

# Influencia de las interacciones adsorbato-adsorbato en la adsorción de moléculas monoatómicas sobre un sustrato heterogéneo unidimensional

F. Bulnes<sup>1,\*</sup>, A. J. Ramirez-Pastor<sup>1</sup>, F. Nieto<sup>1,2</sup>, V. D. Pereyra<sup>1</sup> y J. L. Riccardo<sup>1</sup>

1. Departamento de Física - UNSL, CONICET y Centro Latinoamericano de Estudios Ilya Prigogine  
Chacabuco 917 - 5700 San Luis, Argentina

2. Max-Planck-Institut für Eisenforschung, D-40074, Düsseldorf, Alemania  
e-mail: [fbulnes@unsl.edu.ar](mailto:fbulnes@unsl.edu.ar)

En este trabajo se estudia la adsorción de moléculas monoatómicas con interacciones adsorbato-adsorbato (ads-ads) sobre superficies heterogéneas unidimensionales utilizando simulación numérica de Monte Carlo y aproximación de cluster. El sustrato se modela como una red unidimensional de trampas con heterogeneidad energética, donde las trampas se agrupan en parches homogéneos alternantes con energías adsorbtivas  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ . Distintas cantidades termodinámicas como isothermas de adsorción, fluctuaciones del cubrimiento, energía por sitio y calores diferenciales de adsorción, fueron estudiadas para diferentes valores de la interacción ads-ads. Los resultados obtenidos mediante las dos técnicas empleadas son cotejados y se discute la validez de la aproximación de cluster en el rango de energías estudiadas. Los estudios realizados pueden ser aplicados a sistemas cuasi-unidimensionales como son los nanotubos de carbono, de muy reciente fabricación.

Adsorption of interacting monomers on unidimensional heterogeneous surfaces is studied by combining Monte Carlo simulation and theoretical modelling (cluster approximation). The substrate is modelled as an unidimensional lattice of heterogeneous traps forming patchwisely with two different adsorption energies  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  alternatively distributed. Distinct thermodynamics functions like adsorption isotherms, mean-square fluctuations of the coverage, energy per site and differential heat of adsorption are studied for different values of the ads-ads interactions. The validity of the cluster approximation is discussed. The results can eventually be applicable to adsorption of molecules in low-dimensional systems like carbon nanotubes.

## 1. INTRODUCCION

La adsorción física<sup>(1,2)</sup> constituye uno de los mecanismos básicos que está presente en numerosos procesos moleculares de gran interés tecnológico (catálisis, corrosión, lubricación, detergencia, etc.). Este hecho, junto con la heterogeneidad intrínseca que presentan la mayoría de los adsorbentes que nos brinda la naturaleza, hace que los estudios de adsorción sobre superficies heterogéneas<sup>(3-6)</sup> sean unos de los tópicos más importantes de la fisicoquímica de superficies.

El desarrollo de nuevos materiales de baja dimensionalidad como los nanotubos de carbono<sup>(7-10)</sup>, ha dado lugar a la aparición de modelos<sup>(11)</sup> en una dimensión que intentan dar cuenta de los recientes resultados experimentales obtenidos en tales sistemas<sup>(12)</sup>. En esta dirección, se ha desarrollado el presente trabajo, que se organiza de la siguiente forma: en la sección 2 se presenta un modelo de sustrato heterogéneo unidimensional; en la sección 3 se resumen las bases de las técnicas de Monte Carlo; en la sección 4 se describe el modelo teórico; en la sección 5 y 6 se muestran y discuten los resultados obtenidos y las conclusiones respectivamente.

## 2. MODELO DE SUBSTRATO HETEROGENEO

El sustrato es representado por una cadena unidimensional con  $M$  sitios de adsorción y condiciones

periódicas de borde. Para un átomo  $A$ , cada sitio posee una energía de adsorción  $\epsilon$  correspondiente a una función de distribución discreta de energías  $F(\epsilon)$ .

Un conjunto de  $W$  energías de adsorción diferentes  $\epsilon = \{\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_W\}$  con frecuencias  $F = \{f_1 = F(\epsilon_1), f_2 = F(\epsilon_2), \dots, f_W = F(\epsilon_W)\}$  son distribuidas sobre los  $M$  sitios de adsorción, obteniéndose  $W$  tipos de sitios distintos con poblaciones  $\{M_1, M_2, \dots, M_W\}$  donde

$$M_i = f_i M \quad \forall i = 1 \dots W \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^W M_i = M \quad (2)$$

En el presente trabajo estudiamos el caso particular de  $M=1000$ ,  $W=2$ ,  $f_1=f_2=0.5$  y los sitios se agrupan en parches alternantes de tamaño 4 ( $tp=4$ ), con las dos energías de adsorción posibles  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  ( $\epsilon_2 \gg \epsilon_1$ ) (Cada parche es una secuencia de 4 sitios).

