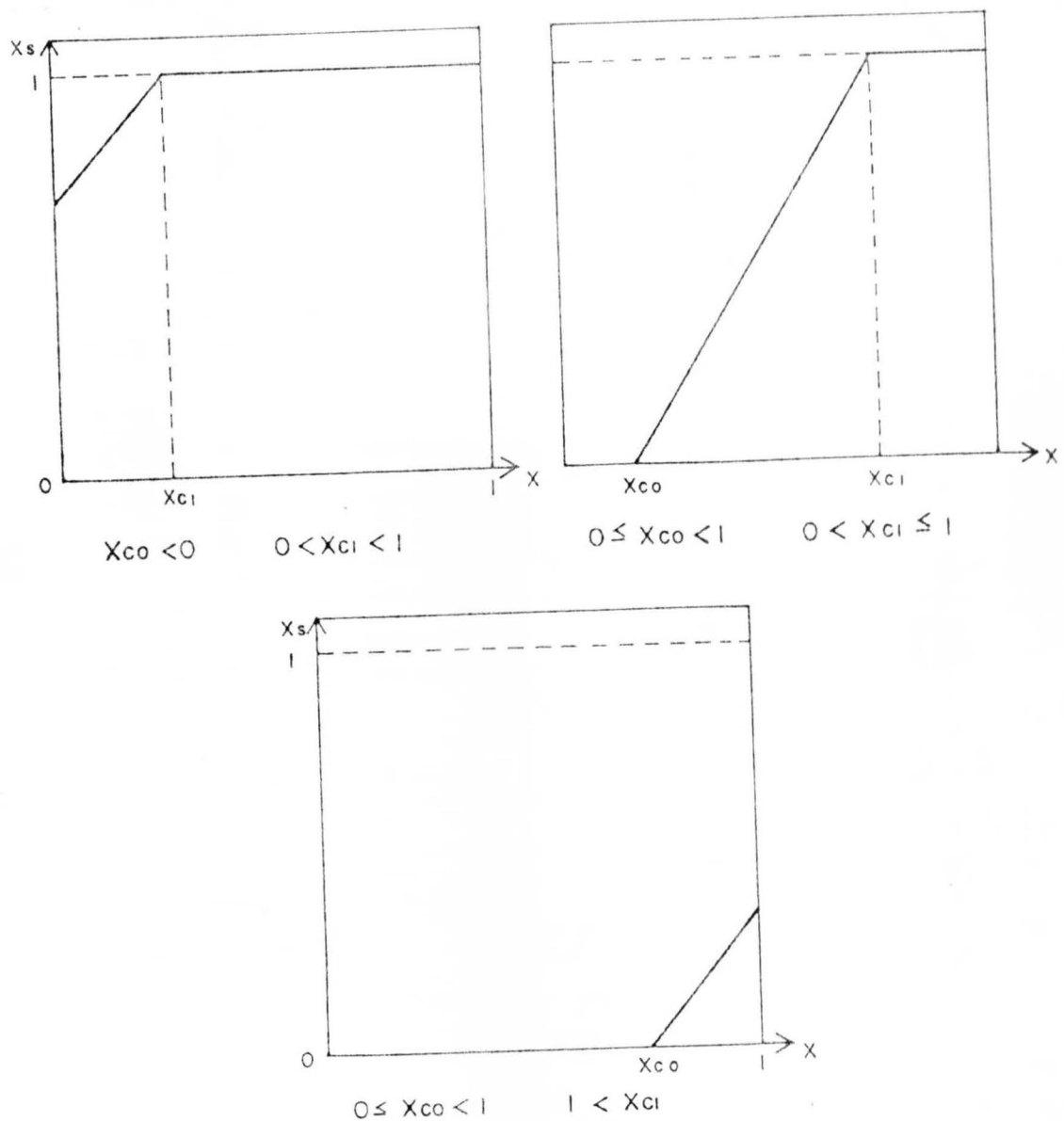


Fig.I.14 3 posibles formas para x_s como función de x . En la primera $x_{co} < 0$ y $0 < x_{c1} < 1$ y vemos que x_s nunca es cero para $T = 0$ y $x_s = 1$ para $x_{c1} \leq x \leq 1$. En la segunda $0 \leq x_{co} < 1$ y $0 < x_{c1} \leq 1$, en esta vemos que $x_s = 0$ para $0 < x \leq x_{co}$, x_s toma valores entre 0 y 1 para $x_{co} \leq x \leq x_{c1}$ y $x_s = 1$ para $x_{c1} \leq x \leq 1$. En la tercera $0 \leq x_{co} < 1$ y $1 < x_{c1}$, en esta x_s nunca es 1, es cero para $0 \leq x \leq x_{co}$ y crece hasta menos que 1 para $x_{co} < x \leq 1$.

Ahora tratemos para $W_{\text{eff}} < 0$. En este caso el mínimo se encuentra en

$$x_s = \begin{cases} 0 & \text{si } \Omega_0(1) > \Omega_0(0) \\ 1 & \text{si } \Omega_0(1) < \Omega_0(0) \end{cases} \quad (\text{I.41})$$

y Ω_0 tiene la forma mostrada en la Fig. I.15.

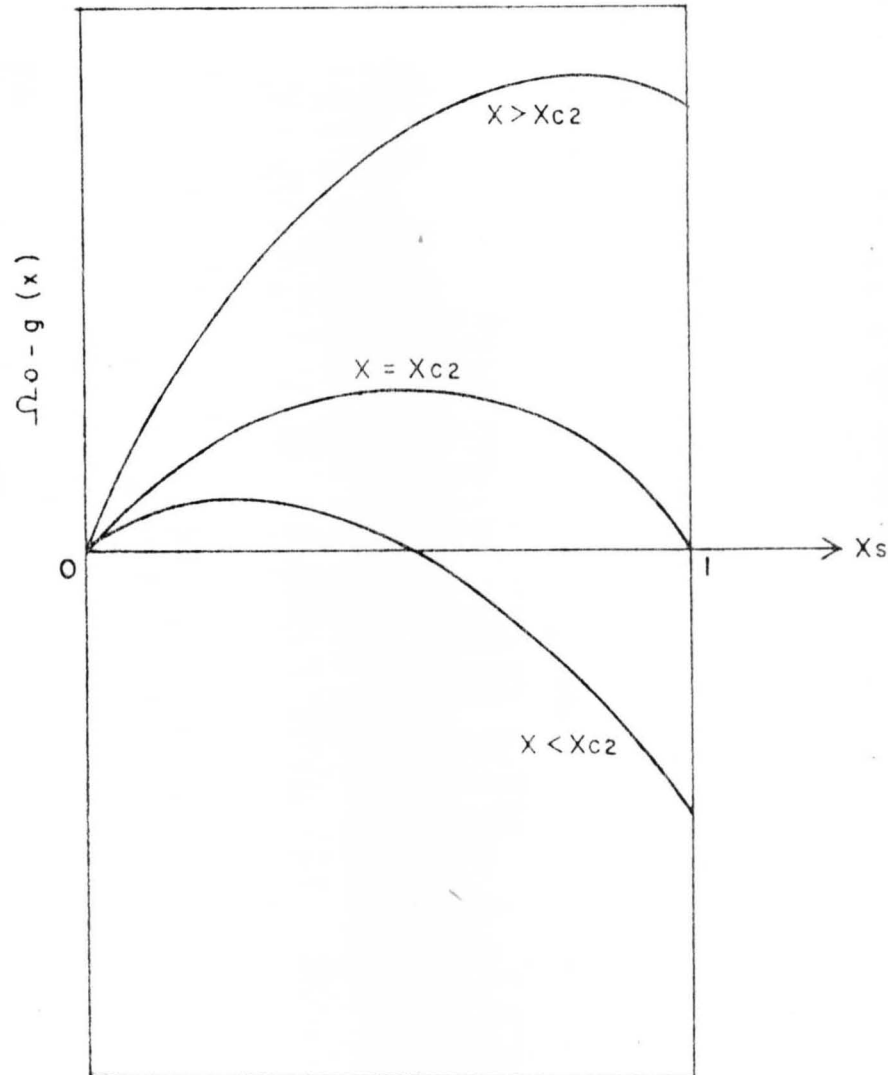
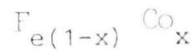


Fig. I.15 3 gráficas de Ω_0 como función de x_s para $W_{\text{eff}} < 0$. Para la curva con $x > x_{c2}$ el mínimo para x_s a $T=0$ se encuentra en $x_s=0$. Para $x=x_{c2}$ el mínimo se indetermina y para $x < x_{c2}$ el mínimo se encuentra en $x_s=1$ para $T=0$. El mínimo ocurre siempre en $x_s=0$ o en $x_s=1$.

Para nuestro caso que es la aleación



tenemos los valores dados por la ec. (I.18)

$$J_1 = J_{\text{CoCo}} = 98.44 \text{ eV/átomo}$$

$$J_2 = J_{\text{FeFe}} = 201.36 \text{ eV/átomo}$$

$$J_3 = J_{\text{CoFe}} = 124.47 \text{ eV/átomo}$$

además las energías de cohesión de Fe y Co (3)

$$U_1 = U_{\text{CoCo}} = 4.39 \text{ eV/átomo.} \quad (\text{I.42})$$

$$U_2 = U_{\text{FeFe}} = 4.28 \text{ eV/átomo.}$$

y con ellas calculamos

$$U_3 = U_{\text{CoFe}} = \sqrt{U_1 U_2} = 4.36 \text{ eV/átomo,}$$

de la Eq. (I.28) se obtiene

$$W_c = 0.0334 \text{ eV/átomo ; } \Delta_c = 2.90 \quad (\text{I.43})$$

$$W_M = 0.0155 \text{ eV./átomo; } \Delta_M = - 0.145$$

$$W_{\text{eff}} = 0.0489 \text{ eV/átomo; } \Delta_{\text{eff}} = 1.939$$

También tenemos $z_0 = 4$ y $z_1 = 2$ y de las Eqs. (I.34) y (I.35)

$$x_{\text{Co}} = 0.489 \quad \text{y} \quad x_{\text{c1}} = 1.156 \quad (\text{I.44})$$

y de la Eq. (I.36)

$$x_s = 1.5x - 0.734 \quad (\text{I.45})$$

a lo cual corresponde la Fig.I.16 para la gráfica de x_s como función de x .

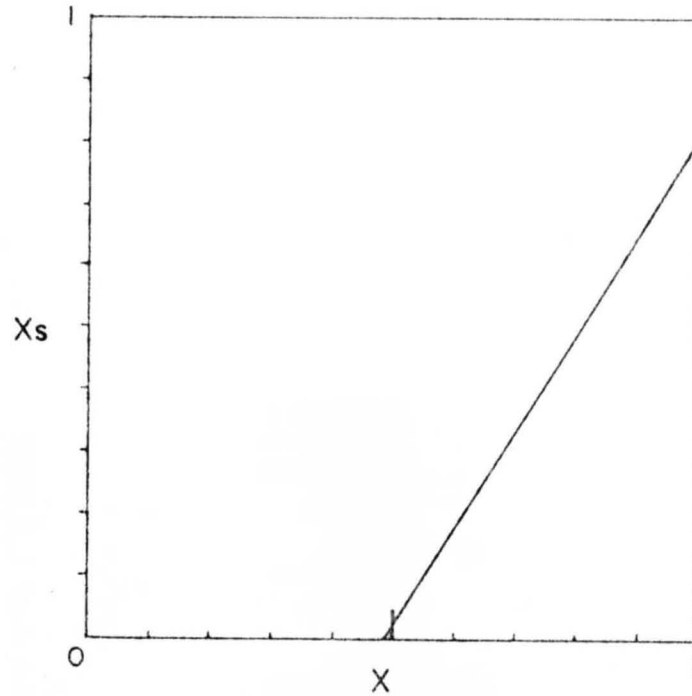


Fig.I.16. Gráfica de x_s como función de x en la que se observa que para concentraciones x en el sólido menores de 0.489, $x_s = 0$ y además x_s nunca llega a 1 ya que x no puede ser mayor que 1.

- o - o -

En la Fig.I.17 mostramos la concentración de Co en la superficie como función de la temperatura para $x = 20, 35, 50, 70$ y 90% de Co en el sólido. Como se puede ver, la concentración en la superficie limpia x_s empieza en x_s dada por la Eq.(I.45) para $x_{Co} \leq x \leq 1$ y $T = 0$ y $x_s = 0$ para $x < x_{Co}$ y $T = 0$, y aumenta paulatinamente hasta alcanzar un valor igual al del sólido para temperaturas relativamente altas.

En la Fig.I.18 se muestra la magnetización de la superficie limpia como una función de la temperatura y al igual que en el sólido se observa que parte del valor 1 a $T = 0$ y decae hasta el valor 0 para $T = T_c$.

En la Fig.I.19 se grafica la magnetización en la superficie con-

tra la magnetización en el sólido y se observa que para todas las concentraciones la magnetización en el sólido es siempre mayor que la magnetización en la superficie. La línea interrumpida correspondería a magnetización en el sólido igual a la magnetización en la superficie limpia. Todas las curvas para las diferentes concentraciones están por debajo de esta línea excepto para $T = 0$ y $T = T_c$ donde las magnetizaciones son iguales a 1 y a 0 respectivamente.

