

Propiedades de equilibrio y cinética de dímeros interactuantes en redes cuadradas

S. Manzi, R. Belardinelli y V.D. Pereyra

*Departamento de Física, Laboratorio de Ciencias de Superficie y Medios Porosos,
Universidad Nacional de San Luis, CONICET, Argentina,
e-mail: smanzi@unsl.edu.ar, rbelar@unsl.edu.ar, vpereyra@unsl.edu.ar*

Recibido el 14 de junio de 2007; aceptado el 14 de septiembre de 2007

Se analizan las propiedades de equilibrio y la cinética de dímeros interactuantes sobre redes cuadradas utilizando métodos estadísticos y cinéticos. Se introduce un nuevo modelo de adsorción de dímeros, el cual permite que los dímeros homonucleares sólo se adsorban paralelos a una de las orientaciones de la red (dímeros alineados). Se implementan simulaciones de Monte Carlo, cálculo exacto de la función de partición en *clusters* finitos, y la solución exacta de las ecuaciones de movimiento en un *cluster* finito para obtener las propiedades de equilibrio (isotermas de adsorción) y la cinética a través de los espectros de desorción térmica. La presencia de estructuras ordenadas para interacciones laterales repulsivas puede observarse en las isotermas de adsorción y los espectros de DTP.

Descriptor: Modelos de cinética superficial; cinética de adsorción; espectros de desorción térmica.

The equilibrium and kinetics properties of interacting dimers adsorbed on square lattice are analyzed by using statistical and kinetic methods. A new adsorption model is introduced, the homonuclear dimers only are adsorbed parallel to one of the lattice orientations (aligned dimers). Monte Carlo simulation, exact calculation of the partition function on finite cluster, and the exact solution of the equations of motion in a finite cluster are implemented to obtain the equilibrium (adsorption isotherms) and kinetics throughout the study of the thermal desorption spectra. The presence of structural order for repulsive lateral interactions can be observed in the adsorption isotherms and TPD spectra.

Keywords: Models of surface kinetics; adsorption kinetics; thermal desorption spectroscopy.

PACS: 05.20.Dd; 05.50.+q; 05.70.Fh; 64.10.+h

1. Introducción

Los aspectos cinéticos de los procesos de adsorción en sistemas gas-sólido son de fundamental interés en tecnologías de separación y purificación de mezcla de gases, como así también en procesos más complejos como la catálisis heterogénea, separación de gases en membranas, corrosión de sólidos, etc. La teoría de la cinética de adsorción-desorción en superficies homogéneas es ahora bien entendida [1-12]. El modelo más simple de adsorción formulado por I. Langmuir describe la cinética de adsorción de partículas en superficies homogéneas y se basa en la ley de acción de masas. La evolución temporal del cubrimiento superficial puede describirse en función de la diferencia entre las razones de adsorción y desorción. Esto puede hacerse de manera heurística o dentro de una aproximación rigurosa, usando el ámbito de la termodinámica de no equilibrio [2-9]. Si no se puede garantizar que el adsorbato permanezca en equilibrio local durante la desorción, no es suficiente un conjunto de variables macroscópicas y debe realizarse una aproximación basada en la mecánica estadística de no-equilibrio que relacione las funciones de distribución dependientes del tiempo. El modelo de gas de red cinético (KLG, por sus siglas en inglés) es un ejemplo de tal teoría. Este modelo es análogo al modelo de Ising dependiente del tiempo para sistemas magnéticos, el cual fue introducido originalmente por Glauber [13-14]. Ambos métodos se derivan de la ecuación maestra markoviana. En el KLG, la adsorción, la desorción y la difusión se introducen como procesos markovianos a través de probabilidades de transición que deben satisfacer el principio de balance de-

tallado. Diferentes métodos se han utilizado para resolver la ecuación maestra tal como la diagonalización de matrices, grupo de renormalización o teoría de perturbación y así obtener la evolución temporal de los distintos momentos relacionados a la distribución de las partículas en la superficie. Otra alternativa es analizar la evolución del sistema mediante la razón de cambio de las probabilidades de cualquier conjunto de sitios vecinos en un estado dado. Con esta técnica se obtienen las ecuaciones de evolución para distintos observables del sistema, resultando así en una jerarquía de ecuaciones de evolución que crece en número a medida que los tamaños de *cluster* aumentan. Esta jerarquía debe truncarse usando algún esquema de clausura para obtener un conjunto finito de ecuaciones resolubles, como por ejemplo, la aproximación de Kirkwood [15]. Este método resulta efectivo si el adsorbato permanece distribuido homogéneamente en la red. El esquema de truncamiento es la limitación del método, particularmente para sistemas en dos dimensiones. Para evitar tal problema se puede obtener la solución exacta para la jerarquía completa de ecuaciones diferenciales para un *cluster* finito de $k \times l$. A pesar de que el número de ecuaciones crece dramáticamente con el tamaño del *cluster*, en ciertos casos puede obtenerse un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden que puede manejarse fácilmente. En este artículo se obtiene la cinética de adsorción-desorción de dímeros homonucleares a partir de la solución exacta de las ecuaciones de evolución para *clusters* finitos. El artículo está organizado de la siguiente manera: en la Sec. 2 se define el modelo para múltiple ocupación de sitios y se obtienen

