

INFLUENCIA DE LA GEOMETRÍA SOBRE LA ADSORCIÓN EN SUPERFICIES HETEROGÉNEAS FUERTEMENTE CORRELACIONADAS

A. J. Ramirez-Pastor, F. Bulnes y G. Zgrablich

Dpto. de Física – Univ. Nac. de San Luis, CONICET y Centro Latinoamericano de Estudios Ilya Prigogine
Chacabuco 917 - 5700 San Luis, Argentina
e-mail: antorami@unsl.edu.ar

El proceso adsorptivo superficial sobre superficies heterogéneas es estudiado en el contexto del modelo gas de red, mediante simulación de Monte Carlo en asamblea gran canónica. La topografía energética es modelada como un arreglo regular de sitios adsorptivos, con geometría cuadrada, triangular o hexagonal, y condiciones de contorno periódicas. La heterogeneidad energética es introducida al considerar dos tipos de sitios (superficie bivariada), agrupados en parches homogéneos de tamaño l , determinando una topografía tipo “tablero de ajedrez”. Las isothermas de adsorción muestran un comportamiento interesante, cuyas características dependen de la geometría de la red, la heterogeneidad, el tamaño del parche, y las interacciones laterales en el adsorbato. Los resultados de Monte Carlo son comparados con los obtenidos mediante la aproximación de “subestados efectivos”, ESA.

The adsorption process on highly correlated heterogeneous substrates is studied through grand canonical ensemble Monte Carlo simulation in the framework of the lattice-gas model. The surface is modeled as a regular array of adsorbing sites with square, triangular or hexagonal geometry, and periodical boundary conditions. The energetic disorder is introduced by considering two kind of adsorption sites (bivariate surface); deep and shallow sites determine homogeneous patches of size l , distributed in a chessboard like topography. The isotherms exhibit an interesting behavior, depending on geometry, heterogeneity, patche size, and lateral ad-ad interactions. The simulation results are compared with the effective substates approximation (ESA) predictions.

I. INTRODUCCIÓN

El rol que desempeñan las características de la superficie adsorptiva sobre diversos procesos de importancia práctica es un tópico de creciente interés en la ciencia de superficies. Adsorción, difusión superficial y reacciones sobre catalizadores son algunos de los fenómenos que resultan fuertemente dependientes de la estructura superficial⁽¹⁻³⁾.

La mayoría de los materiales exhiben superficies heterogéneas, las cuales presentan una dependencia espacial compleja con la energía adsorptiva al interactuar con moléculas de un gas⁽⁴⁾. Resulta de gran interés intentar una caracterización completa de tal heterogeneidad. Durante los últimos 40 años, el proceso adsorptivo ha sido utilizado para determinar las propiedades energéticas de los sustratos heterogéneos, un problema que aún permanece abierto^(2,4,5).

En este esquema, resulta interesante estudiar la dependencia con la heterogeneidad y la conectividad, de las isothermas de adsorción sobre topografías simples, como la generadas en base a superficies bivariadas⁽⁷⁾, del tipo “tablero de ajedrez”. El estudio de este tipo de sistemas es alentado por recientes desarrollos en la teoría de la adsorción sobre sustratos heterogéneos, tales como la “aproximación de supersitios” y avances experimentales en el tayloring de materiales nanoestructurados. Un caso particular de sustrato bivariado es la superficie tipo “tablero de ajedrez” (fig.1), recientemente observada en sistemas naturales⁽⁸⁾.

El objetivo del presente trabajo es estudiar, mediante simulación de Monte Carlo en asamblea gran canónica, y ESA, el proceso adsorptivo superficial de partículas interactuantes sobre topografías heterogéneas tablero de ajedrez, con geometría cuadrada, triangular y hexagonal. Se analiza el efecto sobre las isothermas de adsorción, de las interacciones laterales, la heterogeneidad energética $\Delta E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$, el tamaño de parche l , y la geometría de la red usada para modelar el sustrato.