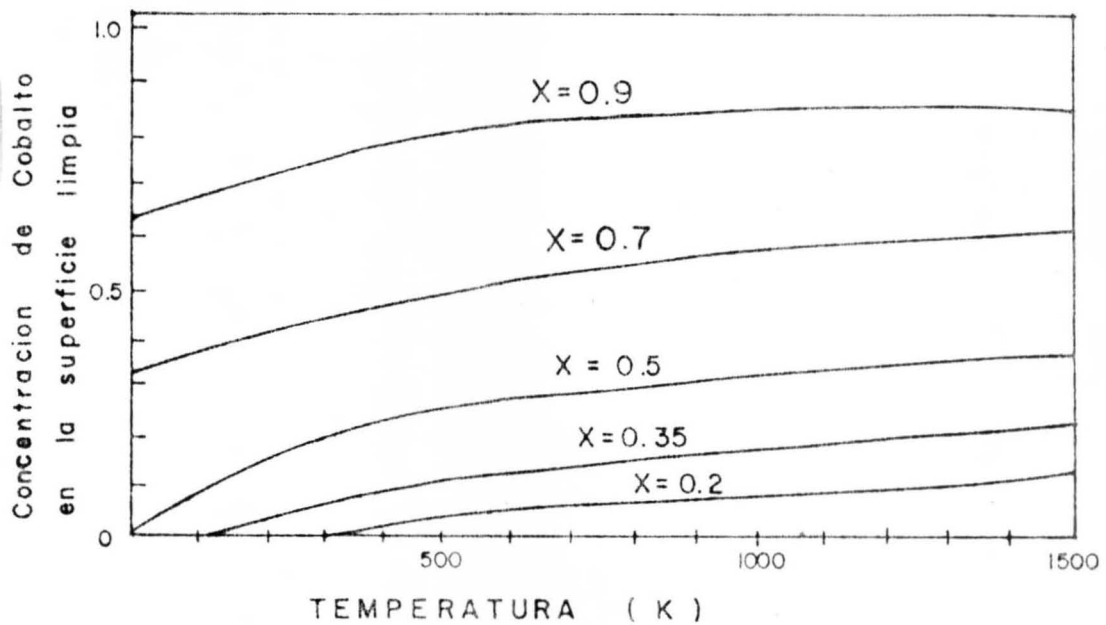


Fig.I.17 Concentración de Cobalto en la superficie limpia como -- función de la temperatura para diferentes concentraciones de Co en el sólido.

reproducida.

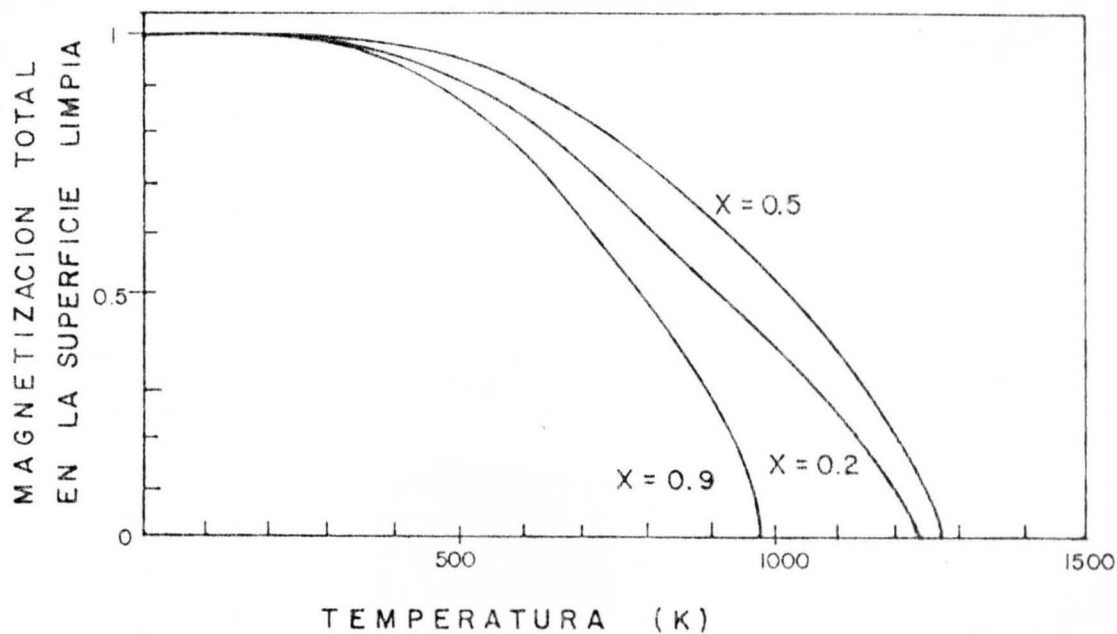


Fig.I.18 Magnetización total en la superficie limpia para diferentes concentraciones en el sólido.

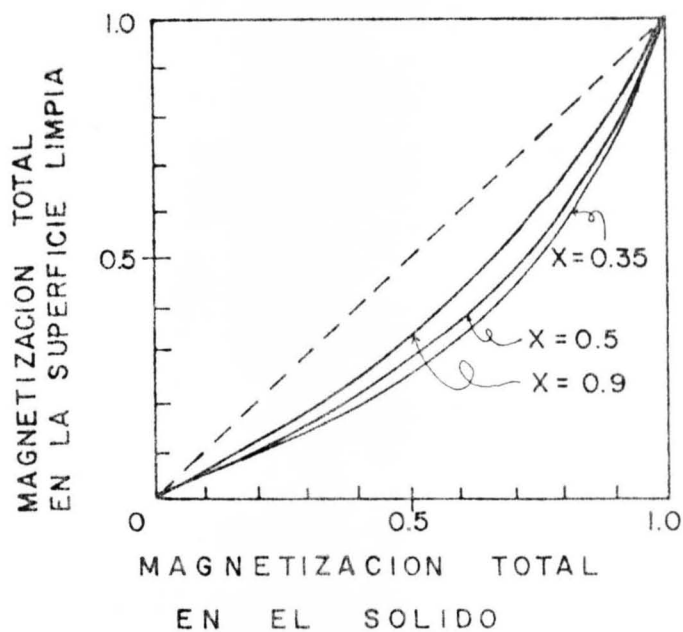


Fig.I.19 En el eje vertical se grafica la magnetización total en la superficie y en el eje horizontal la magnetización en el sólido para diferentes concentraciones nominales de Co. Nótese que el grado de magnetización de la superficie es menor que en el interior del sólido.

CAPITULO II

MODELOS DE LANGMUIR.

En el capítulo I se hizo el estudio de las propiedades termodinámicas del sólido (como sólido infinito) y de un sólido semi-infinito en contacto con el vacío, superficie limpia. En este capítulo vamos a describir como se adsorbe un gas monoatómico o diatómico sobre la superficie, o sea, vamos a estudiar la interface sólido-gas.

En primer lugar vamos a considerar que en la superficie tenemos un solo tipo de punto reticular, es decir, un solo tipo de átomos sobre los que se adsorbe el gas, que puede ser monoatómico o diatómico. Enseguida consideramos que en la superficie tenemos dos tipos de puntos reticulares, con lo cual podemos decir que nuestro sólido es una aleación binaria del tipo $A_x B_{1-x}$. Además en este capítulo consideramos siempre que la superficie no puede reacomodarse al entrar en contacto con el gas, decimos que está congelada.

-MODELO DE LANGMUIR CON GAS MONOATOMICO.

Para entrar de lleno a la quimisorción de hidrógeno en una aleación binaria ferromagnética es conveniente iniciar el estudio con el modelo más sencillo que es el de Langmuir con gas monoatómico. Este modelo considera la adsorción de átomos de un gas ideal monoatómico sobre un solo tipo de puntos reticulares en la superficie adsorbente, la cual no modifica su composición química (permanece congelada) debido a la adsorción. En el modelo de Langmuir la función de energía libre es bastante sencilla de minimizar (ver la ec.II.5) para encontrar la distribución de gas adsorbido sobre la superficie y su dependencia con la temperatura.

La función de energía libre por átomo se construye con la probabilidad de ocupación, θ , por la energía del estado ocupado, o sea, la energía de enlace, ese término es $-\theta\epsilon$. La entropía de los puntos reticulares donde se adsorbe el gas es $S = k \ln W$ siendo W el número de configuraciones de adsorción en los puntos reticulares de la superficie

$$W = \frac{n!}{n_H! (n - n_H)!}, \quad (\text{II.1})$$

donde n es el número total de átomos sobre la superficie y n_H es el número de átomos adsorbidos. Usando la aproximación de Stirling y con la definición

$$\theta = \frac{n_H}{n} \quad (\text{II.2})$$

que es la probabilidad de un átomo adsorbido, entonces

$$S = -k [\theta \ln \theta + (1 - \theta) \ln (1 - \theta)] \quad (\text{II.3})$$

Finalmente tenemos un último término, el cual me garantiza que el potencial químico del gas y el de la superficie son iguales, $-\mu\theta$, - donde

$$\mu = -\tau \ln \frac{\tau}{p V_Q}; \quad V_Q = \left(\frac{2\pi h^2}{M \tau} \right)^{3/2} \quad (\text{II.4})$$

μ es el potencial químico de un gas monoatómico ideal de spín cero y V_Q es el volumen cuántico obtenidos de (4) o de (5); M es la masa de los átomos del gas, p es la presión del gas, τ es el producto de la constante de Boltzmann k y la temperatura T y entonces la función de energía libre se escribe así

$$F = -\theta\epsilon + \tau [\theta \ln \theta + (1 - \theta) \ln (1 - \theta)] - \mu\theta \quad (\text{II.5})$$

minimizando a F con respecto de θ , es decir haciendo $\partial F/\partial \theta = 0$ se obtiene

$$\theta = \frac{1}{\exp \{-(\mu + \epsilon)/\tau\} + 1} \quad (\text{II.6})$$

y como

$$\exp(-\mu/\tau) = \frac{\tau}{p V_Q}$$

entonces

$$\theta = \frac{1}{\frac{\tau \exp(-\epsilon/\tau)}{p V_Q} + 1} \quad (\text{II.7})$$

que podemos escribir como

$$\theta = \frac{p}{p_0 + p} \quad (\text{II.8})$$

donde

$$p_0 = \frac{\tau \exp(\epsilon/\tau)}{V_Q} \quad (\text{II.9})$$

y con

$$k = 8.6283 \times 10^{-5} \text{ eV grad}^{-1}$$

$$M = 1.042 \times 10^{-12} \frac{\text{eV seg}^2}{\text{cm}^2}$$

$$\hbar = 6.5906 \times 10^{-16} \text{ eV seg}$$

obtengo $p_0 = 2.8482 \times 10^{11} \tau^{5/2} \exp(-\epsilon/\tau)$ (en torr).

Reescribiendo la ec. (II.8) en la forma

$$\theta = \frac{p/p_0}{1+p/p_0} \quad (\text{II.10})$$

obtengo la isoterma de Langmuir que se muestra en la Fig. II.1, en la que se grafica la fracción de átomos adsorbidos sobre la superficie en función de la razón de la presión p a p_0 .

Reescribiendo la ec. (II.8) en la forma

$$\theta = \frac{p}{2.8482 \times 10^{11} \tau^{5/2} \exp(-\epsilon/\tau) + p} \quad (\text{II.11})$$

se obtiene la gráfica de la fracción de átomos adsorbida como función de la temperatura, para una presión p (en torr) y ϵ (en eV) conocida, la cual se muestra en la Fig. II.2. En esta figura se muestran varias curvas para diferentes combinaciones de presión y energía de adsorción. Se observa que a temperaturas cerca de $T = 0$ se presenta una adsorción completa, es decir toda la superficie esta recubierta por el gas adsorbido. Al ir calentando la muestra se ve que para cada curva hay una temperatura a la cual se desadsorbe todo el gas en una forma mas o menos brusca.

Si en la ec.(II.11) mantengo fija la presión y la temperatura pue-

do obtener la gráfica de la fracción de átomos adsorbidos en función de la energía de enlace, la cual se muestra en la Fig. (II.3). Se observa en esta gráfica que la adsorción es casi nula para energías pequeñas y al aumentar la energía llega a un valor de la energía para la cual la adsorción crece abruptamente, hasta que llega a valores para los cuales se adsorbe fácilmente.

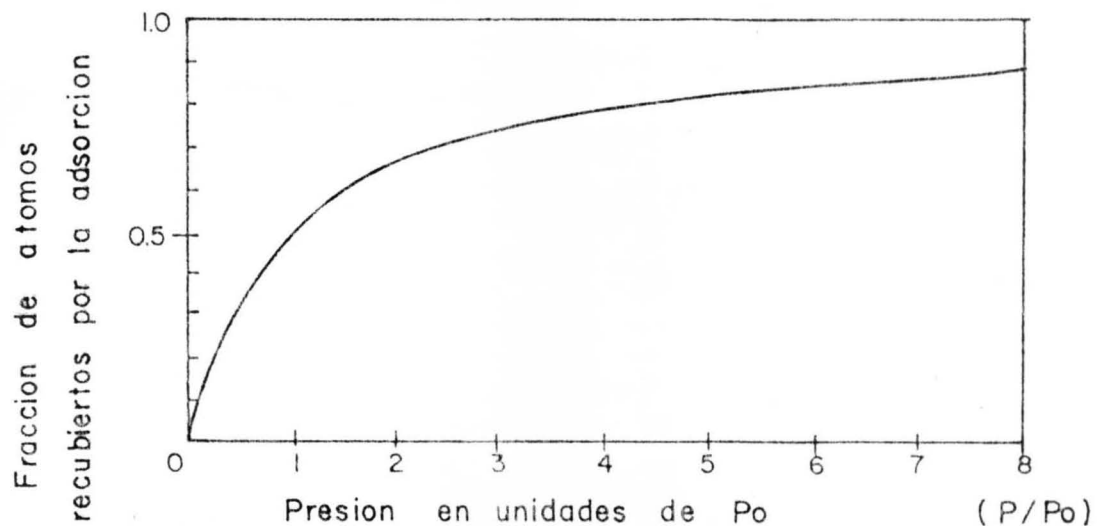


Fig. II.1 Fracción de átomos recubiertos por la adsorción según la isoterma de Langmuir para gas ideal monoatómico. La superficie del sólido está constituida por un solo tipo de átomos.