las ecuaciones cinéticas acopladas. En la Sec. 3 se derivan la solución de equilibrio y las diferentes funciones de correlación. Con esto se construye el diagrama de fase (cubrimiento vs. temperatura crítica) y se lo compara con el obtenido por simulación de Monte Carlo. En la Sec. 4 se analiza la desorción irreversible a través de los espectros de desorción térmica programada, con y sin movilidad. Finalmente, en la Sec. 5, se presentan las conclusiones.

2. Modelo de gas de red con múltiple ocupación

Para armar el modelo de gas de red introducimos un arreglo cuadrado en dos dimensiones de $m = k \times l$ sitios, con condiciones de borde periódicas en la dirección de l y condiciones de borde libres en la dirección de k . La molécula diatómica homonuclear adsorbida se modela como dos centros de separación fija, e igual a la constante de red (a). Los dímeros se adsorben paralelos a una de las direcciones de la red, en nuestro caso k . Esta ligadura se introduce con el objeto de reducir el número de configuraciones del sistema, y por lo tanto el número de ecuaciones cinéticas. A pesar de ello, ciertas características del sistema no se ven sustancialmente afectadas por esta restricción, en particular, las estructuras ordenadas que aparecen con interacciones laterales repulsivas a primeros vecinos, ya que las mismas se orientan en una de las direcciones de la red, como la fase ordenada $c(4 \times 2)$ a cubrimiento 0.5 o la fase zig-zag a cubrimiento $2/3$ [16]. Sin embargo, esta restricción parecería cambiar la clase de universalidad del sistema. Consecuentemente, estudios extras deben realizarse para elucidar la conducta crítica del sistema. También recientes estudios experimentales sobre equilibrio y cinética de n -alcanos sobre superficies sólidas muestran la relevancia de tener en cuenta el efecto estructural de la capa adsorbida [17-18]. Para un mejor manejo matemático, las componentes del dímero se distinguen dependiendo de su orientación en la red, la parte derecha R y la parte izquierda L . Esto introduce los números de ocupación $R_{i,j}$ para la parte derecha y $L_{i,j}$ para la parte izquierda del dímero. Un sitio i, j del *cluster* puede estar vacío E , u ocupado por una de las componentes del dímero. Esta definición del dímero implica que dos sitios consecutivos en una fila dada del *cluster* i, j e $i + 1, j$, no pueden tener el mismo número de ocupación. Debido a que un sitio no puede estar ocupado por la parte derecha y por la parte izquierda del dímero al mismo tiempo. De esta manera, podemos definir la variable $E_{i,j}$, que describe la vacancia del sitio i, j como

$$E_{i,j} = (1 - L_{i,j})(1 - R_{i,j}) = (1 - R_{i,j} - L_{i,j}); \quad (1)$$

es decir, $E_{i,j} = 1$ significa que el sitio i, j está vacío. Este tipo de nomenclatura permite excluir del análisis configuraciones no permitidas. Ahora definimos $P(c_j; t)$ como la probabilidad de que la configuración de los m sitios en el *cluster* al tiempo t es $c_j = \{x_1, x_2, \dots, x_m\}$, donde x_i puede tomar los valores E, L o R y el subíndice j determina una configuración dada. Note que el número de configuraciones son

finitas. La evolución temporal de la probabilidad de una configuración dada estará determinada por

$$\frac{dP(c_j; t)}{dt} = k_{ads} \sum_i \alpha_i P(c_i; t) - k_{des} \sum_i \beta_i P(c_i; t) + k_{dif} \sum_i \gamma_i P(c_i; t), \quad (2)$$

donde k_{ads} , k_{des} y k_{dif} son las razones o frecuencias de los procesos de adsorción, desorción y difusión, respectivamente. Los números α_i , β_i , γ_i tienen en cuenta el peso de cada configuración en el correspondiente proceso. El número de ocupación promedio puede definirse como

