

Adsorción sobre superficies heterogéneas fuertemente correlacionadas

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

Dpto. de Física - UNSL, 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 sustratos heterogéneos fuertemente correlacionados es estudiado mediante simulación de Monte Carlo en la asamblea gran canónica. En el marco del modelo "gas de red", la superficie es representada por una red cuadrada de sitios adsorptivos, con condiciones de contorno periódicas. La heterogeneidad es introducida en base a dos tipos de sitios con diferentes energías de adsorción (superficie bivariada). Sitios fuertes y débiles son agrupados en parches homogéneos de tamaño $l \times l$ sitios, distribuidos en forma de tablero de ajedrez. Se analiza la dependencia de las características principales del proceso superficial con el tamaño de parche, la energía de interacción lateral y la heterogeneidad energética, encontrándose dos diferentes regímenes de adsorción según la relación entre la energía de interacción repulsiva y la diferencia de energía adsorptiva entre parches débiles y fuertes.

The adsorption process on highly correlated heterogeneous substrates is studied by using Monte Carlo simulation in grand canonical ensemble. In the context of the lattice-gas model, the surface has been modeled through a square lattice of adsorbing sites, with periodical boundary conditions. The heterogeneity is introduced by considering two kind of adsorption sites (bivariate surface); deep and shallow sites are grouped together in regular square patches of size $l \times l$ which are distributed in a chessboard like topography. The dependence of the adsorption characteristics on patche size, lateral interaction and heterogeneity is analyzed. Two different adsorption regimes are found, depending on the ratio between the repulsive energy interaction and the heterogeneity parameter.

1. INTRODUCCION

Los procesos fisicoquímicos que tienen lugar en la interfase gas-sólido, tales como adsorción, difusión, reconstrucción, etc., han sido ampliamente estudiados tanto desde el punto de vista teórico como experimental [1-4].

Las técnicas experimentales utilizadas para el estudio de los procesos superficiales proporcionan información cada vez más detallada acerca de la naturaleza que gobierna tales procesos a escala microscópica [5,6]. Estos experimentos muestran que, en general, la superficie de un material real es heterogénea. Existe una distribución de energías de adsorción, pero además, la distribución espacial de estas energías puede ser tal que topografía adsorptiva resulte considerablemente compleja [7].

La adsorción física constituye uno de los mecanismos básicos involucrados en numerosos procesos moleculares superficiales de gran interés tecnológico (catálisis, corrosión, lubricación, etc.); este hecho junto con la heterogeneidad intrínseca que presentan la mayoría de los adsorbentes naturales, hace que el estudio del proceso adsorptivo sobre superficies heterogéneas sea uno de los tópicos más importantes de la fisicoquímica de superficies [8,9]. En este contexto, la caracterización de la topografía energética superficial es el desafío principal en el marco del estudio de la interfase gas-sólido.

En esta contribución se presenta un estudio de la adsorción superficial sobre superficies heterogéneas bivariadas, en presencia de interacciones laterales repulsivas [10-12]. El proceso adsorptivo es analizado a partir de isotermas de adsorción, factor termodinámico, energía por sitio de red, y calor diferencial de adsorción.

2. MODELO Y DEFINICIONES BASICAS

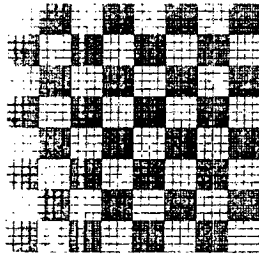
En el marco del modelo "gas de red" [4], se considera un gas monoatómico en contacto con una superficie sólida, en equilibrio termodinámico a temperatura T y potencial químico μ . El sustrato es modelado a través de un arreglo bidimensional de $M=L \times L$ sitios adsorptivos con condiciones de contorno periódicas.

La heterogeneidad superficial es introducida al considerar la existencia de dos tipos de sitios: débiles (tipo 1) y fuertes (tipo 2), con energías de adsorción ε_1 y ε_2 respectivamente ($0 \leq \varepsilon_1 < \varepsilon_2$). Sitios débiles y fuertes son agrupados en dominios homogéneos (en adelante "parches") de geometría cuadrada y tamaño $l \times l$ (con $l=1,2,3,\dots$). Estos parches, tipo 1 y 2, son distribuidos espacialmente en forma regular, para dar lugar a una topografía conocida como tablero de ajedrez.