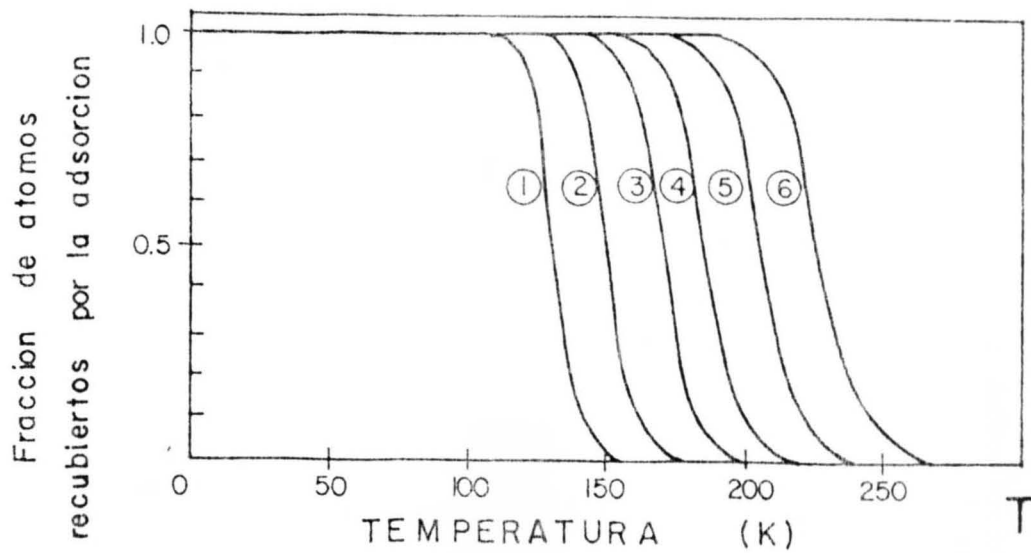


Fig.II.2 Resultados del modelo de Langmuir para la fracción de átomos recubiertos por la adsorción, para gas monoatómico, a presión y energía de enlace dadas. Se observa que al calentar la muestra el gas desadsorbe abruptamente.

	p(torr)	ϵ (eV)
1	1×10^{-5}	0.3
2	1×10^{-5}	0.35
3	1×10^{-5}	0.4
4	1×10^{-4}	0.4
5	1×10^{-4}	0.45
* 6	1×10^{-4}	0.5

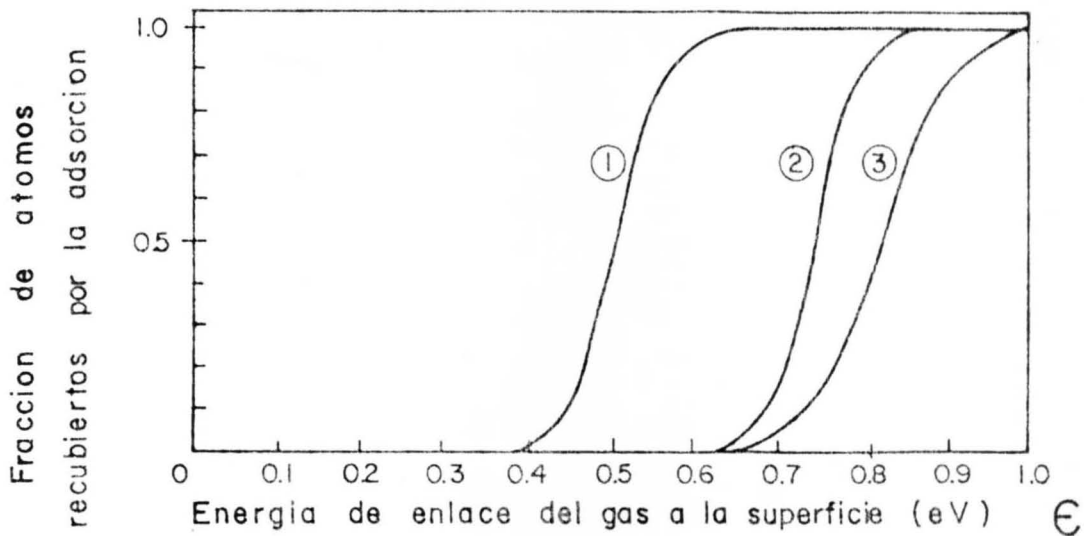


Fig.II.3 Fracción de átomos recubiertos por adsorción como función de la energía de enlace del gas monoatómico a la superficie, según el modelo de Langmuir.

	p(torr)	T(k)
1	0.1	300
2	1×10^{-5}	300
3	0.1	463.6

-MODELO DE LANGMUIR PARA GAS DIATOMICO.

Ahora consideramos que el gas es ideal diatómico y que en la superficie se lleva a cabo la reacción $H_2 \rightleftharpoons 2 H_{ads}$, o sea se disocia la molécula diatómica, y para que exista equilibrio en la reacción se necesita que la suma de los productos de los potenciales químicos de las especies y los coeficientes de especies sea nula (5) es decir

$$\mu_{H_2} - 2\mu_H = 0 \quad (II.12)$$

μ_{H_2} es el potencial químico del gas diatómico ideal y μ_H es el potencial químico del hidrógeno adsorbido. El potencial químico μ_{H_2} se obtiene de (4)

$$\mu_{H_2} = - \tau \ln \left\{ \frac{\tau \exp(1)}{p V_Q} \right\} - \epsilon_0 \quad (II.13)$$

donde ϵ_0 es la energía de disociación del gas. Con esto escribimos la función de energía libre

$$F = - \theta \epsilon + \tau \left\{ \theta \ln \theta + (1-\theta) \ln (1-\theta) \right\} - \frac{1}{2} \theta \mu_{H_2} \quad (II.14)$$

en donde podemos ver que no se han alterado los dos primeros términos ya que la superficie sigue igual, con un solo tipo de puntos reticulares y la configuración del sustrato no cambia.

Al realizar $\partial F / \partial \theta = 0$ estamos minimizando a F con respecto de θ y obtenemos

$$\theta = \frac{p^{1/2}}{p^{1/2} + P_0^{1/2}} \quad (II.15)$$

donde $P_0 = \frac{\tau}{V_Q} \exp(1 - 2\epsilon_\mu / \tau)$ torr (II.16)

y $\epsilon_\mu = \epsilon - \epsilon_0 / 2$ (II.17)

La ec. (II.14) se puede reescribir en la forma

$$\theta = \frac{(p/p_0)^{1/2}}{1 + (p/p_0)^{1/2}}$$

y al graficar la fracción de átomos adsorbida θ en función de la razón de p a p_0 se obtiene la Fig.(II.4) que es la isoterma de Langmuir para gas diatómico ideal.

Reescribiendo la ec.(II.14) en la forma

$$\theta = \frac{p^{1/2}}{1.479 \times 10^6 \tau^{5/4} \exp(-\epsilon_\mu/\tau) + p^{1/2}} \quad (\text{II.18})$$

puedo obtener la Fig.II.5, donde se grafica la fracción de átomos θ en función de la temperatura y en la Fig.II.6 se grafica la fracción de átomos adsorbidos θ como función de la energía ϵ_μ . Al comparar la Fig. II.5 con la Fig.II.2 se observa que la adsorción cae más abruptadamente para gas diatómico que para gas monoatómico, y al comparar la Fig.II.6 con la Fig.II.3 se observa que la adsorción crece más bruscamente con la energía para gas diatómico que monoatómico. Esto se observa comparando las curvas marcadas con (*) y (•) que presenta el mismo conjunto de parámetros.

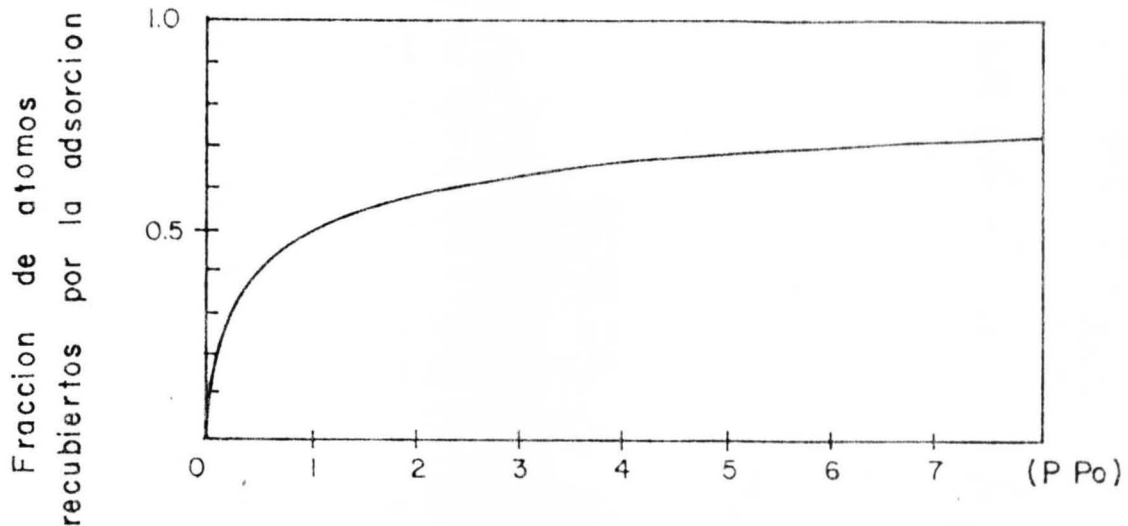


Fig.II.4 Fracción de átomos recubiertos por la adsorción según la isoterma de Langmuir para gas ideal diatómico. La superficie del sólido está constituida por un solo tipo de átomos.

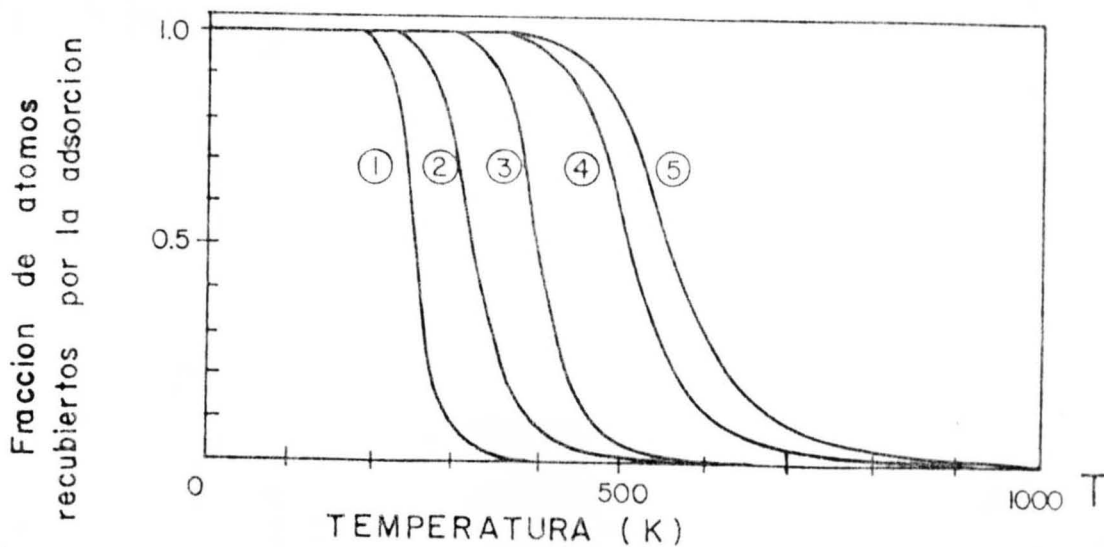


Fig.II.5 Resultados del modelo de Langmuir para la fracción de átomos recubiertos por la adsorción, para gas diatómico, a presión y energía de enlace dadas. Se observa que al calentar la muestra el gas desadsorbe abruptamente.

	p(torr)	ϵ (eV)
1	1×10^{-4}	0.3
2	0.1	0.3
* 3	1×10^{-4}	0.5
4	0.1	0.5
5	1	0.5

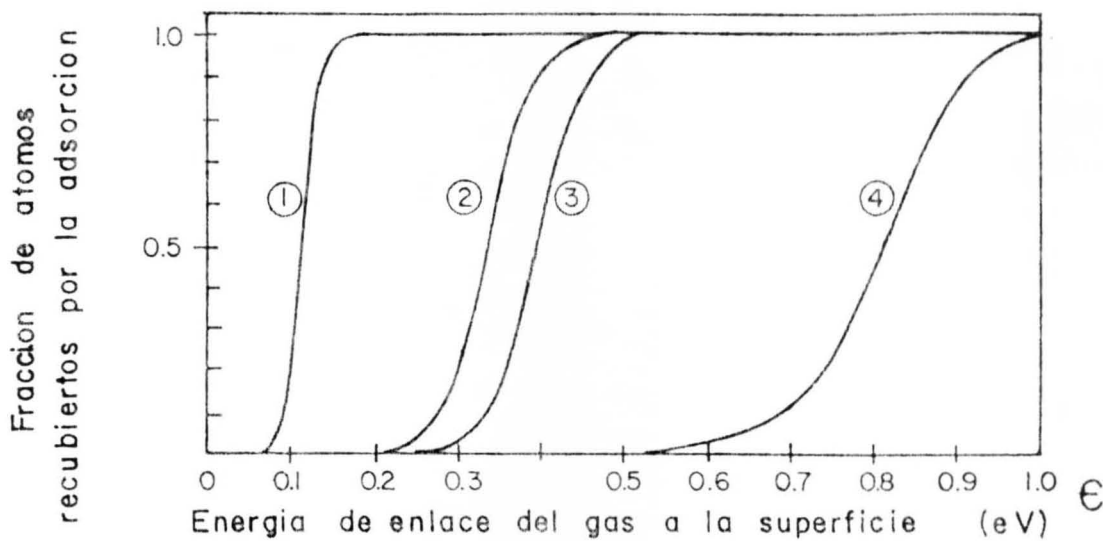


Fig.II.6 Fracción de átomos recubiertos por adsorción como función de la energía de enlace del gas diatómico a la superficie, para temperatura y presión dadas, según el modelo de Langmuir.

	p(torr)	T(k)
1	1×10^{-3}	115.9
2	1×10^{-3}	300
† 3	1×10^{-5}	300
4	1×10^{-5}	579.5

-MODELO DE LANGMUIR PARA UNA ALEACION DEL TIPO $A_x B_{1-x}$

Vamos ahora a considerar el modelo en el cual tenemos dos tipos de puntos reticulares en la superficie, es decir, el sólido es una aleación binaria del tipo $A_x B_{1-x}$, y continuamos con un gas ideal diatómico, por lo cual no se modifica la condición de equilibrio dada por la ec. (II.12) del modelo anterior, pero si se modifica la energía de adsorción y la entropía del gas adsorbido. La entropía va a ser $S = k \ln W$

$$\text{donde} \quad W = \frac{N!}{N_A \theta_A! N_B \theta_B! (N_A - N_A \theta_A)! (N_B - N_B \theta_B)!} \quad (\text{II.19})$$

o sea el número de configuraciones de dos tipos de puntos reticulares en la superficie. Para este caso se cumple $N_A \theta_A + N_B \theta_B = N$ donde $N_A \theta_A$ es la fracción de átomos del tipo A con gas adsorbido, $N_B \theta_B$ es la fracción de átomos B con gas adsorbido y N es el número de átomos en la superficie. Con la aproximación de Stirling

$$S = -kN \left\{ \alpha \ln \alpha + \beta \ln \beta + (x_s - \alpha) \ln (x_s - \alpha) + (1 - x_s - \beta) \ln (1 - x_s - \beta) \right\} \quad (\text{II.20})$$

$$\text{donde} \quad \alpha = \frac{N_A \theta_A}{N} \quad ; \quad \beta = \frac{N_B \theta_B}{N} \quad (\text{II.21})$$

o sea α es la adsorción sobre átomos A y β es la adsorción sobre átomos B. Y

$$x_s = \frac{N_A}{N}$$

que es la concentración de átomos A en la superficie. Con esto la función de energía libre es

$$F = -\alpha H_A - \beta H_B + \tau \left\{ \alpha \ln \alpha + \beta \ln \beta + (x_s - \alpha) \ln (x_s - \alpha) + (1 - x_s - \beta) \ln (1 - x_s - \beta) \right\} - (\alpha + \beta) \mu_H \quad (\text{II.22})$$

donde H_A y H_B son las energías de enlace sobre A y sobre B, $(\alpha + \beta)$ es la adsorción total sobre la superficie.

