

ADSORCION DE HIDROGENO Y MONOXIDO DE CARBONO SOBRE SUPERFICIES DE MOLIBDENO POR SIMULACIÓN DE MONTE CARLO EN UN SISTEMA GRAN CANONICO

Enrique M. Biasoni ^{*}, Nelson J. Diosques [†], Carlos A. Cattaneo [†]

Departamento de Física-Matemática
Facultad de Agronomía y Agroindustrias

Universidad Nacional de Santiago del Estero
Belgrano (s) N° 1912, CP 4200, Santiago del Estero, Argentina
email: ebiasoni@unse.edu.ar web page: <http://www.unse.edu.ar>

Keywords: Monte Carlo; Gran Canónico; Adsorbato; Planos Cristalinos

Abstract. *Para el estudio de la adsorción de hidrógeno y monóxido de carbono sobre distintos planos cristalinos del molibdeno, se realizó un nuevo programa de computación, el cual utiliza el método de Monte Carlo para un sistema Gran Canónico. El algoritmo permite considerar simultáneamente la adsorción y desorción de adsorbatos en diferentes planos cristalinos. Se considera energías de interacción tipo Lennard-Jones para las interacciones adsorbato-sustrato, mientras que para las interacciones adsorbato-adsorbato se pueden utilizar energías de interacción culombiana o de interacción dipolo-dipolo dependiendo de las características del adsorbato. De los resultados de la simulación, podemos observar la estructura superficial de los adsorbatos de las diferentes especies sobre cada plano cristalino, y el recubrimiento de las mismas en función del tiempo de Monte Carlo.*

INTRODUCCION

En este trabajo se estudian las estructuras de adsorción de átomos y moléculas sobre planos cristalinos de Molibdeno, se utiliza método de Monte Carlo (MC) el cual se adapta a un sistema Gran Canónico ya que se corresponde con el proceso de Adsorción en superficies como los utilizados por Do *et al*⁽¹⁾, D. Cao *et al*⁽²⁾, W. Steele⁽³⁾ y V. Cabral *et al*⁽⁴⁾.

Además se consideran energías de interacción simple, aplicando relaciones semiempíricas, relacionadas con datos experimentales de la bibliografía, en las interacciones adsorbato-sustrato y adsorbato-adsorbato, las cuales permiten una simple evaluación para cada situación de adsorción como los utilizados por Do *et al*⁽¹⁾, Hirotsu *et al*⁽⁵⁾ y C. Oleksy⁽⁶⁾; sin la necesidad de recurrir a modelos sofisticados para el cálculo de energía, como la teoría de densidad funcional (DFT)^(7, 8), o cálculos Ab Initio^(7, 9) los cuales necesitan de un intensivo uso de CPU.

El objeto del siguiente trabajo es el de estudiar la adsorción-desorción de átomos de hidrógeno y moléculas de monóxido de carbono a temperatura ambiente, sin considerar la cinética previa ni la difusión superficial de los adsorbatos.

Cuando los gases sufren interacción con la superficie puede haber distintos tipos de adsorción

1- Si $\Delta H_{ads} > 15 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ se la denomina quimisorción.

2- Si $\Delta H_{ads} < 15 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ se la denomina adsorción física.

Una buena parte de los estudios de interacciones gas-superficie y muchas reacciones químicas superficiales se orientan hacia la investigación de la estructura, la termodinámica y propiedades eléctricas de la capa adsorbida. Estas propiedades proporcionan información sobre la naturaleza del enlace químico superficial entre las moléculas del gas adsorbido y los átomos de la superficie sólida. Puesto que las reacciones superficiales entre gases tienen lugar preferentemente en estado adsorbido, la investigación de la capa adsorbida conducirá a un mejor conocimiento de las reacciones químicas superficiales⁽¹⁰⁾.

Para este modelo, al considerar la energía de interacción entre la superficie y el gas, la superficie se puede tratar como un sistema conductor simple en el que la conducción de los electrones se realiza mediante un gas electrónico fluctuante y móvil. Dado que el átomo o molécula gaseosa, tiene un momento dipolar no permanente, al aproximarse a la superficie, las cargas superficiales inducen un dipolo que genera una fuerza atractiva, que a su vez atrae al átomo a la superficie. La interacción entre la carga superficial (que se debe al gas electrónico) y el gas, no cambia mucho si la molécula gaseosa posee dipolo permanente. En ambos casos, la energía de interacción cuya forma se presenta en la ec. (1):

$$V_{L-J} = -\frac{C}{r^3} \quad (1)$$

en donde C es una constante y r distancia máxima de aproximación con la superficies según el modelo de Lennard-Jones^(1,5), para átomos con simetría esférica, C viene dada por ec. (2):

$$C = \frac{m \cdot c^2 \cdot X}{N_A} \quad (2)$$

donde m es la masa del electrón, c la velocidad de la luz, X la susceptibilidad diamagnética de átomo gaseoso y N_A el numero de Abogadro.

Para las interacciones entre adsorbato-adsorbato consideramos dos tipos de potenciales:

- Interacción culombiana ⁽⁵⁾ cuya forma esta dada por ec. (3)

$$U = \frac{q_1 \cdot q_2}{4 \cdot \pi \cdot \xi_0 \cdot r} \quad (3)$$

donde r es la distancia entre los adsorbatos, y q_1 , q_2 la carga de las partículas.