Con la restricción de "simple ocupación" de sitios y considerando interacciones w sólo a primeros vecinos (NN), la fase adsorbida es caracterizada por el hamiltoniano [13]:

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

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



Figural Topografía tablero de ajedrez, con $l=4$ y $L=32$.

Con el objeto de estudiar la adsorción sobre este tipo de sistemas heterogéneos, se han evaluado las siguientes cantidades:

- Isoterma de adsorción $\alpha(\mu)$
- Factor termodinámico $T_h(\theta)$
- Energía por sitio $U(\theta)$
- Calor diferencial de adsorción $q_d(\theta)$

T_h y q_d están relacionados con la isoterma de adsorción y la energía por sitio en el sistema. Se definen de la siguiente manera:

$$T_h = \frac{\theta}{\theta^2 - \theta^{-2}} = \frac{\partial(\mu/k_B T)}{\partial \ln \theta}$$

$$q_d = \left[\frac{\partial U}{\partial \theta} \right]_T$$

donde k_B es la constante de Boltzmann. El factor termodinámico es la inversa de las fluctuaciones de cubrimiento en el sistema, f :

$$T_h = \frac{(\delta N)^2}{N} = \frac{1}{f}$$

Es bien sabido que para un sistema homogéneo en $d=2$ y con geometría cuadrada, 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, la temperatura crítica correspondiente satisface la relación $k_B T_c = 0.567w$ [13,14]. Al considerar $k_B T=1$, existe una interacción crítica $w_c=1.76367$, de manera que para $w>w_c$, aparecen estructuras tipo $c(2 \times 2)$ en el sistema, a $\theta=0.5$.

3. SIMULACION DE MONTE CARLO

La simulación computacional del proceso adsorptivo 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) [15,16]. Las probabilidades de transición en el sistema han sido establecidas en base al esquema correspondiente al algoritmo de Metrópolis [17].

El algoritmo de simulación utilizado consta de los siguientes pasos: *i*) Se establecen $T=T_0$ y μ . *ii*) Se determina una configuración inicial de $n_0=M/2$ 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 [16]

$$P = \min \left\{ 1, \exp \left[\frac{-\Delta H}{k_B T} \right] \right\} \quad (2)$$

donde $\Delta H = H_f - H_i$ es el cambio de energía en el sistema entre los estados final e inicial. *iv*) Se repite *iii*) M veces; llamamos "paso de Monte Carlo (MCs)" a este conjunto de M intentos consecutivos de cambio de estado en el sistema.

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, los valores medios de cubrimiento superficial y de la energía del sistema por sitio de red, son determinados como simples promedios:

$$\theta_k = \frac{\langle n_k \rangle}{M}, \quad U = \langle H \rangle - \mu \langle n \rangle \quad (3)$$

donde $\langle \dots \rangle$ denota promedios sobre configuraciones estadísticamente no-correlacionadas. Otras cantidades, como el calor diferencial de adsorción pueden ser determinadas a partir de las anteriores.

v) Se incrementa el valor del potencial químico a $T=T_0$. Se repite desde *ii*).

4. RESULTADOS Y DISCUSION

La simulación computacional del proceso adsorptivo fue desarrollada sobre una red cuadrada con $M=10^4$ sitios adsorptivos ($L=100$), empleando $m=10^5$ MCs (se observa en estas condiciones, efectos de tamaño despreciables). Consideramos $\epsilon_1=0$, $\epsilon_2=\epsilon_1+\Delta E$, e interacciones laterales repulsivas ($w>0$). Las energías involucradas en el modelo han sido expresadas en unidades de $k_B T$, de manera que los resultados obtenidos son independientes de la temperatura.

En la figura 2 se muestra el efecto de la interacción lateral repulsiva sobre las isotermas de adsorción, para un sustrato con $l=4$ y $\Delta E=24$. El factor termodinámico, la energía media por sitio de red y el calor diferencial de adsorción correspondientes a este caso son graficados en función del cubrimiento en la figura 3 a), b) y c) respectivamente.