Al minimizar a F respecto a α y respecto a β se obtiene

$$\alpha = \frac{x_s p^{1/2}}{p^{1/2} + P_\alpha^{1/2}} \quad (\text{II.23})$$

donde

$$P_\alpha = \frac{\tau}{V_Q} \exp\left(1 - \frac{2H_1}{\tau}\right) \quad (\text{II.24})$$

y

$$H_1 = H_A - \epsilon_0/2 \quad (\text{II.25})$$

además

$$\beta = \frac{(1-x_s) p^{1/2}}{p^{1/2} + P_\beta^{1/2}} \quad (\text{II.26})$$

donde

$$P_\beta = \frac{\tau}{V_Q} \exp\left(1 - \frac{2H_2}{\tau}\right) \quad (\text{II.27})$$

y

$$H_2 = H_B - \epsilon_0/2. \quad (\text{II.28})$$

Reescribiendo las ecs. (II.22) y (II.23) se obtienen

$$\alpha = \frac{x_s (p/P_\alpha)^{1/2}}{1 + (p/P_\alpha)^{1/2}} \quad (\text{II.29})$$

y

$$\beta = \frac{(1-x_s) (p/P_\beta)^{1/2}}{1 + (p/P_\beta)^{1/2}} \quad (\text{II.30})$$

que como se muestra en la Fig.II.7 son isotermas para α y β como función de la razón $(p/P_{\alpha,\beta})^{1/2}$ para una concentración de átomos A en la

superficie dada.

Sustituyendo las ecs.(II.24) y (II.27) en (II.23) y (II.26) se puede graficar la fracción de átomos A y átomos B adsorbidos en la superficie como función de la temperatura, ver Fig.II.8, en donde se observa -- como se desadsorbe el gas primero de un tipo de átomos y luego del otro, dependiendo de las energías de enlace, al ir aumentando la temperatura. Si sumamos las expresiones para α y β anteriores podemos graficar el recubrimiento total como función de la temperatura, ésta aparece con -- línea continua en la Fig.II.9 y se observa como existen dos estados de adsorción, puesto que la curva se cae dos veces, una al desadsorberse el gas de un elemento y otra al desadsorberse del otro. En esta misma -- Fig.II.9, con línea interrumpida tenemos la gráfica de

$$- \frac{1}{1000} \frac{d(\alpha+\beta)}{dT}, \quad (II.31)$$

cantidad que es proporcional al flujo de desorción, en función de la -- temperatura y se observa que al desadsorberse el gas de un elemento se presenta un pico cuya área es la cantidad de gas que estaba adsorbido y cuya posición en la temperatura depende de la energía de adsorción. -- Después se presenta otro pico para cuando se desadsorbe gas del otro -- elemento.

Se presenta en la Fig.(II.10) una gráfica de fracción de átomos -- adsorbidos en el elemento B como función de fracción de átomos adsorbidos en el elemento A. Se observa que para diferentes valores de presión, concentración de átomos A en la superficie, energía de disociación y energías de adsorción, tenemos diferentes curvas, partiendo todas de una recta de 135° y una ordenada al origen de 1, la cual corresponde a $T = 0$. El punto de partida depende solo del valor de la concentración de átomos A en la superficie x_s , después es una recta paralela a uno de los ejes, que depende de las energías de adsorción, que va del punto $T = 0$ al valor de x_s o de $1-x_s$ en los ejes y continua sobre -- ese eje hasta el origen (cero recubrimiento), que corresponde a $T \rightarrow \infty$.

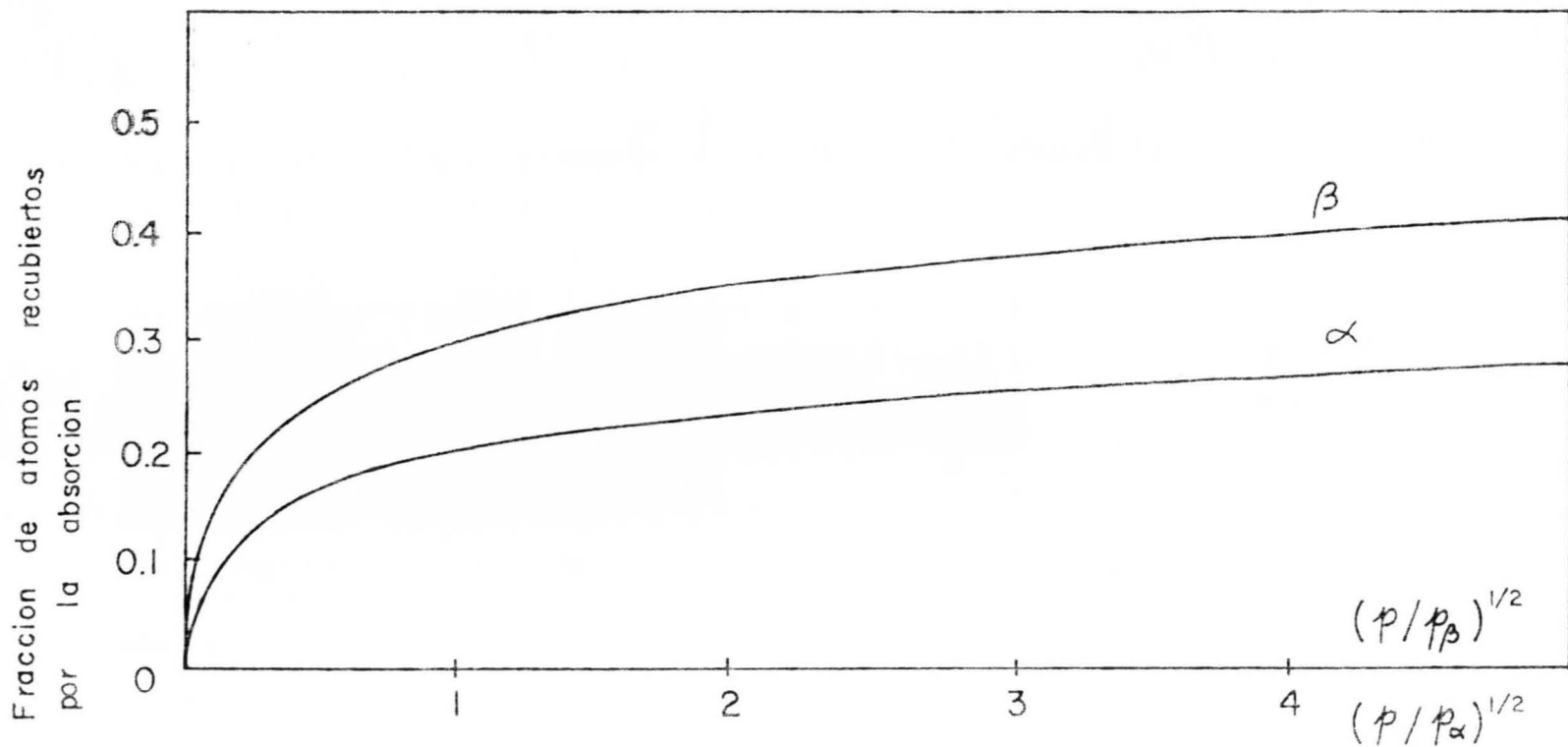


Fig.II.7 Fracción de átomos A o B recubiertos por la adsorción según isoterma de Langmuir, para una concentración de 40% de átomos A en la superficie y con gas diatómico ideal. La superficie del sólido está constituida por dos tipos de átomos.

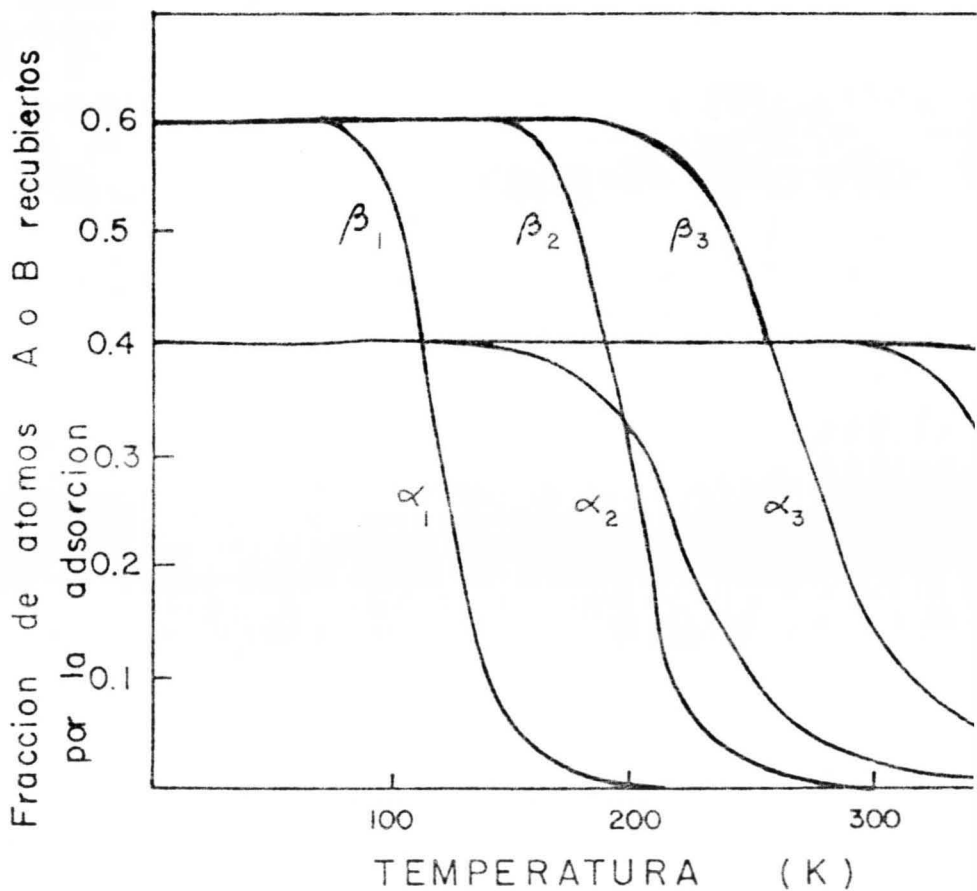


Fig.II.8 Fracción de átomos A o B recubiertos por la adsorción como función de la temperatura para una concentración de 40% de átomos A en la superficie, para presiones y energías de enlace del gas diatómico ideal dadas.



	p(torr)	ϵ (eV)
1	0.1	0.2
2	1×10^{-5}	0.4
3	0.1	0.4

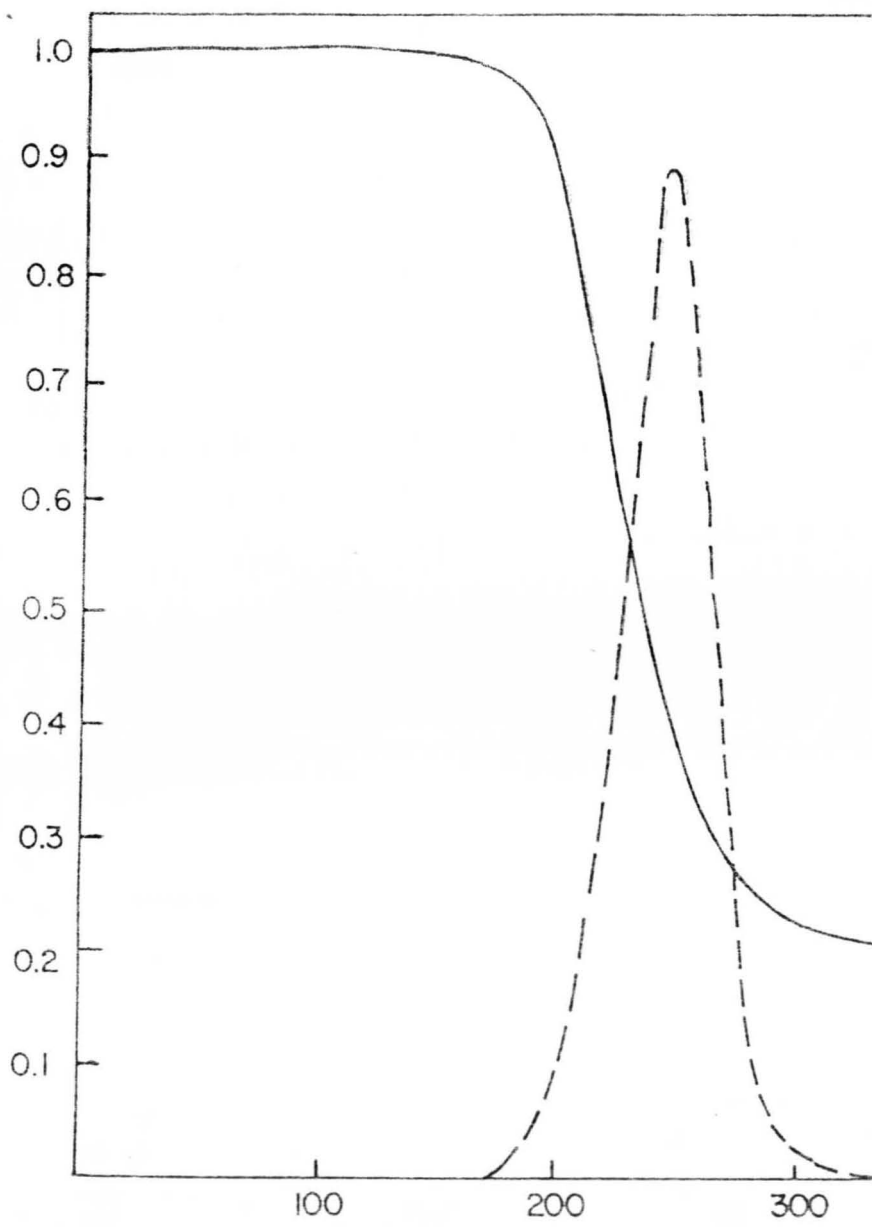
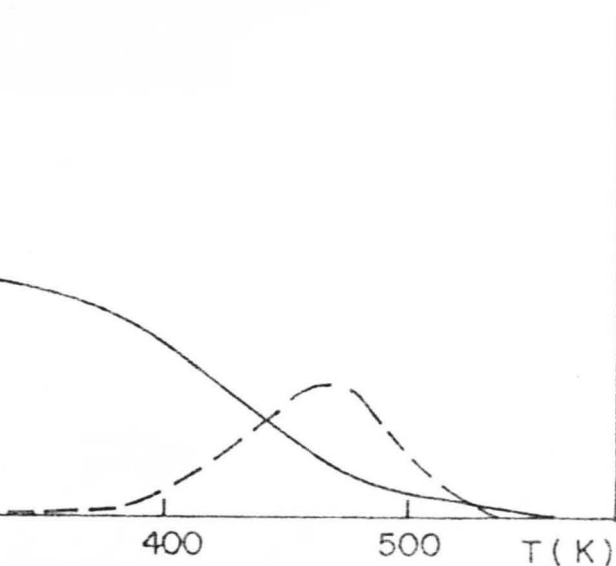