- Interacción dipolo-dipolo ⁽⁶⁾, la energía de interacción está dada por ec (4)

$$U_{dip-dip} = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \xi_0 \cdot r^3} \left[(\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2) - \frac{3}{r^2} (\vec{p}_1 \cdot \vec{r})(\vec{p}_2 \cdot \vec{r}) \right] \quad (4)$$

Donde consideramos la energía potencial de un dipolo rígido, de momento dipolar p_1 , sometido al campo eléctrico producido por otro dipolo eléctrico p_2 , situado a una cierta distancia r. Esta expresión se obtiene a partir de la del campo de un dipolo, así calculamos la energía potencial de interacción dipolo-dipolo, $U_{dip-dip}$.

La estructura superficial de los gases adsorbidos se ha estudiado ampliamente por medio de Difracción de electrones de baja energía (LEED), espectroscopia fotoelectrón de rayos X (XPS) y microscopía de fotoemisión electrónica (PEEM). Los estudios LEED han demostrado que la adsorción da lugar, preferentemente, a estructuras ordenadas sobre las superficies cristalinas (en general llamadas sustratos). La estructura superficial resultante depende principalmente de la simetría del sustrato, las propiedades químicas y la forma de la molécula gaseosa adsorbida, y en algunos casos, de la concentración superficial del adsorbato, que puede ser controlado por medio de la presión parcial de gas sobre la superficie.

Los datos experimentales recogidos hasta aquí presentan algunas regularidades o tendencias que rigen la formación de estructuras superficiales de gases adsorbidos sobre planos cristalinos de alta densidad. Es posible proponer algunas reglas que parecen gobernar la formación de estructuras superficiales ordenadas. Se espera que, mediante una juiciosa aplicación de dichas reglas, sea posible predecir la estructura superficial de los sistemas aun no estudiados. Algunas de estas reglas son empíricas y están formuladas a partir de la correlación existente entre los datos experimentales, pero se basan en sólidos fundamentos químico-físicos. Parece ser que la quimisorción conduce a estructuras superficiales con un máximo en las interacciones adsorbato-adsorbato y adsorbato-sustrato.

MODELO COMPUTACIONAL

Se ha elaborado un algoritmo y desarrollado los programas necesarios, para estudiar la adsorción de Hidrógeno y Monóxido de Carbono, sobre los planos cristalinos (hkl) (100)-(110) de molibdeno.

El algoritmo de adsorción fue adecuado para trabajar con el Método de Monte Carlo, en el cual se considera como un paso de MC al número de sitios posibles de adsorción ^(11,12).

El sistema termodinámico considerado, corresponde al de un conjunto Gran Canónico, con lo cual, no sólo tenemos en cuenta el cambio de energía entre configuración y configuración, sino también que la probabilidad de que ocurra un evento depende también de la variación en el número de partículas entre las configuraciones.

Para la simulación con Monte Carlo en un conjunto Gran Canónico, la probabilidad de aceptación de un ensayo de prueba esta dada por las siguientes expresiones:

Adsorción de partículas

Una partícula es adsorbida en una posición elegida al azar entre todas las posibles, la creación de una nueva partícula en nuestro sistema es aceptada con una probabilidad P (el sistema pasa de N a N+1 partículas) ⁽¹³⁾ como se ve en la ec. (5):

$$P(N \rightarrow N+1) = \min \left[1, \frac{V}{\lambda^3(N+1)} \exp\{\beta(\mu - U(N+1) + U(N))\} \right] \quad (5)$$

Desorción de partículas

Una partícula elegida al azar es removida, la desorción de esta partícula en nuestro sistema es aceptada con una probabilidad (el sistema pasa de N a N-1 partículas) ⁽¹³⁾, como se ve en la ec. (6)

$$P(N \rightarrow N-1) = \min \left[1, \frac{\lambda^3 N}{V} \exp\{-\beta(\mu + U(N-1) - U(N))\} \right] \quad (6)$$

Donde:

- N , $N+1$, $N-1$ corresponden al número de partículas en el sistema antes y después de cada movimiento de prueba.
- $U(N)$, $U(N+1)$, $U(N-1)$ corresponden a las energías del sistema para el número de partículas indicado
- β es la inversa del producto de la constante de Boltzmann por la temperatura del sistema en grados Kelvin.
- V es el volumen del sistema
- λ es la longitud de onda térmica de De Broglie
- μ es el potencial químico de la partícula

Características del algoritmo:

- El algoritmo genera las estructuras cristalinas, cúbicas centrada en las caras (FCC) y cúbica centrada en el cuerpo (BCC), permite elegir el plano cristalino (hkl) a considerar como superficie de adsorción.