II. MODELO Y DEFINICIONES BÁSICAS

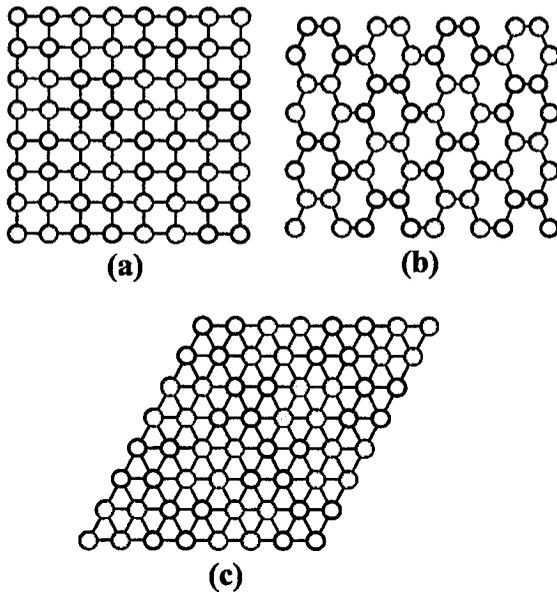
Consideremos un gas monoatómico en contacto con una superficie sólida, en equilibrio termodinámico a temperatura T y potencial químico μ ^(1,2). En el marco del modelo “gas de red”, el sustrato es modelado a través de un arreglo bidimensional de $M=L \times L$ sitios adsorptivos con geometría cuadrada, hexagonal y triangular, y condiciones de contorno periódicas.

La superficie heterogénea es construida en base a dos tipos de sitios: débiles (tipo 1) y fuertes (tipo 2), con energías de adsorción ε_1 y ε_2 ($0 \leq \varepsilon_1 < \varepsilon_2$). Sitios débiles y fuertes son agrupados en dominios regulares y homogéneos (“parches”) de tamaño $l \times l$ (con $l=1,2..$). Dichos parches son distribuidos espacialmente en forma ordenada, para dar lugar a una topografía conocida como tablero de ajedrez (ver figura 1).

Considerando “simple ocupación” de sitios, e interacciones laterales w sólo a primeros vecinos (NN), el hamiltoniano de la fase adsorbida resulta ser^(9,10)

$$H = -M[(\varepsilon_1\theta_1 + \varepsilon_2\theta_2) - \mu\theta] + \frac{w}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j \quad (1)$$

donde $\theta_h = n_h / M$ y $\theta = n / M$ son respectivamente, el cubrimiento parcial de sitios tipo "h" (h=1,2), y el cubrimiento total ($\theta = \theta_1 + \theta_2$); n [n_h] es el número de sitios ocupados [del tipo "h"]; s_p es una variable de ocupación ($s_p=0$ si el sitio p está vacío, y $s_p=1$ si está ocupado). $\{i,j\}$ denota que la suma se lleva a cabo sobre pares de sitios NN .



Figural: Topografía tablero de ajedrez, con $l=2$ y $L=8$. a) Red cuadrada; b) red hexagonal y c) red triangular.

Con el objeto de estudiar la adsorción sobre este tipo de sistemas heterogéneos, se evaluó la isoterma de adsorción (cubrimiento versus potencial químico, $\theta(\mu)$).

Es bien sabido que para un sistema homogéneo en $d=2$, existe una transición de fase del tipo orden-desorden en el sistema (adsorbato) cuando se incluyen interacciones NN repulsivas $w>0$. A partir del modelo de Ising sin campo⁽¹⁰⁾, al considerar $kT=1$ (siendo k la constante de Boltzmann), existe una interacción crítica w_c , de manera que para $w>w_c$, aparecen diferentes estructuras en el sistema, dependiendo de la geometría del mismo. En el sistema heterogéneo tratado en la presente contribución, estas estructuras aparecen en cada uno de los parches adsortivos. De la misma forma, cuando el adsorbato presenta interacciones atractivas, una transición de primer orden ocurre en cada parche, reflejada como un salto en las isotermas.

III. SIMULACIÓN DE MONTE CARLO

La simulación computacional del proceso adsortivo ha sido desarrollada en el contexto de la aproximación "gas de red" mediante la implementación del método de Monte Carlo en la asamblea gran canónica (GCEMC)^(9,10). Las probabilidades de transición en el sistema han sido establecidas en base al esquema correspondiente al algoritmo de Metrópolis⁽¹¹⁾. El algoritmo de simulación utilizado consta de los

siguientes pasos⁽¹²⁾: *i*) Se establecen $T=T_0$ y μ . *ii*) Se determina una configuración inicial de $n_0=1/2M$ partículas en posiciones al azar. *iii*) Se elige un sitio al azar y se intenta un cambio en su estado de ocupación, según la probabilidad⁽¹²⁾