Cuando $w=0$, la isoterma presenta una meseta que separa dos regímenes de llenado: 1) llenado de parches "fuertes" ($0<\theta<0.5$) y 2) llenado de parches "débiles" ($0.5<\theta<1$). En el primer régimen, la energía U aumenta linealmente con el cubrimiento, en tanto que q_d presenta un valor constante $q_d=24$, que es precisamente el cambio de energía involucrado en una transición (adsorción o desorción). En el régimen 2, U permanece constante y $q_d=0$, ya que los cambios se producen en sitios débiles, con $\epsilon_1=0$. El factor termodinámico presenta un máximo en $\theta=0.5$ (mínimo en las fluctuaciones de cubrimiento) donde los parches fuertes han sido totalmente cubiertos.

A medida que w crece, aparecen estructuras $c(2 \times 2)$ en cada tipo de parche. En el caso $w=4$ 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; la energía U y el calor q_d para este rango tienen el mismo comportamiento que para el caso $w=0$ ($q_d=24$). 2) en $0.25 < \theta < 0.5$ se completan los parches fuertes (observemos que $4w < \Delta E$); en este régimen, q_d pasa desde $q_d=24$ (4 vecinos vacíos) a $q_d=8$ (4 vecinos ocupados) mientras la energía muestra un cambio de pendiente en $\theta=0.25$ debido al llenado de pares de sitios vecinos dentro de los parches más ligantes. 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. El factor termodinámico [fig. 3 a)] aumenta respecto del caso $w=0$ para todo rango de θ , esta disminución en las fluctuaciones de θ se deben a que $w > 0$ favorece la formación de la fase ordenada.

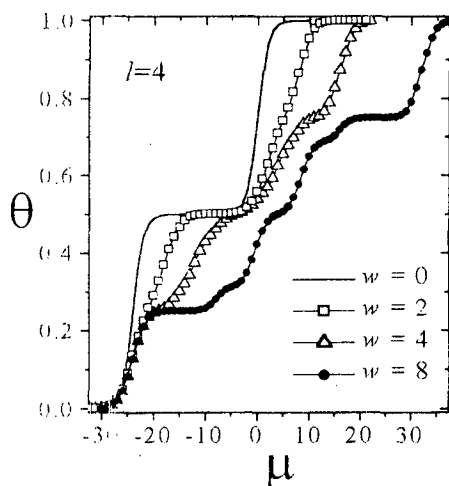


Figura 2: Isothermas de adsorción sobre topografía "tablero", con $l=4$, $\Delta E=24$ y diferentes valores de w .

Cuando la interacción repulsiva y el parámetro de heterogeneidad son tales que satisfacen $4w \leq \Delta E$, el proceso de llenado de la red es como se describió arriba: se llenan primero los parches fuertes y después los parches débiles. Llamaremos a este proceso: **régimen I**.

Por otro lado, observemos en la figura 1a) la isoterma correspondiente a $w=8$; este caso, donde $3w \geq \Delta E$ corresponde a lo que llamaremos **régimen II** (hay que tener en cuenta que cuando w es muy grande, los efectos de la heterogeneidad desaparecen y los sitios se llenan al azar). En el régimen II, 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 comportamiento puede ser observado en la dependencia de U y q_d con el cubrimiento; observemos por ejemplo que durante el proceso 2), U permanece constante mientras $q_d=0$, lo cual indica que se está produciendo adsorción sobre sitios de energía ε_1 ,

evitando ocupación NN . En este caso ($w=8$) T_h [figura 3a)] presenta máximos bien definidos a $\theta=0.25$ y $\theta=0.75$ (mínimos en fluctuaciones de θ), dando cuenta de la formación de fases $c(2 \times 2)$ dentro de cada tipo de parche.

Para este valor de energía repulsiva, aparecen hombros en la isoterma a cubrimientos $\theta=0.3$ y $\theta=0.6$, los cuales se corresponden con pequeños escalones en q_d y máximos en T_h para dichos valores de cubrimiento. Este comportamiento se debe al llenado de sitios ubicados en dos esquinas opuestas entre parches vecinos [18].