- El algoritmo considera el parámetro de red, el radio atómico del metal que forma la superficie de adsorción (Mo en este caso), la temperatura del sistema y el potencial químico de la partícula adsorbida.
- El algoritmo desarrollado considera la siguiente condición de adsorción:
 - Adsorción sobre superficies cristalinas planas, y los sitios permitidos para la adsorción, son los sitios sobre cada átomo del plano cristalino considerado⁽¹⁴⁾, o sea sobre las posiciones ocupadas por los átomos de la red cristalina del plano de adsorción.
- El algoritmo utiliza la siguiente energía de interacción entre el adsorbato y superficie de adsorción:
 - Solamente se considera una interacción del tipo Lennard-Jones.
- Para la interacción entre adsorbato- adsorbato el algoritmo considera dos tipos de interacciones.
 - Potencial culombiano.
 - Potencial dipolo-dipolo
- El algoritmo presenta como resultado, la cantidad y la distribución de las partículas adsorbidas en función del número de ensayos realizados. Cada ensayo se realiza, eligiendo al azar un punto cualesquiera del plano de adsorción considerado. Si el punto elegido está desocupado es considerado un posible punto para la adsorción de una partícula, y si está ocupado por una partícula adsorbida se considera la posible remoción de esa partícula.

Desarrollo del software:

Para el desarrollo de la simulación de adsorción sobre superficies cristalinas por el método Monte Carlo, se utilizó MATLAB 6.2. El programa se planteó en forma modular, con un eje central que va llamando a los diferentes módulos en los que se ejecutan las subrutinas.

RESULTADOS OBTENIDOS

El software sobre el que se trabajó reproduce distintas estructuras cristalinas y sus cortes en los distintos planos cristalinos de índices Miller (hkl), los planos sobre los que trabajaron fueron (100) y (110), que serán considerados como superficie de adsorción.. El programa crea una hipermatriz de celdas (i,j,k), donde las celdas son puntos del espacio.

Luego de crear la red tridimensional en el espacio, el programa realiza el corte del plano seleccionado mediante operaciones vectoriales.

El software realiza cortes de planos de la red tridimensional seleccionando cualquier plano cristalográfico y arreglo; en la figura (1) se ven algunos planos en una red cúbica centrada en las caras.

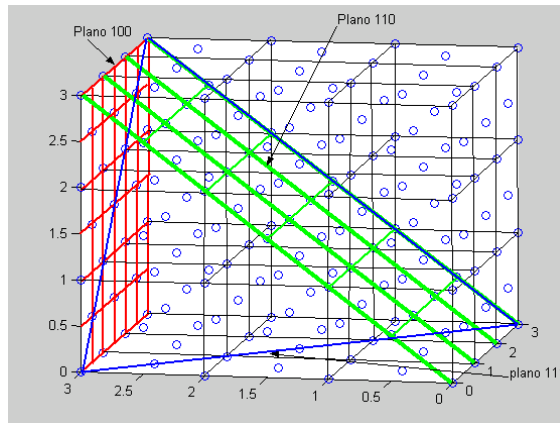


Figura (1). Red tridimensional centrada en las caras donde se ven los cortes de los planos (100), (110) y (111)

1) Generación de planos cristalinos:

La primera parte del programa genera las distintos tipos de estructuras cristalinas a considerar (FCC, BCC) y permite seleccionar, a partir de esas estructuras, el plano cristalino de índices de Miller (hkl), que será considerado como la superficie de adsorción.

A continuación, se muestran algunas de las figuras, los planos, que se pueden generar con el software para el Molibdeno.

El Molibdeno (Mo) posee estructura cúbica centrada en el cuerpo BCC, con parámetro de red de 0,316 nm, y radio atómico de 0,139 nm.