$$P = \min\{1, \exp[-\beta \Delta H]\} \quad (2)$$

donde $\Delta H=H_f-H_i$ es el cambio de energía en el sistema entre los estados final e inicial, y $\beta=1/kT$. *iv*) Se repite *iii*) Mp veces; llamamos "paso de Monte Carlo (MCs)" a este conjunto de Mp intentos consecutivos de cambio de estado (hemos usado $Mp=M$). La aproximación al equilibrio termodinámico es monitoreada observando, durante la simulación, las fluctuaciones en el número n de ad-partículas; ello requiere usualmente 10^4 - 10^5 MCs. A continuación, el valor medio del cubrimiento superficial es determinado en la siguiente forma:

$$\theta_k = \frac{\langle n_k \rangle}{M} \quad (3)$$

donde $\langle \dots \rangle$ denota promedios sobre configuraciones estadísticamente no-correlacionadas. Finalmente, ν se incrementa el valor del potencial químico (a $T=T_0$). Se repite desde *ii*).

IV. ESA

La aproximación de subestados efectivos, ESA, ha sido propuesta recientemente para estudiar la adsorción de partículas interactuantes sobre superficies heterogéneas⁽¹³⁾.

Consideremos una superficie heterogénea con una distribución $f(\varepsilon)$ de energías de sitios. Se puede asociar un nivel de energía ε a cada partícula adsorbida; debido a las interacciones laterales, este nivel de energía se divide en un número dado de subniveles o subestados con energías:

$$\varepsilon_\gamma = \varepsilon + w_\gamma \quad (4)$$

donde w_γ es la energía de interacción lateral entre una partícula adsorbida y su entorno (caracterizado por el subíndice γ). Asumiendo que cada sitio puede estar ocupado por una sola partícula y que los subniveles ε_γ son diferentes (ésto es estrictamente válido para una distribución continua de energías de adsorción), la estadística de N partículas adsorbidas corresponde a una estadística de Fermi-Dirac:

$$A_\gamma(\varepsilon) = \frac{\exp[\beta(\varepsilon + w_\gamma - \mu)]}{1 + \exp[\beta(\varepsilon + w_\gamma - \mu)]} \quad (5)$$

donde $A_\gamma(\varepsilon)$ es el número medio de ocupación del subestado ε . De esta forma, el cubrimiento local de un dado sitio, θ_L , vendrá dado por⁽¹²⁾:

$$\theta_L(\varepsilon) = \sum_\gamma P_\gamma A_\gamma(\varepsilon) \quad (6)$$

donde P_γ es la probabilidad de ocurrencia de un subnivel γ (configuración local caracterizada por el índice γ).

Finalmente, el cubrimiento total θ , resulta:

$$\theta(\mu, T) = \int f(\varepsilon) \theta_L(\varepsilon) d\varepsilon \quad (7)$$

Las probabilidades P_α pueden ser obtenidas usando la aproximación de campo medio. Así, por ejemplo, si γ significa cualquier configuración donde γ sitios están ocupados (de un total de c vecinos), es posible escribir P_α en la siguiente forma:

$$P_\gamma = \binom{c}{\gamma} \theta^\gamma (1-\theta)^{c-\gamma} \quad (8)$$

Aplicando esta aproximación a nuestro sistema, distinguimos seis tipos de sitios, con frecuencias de ocurrencia $f(K)$, $K=1, \dots, 6$; donde con K se indican los diferentes tipos de sitios:

- $K=1$ ($K=2$): centro de parches débiles (fuertes).
- $K=3$ ($K=4$): lados de parches débiles (fuertes).
- $K=5$ ($K=6$): esquinas de parches débiles (fuertes).