## 3. SIMULACION DE MONTE CARLO

Con el objeto de describir el sistema compuesto por  $N$  moléculas adsorbidas sobre  $M$  sitios a una dada temperatura  $T$ , introducimos la variable de spin  $s_i$ , la cual puede valer 0 si el sitio  $i$  está vacío, o 1 si el sitio  $i$  está ocupado por un átomo  $A$ . Bajo estas consideraciones, el Hamiltoniano del sistema puede escribirse así:

\* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

$$H = W_{ads-ads} \sum_{(i,j)} S_i S_j + \sum_{i=1}^M \epsilon_i S_i \quad (3)$$

donde  $(i,j)$  representa todos los pares de primeros vecinos y  $\epsilon_i$  puede tomar dos valores posibles ( $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$ ).

El estado de equilibrio para un dado potencial químico  $\mu$  es obtenido a través de dos pasos elementales; el primero de ellos consiste en intentar adsorber un átomo sobre un sitio elegido previamente al azar si éste se hallaba vacío, o bien, intentar desorber un átomo si el mencionado sitio se encontraba ocupado. Estos dos procesos descriptos arriba son evaluados con una probabilidad que responde al esquema de Metrópolis<sup>(13)</sup>. Para el tamaño de redes utilizadas, el equilibrio se logró después de descartar  $10^5$  pasos de Monte Carlo (MCs), considerando los siguientes  $10^5$  MCs para promediar las cantidades de interés. Las funciones termodinámicas calculadas fueron las siguientes:

a) Isotermas de adsorción:

$$\mu(\theta) \quad (4)$$

donde  $\theta$  es el cubrimiento de la red ( $\theta=N/M$ )

b) Fluctuaciones del cubrimiento:

$$f(\theta) = \frac{(\overline{\theta^2} - (\overline{\theta})^2)}{\overline{\theta}} \quad (5)$$

c) Energía media por sitio:

$$\overline{E}_s(\theta) \quad (6)$$

d) Calor diferencial de adsorción ( $H_d$ ):

$$H_d(\theta) = -\frac{\partial \overline{E}_s(\theta)}{\partial \theta} \quad (7)$$

Todos los cálculos se desarrollaron en una computadora Parix con 8 nodos en paralelo.

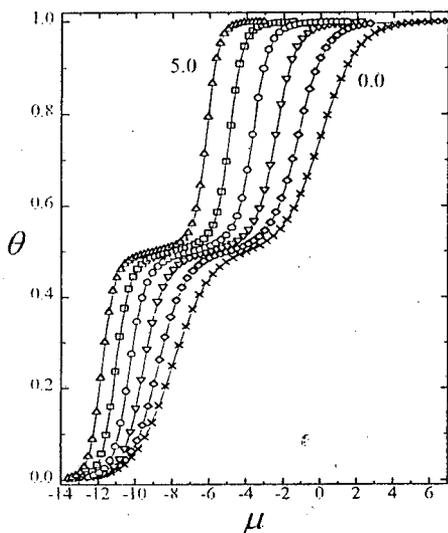


Figura 1: Isoterma de adsorción para distintos valores de la interacción lateral ( $W_{ads-ads}=0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0$  y  $5.0$  kT). Los demás parámetros se detallan en el texto. Los símbolos representan los resultados de MC y las líneas los resultados analíticos a partir de la eq.(9)

#### 4. APROXIMACION DE CLUSTER

La aproximación de cluster<sup>(14)</sup> ha sido desarrollada construyendo la función de partición de un sistema constituido por 8 sitios adsorptivos en línea, los primeros cuatro de energía  $\epsilon_1$  y los cuatro restantes, de energía  $\epsilon_2$ . Las interacciones en el adsorbato son a primeros vecinos y las condiciones de borde periódicas.

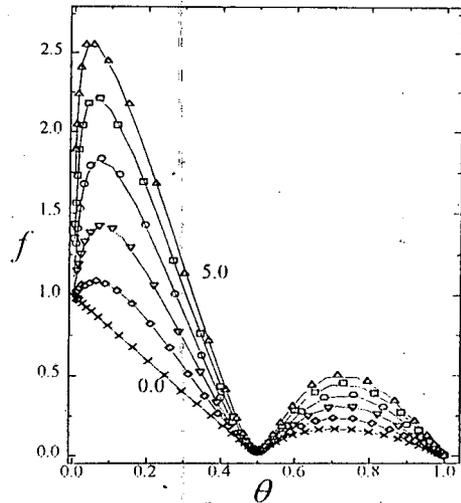


Figura 2: Idem figura 1 para las fluctuaciones del cubrimiento.