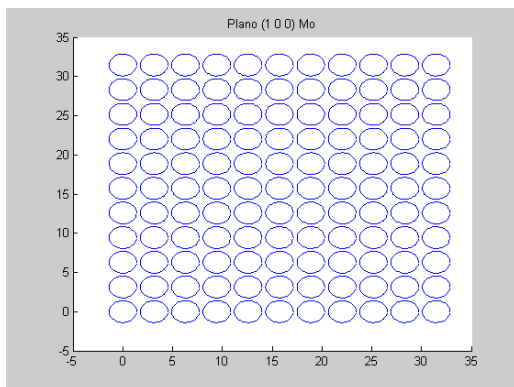


Figura (2). plano (100) para el Molibdeno

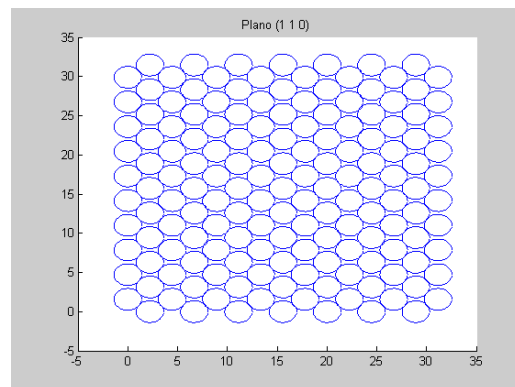


Figura (3). plano (110) para el Molibdeno

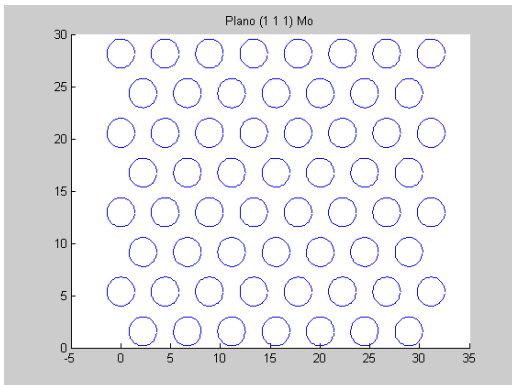


Figura (4). plano (111) para el Molibdeno

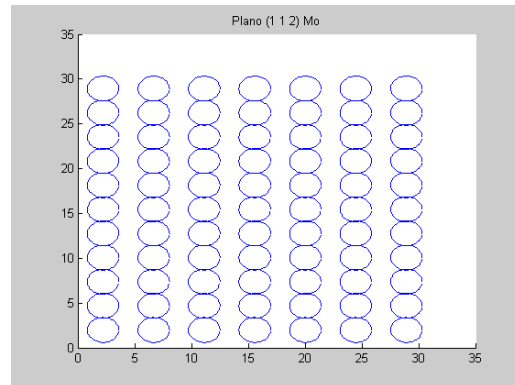


Figura (5). plano (112) para el Molibdeno

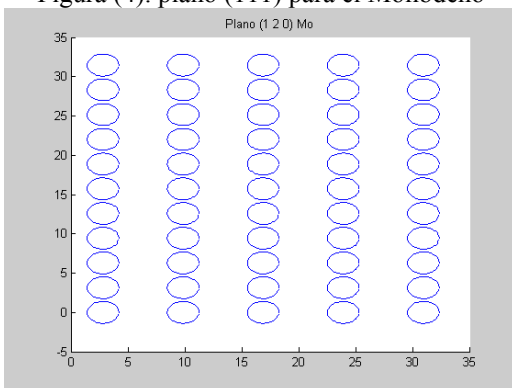


Figura (6). plano (120) para el Molibdeno

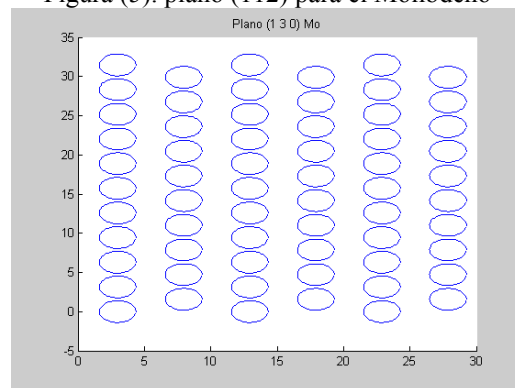


Figura (7). plano (130) para el Molibdeno

2)-Adsorción de partículas sobre la superficie.

2-1)-Adsorción de Átomos de Hidrógeno.

En la simulación de adsorción de átomos Hidrógeno sobre Molibdeno, se tomó el potencial químico del Hidrógeno atómico gaseoso igual a $3.4 e^{-19} \text{ J/atom}^{(15)}$. Las simulaciones se efectuaron sobre los planos (100) y (110) en molibdeno. En esta simulación se tuvieron en cuenta las características del algoritmo antes mencionadas. La energía de interacción entre adsorbato-adsorbente fue de tipo Lennard-Jones $V_{LJ} = -C/r^3$ en donde la constante C es igual a $-5.4 e^{-22} \text{ J/atom}$, ésta fue calculada tomando de tabla la susceptibilidad diamagnética correspondiente al hidrógeno gaseoso, la masa del electrón, la temperatura en 298 K, también se utilizó Número de Abogadro, para evaluar las probabilidades de adsorción y desorción, ecuaciones (5) y (6), se tuvo que calcular λ , longitud de onda térmica de De Broglie que se calcula a partir de:

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi \cdot m \cdot k \cdot T / N_A}} \quad (7)$$

en la cual, h y k corresponden a la constante de Plank y a Boltzmann respectivamente, y para el cálculo de volumen se consideró que el hidrógeno es una esfera, cuyo radio atómico es

$7.9 \text{ e}^{-11} \text{ m}$. Para las interacciones entre adsorbato-adsorbato se consideraron potenciales de tipo electrostático tomando como carga del adsorbato, la carga elemental $1.6\text{e}^{-19} \text{ C}$. Las simulaciones se realizaron para distintos números de ensayos. La temperatura del sistema se estableció en 298 K.

2-1-a)- Adsorción de Átomos Hidrogeno sobre Mo 110.

Aparecen estructuras desordenadas. En la figura (8) se observa que los átomos de Hidrógeno se adsorben formando estructuras desordenadas, el porcentaje de recubrimiento que tenemos es de 24.84 por ciento, se ve que cuando aumentamos el número de ensayos a 785.000 se mantiene el desorden. Esta estructura desordenada coincide con la reportada por la bibliografía⁽¹⁰⁾.

En el análisis de adsorción de Hidrógeno Gaseoso sobre el plano (110) de Molibdeno, se observa que el número de partículas adsorbidas no varía sustancialmente con el número de ensayos realizados, como lo muestra en la figura (10).