Fig.II.9

— Recubrimiento de la superficie, θ , - - -
--- Flujo de desorción en unidades arbitra-
rias para una concentración (x_s) de 20% -
de átomos A en la superficie, una presión
(p) de 10^{-3} torr, energía de enlace de
los átomos A (H_1) de 0.5 eV, energía de
enlace de los átomos B (H_2) de 0.25 eV. -
El gas es diatómico ideal y la superficie
está constituida por dos tipos de puntos
reticulares.



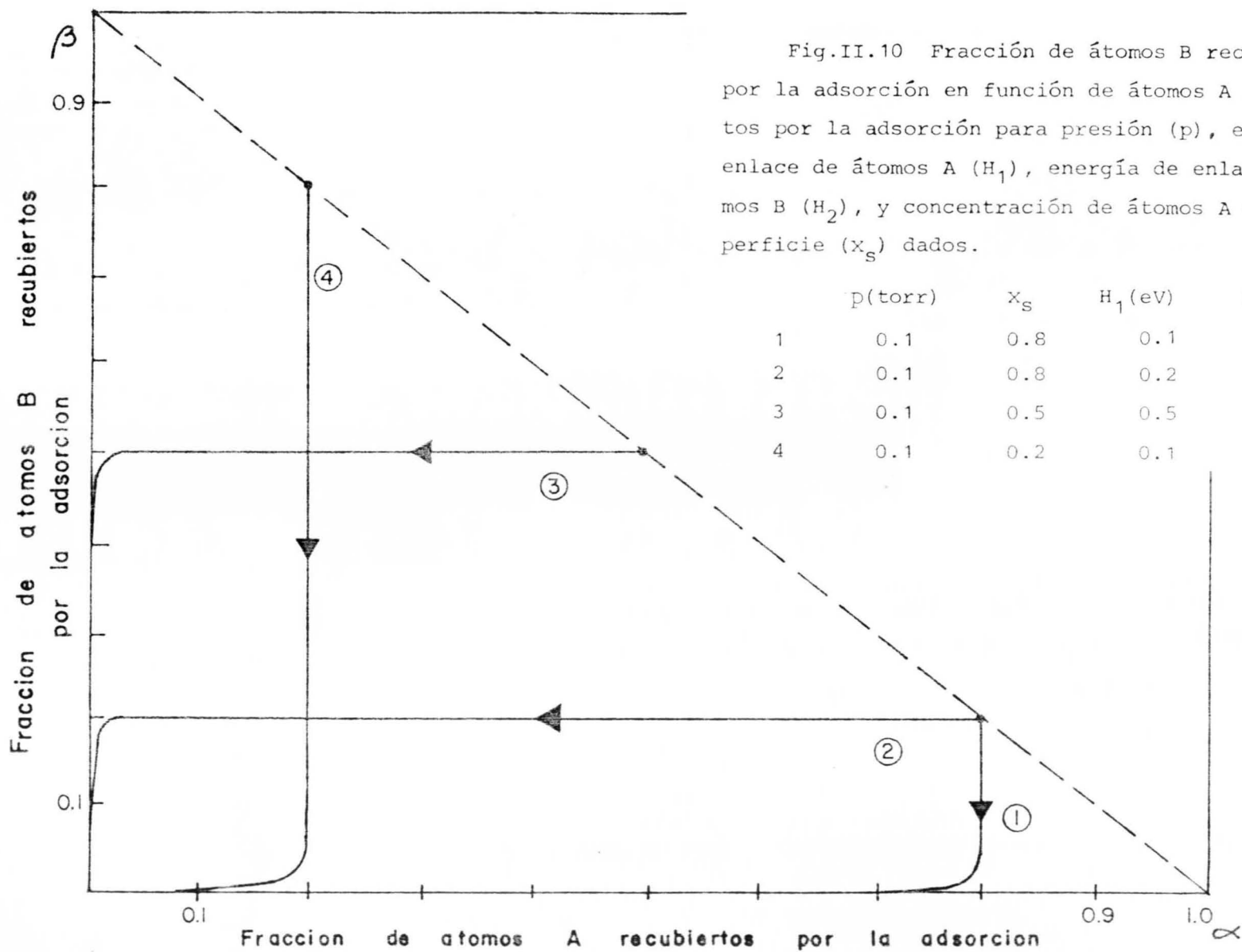


Fig.II.10 Fracción de átomos B recubiertos por la adsorción en función de átomos A recubiertos por la adsorción para presión (p), energía de enlace de átomos A (H_1), energía de enlace de átomos B (H_2), y concentración de átomos A en la superficie (x_s) dados.

	p (torr)	x_s	H_1 (eV)	H_2 (eV)
1	0.1	0.8	0.1	0.2
2	0.1	0.8	0.2	0.1
3	0.1	0.5	0.5	0.25
4	0.1	0.2	0.1	0.2

CAPITULO III

ADSORCION

En el capítulo anterior estudiamos la adsorción en modelos de -- Langmuir, en los que el sustrato o superficie está congelado, es decir, sin libertad para cambiar su composición. Ahora vamos a construir un modelo en el que los átomos de la superficie (un plano cristalográfico (110) de una estructura bcc) tienen libertad para intercambiarse con -- los átomos del sólido. El modelo es similar al que se discutió en el capítulo I en el cual se incluye ahora la adsorción de hidrógeno en la manera en que se hizo en el capítulo II. Basándonos en mediciones -- experimentales (6), suponemos que los átomos de la superficie tienen -- un momento magnético el cual es reducido a cero al adsorber un átomo -- de hidrógeno. Suponemos también que los hidrógenos adsorbidos no --- interactúan entre sí, lo cual limita la validez de nuestro cálculo a presiones bajas y altas temperaturas.

- ENERGIA INTERNA.

Si llamamos $N_A^S \theta_A$ al número de átomos A en la superficie con -- hidrógeno adsorbido y $N_B^S \theta_B$ al número de átomos B en la superficie -- con hidrógeno adsorbido y debido a la libertad que tienen los átomos -- para moverse vamos a tener que el número total de átomos en la superfi- cie es

$$N^S = N_{A\uparrow}^S + N_{A\downarrow}^S + N_A^S \theta_A + N_{B\uparrow}^S + N_{B\downarrow}^S + N_B^S \theta_B \quad (\text{III.1})$$

donde los átomos A o B pueden tener su spín \uparrow ó \downarrow o tener un hidró- geno enlazado en cuyo caso pierde su momento magnético (en este caso -- los variables que llevan indicado el spín no tienen hidrógeno adsorbido y los que no lo llevan si tienen hidrógeno adsorbido) dividiendo por -- N^S y con

$$p_{IO}^S = \frac{N_{IO}^S}{N^S}; \quad \alpha = \frac{N_A^S \theta_A}{N^S}; \quad \beta = \frac{N_B^S \theta_B}{N^S} \quad (\text{III.2})$$

donde $I = A, B$; $\sigma = \uparrow, \downarrow$, entonces

$$p_{A\uparrow}^S + p_{A\downarrow}^S + \alpha + p_{B\uparrow}^S + p_{B\downarrow}^S + \beta = 1, \quad (\text{III.3})$$

asimismo

$$X_S = p_{A\uparrow}^S + p_{A\downarrow}^S + \alpha \quad (\text{III.4})$$

es la concentración de átomos A en la superficie y

$$\xi_{AS} = p_{A\uparrow}^S - p_{A\downarrow}^S; \quad \xi_{BS} = p_{B\uparrow}^S - p_{B\downarrow}^S \quad (\text{III.5})$$

son las magnetizaciones de los átomos A y B respectivamente.

En la Fig.III.1 se ilustra la situación en la superficie. En ella se presentan enlaces de átomos de la superficie con átomos de hidrógeno, en este caso el número de coordinación es $z_s = 1$ ya que sólo puede adsorberse un hidrógeno sobre un átomo y un átomo sólo puede adsorber un hidrógeno. También existen enlaces de átomos de la superficie con átomos de la superficie misma cuyo número de coordinación es $z_o = 4$. Además tenemos enlaces de la superficie con el sólido, número de coordinación $z_1 = 2$. En la misma figura III.1 se presentan las interacciones tanto química como magnética, presentándose la primera en todos los enlaces y la segunda sólo entre enlaces en los cuales ninguno de los dos átomos del enlace sea hidrógeno o tenga un hidrógeno adsorbido.

Para construir la energía interna necesitamos clasificar los tipos de pares, su energía y el número de ellos. Distinguiamos los tres tipos de pares, que se ilustran en la figura III.1, superficie-gas (S-G), superficie-superficie (S-S) y superficie-sólido (S-B).

Para los enlaces S-G tenemos el número de coordinación $z_s = 1$, y si H_I es la energía de enlace del hidrógeno con el átomo I y siendo $N_I^S \theta_I$ el número de átomos I con hidrógeno resulta que la energía de enlace S-G es

$$- N_A^S \theta_A H_A - N_B^S \theta_B H_B \quad (\text{III.6})$$

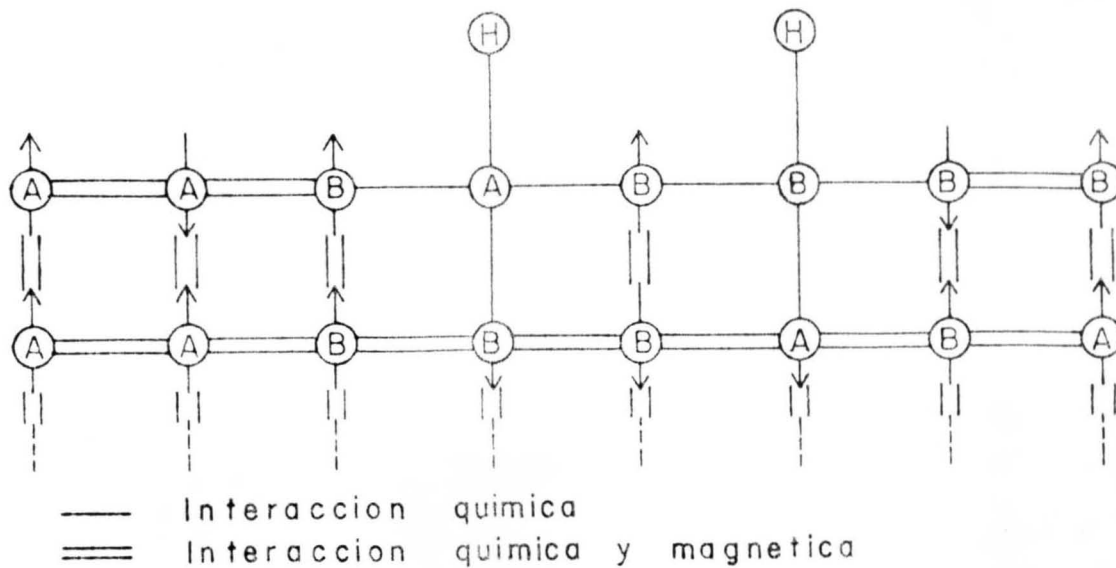


Fig.III.1 Enlaces de los átomos de la superficie con átomos de hidrógeno, átomos de la superficie misma y átomos del sólido con número de coordinación $z_s = 1$, $z_o = 4$ y $z_1 = 2$ respectivamente. Se especifica el tipo de interacción con — interacción química y == interacción química y magnética.

Para los enlaces S-S consideramos los planos (110) de una estructura bcc. Hay 4 primeros vecinos para cada átomo de la superficie. Un tipo de enlaces es entre átomos sin hidrógeno, esto es, los enlaces pueden ser átomos tipo A o B con spín \uparrow o \downarrow , es decir, los enlaces -- son del tipo

$$(I\sigma S) - (J\eta S)$$

donde $I, J = A, B$ son los tipos de átomos y $\sigma, \eta = \uparrow, \downarrow$ es el spín del -- átomo. El número de tipos de enlaces es $2 \times 2 \times 2 \times 2 = 16$ tipos de enlaces, y se muestran en la tabla I.1. (Pag. I-3), con la única diferencia que ahora el número de coordinación es z_o . En la misma superficie otros enlaces son los de átomos con spín, o sea sin hidrógeno, - con átomos sin spín, es decir con hidrógeno. Son enlaces del tipo

$$(I\gamma S) - (J\rho S)$$

donde $I, J = A, B$ pero γ y ρ solo pueden ser H y/o V, para denotar que el átomo superficial está con hidrógeno o vacío, por lo cual hay $2 \times 2 \times 2 \times 1 = 2 \times 1 \times 2 \times 2 = 8$ tipos de enlaces, con diferente interacción química. El número de coordinación sigue siendo z_0 ya que están en la superficie. Para estos enlaces se construye la tabla III.1.