Entonces, la frecuencia de ocurrencia para para cada tipo de sitio resulta ⁽¹³⁾:

$$\begin{aligned} f(1) &= f(2) = (l-2)^2 / l^2 \\ f(3) &= f(4) = 2(l-2) / l^2 \\ f(5) &= f(6) = 2 / l^2 \end{aligned}$$

Introducimos la probabilidad P_γ^K de encontrar un sitio del tipo K , con γ vecinos ocupados. A modo de ejemplo, escribimos explícitamente a continuación estas probabilidades para un tipo particular de sitio, en una geometría cuadrada

$$\begin{aligned} P_0^1 &= (1-\theta_1)^4 \\ P_1^1 &= 4\theta_1(1-\theta_1)^3 \\ P_2^1 &= 6\theta_1^2(1-\theta_1)^2 \\ P_3^1 &= 4\theta_1^3(1-\theta_1) \\ P_4^1 &= \theta_1^4 \end{aligned}$$

Por otro lado, A_γ se escribe como:

$$A_\gamma^p = \frac{\exp[-\beta(\varepsilon_p + \gamma w - \mu)]}{1 + \exp[-\beta(\varepsilon_p + \gamma w - \mu)]} \quad (9)$$

donde $p=1$ ($p=2$) indica sitios débiles (fuertes).

El cubrimiento medio sobre cada tipo de sitio, θ_K ($K=1, \dots, 6$), es

$$\theta_K = \sum_\gamma P_\gamma^K A_\gamma^K \quad (10)$$

Finalmente, la isoterma de adsorción se calcula de la siguiente manera

$$\theta = \sum_K f(K) \theta_K \quad (11)$$

donde en este caso, la integral de ec. (7) ha sido reemplazada por una suma.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La simulación computacional del proceso adsorptivo fue desarrollada sobre redes cuadradas, hexagonales y triangulares de tamaño $M = L \times L$ sitios adsorptivos (con $L=144$); los primeros 10^5 MCs son

descartados a los fines de que el sistema alcance el equilibrio termodinámico, mientras que los siguientes $m=10^5$ MCs son empleados para calcular los promedios de las cantidades de interés (en este límite los efectos de tamaño son despreciables) ^(14,15).

Consideramos $\varepsilon_1=0$, $\varepsilon_2=\varepsilon_1+\Delta E$, e interacciones laterales atractivas ($w<0$) y repulsivas ($w>0$) en el adsorbato. Las energías involucradas en el modelo han sido expresadas en unidades de kT , de manera que los resultados obtenidos son independientes de la temperatura.

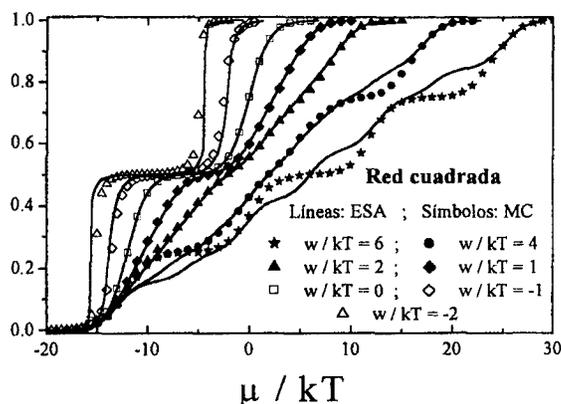


Figura 2: Isotermas de adsorción sobre una red cuadrada tipo "tablero de ajedrez", con $l=4$, $\Delta E/kT=12$ y diferentes valores de w .

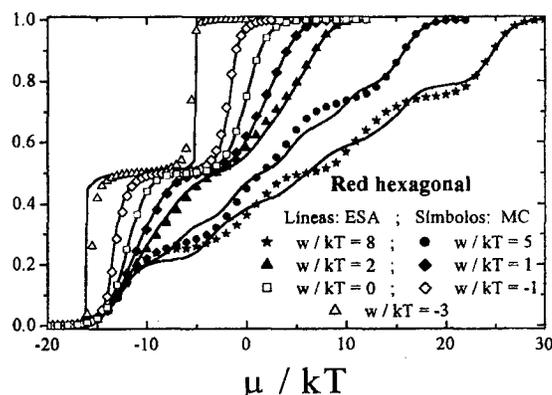


Figura 3: Idem figura 2, para una geometría hexagonal.

En la figuras 2, 3 y 4 se muestra el efecto de las interacciones laterales sobre las isotermas de adsorción, para un sustrato con $l=4$, $\Delta E/kT=12$, y geometría cuadrada, hexagonal y triangular, respectivamente. Los símbolos corresponden a los resultados de las simulaciones computacionales, mientras que las líneas representan las predicciones de la aproximación ESA.

En el caso de interacciones atractivas, las tres geometrías consideradas presentan el mismo comportamiento cualitativo: a medida que w se hace más atractivo, aumenta la pendiente de las isotermas; para $|w| > |w_c|$ aparece una transición de primer orden en cada uno de los parches. Por otro lado, el escalón a $\theta=0.5$ es una evidencia de la existencia de dos tipos de parches

adsortivos. En todos los casos ESA muestra un excelente acuerdo con los resultados de MC.