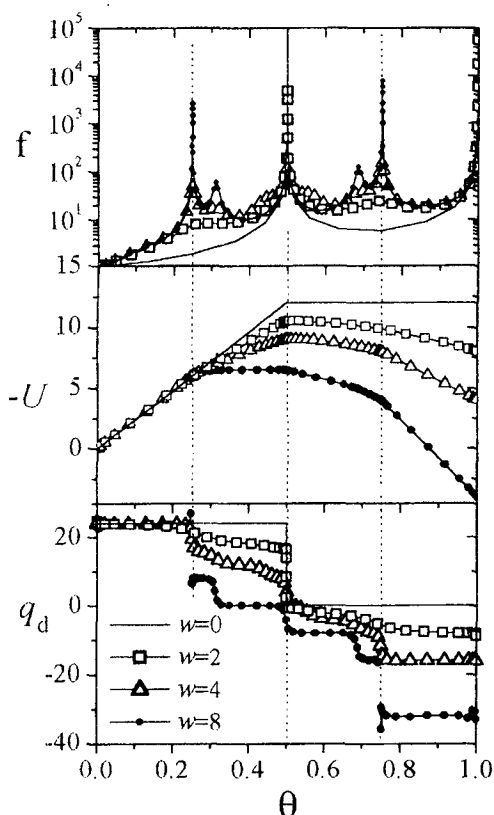


Figura 3: a) factor termodinámico, b) energía media por sitio de red y c) calor diferencial de adsorción, para el mismo caso de la figura 1.

En la figura 4 se muestran los cubrimientos parciales y total para los dos regímenes de adsorción identificados.

En la Figura 5 se representa el caso con $w=4$ y ΔE variable, desde 0 hasta 36. La isoterma para $\Delta E=0$ (sustrato homogéneo) tiene una meseta en $\theta=0.5$, mientras que en el caso límite $\Delta E=36$ se observan 4 mesetas. Es importante destacar que la meseta central para $\Delta E=0$ se debe a las interacciones repulsivas en el sistema, en tanto que para $\Delta E=36$ dicha meseta se debe a la heterogeneidad superficial (este plateau aparece aún para $w=0$, como se aprecia en la figura 2); el efecto de la repulsión se traslada al proceso de llenado de los parches, dando origen a mesetas a $\theta=0.25$ y 0.75 .

El factor termodinámico, la energía por sitio y el calor diferencial de adsorción correspondientes a los mismos casos representados en la figura 5, han sido graficados en la figura 6 a), b) y c) respectivamente.

Para el problema homogéneo ($\Delta E=0$), T_h presenta un máximo agudo a cubrimiento 0.5 debido a la fase $c(2 \times 2)$, en tanto que el valor cero en U y q_d en $0 < \theta < 0.5$ indica que la adsorción se produce evitando la ocupación de sitios vecinos. Para $\theta > 0.5$, q_d es igual a la energía $4w$ involucrada en la adsorción de una nueva partícula; U aumenta linealmente hasta alcanzar ese mismo valor a $\theta=1$. A medida que se aumenta la heterogeneidad aparecen máximos en T_h que indican la formación de las estructuras $c(2 \times 2)$ dentro de cada tipo de parche, en tanto que U y q_d dan cuenta de los diferentes procesos de adsorción que determinan los regímenes I y II anteriormente definidos.

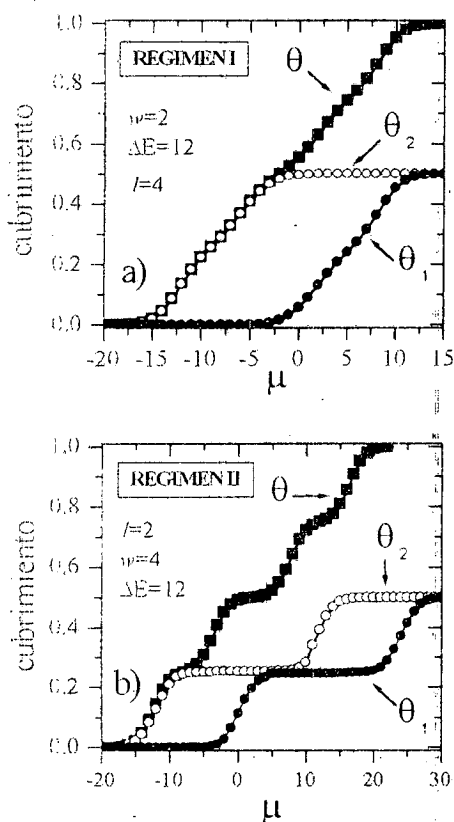


Figura 4: Isothermas de adsorción total y parciales, para dos procesos de adsorción: a) Régimen I; b) Régimen II.