$$\langle L \rangle = \frac{1}{m} \sum_{i,j} \sum_c L_{i,j} P(c; t), \quad (3)$$

$$\langle R \rangle = \frac{1}{m} \sum_{i,j} \sum_c R_{i,j} P(c; t), \quad (4)$$

y

$$\langle LR \rangle = \frac{1}{m} \sum_{i,j} \sum_c L_{i,j} R_{i+1,j} P(c; t), \quad (5)$$

donde la primer suma es sobre todos los sitios " i, j " y la segunda suma tiene en cuenta todas las configuraciones microscópicas c con cada $L_{i,j} = 0, 1$ y $R_{i,j} = 0, 1$ (aquí el subíndice de la configuración c se ha eliminado para ayudar a la notación). Note que los tres momentos definidos en las Ecs. (3)-(5) son idénticos. De la misma manera pueden calcularse los momentos de mayor orden. Así, podemos definir

$$\langle RL \rangle = \frac{1}{m} \sum_{i,j} \sum_c R_{i,j} L_{i+1,j} P(c; t), \quad (6)$$

y

$$\langle REL \rangle = \frac{1}{m} \sum_{i,j} \sum_c R_{i-1,j} E_{i,j} L_{i+1,j} P(c; t). \quad (7)$$

Otros momentos de interés pueden obtenerse de manera similar.

3. Equilibrio y diagramas de fase

Las propiedades de equilibrio del sistema pueden describirse por medio de la conducta del cubrimiento y la función de correlación a primeros vecinos [6]. Para obtener estas cantidades es necesario escribir las ecuaciones cinéticas para todos los momentos de un *cluster* dado. Para el *cluster* de 2×6 hay 54 momentos independientes, los cuales nos permiten obtener 54 ecuaciones cinéticas acopladas que describen al sistema, donde cada momento tiene sus valores particulares de α_i , β_i y γ_i . Para derivar las propiedades de equilibrio a partir de la cinética, las ecuaciones de movimiento deben igualarse a cero, además, los términos de adsorción-desorción y difusión

deben anularse individualmente [19]. De esta manera pueden obtenerse los valores de cubrimiento y de los momentos de mayor orden en función del potencial químico y la temperatura. En particular, para el caso de interacción lateral nula, la isoterma de adsorción tiene una expresión exacta para el cubrimiento, dada por

$$\theta = \frac{K(3K^2 + 12K + 5)}{3(K^3 + 6K^2 + 5K + 1)}, \quad (8)$$

con $K = \exp(\mu/k_B T)$, donde μ es el potencial químico de la fase adsorbida, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. Para interacciones laterales no nulas las expresiones analíticas resultantes son muy engorrosas y es más ameno resolver numéricamente el sistema lineal de ecuaciones.

Otra forma posible de obtener el cubrimiento es el cálculo exacto de la gran función de partición en un *cluster* finito. Para ello es necesario definir adecuadamente un hamiltoniano, a saber,

$$H = w \sum_{(i,j)'} n_i n_j - Nw + \epsilon_0 \sum_i n_i, \quad (9)$$

donde w es la energía de interacción a primeros vecinos que corresponde a interacción repulsiva (atractiva) para $w > 0$ ($w < 0$), n_i es el número de ocupación del *cluster* (0 para sitio vacío y 1 para un sitio ocupado por cualquier parte del dímero); $(i, j)'$ representa los pares de los sitios dentro del *cluster* y ϵ_0 es la energía de adsorción de un dímero. El término Nw se sustrae, puesto que la suma sobre todos los pares de sitios sobreestima la energía total al incluir los N enlaces que pertenecen a los N dímeros adsorbidos. Finalmente, ϵ_0 se hace igual a cero por simplicidad, sin perder por ello generalidad en los resultados. La gran función de partición para el *cluster* puede escribirse como sigue:

$$\Xi = 1 + \sum_{N=1}^{m/2} K^N \sum_{r=0}^W g(N, NN, m) e^{-\frac{NNw}{k_B T}}; \quad (10)$$

$g(N, NN, m)$ es la cantidad de las diferentes configuraciones de dímeros que poseen la misma cantidad NN de pares primeros vecinos formados por dímeros distintos, y puede escribirse también como:

$$\Xi = 1 + \sum_{N=1}^{m/2} K^N \sum_{r=0}^W g_r(N) e^{-\frac{H}{k_B T}}, \quad (11)$$

TABLA I. Representación de los dímeros en el arreglo de 2×6 en la fase $c(4 \times 2)$ y la fase zig-zag.