Cuando $w=0$, las isotermas presentan una meseta que separa dos regímenes de llenado: 1) llenado de parches "fuertes" ($0 < \theta < 0.5$) y 2) llenado de parches "débiles" ($0.5 < \theta < 1$).

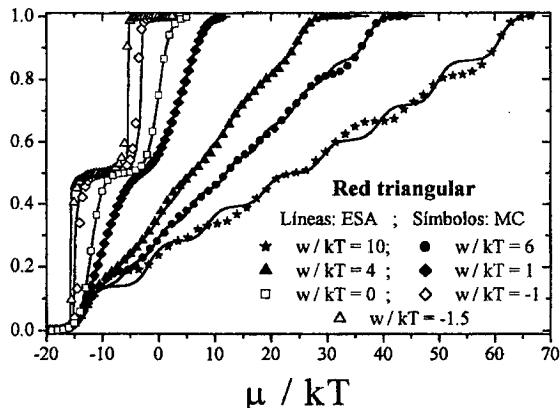


Figura 4: Idem a figura 2 para una geometría triangular.

Para interacciones repulsivas se observan dos comportamientos diferenciados.

Por un lado, en redes cuadradas y hexagonales (figuras 2 y 3), a medida que w crece, aparecen estructuras tipo $c(2 \times 2)$ en cada parche. En el caso que $cw \leq \Delta E$ se ven cuatro regímenes de adsorción: 1) llenado de parches fuertes en $0 < \theta < 0.25$ hasta alcanzar fase $c(2 \times 2)$ dentro de ellos. 2) en $0.25 < \theta < 0.5$ se completan los parches fuertes. Los regímenes 3) $0.5 < \theta < 0.75$ y 4) $0.75 < \theta < 1$ son simétricos respecto de 1) y 2), para el llenado de los parches débiles. Este proceso, en el cual se llenan primero los parches fuertes y después los parches débiles, será denominado **régimen I**. Si $cw \geq \Delta E$, el llenado de la red se produce de la siguiente manera: 1) $0 < \theta < 0.25$; llenado de parches fuertes hasta $c(2 \times 2)$ dentro de ellos. 2) $0.25 < \theta < 0.5$; llenado de parches débiles hasta $c(2 \times 2)$. 3) $0.5 < \theta < 0.75$; se completan los parches fuertes. 4) $0.75 < \theta < 1$ se completan los parches débiles. Este proceso será identificado como **régimen II** (cuando w es muy grande, los efectos de la heterogeneidad desaparecen y los sitios se llenan al azar).

Por otro lado, en el caso de redes triangulares (figura 4), la situación es diferente. A medida que w crece, pueden llegar a observarse seis regímenes de adsorción (seis mesetas en las isotermas), habiendo tres procesos posibles de llenado.

El primero (llamado **régimen I**), ocurre si $6w \leq \Delta E$; en este caso: 1) se llenan los parches fuertes en $0 < \theta < 1/6$ hasta alcanzar la fase $T1^{(16)}$ dentro de ellos; 2) en $1/6 < \theta < 2/6$ se siguen llenando los parches fuertes hasta alcanzar la fase $T2^{(16)}$; 3) se completan los parches fuertes. Los regímenes 4), 5) y 6) corresponden al llenado de los parches débiles en forma similar a 1), 2) y 3). El segundo proceso (llamado **régimen II**), ocurre si $(\Delta E/6) \leq w \leq (\Delta E/3)$; en este caso: 1) se llenan

los parches fuertes en $0 < \theta < 1/6$ hasta alcanzar la fase $T1^{(16)}$ dentro de ellos; 2) en $1/6 < \theta < 2/6$ se siguen llenando los parches fuertes hasta alcanzar la fase $T2^{(16)}$; 3) se llenan los parches débiles en $2/6 < \theta < 1/2$ hasta alcanzar la fase $T1^{(16)}$ dentro de ellos; 4) se completa el llenado de los parches fuertes hasta $\theta < 4/6$; 5) en $4/6 < \theta < 5/6$ se siguen llenando los parches débiles hasta alcanzar la fase $T2^{(16)}$; 6) se completan los parches débiles. El tercer proceso (llamado **régimen III**), ocurre si $3w \geq \Delta E$; en este caso 1) se llenan los parches fuertes en $0 < \theta < 1/6$ hasta alcanzar la fase $T1^{(16)}$ dentro de ellos; 2) se llenan los parches débiles hasta alcanzar la fase $T1^{(16)}$ dentro de ellos; 3) se siguen llenando los parches fuertes hasta alcanzar la fase $T2^{(16)}$; 4) se siguen llenando los parches débiles hasta alcanzar la fase $T2^{(16)}$; 5) se completan los parches fuertes; 6) se completan los parches débiles.