Observamos que para $\Delta E=12$ (régimen II), $q_d=0$ y $U=cte$ en $0.25 < \theta < 0.5$, lo cual evidencia un proceso de adsorción en parches débiles; el llenado de los parches fuertes se completa en $0.5 < \theta < 0.75$. Para el caso $\Delta E=24$ (o mayores), lo cual corresponde al régimen II, U y q_d evidencian que el llenado de la red se produce siguiendo los pasos 1)-4) indicados más arriba, es decir, se completa el llenado de parches fuertes antes de completarse la adsorción sobre los parches débiles.

Finalmente, en la figura 7 se muestra el efecto de la longitud de correlación característica l sobre las isotermas de adsorción correspondientes a un sustrato caracterizado por $\Delta E=24$. En a), $w=2$ (régimen I); en b) $w=4$ (régimen II).

Se observa que en ambos regímenes, las isotermas de adsorción quedan comprendidas entre dos curvas límite, correspondientes a las topografías caracterizadas por $l=1$ y grandes parches. Este comportamiento también se ha observado en el calor diferencial de adsorción; dada una topografía de tablero, con cierto valor de l , $q_d(\theta)$ resultará comprendido entre las curvas límite correspondientes a $l=1$ y grandes parches.

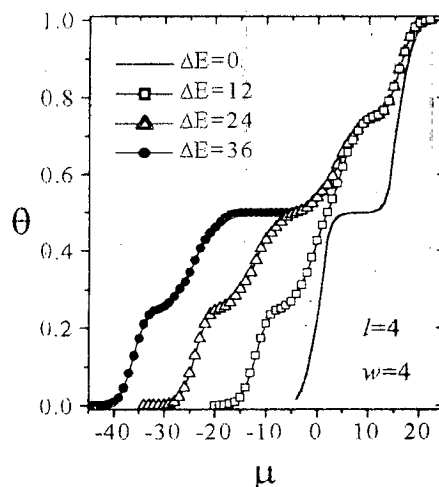


Figura 5: Isothermas de adsorción correspondientes a $w=4$ y para diferentes valores de ΔE .

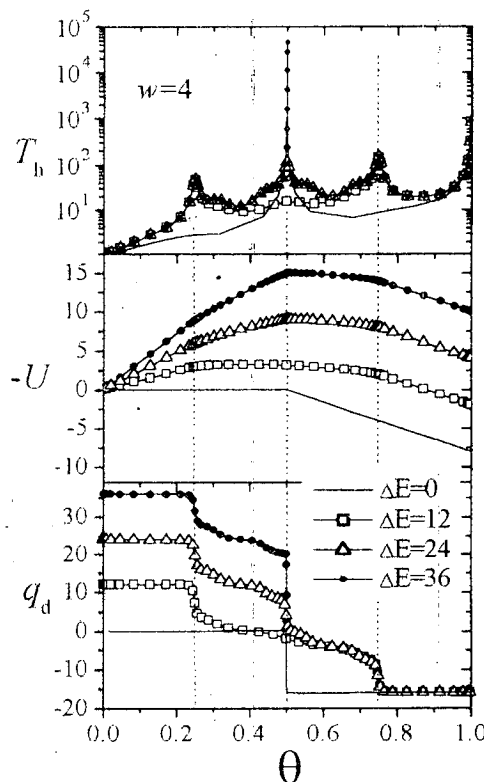


Figura 6: a) factor termodinámico, b) energía por sitio de red y c) calor diferencial de adsorción, correspondientes a los casos representados en la figura 5.