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| L | R | E | E | L | R | L | R | E | L | R | E |
| E | E | L | R | E | E | E | L | R | E | L | R |

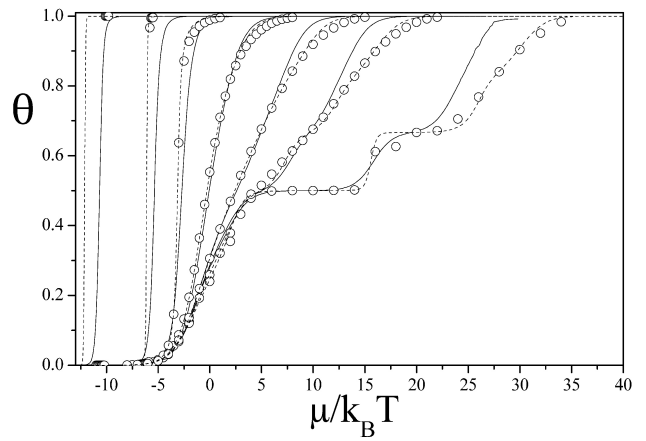


FIGURA 1. Isothermas de adsorción para dímeros alineados en dos dimensiones. De izq. a der.: $\beta w = -4, -2, -1, 0, 1, 2, 4$. Líneas sólidas: solución de las ecs. cinéticas; rayas: solución de la gran función de partición; símbolos: simulación de Monte Carlo.

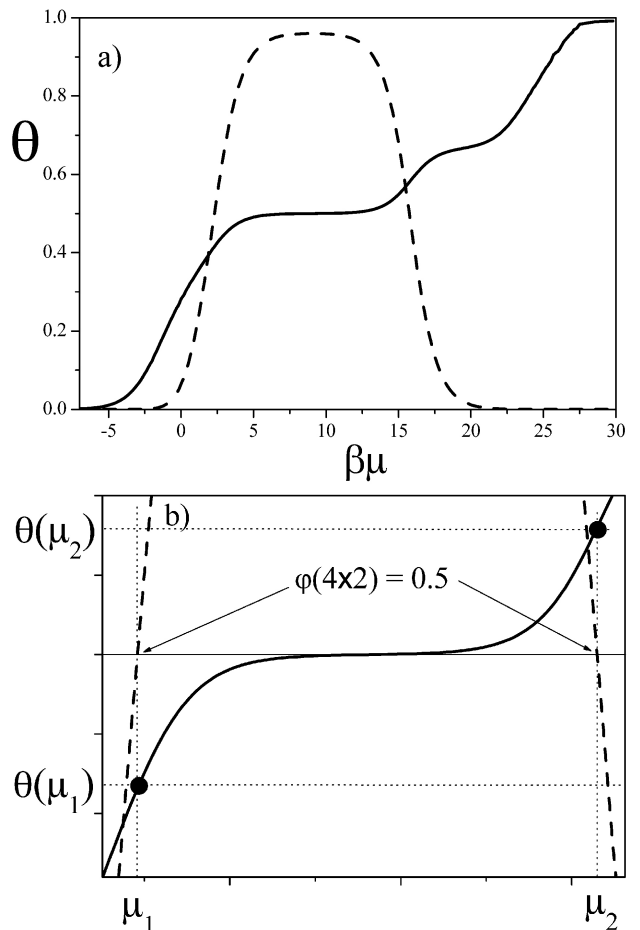


FIGURA 2. a) Representación esquemática del cálculo del diagrama de fase correspondiente a dímeros en dos dimensiones con interacciones repulsivas. b) Detalle del cálculo del diagrama de fase. Con línea sólida se grafica la isoterma de adsorción y con rayas la probabilidad de la configuración de la estructura ordenada $c(4 \times 2)$.

donde $g_r(N)$ es la multiplicidad de aquellas configuraciones que corresponden a N dímeros adsorbidos que tienen la misma energía, W es el número máximo de posibles enlaces para un valor dado de N . La isoterma de adsorción puede obtenerse calculando el cubrimiento promedio $\bar{\theta}$, dado por

$$\bar{\theta} = \frac{k_B T}{m} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T,m} \quad (12)$$