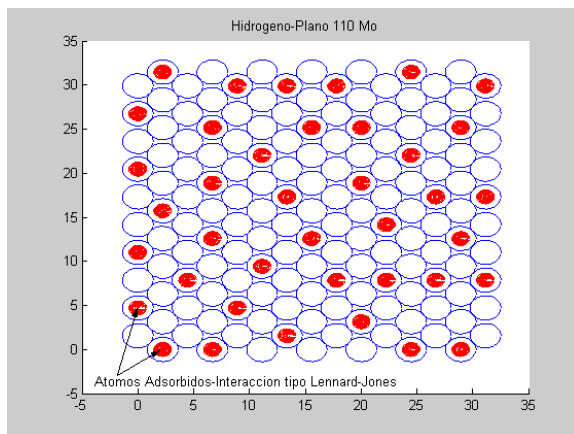


Figura (8) Distribución de Hidrógeno adsorbido sobre plano (110) de Mo para 1570 ensayos.

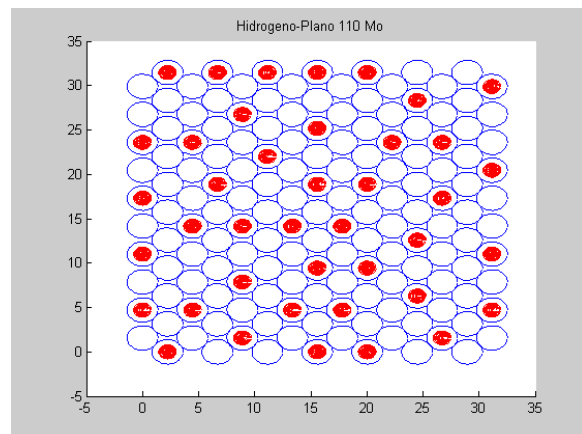


Figura (9) Distribución de Hidrógeno adsorbido sobre plano (110) de Mo para 785000 ensayos.

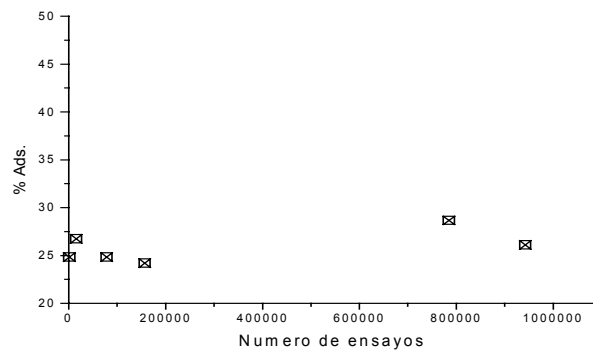


Figura (10) El porcentaje de adsorción de Hidrógeno en plano (110) de Mo Vs. número de ensayos realizados

2-1-b)- Adsorción de Átomos Hidrógeno sobre Mo 100.

Aparecen estructuras ordenadas para la figura (11) se hicieron 1210 ensayos, se observa que los átomos de Hidrógeno se adsorben formando estructuras ordenadas $C(2 \times 2)$ -H en convivencia con estructuras desordenadas, el porcentaje de recubrimiento que tenemos es de 37.19, cuando aumentamos aun más los ensayos figura (12) vemos que se adsorben formando estructuras ordenadas $C(2 \times 2)$ -H, existe la tendencia a que aumente el número de estructuras ordenadas cuando aumenta el número de ensayos, el tipo de estructura que se observa mayormente adsorbidas en estas simulaciones son las $C(2 \times 2)$ -H. Lo cual no coincide con lo reportado en ensayos experimentales⁽¹⁰⁾, ya que las estructuras reportadas son del tipo $C(4 \times 2)$ -H y (1×1) -H.

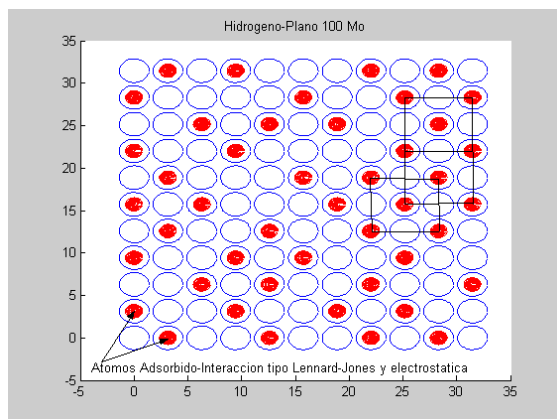


Figura (11) Distribución de Hidrógeno adsorbido sobre plano (100) de Mo para 1210 ensayos.

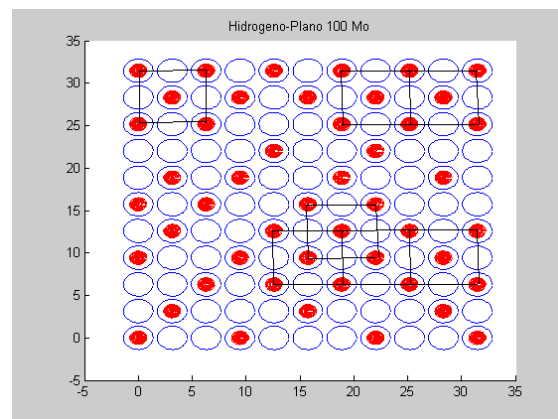


Figura (12) Distribución de Hidrógeno adsorbido sobre plano (100) de Mo para 605000 ensayos

En el análisis de adsorción de Hidrógeno atómico Gaseoso sobre el plano (100) de Molibdeno, se observa en figura (13) que el número de partículas adsorbidas no varía sustancialmente con el número de ensayos realizados.