Tipo de pares	Energía del par	Probabilidad del par	Número de pares de cada tipo
$2A^H A^V$	$- U_{AA}$	$P_A^S \alpha$	$z_0/2 N^S P_A^S \alpha$
$2A^H B^V$	$- U_{AB}$	$P_B^S \alpha$	$z_0/2 N^S P_B^S \alpha$
$2B^H A^V$	$- U_{AB}$	$P_A^S \beta$	$z_0/2 N^S P_A^S \beta$
$2B^H B^V$	$- U_{BB}$	$P_B^S \beta$	$z_0/2 N^S P_B^S \beta$

Tabla III.1. Energía de enlace, probabilidad y número de pares de cada tipo para el enlace en el cual uno de los átomos tiene adsorbido un hidrógeno y ambos están en la superficie.

- o - o - o -

En la Tabla III.1 vemos que en la tercer columna no aparece el espín que tiene el átomo vacío ya que no interesa puesto que no hay interacción magnética.

En la superficie existen también los enlaces entre átomos con hidrógeno, es decir sin característica magnética ambos. Estos enlaces son del tipo

$$(IHS) - (JHS)$$

donde $I, J = A, B$ existiendo entonces 4 enlaces de este tipo que se muestran en la Tabla III.2

Ahora analicemos la interacción de superficie con sólido (S-B). En este caso el número de coordinación es $z_1 = 2$. Los enlaces son de átomos de la superficie con hidrógeno o sin hidrógeno con átomos sin hidrógeno en el bulto ya que, suponemos, el hidrógeno no penetra al sólido.

Tipo de par	Energía del par	Probabilidad del par	Número de pares de cada tipo
$A^H \quad A^H$	$- U_{AA}$	$\alpha \alpha$	$z_O/2 N^S \alpha \alpha$
$B^H \quad B^H$	$- U_{BB}$	$\beta \beta$	$z_O/2 N^S \beta \beta$
$2A^H \quad B^H$	$- U_{AB}$	$\alpha \beta$	$z_O/2 N^S \alpha \beta$

Tabla III.2. Energía de enlace, probabilidad y número de pares de cada tipo para el enlace en el cual los dos átomos tienen hidrógeno adsorbido y están en la superficie.

- o - o - o -

Cuando los enlaces son entre átomos sin hidrógeno tanto en la superficie como en el sólido la interacción es tanto química como magnética con enlaces del tipo

$$(I\sigma S) - (J\eta B)$$

y como S y B están ya fijas pero no así A, σ y η entonces son $2 \times 2 \times 1 \times 2 \times 2 \times 1 = 16$ tipos de enlaces. Estos se pueden obtener de la tabla I.1 solo que el primer elemento es con superíndice S indicando que se encuentra en la superficie (la indicación de que son sin hidrógeno se revela en que poseen spín) y para el otro sería B indicando que está en el sólido, pero podemos olvidarnos de este último ya que son los del sólido. Por ejemplo el enlace $A_{\downarrow}^S \quad A_{\downarrow}$, átomo A superficial con spín \downarrow con átomo A en el sólido con spín \downarrow , con probabilidad $P_{A\downarrow}^S P_{A\downarrow}$, energía $- U_{AA} - J_{AA}$ y $z_1 N^S P_{A\downarrow}^S P_{A\downarrow}$ número de pares con este tipo. Además tenemos la interacción de átomos con hidrógeno en la superficie y átomos en el sólido. Esta interacción es sólo química ya que el de la superficie perdió su naturaleza magnética. Los enlaces son del tipo

$$(I S) - (J)$$

o sea átomos I con hidrógeno (sin spín) en la superficie con átomos J en el sólido (no importa que spín ya que no hay interacción magnética). Son $2 \times 1 \times 2 = 4$ enlaces de este tipo que se muestran en la tabla III.3

Tipo de pares	Energía del par	Probabilidad del par	Número de pares de cada tipo
A_s A	$- U_{AA}$	αx	$z_1 N^S \alpha x$
A_s B	$- U_{AB}$	$\alpha (1-x)$	$z_1 N^S \alpha (1-x)$
B_s A	$- U_{AB}$	βx	$z_1 N^S \beta x$
B_s B	$- U_{BB}$	$\beta (1-x)$	$z_1 N^S \beta (1-x)$

Tabla III.3. Energía de enlace, probabilidad y número de pares de cada tipo para el enlace de un átomo de la superficie con hidrógeno y un átomo del sólido.

- o - o - o -

En la Tabla III.3 se observa que ya se ha sustituido $p_A^S = \alpha$; $p_B^S = \beta$ y las concentraciones nominales $p_{A\uparrow} + p_{A\downarrow} = p_A = x$ y $p_{B\uparrow} + p_{B\downarrow} = p_B = (1-x)$. En esta Tabla y las anteriores se encuentran ya descritos todos los enlaces G-S, S-S y S-B, y podemos comprobar a partir de ellos que el número de pares en la superficie es $z_0/2 N^S$ y entre la superficie y el sólido es $z_1 N^S$. Además podemos construir la energía interna por átomo como

$$\begin{aligned}
 U_s = & - \alpha H_A - \beta H_B - \frac{z_0}{2} \left\{ - W_c X_s^2 + X_s W_c (1+\Delta_c) - U_2 + \right. \\
 & \left. + J_1 \xi_{AS}^2 + J_2 \xi_{BS}^2 + 2 J_3 \xi_{AS} \xi_{BS} \right\} - \\
 & - z_1 \left\{ x x_s W_c - \frac{1}{2} W_c (x_s + x) (1+\Delta_c) - U_2 + \right. \\
 & \left. + J_1 \xi_{AS} \xi_A + J_2 \xi_{BS} \xi_B + J_3 (\xi_{AS} \xi_B + \xi_{BS} \xi_A) \right\}. \quad (III.7)
 \end{aligned}$$

- ENTROPIA.

Para calcular la entropía y así formar la función de energía libre $F_s = U_s - TS_s$ sabemos que $S_s = k \ln W^S$ donde W^S es el número de configuraciones o arreglos de $N_{A\uparrow}^S$ átomos A con spin \uparrow , $N_{A\downarrow}^S$ átomos A con spin \downarrow , $N_{B\uparrow}^S$ átomos B con spin \uparrow , $N_{B\downarrow}^S$ átomos B con spin \downarrow , $N_A^S \theta_A$ átomos A con hidrógeno y $N_B^S \theta_B$ átomos B con hidrógeno adsorbido, de esa manera tenemos

$$W^S = \frac{N^S!}{N_{A\uparrow}^S! N_{A\downarrow}^S! N_{B\uparrow}^S! N_{B\downarrow}^S! N_A^S \theta_A! N_B^S \theta_B!} \quad (\text{III.8})$$

pero esta expresión no reproduce o bien no conjuga todas las configuraciones posibles, ya que en los $N_A^S \theta_A$ átomos A con hidrógeno adsorbido no se ha especificado qué spín tenían antes de adsorberse el hidrógeno. Sabemos que la manera de acomodar los 2 spines (\uparrow, \downarrow), o bien el número de arreglos que se pueden hacer con los 2 spines de los $N_A^S \theta_A$ átomos A es

$$2^{N_A^S \theta_A} = 2^{\alpha N^S} \quad (\text{III.9})$$

y de manera similar para los $N_B^S \theta_B$ átomos B con hidrógeno adsorbido, de tal manera que al W^S de la ecuación (III.8) debemos multiplicarlo por el factor

$$2^{(\alpha+\beta) N^S} \quad (\text{III.10})$$

que es el factor que nos dice el número de arreglos que podemos tener de los spines $N_A^S \theta_A$ átomos A y $N_B^S \theta_B$ átomos B sobre los cuales de adsorbe el hidrógeno y pierden su característica magnética. Entonces nuestro número de configuraciones es

$$W^S = \frac{N^S! 2^{(\alpha+\beta) N^S}}{N_{A\uparrow}^S! N_{A\downarrow}^S! N_{B\uparrow}^S! N_{B\downarrow}^S! N_A^S \theta_A! N_B^S \theta_B!} \quad (\text{III.11})$$

y con la aproximación de Stirling la entropía por átomo es

$$S_s = -k \left[p_{A\uparrow}^s \ln p_{A\uparrow}^s + p_{A\downarrow}^s \ln p_{A\downarrow}^s + p_{B\uparrow}^s \ln p_{B\uparrow}^s + p_{B\downarrow}^s \ln p_{B\downarrow}^s + \alpha \ln (\alpha/2) + \beta \ln (\beta/2) \right]. \quad (\text{III.12})$$

con lo anterior construimos la función de la energía libre

$$\Omega_s = U_s - TS_s - \mu_B (p_{A\uparrow} + p_{A\downarrow} + \alpha) - \frac{1}{2} \mu_{H_2} (\alpha + \beta) \quad (\text{III.13})$$

donde U_s es la energía interna en la superficie, S_s es la entropía de la superficie, μ_B es el potencial químico del sólido que me garantiza -

que la composición química en la superficie es tal que el potencial químico es constante en todo el sistema en el equilibrio y el último -- término, ya tratado en el capítulo II (modelos de Langmuir con gas diatómico), me garantiza que el potencial químico del hidrógeno adsorbido en la superficie tiene el mismo valor que el del gas cuando se alcanza el equilibrio. La expresión para μ_{H_2} es (4) (ya dada en la ecuación (II.13))

$$\mu_{H_2} = - \tau \ln \left\{ \frac{\tau \exp(1)}{p v_Q} \right\} - \epsilon_0 \quad (II.13)$$

donde v_Q es el volumen cuántico (ec. II.4) y ϵ_0 es la energía de disociación del gas. A la ec. (III.13) se le agrega otro multiplicador de Lagrange, λ , para la normalización a la unidad de las probabilidades. - Para minimizar Ω_S usamos el método de iteración natural reportado por Kikuchy (2).

- SOLUCION A $T = 0$

Vamos a analizar la expresión dada por la ec. (III.13) para $T = 0$ para determinar si predomina la adsorción, es decir, a $T = 0$ existe adsorción, o bien si predomina la magnetización y no hay adsorción a $T = 0$.

Sabemos que cuando $T \rightarrow 0$ entonces

$$\begin{aligned} \Omega_S &\rightarrow \Omega_0 ; U_S \rightarrow U_0 ; \mu_B \rightarrow \mu_{B_0} \\ \xi_A &\rightarrow x ; \xi_B \rightarrow 1-x ; \mu_{H_2} \rightarrow - \epsilon_0 \end{aligned} \quad (III.14)$$

en lo que respecta al sólido y al gas, con μ_{B_0} dado por la ec. (I.32), o sea,

$$\mu_{B_0} = - \frac{z}{2} W_{eff} (1 + \Delta_{eff}^{-2x}) \quad (I.32)$$

y Ω_0 dado por

$$\begin{aligned} \Omega_0 = & - \alpha H_A - \beta H_B - \frac{z_0}{2} \left\{ - W_C x_S^2 + x_S W_C (1 + \Delta_C) - U_2 + \right. \\ & \left. + J_1 \xi_{AS}^2 + J_2 \xi_{BS}^2 + 2 J_3 \xi_{AS} \xi_{BS} \right\} - z_1 \left\{ x x_S W_C - \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{1}{2} W_c (x_s + x) (1 + \Delta_c) - U_2 + J_1 x \xi_{AS} + \\
& + J_2 (1-x) \xi_{BS} + J_3 \left[x \xi_{BS} + (1-x) \xi_{AS} \right] \Big\} + \\
& + \frac{z}{2} W_{\text{eff}} (1 + \Delta_{\text{eff}}^{-2x}) x_s + \frac{\epsilon_0}{2} (\alpha + \beta) \tag{III.15}
\end{aligned}$$

Como al adsorberse el hidrógeno sobre los átomos de la superficie hace que estos pierdan su momento magnético, entonces podemos tener dos casos en la superficie a $T = 0$:

- 1) Predomina la magnetización sobre la superficie, es decir no hay - - adsorción en la superficie. Entonces

$$\alpha = \beta = 0 ; \xi_{AS} \rightarrow x_s ; \xi_{BS} \rightarrow 1 - x_s \tag{III.16}$$

y la expresión para Ω_0 resulta ser

$$\begin{aligned}
\Omega_0^{\text{mag}}(x, x_s) = & - \frac{z_0}{2} \left\{ - W_{\text{eff}} \left[x_s^2 - x_s (1 + \Delta_{\text{eff}}) \right] + J_2 + U_2 \right\} \\
& - z_1 \left\{ - W_{\text{eff}} \left[x x_s - \frac{1}{2} (x_s + x) (1 + \Delta_{\text{eff}}) \right] + J_2 + U_2 \right\} \\
& + \frac{z}{2} W_{\text{eff}} (1 + \Delta_{\text{eff}}^{-2x}) x_s \tag{III.17}
\end{aligned}$$

que es la misma expresión (ec. (I-33)) que teníamos cuando tratamos lo de la superficie limpia. El análisis se hizo en el capítulo I.