Como es usual en el ensamble gran canónico a partir de la gran función de partición se pueden calcular otras cantidades termodinámicas [20]. En la Fig. 1 se ha graficado un conjunto de isothermas de adsorción para diferentes valores de la interacción lateral calculadas mediante los métodos descritos arriba. A modo de comparación, en la figura también se han incluido resultados de simulación de Monte Carlo en redes cuadradas de $L \times L$ (con $L = 96$) con condiciones de borde periódicas [21]. Desde la figura se desprende que los tres métodos dan resultados similares. En particular, para interacciones repulsivas aparecen en forma muy clara los dos escalones correspondientes a la formación de las dos fases ordenadas informadas previamente para dímeros en redes cuadradas [22]. Como ya mencionamos, para interacciones repulsivas aparecen estructuras ordenadas en el sistema, por ello es interesante mostrar el diagrama de fase, temperatura crítica vs cubrimiento, calculado de la misma manera que se realizó en la Ref. 16. Como bien se discute en la Ref. 22, el sistema presenta dos estructuras bien ordenadas, la $c(4 \times 2)$ a cubrimiento crítico $\theta = 0.5$ y el orden zig-zag a cubrimiento crítico $\theta = 2/3$. El tamaño elegido del cluster (2×6) es el mínimo que logra representar los posibles órdenes superficiales que aparecen en el caso de interacciones repulsivas, justificadas además con la elección de las condiciones de contorno impuestas. El beneficio de haber resuelto la Ec. (2) en equilibrio, radica en la posibilidad de conocer el valor de la probabilidad de todas las configuraciones para cada valor de temperatura y potencial químico. En particular, el de las dos configuraciones que se muestran en la Tabla I. La probabilidad de estas configuraciones presenta un singular comportamiento para interacción repulsiva revelando la formación de fases ordenadas del adsorbato. La primera a cubrimiento $\theta = 0.5$, mientras que la segunda lo posee a cubrimiento $\theta = 2/3$. A continuación describimos cómo se obtienen los puntos en el diagrama de fase para la estructura ordenada $c(4 \times 2)$. Para una temperatura dada se grafica la isoterma de adsorción junto con la probabilidad de la configuración correspondiente a dicha fase ($\varphi(4 \times 2)$) en función del potencial químico (Fig. 2a). Posteriormente se calculan los potenciales químicos μ_1 y μ_2 , donde la probabilidad toma el valor 0.5, estos valores se reemplazan en la ecuación de la isoterma obteniéndose $\theta(\mu_1)$ y $\theta(\mu_2)$, el detalle de este procedimiento se muestra en la Fig. 2b. Éstos son considerados los valores de cubrimiento crítico para la fase $c(4 \times 2)$ correspondientes a esta temperatura. De la misma manera se procede para la fase zig-zag. El diagrama de fase completo para dímeros con interacciones repulsivas entre vecinos se muestra en la Fig. 3 y presenta la misma forma que el de dímeros no alineados

en redes bidimensionales cuadradas [21]. Las temperaturas críticas para los cubrimientos $\theta = 0.5$ y $\theta = 2/3$, calculados por el método expuesto anteriormente, difieren de aquellos obtenidos por simulación numérica y técnicas de escaneo finito. En efecto, para la fase $c(4 \times 2)$ y zig-zag se obtiene $k_B T_c / |w| = 0.585$ y 0.469 , respectivamente; mientras que las calculadas por escaneo finito son $k_B T_c / |w| = 0.33$ y 0.20 , respectivamente [23].

4. Cinética

La cinética de desorción del gas adsorbido puede analizarse a través de los espectros de desorción térmica. Los mismos se obtienen a partir de resolver la ecuación dependiente del tiempo despreciando la adsorción. Esto conlleva a resolver el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias para los momentos de mayor orden, cuya condición inicial se obtiene a

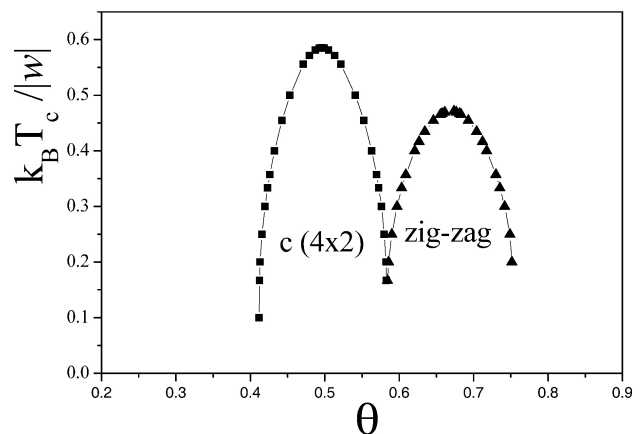


FIGURA 3. Diagrama de fase para dímeros alineados en un cluster con interacción lateral a primeros vecinos repulsiva obtenido mediante las ecuaciones cinéticas.