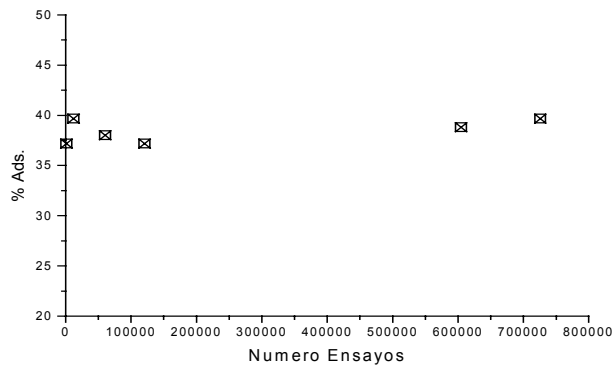


Figura (13) Porcentaje de adsorción de Hidrógeno en plano (100) de Mo Vs. número de ensayos realizados

2-2)-Adsorción de Moléculas de Monóxido de Carbono.

Se simuló la adsorción de moléculas Monóxido de Carbono sobre Molibdeno, se tomó el potencial químico del Monóxido de Carbono molecular gaseoso igual a $-2.27 e^{-19} \text{ J/atom}^{(15)}$. Las simulaciones se efectuaron sobre los planos (100) y (110) en molibdeno. La energía de interacción entre adsorbato-adsorbente fue de tipo Lennard-Jones en donde la constante C es igual a $-1.3 e^{-18} \text{ J/atom}$, ésta fue calculada tomando de tabla la susceptibilidad diamagnética correspondiente al Monóxido de Carbono molecular gaseoso, la masa del electrón, la temperatura en 298 K, también se utilizó Número de Abogadro; para evaluar las probabilidades de adsorción y desorción, se tuvo que calcular λ , longitud de onda térmica de De Broglie la cual se evalúa de la misma manera que en el hidrógeno, el volumen (que se consideró para el Monóxido de Carbono como una esfera), se calculó a partir de un promedio entre el largo y ancho de la molécula, que resulta en $1.3 e^{-10} \text{ m}$.

Las interacciones entre adsorbato-adsorbato que se consideraron para este análisis fueron de dos tipos:

- Potencial electrostático, considerando que la carga de moléculas de Monóxido de Carbono es la del electrón.
- Potenciales dipolo-dipolo, en el cual tomamos el momento dipolar del adsorbato igual a $1.47 e^{-23} \text{ J.m}$, orientados perpendicular a la superficie del metal.

Las simulaciones se realizaron para distintos números de ensayos. La temperatura del sistema se estableció en 298 K.

2-2-a)-Adsorción de Monóxido de Carbono sobre Mo 100 considerando interacción electrostática entre adsorbato-adsorbato.

Aparecen estructuras ordenadas. Para la figura (14) se hicieron 1.210 ensayos, se observa que las moléculas de Monóxido de Carbono se adsorben formando estructuras mayoritariamente $(\sqrt{2} * \sqrt{2})$ R 45°-CO, que es más conocida en la bibliografía simplemente como C(2*2)-CO con un porcentaje de recubrimiento de 36,36 %; se ve que cuando aumentamos el número de ensayos se adsorben manteniendo estructuras C(2*2)-CO; en la figura (15) vemos que al aumentar aun más el número de pasos de MC (llegando hasta 121.000 ensayos) sigue la tendencia de las estructuras C(2*2)-CO en convivencia con estructuras desordenadas. Lo cual no coincide con lo reportado en ensayos experimentales⁽¹⁰⁾, ya que las estructuras reportadas son del tipo (1*1)-CO.

En la figura (16) se observa que el número de partículas adsorbidas no varía sustancialmente con el número de ensayos realizados.

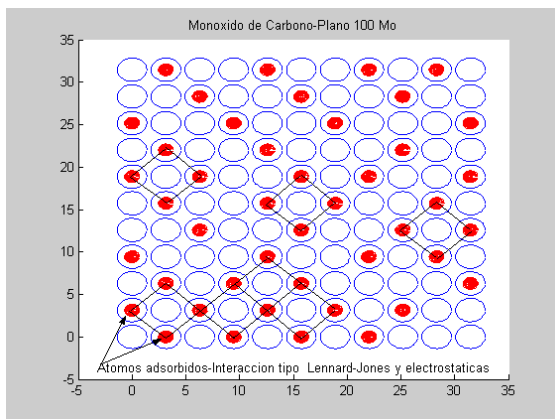


Figura (14) Distribución de Monóxido de carbono de carbono adsorbido sobre plano(100)de Mo para 1210 ensayos.