- 2) Predomina la adsorción sobre la magnetización, es decir, tenemos - adsorción sobre la superficie pero no hay magnetización. En este caso.

$$\xi_{AS} = \xi_{BS} = 0 ; \alpha = x_s ; \beta = 1 - x_s \tag{III.18}$$

y la expresión para Ω_0 es

$$\begin{aligned}
\Omega_0^{\text{ads}}(x, x_s) = & -x_s H_A - (1-x_s) H_B - \\
& - \frac{z_0}{2} \left\{ x_s W_c (1+\Delta_c) + U_2 - W_c x_s^2 \right\} \\
& - z_1 \left\{ \frac{1}{2} W_c (x_s+x) (1+\Delta_c) - x x_s W_c + U_2 \right\} \\
& + \frac{z}{2} W_{\text{eff}} (1+\Delta_{\text{eff}}^{-2x}) x_s + \frac{1}{2} \epsilon_0
\end{aligned} \tag{III.19}$$

Hagamos el análisis de minimización para esta expresión. De $\partial \Omega_0^{\text{ads}} / \partial x_s = 0$ obtenemos

$$x_{s \text{ min}} = \frac{H_A - H_B + \frac{1}{2} W_c (1+\Delta_c) (z_0+z_1) - z_1 x W_c - \frac{z}{2} W_{\text{eff}} (1+\Delta_{\text{eff}}^{-2x})}{z_0 W_c} \tag{III.20}$$

y como

$$\frac{\partial^2 \Omega_0^{\text{ads}}}{\partial x_s^2} = z_0 W_c \tag{III.21}$$

vemos que Ω_0^{ads} presenta un mínimo en $x_{s \text{ min}}$ si $W_c > 0$. Si $W_c < 0$ tenemos que el mínimo de Ω_0^{ads} será en $x_s = 0$ si $\Omega_0^{\text{ads}}(1) > \Omega_0^{\text{ads}}(0)$ y será en $x_s = 1$ si $\Omega_0^{\text{ads}}(1) < \Omega_0^{\text{ads}}(0)$, ya que en $x_{s \text{ min}}$, Ω_0^{ads} presenta un máximo.

Si escogemos $W_c > 0$ entonces tenemos que $x_{s \text{ min}}$ es el valor de x_s que minimiza a Ω_0^{ads} , pero también sabemos que

$$0 \leq x_{s \text{ min}} \leq 1$$

y si llamamos x_{cos} al valor de x cuando $x_{s \text{ min}} = 0$ entonces

$$x_{\text{cos}} = \frac{H_B - H_A - \frac{1}{2} W_c (1+\Delta_c) (z_0 + z_1) + \frac{z}{2} W_{\text{eff}} (1+\Delta_{\text{eff}})}{z W_{\text{eff}} - z_1 W_c} \tag{III.22}$$

y con x_{c1s} el valor de x cuando $x_{s \text{ min}} = 1$

$$x_{c1s} = x_{\cos} + \frac{z_0 W_c}{z W_{\text{eff}} - z_1 W_c} \quad (\text{III.23})$$

De estas expresiones vemos que

$$x_{s \text{ min}} = \frac{z W_{\text{eff}} - z_1 W_c}{z_0 W_c} (x - x_{\cos}) \quad (\text{III.24})$$

y que

$$x_{c1s} - x_{\cos} = \frac{z_0 W_c}{z W_{\text{eff}} - z_1 W_c} \quad (\text{III.25})$$

la cual es positiva si $W_{\text{eff}} > z_1/z W_c$ (III.26)

y negativa si $W_{\text{eff}} < z_1/z W_c$. (III.27)

Entonces si se cumple (III.26), $x_{s \text{ min}}$ puede ser de cualesquiera de las formas que se presentan en la Fig. (III.2)

Ahora que si se cumple (III.27) entonces las posibles formas se --
presentan en la Figura (III.3)

De las figuras III.2 y III.3 se observa que la forma de x_s como función de x siempre es una recta y su pendiente y ordenada al origen dependen de los valores de W_c y W_{eff} , o sea de los valores de J_1, J_2, J_3, U_1, U_2 y U_3 .

Ahora consideremos $W_c < 0$, entonces debemos comparar $\Omega_0^{\text{ads}}(x, 1)$ y $\Omega_0^{\text{ads}}(x, 0)$,

$$\begin{aligned} \Omega_0^{\text{ads}}(x, 1) = & -H_A - \frac{z_0}{2} \left\{ W_c (1+\Delta_c) + U_2 - W_c \right\} \\ & - z_1 \left\{ \frac{1}{2} W_c (1+x) (1+\Delta_c) - x W_c + U_2 \right\} \\ & + \frac{z}{2} W_{\text{eff}} (1+\Delta_{\text{eff}} - 2x) + \frac{1}{2} \epsilon_0 \end{aligned} \quad (\text{III.28})$$

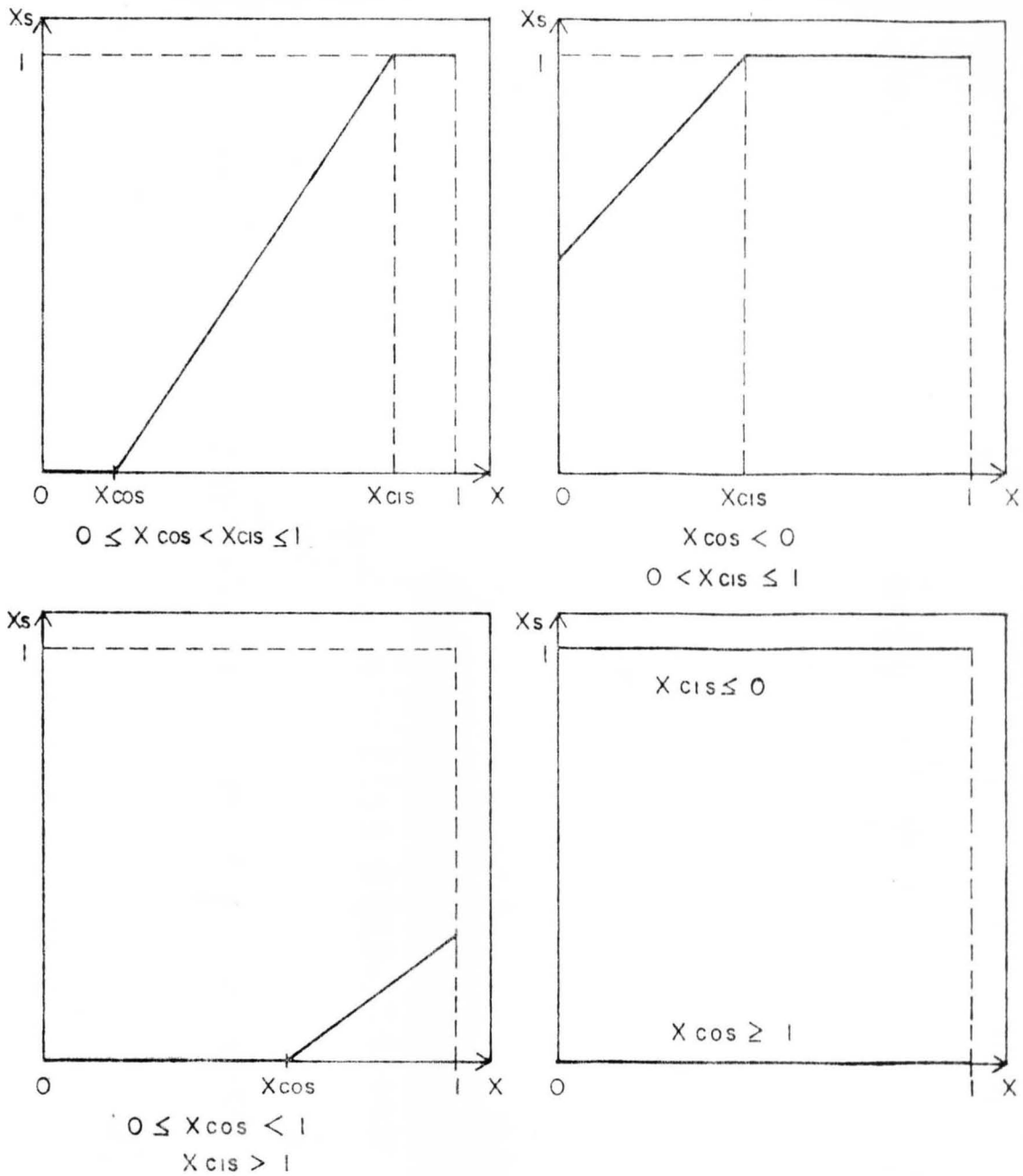


Fig.III.2 Posibles formas de la concentración en la superficie -- (x_s) , como función de la concentración nominal (x) cuando - - - - - $W_{eff} > z_1/z W_c$, $W_c > 0$ y $T = 0$.

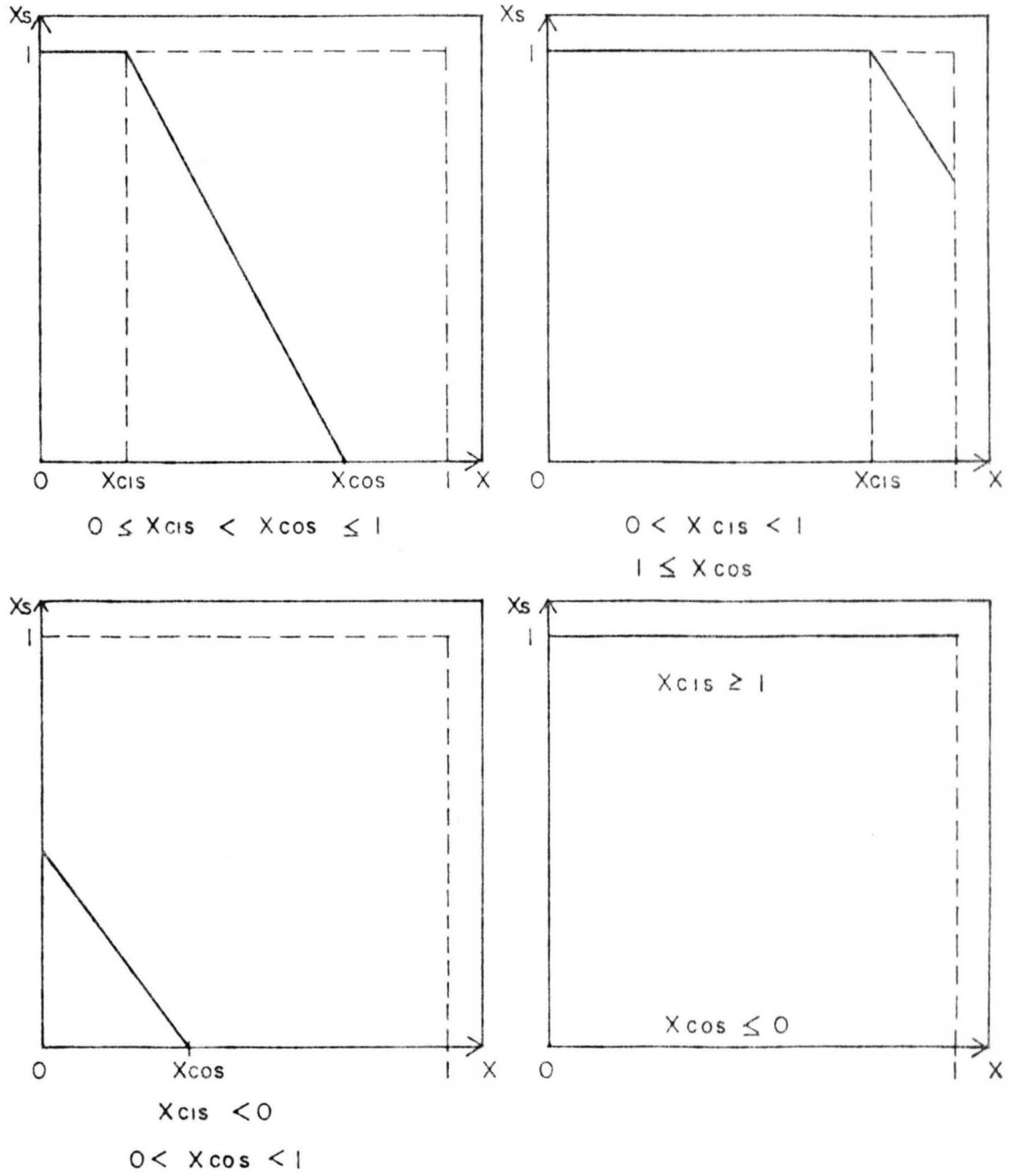


Fig.III.3 Posibles formas de la concentración en la superficie (x_s) , como función de la concentración nominal (x) cuando $W_{eff} < z_1/z W_c$, $W_c > 0$ y $T = 0$.

$$y \quad \Omega_0^{\text{ads}}(x,0) = -H_B - \frac{z_0}{2} U_2 - z_1 \left\{ \frac{1}{2} W_C (1+\Delta_C) x + U_2 \right\} + \frac{1}{2} \epsilon_0 \quad (\text{III.29})$$

con (III.28) y (III.29) y reacomodando

$$\Omega_0^{\text{ads}}(x,1) - \Omega_0^{\text{ads}}(x,0) = (z W_{\text{eff}} - z_1 W_C) (x_{\text{cos}} + x) + \frac{z_0}{2} W_C \quad (\text{III.30})$$

y entonces el mínimo de Ω_0^{ads} se encuentra en

$$x_{\text{s min}} = \begin{cases} 0 & \text{si } \Omega_0^{\text{ads}}(x,1) - \Omega_0^{\text{ads}}(x,0) > 0 \\ 1 & \text{si } \Omega_0^{\text{ads}}(x,1) - \Omega_0^{\text{ads}}(x,0) < 0 \end{cases} \quad (\text{III.31})$$

o bien

$$x_{\text{s min}} = \begin{cases} 0 & \text{si } x > x_{\text{c2s}} \\ 1 & \text{si } x < x_{\text{c2s}} \end{cases}$$

donde

$$x_{\text{c2s}} = - \frac{z_0 W_C}{2 (z W_{\text{eff}} - z_1 W_C)} - x_{\text{cos}}$$

$$y \quad W_{\text{eff}} \begin{cases} > \\ < \end{cases} \frac{z_1}{z} W_C$$

donde se toman todos los signos superiores o todos los inferiores. --
 Esto es si $W_{\text{eff}} > z_1/z W_C$ el mínimo se encuentra en $x_{\text{s min}} = 0$ si $x > x_{\text{c2s}}$ o en $x_{\text{s min}} = 1$ si $x < x_{\text{c2s}}$, esto se muestra en la Fig. -
 (III.4(a)). Si ahora $W_{\text{eff}} < z_1/z W_C$ el mínimo se encuentra en --
 $x_{\text{s min}} = 0$ si $x < x_{\text{c2s}}$ y en $x_{\text{s min}} = 1$ si $x > x_{\text{c2s}}$, esto se muestra -
 en la Fig. (III.4(b)).