La contribución a la función de partición gran canónica de una dada configuración  $j$  está dada por:

$$S_j = \exp\left[\frac{(n_1 \mu + n_2 \mu - n_2 \Delta \epsilon - W_{ads-ads})}{kT}\right] \quad (8)$$

$n_1$  y  $n_2$  son la cantidad de partículas alojadas en sitios de energías  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  respectivamente en el cluster.  $W_{ads-ads}$  es la energía de interacción lateral,  $k$  es la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura. Además  $\Delta \epsilon = \epsilon_2 - \epsilon_1$ .

La isoterma  $\mu(\theta)$  se obtiene de la siguiente manera:

$$\overline{\theta} = \frac{1}{M} \sum_j \frac{(n_{1,j} + n_{2,j}) S_j}{S_{tot}} \quad (9)$$

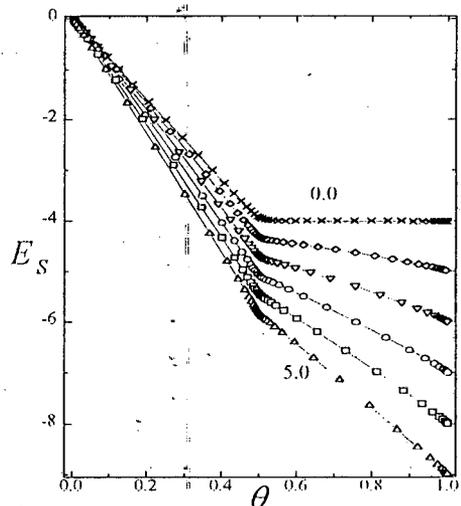


Figura 3: Idem figura 1 para la energía media por sitio.

Para el cálculo de las fluctuaciones de cubrimiento  $f(\theta)$ , se evalúa además:

$$\overline{\theta^2} = \frac{1}{M^2} \sum_j \frac{(n_{1,j} + n_{2,j})^2 S_j}{S_{tot}} \quad (10)$$

La energía media por sitio se determina:

$$\bar{E}_s = \frac{1}{M} \sum_j \frac{(n_{2,j} \Delta \epsilon_1 + W_{ads-ads,j}) S_j}{S_{tot}} \quad (11)$$

donde  $W_{ads-ads,j}$  es la contribución a la energía total del sistema, proveniente de las interacciones laterales.

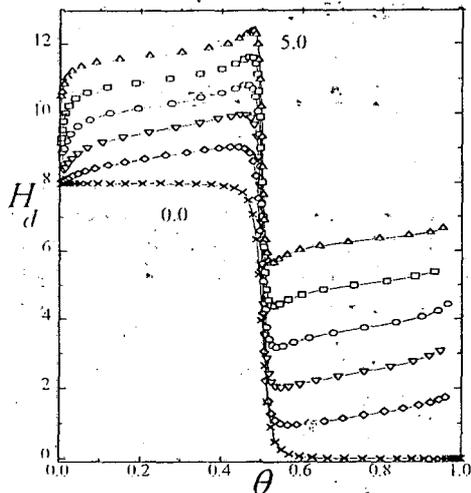


Figura 4: Idem figura 1 para el calor diferencial de adsorción.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSION

En las figuras 1-8, las líneas representan los resultados de la aproximación de cluster y los símbolos, los resultados de las simulaciones de Monte Carlo. En todos los casos, las energías se expresan en unidades de  $kT$ . Además, como se dijo anteriormente usamos un sustrato fuertemente heterogéneo ( $\epsilon_2 \gg \epsilon_1$ ), en particular  $\Delta \epsilon = 8kT$  para todas las figuras.

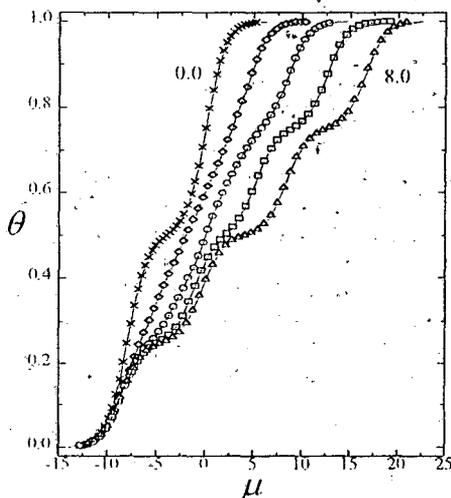


Figura 5: Isotherma de adsorción para distintos valores (repulsivos) de la interacción lateral ( $W_{ads-ads}=0.0, 2.0, 4.0, 6.0, y 8.0 kT$ ). Los demás parámetros se detallan en el texto.