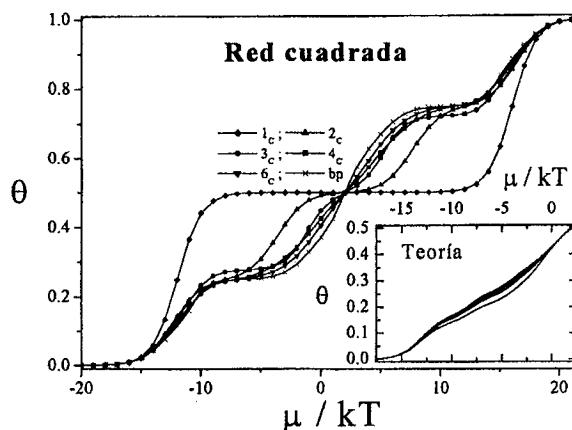


Figura 5: Isotermas de adsorción correspondientes a una geometría cuadrada con $\Delta E/kT = 12$, $w/kT = 4$ y diferentes valores de l .

En todos los casos repulsivos considerados, la aproximación ESA presenta un buen acuerdo cualitativo con los resultados de MC. A medida que aumenta w , las discrepancias son más evidentes.

Finalmente, en las figuras 5, 6 y 7 se muestra el efecto de la longitud de correlación característica l sobre las isotermas de adsorción correspondientes a sustratos cuadrados, hexagonales y triangulares caracterizados por $\Delta E/kT = 12$ y $w/kT = 4, 5$ y 4 , respectivamente. En todos los regímenes, las isotermas de adsorción quedan comprendidas entre dos curvas límites, correspondientes a las topografías caracterizadas por $l=1$ y grandes parches. Este mismo comportamiento se observa en las curvas teóricas.

VI. CONCLUSIONES

En el contexto del modelo gas de red, hemos estudiado la adsorción superficial sobre sustratos heterogéneos bivariados tipo tablero de ajedrez, mediante simulación de Monte Carlo y aproximación de subestados efectivos (ESA). Se han considerado topografías energéticas de geometría cuadrada, triangular y hexagonal, con diferentes tamaños de

parches, y distintos valores de interacción lateral (atractiva y repulsiva) en la fase adsorbida.

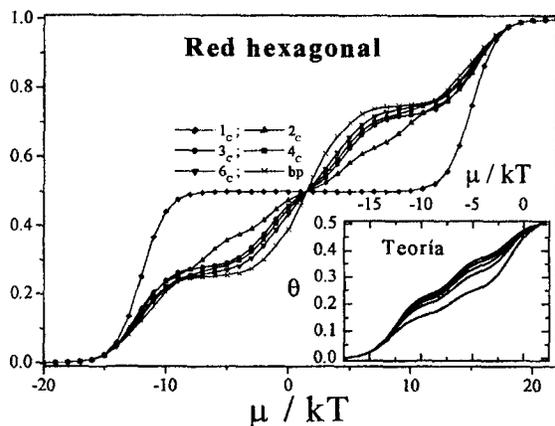


Figura 6: Idem a figura 5 para una geometría hexagonal con $\Delta E/kT = 12$ y $w/kT = 5$.

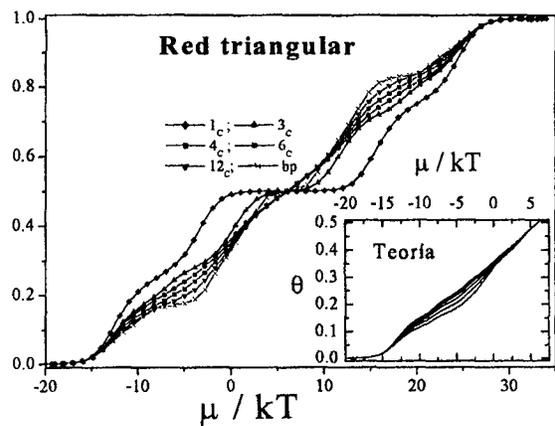


Figura 7: Idem a figura 5 para una geometría triangular.