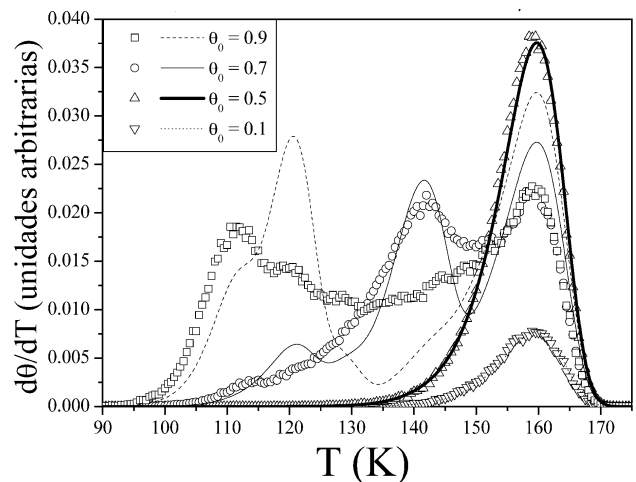


FIGURA 4. DTP inmóviles para interacción lateral repulsiva $w = 0.5$ kcal/mol y distintos cubrimientos iniciales θ_0 . Con líneas: solución de las ecs. cinéticas; símbolos: simulación de Monte Carlo.

partir de la isoterma de adsorción correspondiente a la temperatura de inicio del espectro. El proceso de desorción se considera como un proceso activado con energía de activación $E_d=10\text{kcal/mol}$, con un factor preexponencial $\nu=10^{13}\text{seg}^{-1}$, y la velocidad de calentamiento igual a 1 K/seg . Para el caso de adsorbato inmóvil, el proceso de difusión se desprecia frente a los demás procesos involucrados. La manera de obtener tales espectros es resolviendo el sistema de Ecs. (2) con $k_{dif} = 0$. En las Figs. 4-5 se muestran los resultados así obtenidos y se comparan con resultados obtenidos por simulación de Monte Carlo. Los espectros de las simulaciones numéricas han sido obtenidos utilizando el algoritmo descrito por Sales *et al.* [24] en redes de 96×96 con condiciones de borde periódicas, sobre 500 muestras independientes. En la Fig. 4 se muestran los espectros para interacciones laterales repulsivas. La cantidad de picos corresponde, en promedio, al número de primeros vecinos que puede poseer un dímero. Sin embargo, las curvas presentan 6 picos en lugar de los 7 posibles mostrados por las simulaciones. Esto se debe a que, en el marco de esta aproximación, la posibilidad que un dímero desorba con tres vecinos ocupados es prácticamente nula. En la Fig. 5 se muestran los espectros cuando la interacción lateral a primeros vecinos es atractiva. La solución de las ecuaciones cinéticas al igual que las simulaciones de Monte Carlo no muestra el típico corrimiento de los picos a mayores temperaturas como función del cubrimiento. Esto evidencia claramente que este corrimiento es debido a la movilidad del adsorbato. Para obtener los espectros de desorción con adsorbato móvil el coeficiente de difusión se hace tan grande como para garantizar que el adsorbato permanezca en un estado de cuasi-equilibrio durante el proceso de desorción. Es decir, ahora el proceso de desorción es muy lento comparado con el de difusión. Así los espectros se obtienen resolviendo el sistema de Ecs. (2) con la adsorción anulada y grandes valores del coeficiente de difusión. Otra alternativa es utilizar la ecuación fenomenológica

$$\frac{d\theta}{dt} = -S(\theta, T) \frac{4\pi m a_s k_B^2}{h^3} \exp\left(\frac{\mu(\theta, T) - E_d}{k_B T}\right), \quad (13)$$

donde a_s es el área de adsorción ocupada por la partícula cuya masa es m , h es la constante de Planck, y $S(\theta, T)$ es el coeficiente de Sticking definido como la razón de adsorción respecto a la razón a la cual el adsorbato golpea la superficie y que para dímeros alineados es proporcional a la probabilidad de encontrar un par de sitios vecinos vacíos a lo largo de la dirección de adsorción de los dímeros. Note la dependencia con el potencial químico del adsorbato. Es decir, para obtener el espectro de desorción térmica se debe conocer el valor del potencial químico para dicha temperatura y energía de interacción lateral. Este valor se obtiene a partir de la Ec. (12). En el cálculo de los DTP a través de la ecuación fenomenológica se utilizaron *clusters* de 4×12 . Los resultados se muestran en las Figs. 6-7. Para interacción lateral repulsiva (Fig. 6) la aproximación basada en la solución de la Ec. (13) coincide muy bien con el resultado por Monte Carlo, mientras que la solución de las ecuaciones cinéticas muestra el mismo comportamiento, pero con alturas diferentes en los pi-