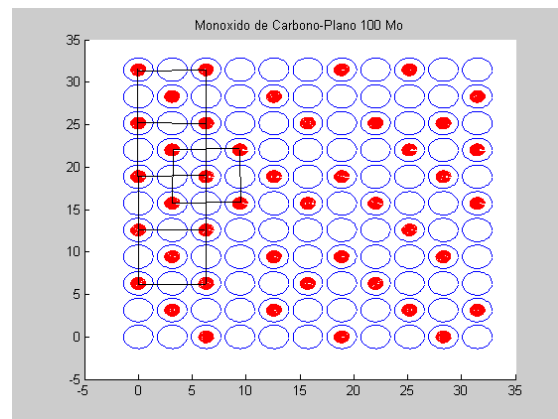


Figura (15) Distribución de Monóxido de carbono adsorbido sobre plano(100) de Mo para 121000 ensayos.

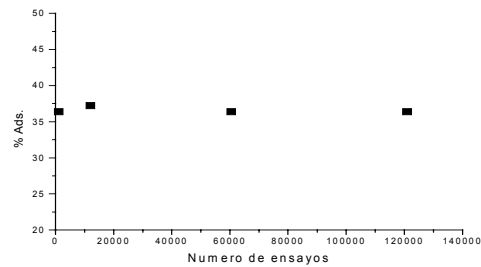


Figura (16) Porcentaje de adsorción de Monóxido de Carbono en plano (100) de Mo Vs. número de ensayos

2-2-b)-Adsorción de Monóxido de Carbono sobre Mo 110 considerando interacción electrostática entre adsorbato-adsorbato.

Aparecen estructuras ordenadas. Para la figura (17) se observa que las moléculas de Monóxido de Carbono se adsorben formando estructuras $(2 * \sqrt{7/3})$ con un porcentaje de recubrimiento de 24,20%, en la figura (18) vemos que al aumentar aún más el número de pasos de MC (llegando hasta 157.000 MC) se mantienen algunas estructuras ordenadas, estas son distintas que las formadas en las figuras anteriores. Lo cual no coincide con lo reportado en ensayos experimentales⁽¹⁰⁾, ya que las estructuras reportadas son del tipo $(1 * 1)$ -CO.

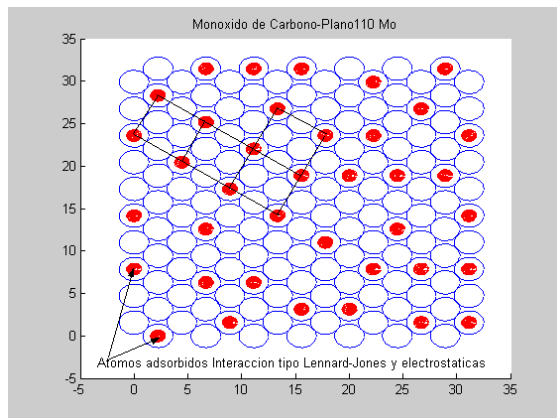


Figura (17) Distribución de Monóxido de carbono de carbon adsorbido sobre plano(110 de Mo para 15700 ensayos.

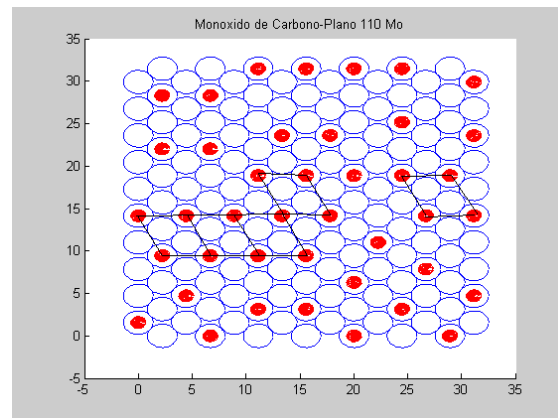


Figura (18) Distribución de Monóxido de carbono de carbon adsorbido sobre plano(110) de Mo para 157000 ensayos.

En el análisis de adsorción de Monóxido de Carbono Gaseoso sobre el plano (110) de Molibdeno en figura (19) se observa que el número de partículas adsorbidas no varía sustancialmente con el número de ensayos realizados.

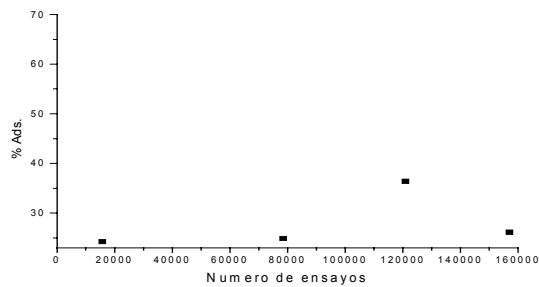


Figura (19) Porcentaje adsorción de Monóxido de Carbono en plano (110) de Mo Vs. número de ensayos.

2-2-c)-Adsorción de Monóxido de Carbono tomando que la interacción entre el adsorbato-adsorbato es de tipo dipolo-dipolo.