Las figuras 1-4 obtenidas para el caso de interacciones laterales atractivas, muestran dos regímenes bien diferenciados, el primero de ellos va desde  $\theta=0.0$  hasta  $\theta=0.5$  (régimen de llenado de los parches más profundos) y el segundo desde  $\theta=0.5$  hasta  $\theta=1.0$  (régimen de llenado de los parches menos energéticos).

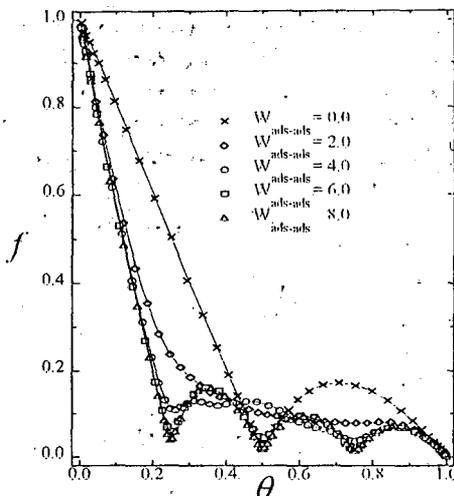


Figura 6: Idem figura 5 para las fluctuaciones del cubrimiento.

Además como se observa en figura 1, a medida que aumenta el valor de  $W_{ads-ads}$  se incrementa la pendiente de la isoterma, ya las interacciones atractivas favorecen el llenado de la red.

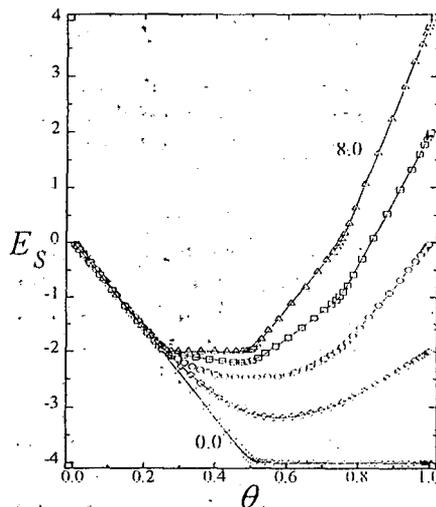


Figura 7: Idem figura 5 para la energía media por sitio.

La concordancia entre los puntos de simulación y los resultados obtenidos mediante aproximación de cluster es muy buena. Pequeñas discrepancias aparecen principalmente en las fluctuaciones del cubrimiento, y estudios preliminares demuestran que estas diferencias aumentan para valores más altos de  $W_{ads-ads}$ , marcando un límite para la aplicabilidad de la aproximación de cluster.

Las figuras 5-8 calculadas para interacciones laterales repulsivas, muestran características bien diferenciadas al variar  $W_{ads-ads}$ . En el límite  $W_{ads-ads} \approx 0$ ,

aparecen los dos regímenes discutidos anteriormente y que responden a la heterogeneidad de la red; mientras que para valores altos de  $W_{ads-ads}$  ( $\approx 6kT$ ), se presentan cuatro regímenes (marcados excelentemente en  $H_d$ ), que podemos interpretar de la siguiente manera: desde  $\theta=0.0$  hasta  $\theta=0.25$ , régimen de llenado de los parches más profundos ( $H_d=8$ ) hasta armarse en los mismos una fase tipo (2x1) (fig. 9b); desde  $\theta=0.25$  hasta  $\theta=0.5$ , régimen de llenado de los parches menos energéticos ( $H_d=0$ ) hasta armarse en los mismos una fase tipo (2x1) (fig. 9c); desde  $\theta=0.5$  hasta  $\theta=0.75$ , se completa el llenado de los parches más profundos ( $H_d=-8$ ) (fig. 9d); y finalmente desde  $\theta=0.75$  hasta  $\theta=1.0$ , se completa el llenado de los parches menos profundos ( $H_d=-16$ ) (fig. 9e).