cos de desorción para cubrimientos iniciales mayores a 0.5; esto se debe a la poca movilidad del adsorbato en un *cluster* tan pequeño. Sin embargo, ambas soluciones muestran los tres picos característicos en los espectros de dímeros cuando el cubrimiento inicial es mayor a $2/3$, evidenciando la formación de las dos fases ordenadas reportadas anteriormente. En la Fig. 7 se muestran los espectros correspondientes con interacción lateral atractiva. Nuevamente la solución de las ecuaciones cinéticas no muestra un buen acuerdo con las simulaciones de Monte Carlo debido a la falta de movilidad. Esto se evidencia en que los espectros así obtenidos están corridos a mayores temperaturas, mientras que la solución de la ecuación fenomenológica (13) usando el método de los *clusters* finitos ajusta muy bien estos datos de simulación.

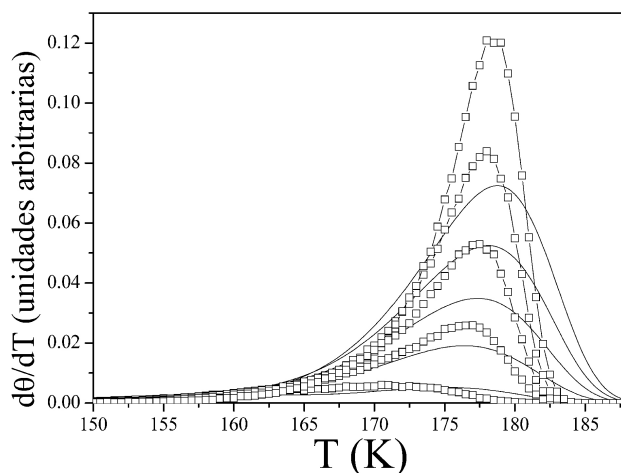


FIGURA 5. DTP inmóviles para interacción lateral atractiva $w = -0.3\text{ kcal/mol}$ y distintos cubrimientos iniciales, de arriba hacia abajo: $\theta_0 = 0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1$. En líneas sólidas: solución de las ecuaciones cinéticas; símbolos: simulación de Monte Carlo.

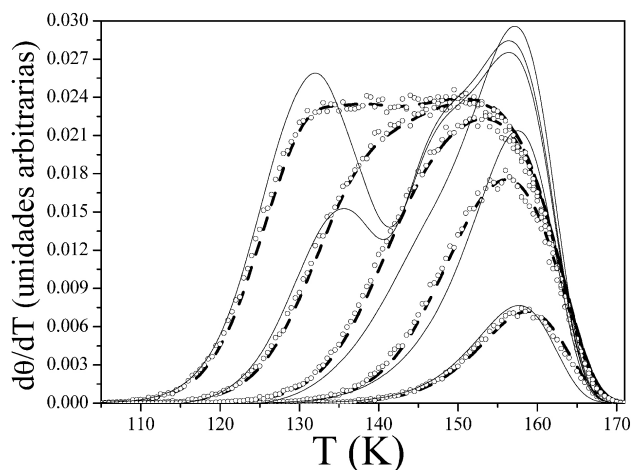


FIGURA 6. DTP móviles para interacción lateral repulsiva $w = 0.3\text{ kcal/mol}$ y distintos cubrimientos iniciales, de izquierda a derecha: $\theta_0 = 0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1$. Líneas sólidas: solución de las ecuaciones cinéticas; rayas gruesas: solución utilizando la Ec. (13); símbolos: simulación de Monte Carlo.

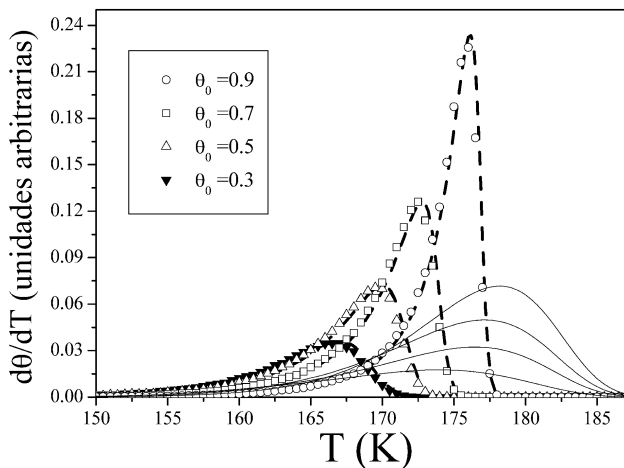


FIGURA 7. DTP móviles para interacción lateral atractiva $w = -0.3$ kcal/mol y distintos cubrimientos iniciales, de arriba hacia abajo: $\theta_0 = 0.9, 0.7, 0.5, 0.3$. Con líneas sólidas: solución de las ecs. cinéticas; rayas gruesas: solución utilizando la Ec. (13); símbolos: simulación de Monte Carlo.