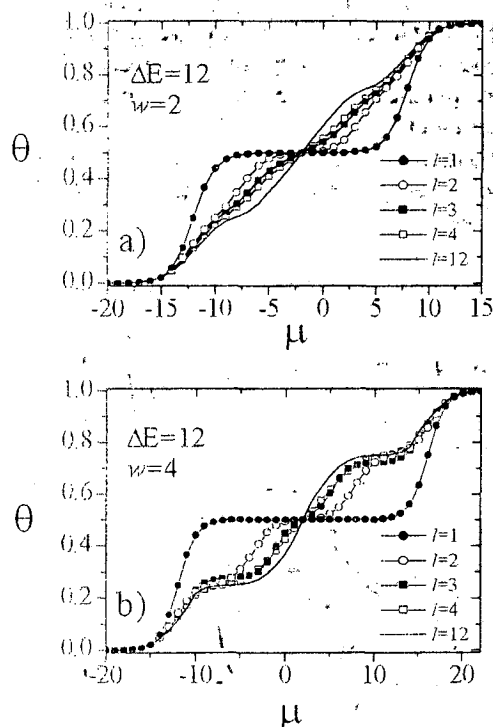


Figura 7: Isotermas de adsorción para diferentes valores de l . a) régimen I, b) régimen II.

4. CONCLUSIONES

Hemos estudiado mediante simulación de Monte Carlo, el proceso adsorptivo superficial sobre sustratos heterogéneos bivariados del tipo tablero de ajedrez. En este tipo de superficies, la topografía energética es caracterizada a través de dos parámetros: la diferencia energética entre parches débiles y fuertes, ΔE , y la longitud característica de correlación, l .

A partir del análisis de isotermas de adsorción, factor termodinámico, energía por sitio de red y calor diferencial de adsorción se han identificado los diferentes procesos de llenado que tienen lugar sobre este tipo de topografías energéticas. En base a tales procesos, hemos encontrado que resulta apropiado definir dos regímenes de adsorción claramente diferenciados, dependiendo de la relación entre w y ΔE . La existencia de estos regímenes sugiere la posibilidad de establecer nuevos métodos de caracterización del sustrato heterogéneo bivariado, a partir de mediciones experimentales que permitan analizar las características fundamentales del proceso adsorptivo.

Finalmente, las isotermas muestran una particular dependencia con el parámetro l (tamaño característico de los parches). Se observa que en ambos regímenes de adsorción (I y II), las curvas quedan comprendidas entre

dos isotermas límite, correspondientes a los casos $l=1$ y grandes parches.

REFERENCES

1. W. A. Steele, "The interaction of Gases with Solid Surfaces", Pergamon New York (1974).
2. M. Jaroniec and R. Madey, "Physical Adsorption on Heterogeneous Surfaces" Elsevier, Amsterdam 1998.
3. V.P. Zhdanov, "Elementary physicochemical processes on solid surfaces", Plenum Press, N. York and London (1991).
4. 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.
5. G. L. Kellogg, Surf. Sci. Rep. 21 (1994) 1.
6. B. Imelik and J. C. Vedrine, "Catalyst characterization. Physical techniques for solid materials", Plenum Press N. York and London. p1 (1994).
7. T. W. Fishlock, J. B. Pethica and R. G. Egdell, Surf. Sci. 445 (2000) L47-L52.
8. W. Rudzinski and D. H. Everett, "Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces", Academic Press, New York, 1992.
9. W. Rudzinski, W. A. Steele and G. Zgrablich, Eds. "Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces", Elsevier Amsterdam, 1997.
10. A. J. Ramirez-Pastor, F. Bulnes and J. L. Ricardo, Surf. Sci. 426 (1999). 48.
11. W. A. Steele, Langmuir 15 (1999) 6083.
12. M. X. Yang, D. H. Gracias, P. W. Jacobs and G. Somorjai, Langmuir 14 (1998) 1458.
13. T. L. Hill, "An introduction to Statistical Thermodynamics", Addison-Wesley Publishing Co.: Reading, Mass. (1960).
14. A. J. Ramirez-Pastor and F. Bulnes, Physica A 283 (2000) 198.
15. D. Nicholson and N. G. Parsonage, "Computer simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption", Acad. Press., London (1982).
16. K. Binder and D. W. Hermann, "Monte Carlo simulation in statistical physics. An introduction", Springer Verlag (1992).
17. N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, J. Chem. Phys., 21 (1953) 1087.
18. 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.