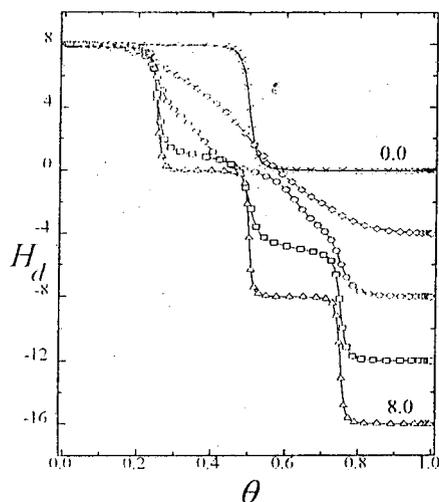


Figura 8: Idem figura 5 para el calor diferencial de adsorción.

El acuerdo entre aproximación de cluster y simulación de Monte Carlo es excelente, no habiendo discrepancias en el rango estudiado.

## 6. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se concluye que para este tipo de problemas lineales, con heterogeneidad energética sencilla desde el punto de vista geométrico (parches), la aproximación de cluster proporciona resultados en excelente acuerdo con la simulación numérica.

En el caso repulsivo, aún para las fuertes interacciones consideradas ( $W_{ads-ads}=8kT$ ) no se observaron discrepancias entre aproximación de cluster y simulación de Monte Carlo.

En el caso atractivo, aparecen ciertas diferencias entre los dos métodos empleados (principalmente en el cálculo de las fluctuaciones de cubrimiento). Estas discrepancias disminuyen como es de esperar, con el incremento de  $\Delta\varepsilon$  pero aumentan con el incremento de las interacciones laterales atractivas. Estos dos efectos compiten entre sí, obteniéndose buenos resultados en el rango de energías considerado en este trabajo. Estas

consideraciones deben ser tenidas en cuenta al momento de emplear aproximaciones de cluster para el estudio de la difusión superficial en este tipo de sistemas.

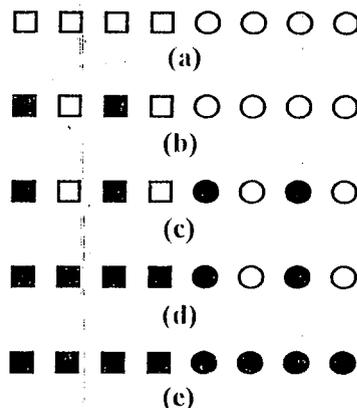


Figura 9: En la parte (a) se muestra una red de 8 sitios a  $\theta=0$  con un parche de energía  $\varepsilon_2$  (cuadrados) y un parche de energía  $\varepsilon_1$  (círculos); ambos de tamaño 4. En (b) se presenta la misma red pero con  $\theta=0.25$ , los puntos llenos indican sitios cubiertos; (c) idem (b) para  $\theta=0.5$ ; (d) idem (b) para  $\theta=0.75$  y (e) idem (b) para  $\theta=1.0$ .

## REFERENCIAS

1. A. Steele, "The interaction of gases with solid surfaces", Pergamon, New York (1974).
2. J. Jaroniec, R. Macey, "Physical adsorption on heterogeneous surfaces", Elsevier, Amsterdam (1988).
3. J. L. Riccardo, M. Chade, V. Pereyra and G. Zgrablich, Langmuir **8**, 1518 (1992).
4. G. Zgrablich, V. Mayagoitia, F. Rojas, F. Bulnes, A. P. Gonzalez, M. Nazzarro, V. Pereyra, A. J. Ramirez, J. L. Riccardo and K. Sapag, Langmuir **12**, 129 (1996).
5. W. Rudzinski, W. A. Steele, G. Zgrablich, "Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces", Elsevier, Amsterdam (1996).
6. A. J. Ramirez-Pastor, M. Nazzarro, J. L. Riccardo, G. Zgrablich, Surf. Sci., **341**, 249 (1995).
7. Ajayan, P. M., Iijima S., Nature **361**, 333 (1993)
8. Ebbensen T. W., Ichihashi T., Iijima S., Tanigaki K., Hiura H., Nature **362**, 522 (1993).
9. Stan G., Cole M. W., "Hydrogen adsorption in nanotubes" J. Low Temp. Phys. (1997) accepted.
10. Stan G., Cole M. W., "Low coverage adsorption in cylindrical pores" Surf. Sci. (1997) accepted.
11. A. J. Ramirez-Pastor, T. P. Eggarter, V. Pereyra, J. L. Riccardo, Phys. Rev. B, submitted (1997).
12. Dillon, A. C., Jones K. M., Beckkedahl T. A., Kiang K. C., Bethune D. S., Heben M. J., Nature **386**, 377 (1997)
13. N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, J. Chem. Phys., **21**, 1087 (1953).
14. Zhdanov V. P., Norton P. R. Surf. Sci. **312**, 441 (1994)