5. Conclusiones

En este trabajo hemos analizado el modelo de gas de red cinético en dos dimensiones para dímeros. El objetivo del

mismo ha sido el análisis de las propiedades de equilibrio y no equilibrio de la capa adsorbida a través del análisis de *clusters* de tamaños finitos. Desde las ecuaciones cinéticas se obtuvo una expresión exacta para la isoterma de adsorción sin interacción lateral, mientras que en presencia de interacciones laterales a primeros vecinos se muestran los correspondientes resultados obtenidos mediante solución numérica. Asimismo se obtuvo el diagrama de fase para interacciones repulsivas a través del análisis de las distintas configuraciones del *cluster* que presentan las estructuras ordenadas de dímeros en dos dimensiones, $c(4 \times 2)$ y zig-zag. Las isothermas de adsorción también se obtuvieron por medio del cálculo exacto de la gran función de partición para estos *clusters* finitos. Dichas isothermas mostraron un excelente acuerdo con simulaciones de Monte Carlo en redes con condiciones de borde periódicas. La cinética del sistema se analizó a través de los espectros de desorción térmica móviles e inmóviles, los cuales fueron obtenidos a partir de las ecuaciones cinéticas. Desde la gran función de partición y utilizando una ecuación fenomenológica también se obtuvieron los espectros móviles. Aun cuando los tamaños de los sistemas estudiados fueron muy pequeños y comparables con la longitud de correlación, los resultados están en excelente acuerdo con los correspondientes a las simulaciones de Monte Carlo para tamaños de redes grandes.

- H.J. Kreuzer y Z.W. Gortel, *Physisorption Kinetics* (Springer-Verlag, Berlin, 1986).
- H.J. Kreuzer y S.H. Payne, *Surf. Sci.* **198** (1988) 235.
- H.J. Kreuzer y S.H. Payne, *Surf. Sci.* **200** (1988) L433.
- S.H. Payne y H.J. Kreuzer, *Surf. Sci.* **205** (1988) 153.
- S.H. Payne y H.J. Kreuzer, *Surf. Sci.* **222** (1989) 404.
- S.H. Payne, A. Wierzbicki y H.J. Kreuzer, *Surf. Sci.* **291** (1993) 242.
- H.J. Kreuzer, *Surf. Sci.* **231** (1990) 213.
- H.J. Kreuzer, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 1231.
- H.J. Kreuzer y S.H. Payne, "Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces", en W. Rudzinski, W.A. Steele, G. Zgrablich (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 14, Elsevier (1997) p. 153 y referencias incluidas.
- D. Menzel, en R. Gomer (Ed.), *Interactions on Metal Surfaces* (Springer-Verlag, Berlin, 1975) p. 102.
- S.J. Lombardo y A.T. Bell, *Surf. Sci. Rep.* **13** (1991) 1.
- A. Cordoba y M.C. Lemos, *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 4821.
- R.J. Glauber, *J. Math. Phys.* **4** (1963) 294.
- K. Kawasaki, en C. Domb, M.S. Green (Eds.), *Phase Transitions and Critical Phenomena* (Academic Press, New York, 1972) vol. 2, p. 443.
- D. ben-Avraham y J. Köhler, *Phys. Rev. A* **45** (1992) 8358.
- R. Belardinelli, S. Manzi, A.J. Ramirez-Pastor y V.D. Pereyra, *Surf. Sci.* **540** (2003) 207.
- K.R. Paserba y A.J. Gellman, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 4338; *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 6737.
- X. Zhao *et al.*, *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 7719.
- G. Costanza, S. Manzi y V.D. Pereyra, *Surf. Sci.* **524** (2003) 89.
- T.L. Hill en "An Introduction to Statistical Thermodynamic" (Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass, 1960).
- A.J. Ramirez-Pastor, J.L. Riccardo y V.D. Pereyra, *Langmuir* **16** (2000) 10167.
- A.J. Ramirez-Pastor, J.L. Riccardo y V.D. Pereyra, *Surf. Sci.* **411** (1998) 294.
- W. Rzyzko y M. Borowko, *Surf. Sci.* **520** (2002) 151.
- J.L. Sales, R.O. Uñac, M.V. Gargiulo, V. Bustos y G. Zgrablich, *Langmuir* **12** (1996) 95.