En esta caso consideramos que la interacción entre Adsorbato-Adsorbato son de tipo dipolo-dipolo, esta simulación se realizó sobre los planos (100) y (110) con molibdeno; estos planos fueron usados anteriormente para la simulación considerando potencial electrostático entre los adsorbatos para la adsorción de CO. Aparecen estructuras ordenadas (1*1)-CO ya que se obtiene un recubrimiento total cuando consideramos la interacción adsorbato-adsorbato de tipo dipolo-dipolo. Lo cual en total coincidencia con lo reportado en la bibliografía⁽¹⁰⁾.

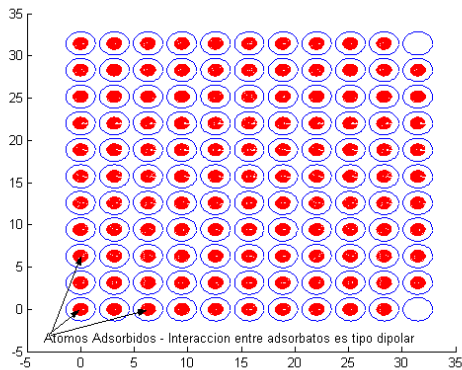


Figura (20) Distribución de Monóxido de carbono adsorbido sobre plano(100) de Mo

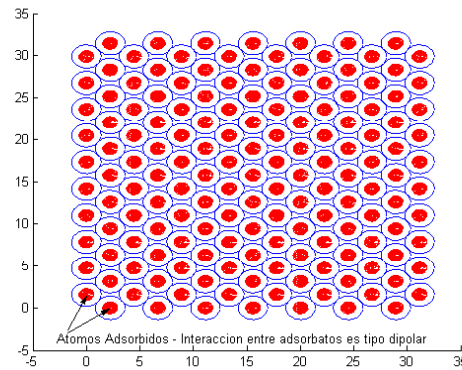


Figura (21) Distribución de Monóxido de carbono adsorbido sobre plano(110) de Mo

CONCLUSIONES:

- 1) Se observa que la adsorción de moléculas de Monóxido de Carbono sobre Molibdeno, tanto para el plano (100) y el plano (110), se corresponden con una interacción adsorbato-adsorbato del tipo dipolo-dipolo, obteniéndose una estructura de adsorción del tipo (1*1)-CO, (caso 2-2-c, figuras (20) y (21)).

- 2) En la adsorción de átomos de Hidrógeno sobre Molibdeno, considerando la interacción adsorbato-adsorbato del tipo coulombiana, se observa que para el plano (110) se obtiene una estructura de adsorción desordenada, lo cual está de acuerdo con los datos reportados experimentalmente. Mientras que para la adsorción sobre el plano (100) se obtiene una estructura parcialmente ordenada del tipo C(2*2)-H, lo cual no coincide con los datos experimentales, esta discrepancia puede estar asociada con la no consideración en el presente modelo de la difusión superficial del adsorbato.
- 3) Es interesante notar la buena relación obtenida por las simulaciones respecto de los datos experimentales, si se considera un sistema gran canónico con energías de interacción simple semiempíricas, sin la necesidad de recurrir a modelos sofisticados para el cálculo de energía, como la teoría de densidad funcional (DFT) o cálculos Ab initio.

REFERENCIAS

- ⁽¹⁾ [D. D. Do, H. D. Do, and E. Ustinov. Langmuir 19, 2215-2225, (2003)].
- ⁽²⁾ [D. Cao, W. Wang, and X. Duan, Journal of Colloid and Interface Science, 254, 1-7, (2002)]
- ⁽³⁾ [W. Steele, Applied Surface Science, 196, 3-12, (2002)]
- ⁽⁴⁾ [V. F. Cabral, C. Abreu, M. Castier and F. Tavares, Langmuir, 19, 1429-1438, (2003)]
- ⁽⁵⁾ [A. Hirotsu *et al*, Applied Surface Science, 120, 81-84, (1997)]
- ⁽⁶⁾ [C. Oleksy, Surface Science, 543, 5-11, (2003)]
- ⁽⁷⁾ [A. M. Marquez, N. Lopez, M. Garcia Hernandez and F. Illas, Surface Science, 442, 463-476, (1999)]
- ⁽⁸⁾ [P. Liu, A. Logadottir, J.K. Norskov. Electrochimica Acta 48, 3731-3742, (2003)]
- ⁽⁹⁾ [M. Garcia-Hernandez *et al*, Surface Science, 430, 18-28, (1999)]
- ⁽¹⁰⁾ [G. A. Somorjai, Fundamentos de química de superficies primera edición (1975), Capítulo 5- pag. 277-281, Editorial Alhambra].
- ⁽¹¹⁾ [Metropolis N and Ulam. S., J. Am. Stat Assoc., 44 335 (1949)]
- ⁽¹²⁾ [Metropolis N., Rosebluth, A.W., Rosebluth, M. N., Teller, A. H. and Teller, E., J. Chem. Phys., 21, 1087].
- ⁽¹³⁾ [D. Frenkel and B. Smit, Understanding Molecular Simulation-From algorithms to Applications, Academic Press].
- ⁽¹⁴⁾ [Marc T.M. Koper, Johan J. Lukkien. Surfaces Science 498 105-11 (2002)]
- ⁽¹⁵⁾ [Levine Ira N, Física-Química, 3^{ra} Edición, Editorial Prentice Hall].