Los resultados obtenidos muestran un comportamiento escalonado en las isothermas de adsorción, que da cuenta de la diferencia en energía adsorbtiva entre uno y otro tipo de parche, como así también de las interacciones en la fase adsorbida. Mediante un análisis detallado acerca de la formación de estructuras en el adsorbato, hemos podido interpretar el origen de cada una de las mesetas que presentan las isothermas, lo cual permite identificar diferentes regímenes de adsorción según la relación entre los parámetros de interacción y de heterogeneidad, w y ΔE , para cada geometría considerada.

Se observa que las geometrías cuadrada y hexagonal, aún cuando difieren en coordinación, dan lugar a isothermas de características similares. Sin embargo, las redes triangulares presentan un comportamiento más complejo que las anteriores, con tres regímenes de llenado y seis mesetas.

En todos los casos analizados, al cambiar el tamaño del parche, las isothermas de adsorción varían entre dos casos límite ($l=1$ y grandes parches), pero

como es de esperar no se producen cambios cualitativos de comportamiento.

La comparación entre resultados de Monte Carlo y ESA permite concluir que esta última es una muy buena aproximación para el estudio de este tipo de sistemas, para todos los casos estudiados, y en el rango de energías de interés experimental. Sólo para valores muy grandes de interacciones repulsivas aparecen discrepancias cualitativas con la simulación de MC.

REFERENCIAS

1. V.P. Zhdanov, "Elementary physicochemical processes on solid surfaces", Plenum Press, N.Y. and London (1991).
2. W. Rudzinski, W.A. Steele and G. Zgrablich, Eds. "Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces", Elsevier Amsterdam (1997).
3. G Zgrablich, V. Mayagoitia, F. Rojas, F. Bulnes, A. P. Gonzalez, M. Nazzarro, V. Pereyra, A. J. Ramirez-Pastor, J. L. Ricardo and K. Sapag, Langmuir **12** (1996) 129.
4. G. L. Kellogg, Surf. Sci. Rep. **21** (1994) 1.
5. W. Rudzinski and D. H. Everett, "Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces". Academic Press, N.Y. (1992).
6. M. Jaroniec and R. Madey, "Physical Adsorption on Heterogeneous Surfaces" Elsevier, Amsterdam (1998).
7. F. Bulnes, A. J. Ramirez-Pastor and G. Zgrablich, "Scaling behavior in adsorption on bivariate surfaces and the determination of energetic topography". J. Chem. Phys. (2000). Enviado.
8. T. W. Fishlock, J. B. Pethica and R. G. Egdell, Surf. Sci. **445** (2000) L47-L52.
9. D. Nicholson and N. G. Parsonage, "Computer simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption", Acad. Press., London (1982).
10. K. Binder and D. W. Hermann, "Monte Carlo simulation in statistical physics. An introduction", Springer Verlag (1992).
11. N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, J. Chem. Phys., **21** (1953) 1087.
12. A. J. Ramirez-Pastor, F. Bulnes y G. Zgrablich, "Adsorción sobre superficies heterogéneas fuertemente correlacionadas", Anales de AFA, Vol **12**. En prensa.
13. J.L. Riccardo, G. Zgrablich and W. A. Steele, "Effective States Approximation (ESA) for Adsorption on Homogeneous and Heterogeneous Surfaces". Applied Surf. Sci. (2001). Enviado para su publicación.
14. F. Bulnes, A. J. Ramirez-Pastor and G. Zgrablich, "Scaling Laws in Adsorption on Bivariate Surfaces", Phys. Rev. E (2001). Enviado.
15. F. Bulnes, A. J. Ramirez-Pastor and G. Zgrablich, "Scaling Behavior in Adsorption on Bivariate Surfaces and the Determination of Energetic Topography", J. Chem. Phys. **115** 3 (2001) 1513.
16. Por cuestiones de notación, hemos llamado T1 y T2 a las fases usualmente identificadas como:

$$(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \text{ y } (\sqrt{3} \times \sqrt{3})^{\dagger},$$

respectivamente.