Para el caso de $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x$ tenemos de la (I.43) que $W_C > 0$ y también que $W_{\text{eff}} > z_1/z W_C$ cumpliéndose (III.26) y de (III.22) y - - (III.23) obtenemos

$$x_{\text{COS}} = 3.0816318 (H_B - H_A) + 0.5656784$$

$$x_{\text{c1s}} = 3.0816318 (H_B - H_A) + 0.9773535$$

las cuales dependen de H_A y H_B , pero de III.25

$$x_{\text{c1s}} - x_{\text{COS}} > 0$$

y entonces las posibles formas de $x_{\text{s min}}$ para FeCo son del tipo de la Fig.(III.2). La dependencia de x_{COS} y x_{c1s} de H_A y H_B solo me van a seleccionar la forma de $x_{\text{s min}}$ en la Fig.(III.2).

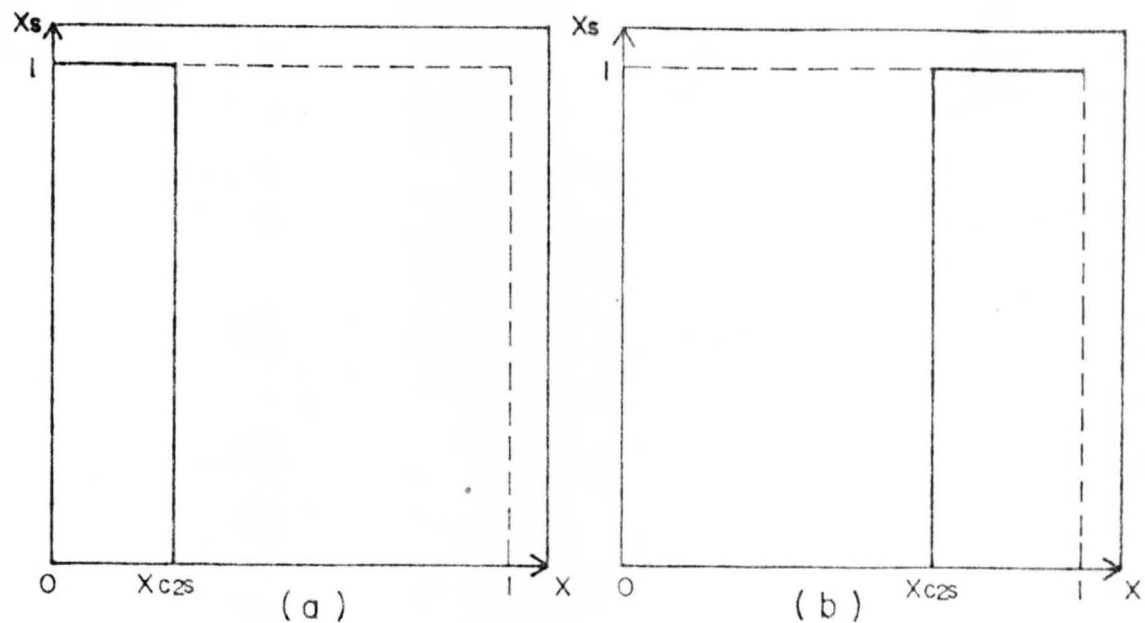


Fig.III.4 Gráfica de la concentración en la superficie (x_s), como función de la concentración nominal (x) a $T = 0$ para (a) $W_{\text{eff}} > z_1/z W_c$ y $W_c < 0$. Se observa que para $x < x_{\text{c2s}}$, $x_{\text{s min}} = 1$ y para $x > x_{\text{c2s}}$, $x_{\text{s min}} = 0$, existiendo discontinuidad para $x = x_{\text{c2s}}$. (b) $W_{\text{eff}} < z_1/z W_c$ y $W_c < 0$. Se observa que para $x < x_{\text{c2s}}$, $x_{\text{s min}} = 0$ y para $x > x_{\text{c2s}}$, $x_{\text{s min}} = 1$.

-RESULTADOS PARA T FINITA,

Ya se presentaron los resultados para $T = 0K$. En esta sección -- presentaremos los resultados para $T > 0$.

En la ecuación (III.13), que es la ecuación a minimizar, tenemos -- como parámetros (ver ecs. (III.7), (III.12) y (I.21)) las energías de -- enlace del hidrógeno al átomo I (H_I), donde $I = A, B$, los números de coor-- dinación sobre la superficie (z_0) y de la superficie con el sólido (z_1), los valores de W_C y Δ_C dados por (I.30) a través de U_1 , U_2 y U_3 , los va-- lores de J_1 , J_2 y J_3 , los valores de las magnetizaciones en el bulto -- (que resultan en la solución para el sólido), la presión (p), el volu-- men cuántico (V_Q), y la concentración nominal (x).

Para la aleación binaria ferromagnética $Fe_{(1-x)}Co_x$ tenemos que -- J_1 , J_2 , J_3 , U_1 , U_2 y U_3 (consecuentemente los de W_C y Δ_C) ya están da-- das en (I.18) y (I.42); el volumen cuántico V_Q se da a través de los -- valores dados en la página II-2; para z_0 y z_1 tenemos los valores en la página I-26.

Para determinar H_A y H_B hacemos referencia a (9). En este artí-- culo se reportan valores para la adsorción de hidrógeno para metales, -- no reporta para Fe ni para Co pero haciendo una extrapolación se pue-- den obtener valores aceptables (los valores reportados presentan mucha dispersión).

En las figuras III.5, III.6 y III.7 se presentan las gráficas pa-- ra los valores de $H_A = 3eV$, $H_B = 2eV$, $p = 10^{-3}$ torr y $x = 0.35$. En -- la figura III.5 se presenta, en línea continua, la gráfica de la concen-- tración de átomos de Co en la superficie cuando existe adsorción en fun-- ción de la temperatura y en línea interrumpida se presenta la concentra-- ción de átomos de Co para superficie limpia en función de la temperatu-- ra. En esta gráfica se observa que la concentración superficial se ve fuertemente modificada por la adsorción con respecto a la superficie -- limpia. En la figura III.6 se presenta el recubrimiento de la super-- ficie, en línea continua, como función de la temperatura. Se observa que el gas se desorbe abruptamente. En línea interrumpida tenemos --

graficada la razón de cambio del recubrimiento de la superficie al cambio de la temperatura. Puesto que esta gráfica presenta un solo pico decimos que sólo un estado de adsorción se manifiesta. Este pico da idea de la cantidad de gas adsorbido, ya que entre más alto mayor adsorción había. En la figura III.7 graficamos en línea continua la magnetización del sólido como función de la temperatura. En línea interrumpida tenemos la magnetización de la superficie limpia, la cual es siempre menor que la del sólido. Y en línea y punto se grafica la magnetización de la superficie con adsorción donde se ve que la magnetización en la superficie es cero cuando se encuentra recubierta y después de la desorción la magnetización en la superficie es ya la de la superficie limpia.

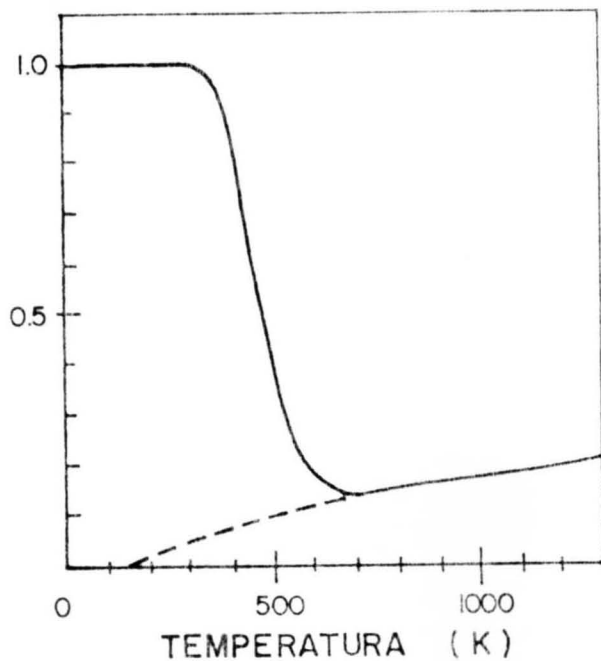


Fig.III.5 — Concentración de átomos de Co en la Superficie con adsorción.

--- Concentración de átomos de Co en la superficie limpia.

Fig.III.6—Pecubrimiento de la superficie por hidrógeno.
--- Pico de desorción en equilibrio.

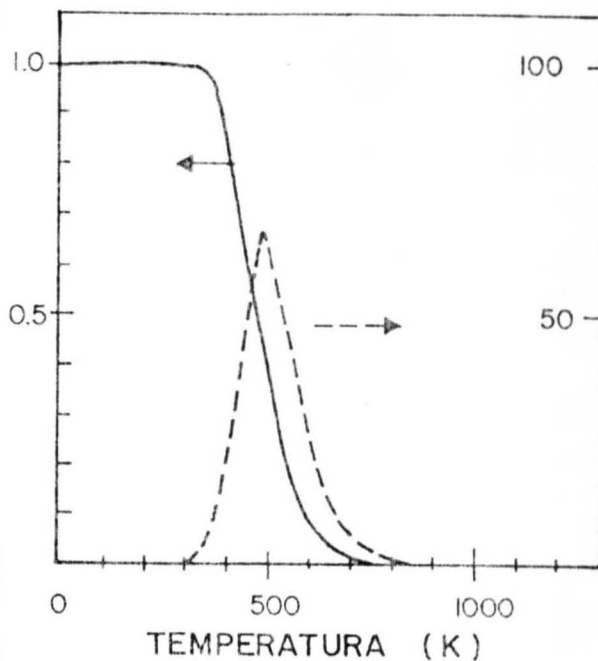
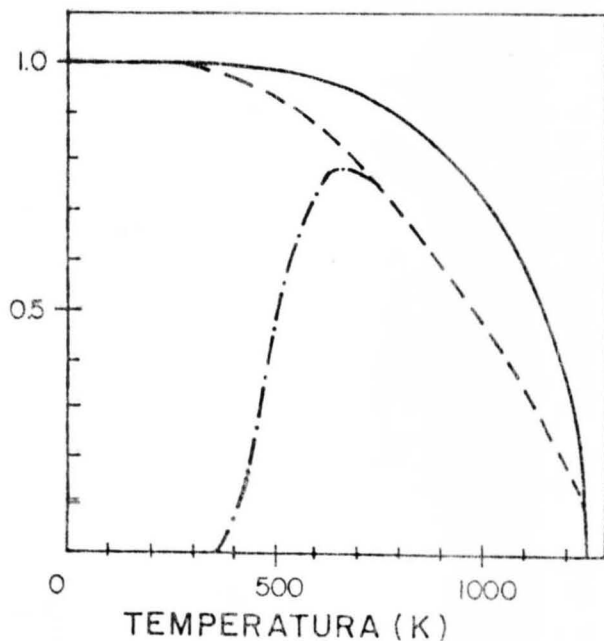


Fig.III.7 — Magnetización total en el sólido.

--- Magnetización total en la superficie limpia.

-.-.- Magnetización total en la superficie con hidrógeno adsorbido.

CAPITULO IV

DISCUSION Y CONCLUSIONES.

En este trabajo presentamos un modelo para la adsorción de hidrógeno sobre superficies de aleaciones binarias ferromagnéticas desordenadas. Consideramos una aleación $A_x B_{1-x}$ con estructura cúbica centrada en el cuerpo y una superficie (110). Los resultados del modelo para la aleación Fe-Co con una concentración nominal de 35% de Co, una presión de 10^{-3} torr, una energía de enlace de los átomos de hidrógeno a los átomos de Co de 3eV y una energía de enlace de los átomos de hidrógeno a los átomos de Fe de 2eV se presentan en las figuras III.5, III.6 y III.7. En la figura III.5 se grafica la fracción de átomos de Co en la superficie como una función de la temperatura. La línea continua corresponde al caso de una superficie en contacto con el hidrógeno a la presión dada. Como puede verse, la adsorción de hidrógeno modifica fuertemente la composición química de la superficie, al extremo de enriquecerla completamente en Co a bajas temperaturas. El aumento brusco en la concentración superficial de Co ocurre precisamente a la temperatura en que se dispara el recubrimiento de la superficie por el hidrógeno (ver la figura III.6). Como consecuencia de este enriquecimiento en Co, en la fig. III.6 sólo aparece un pico de desorción. El pico correspondiente al Fe es suprimido.

En la figura III.7 se grafica la magnetización del sólido (línea continua), de una superficie limpia (línea segmentada) y con adsorción (punto y raya). La magnetización en la superficie es reducida por la adsorción como consecuencia de que se supuso un acoplamiento perfectamente antiferromagnético entre los átomos de hidrógeno y de la superficie, esto es, con momento magnético total nulo. Cuando la superficie está completamente recubierta por hidrógeno la magnetización es entonces nula.

Una de las limitaciones de este modelo al aplicarlo a Fe-Co es -- que esta aleación presenta una transición de fase del tipo orden-desorden que el modelo no puede describir. Su aplicación debe entonces -- restringirse a temperaturas mayores que las de transición orden-desorden o aplicarse a aleaciones desordenadas.

REFERENCIAS

- (1) M. Hansen, Constitution of binary Alloys
(Mc. Graw Hill, New York, 1958).
- (2) D. de Fontaine and R. Kikuchi, NBS Publication SP-496999 (1978)
(unpublished).
- (3) C. Kittel, Introduction to Solid State Physics
(John Wiley and Sons, Inc. 1971).
- (4) L. D. Landau, E. M. Lifshitz, Física Estadística,
Ed. Reverté, S.A. 1969.
- (5) C. Kittel, Física Térmica, Ed. Reverté S.A. 1973.
- (6) J. A. Dalmon, G. A. Martin and B. Imelik, Proc. 2nd. Internl.
Conf. on Solid Surfaces, 1974, Japan, J. Appl. Phys. Suppl. 2,
Pt. 2, 1974.
- (7) I. Toyoshima and G. A. Somorjai, Catal. Rev. Sci. Eng. 19, 105
(1979).

EX LIBRIS



SISTEMA DE
BIBLIOTECAS
U.A.S.L.P.

No. DE REG.