

# ADSORCIÓN CON MÚLTIPLE OCUPACIÓN DE SITIOS SOBRE SUPERFICIES HETEROGÉNEAS CON GEOMETRÍA TRIANGULAR

J. E. González<sup>1</sup> y A. J. Ramirez-Pastor<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Dpto. de Física, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan.  
Av. Libertador Gral. San Martín 1109-Oeste, 5400 San Juan, Argentina

<sup>2</sup> Dpto. de Física - Lab. de Ciencia de Superficies y Medios Porosos, UNSL - CONICET  
Chacabuco 917, 5700 San Luis, Argentina  
e-mail: antorami@unsl.edu.ar

La adsorción de  $k$ -meros homonucleares sobre superficies heterogéneas con topografías simples es analizada mediante una aproximación teórica y simulación de Monte Carlo. Las superficies heterogéneas están caracterizadas por dos tipos de sitios (superficies bivariadas). Sitios fuertes y débiles (de energías  $\varepsilon_1$  y  $\varepsilon_2$ ) están distribuidos al azar o formando dos grandes parches. El proceso de adsorción es analizado a través del comportamiento del cubrimiento superficial en función del potencial químico (isotermas de adsorción). Dichas isotermas dependen fuertemente de las interacciones laterales en el adsorbato, como así también de la distribución topológica de los sitios sobre la superficie.

The localized monolayer adsorption of interacting homonuclears linear  $k$ -mers on heterogeneous surfaces with simple topographies is analyzed by means of a theoretical approach and compared with Monte Carlo simulations. Heterogeneous surfaces are represented by two kind of sites, the so-called bivariate heterogeneous surface. Deep and shallow sites with energies  $\varepsilon_1$  and  $\varepsilon_2$ , respectively, are distributed at random or forming two big domains on a simple triangular lattice. The adsorption process is analyzed following the behavior of the coverage versus the chemical potential (adsorption isotherms). The isotherms depend on the lateral interactions between the ad-particles, as well as on the topological distribution of the sites on the surface.

## I. INTRODUCCIÓN

Desde el punto de vista teórico, la descripción de los fenómenos superficiales ha sido realizada principalmente en términos del modelo de adsorción de Langmuir<sup>(1)</sup>. Una característica fundamental de este modelo podría resumirse diciendo que cada molécula adsorbida ocupa un sitio sobre la red de sitios de adsorción. El sentido que se le da al sitio de adsorción es arbitrario, pero usualmente se corresponde en dimensiones al tamaño de la molécula adsorbida. Aunque este concepto de adsorción unisitio puede ser aceptado en el caso de moléculas compactas, falla completamente en casos tan comunes como la adsorción de cadenas de hidrocarburos que son altamente flexibles y cuyos grupos  $CH_x$  tienden a adsorberse como segmentos individuales. Aparece aquí, la necesidad de incorporar un tópico conocido como adsorción con múltiple ocupación de sitios, el cual es uno de los temas principales en la moderna fisicoquímica de superficies y en el cual la modelización teórica y de simulación numérica está aún en un grado primario de desarrollo<sup>(2)</sup>.

Los primeros antecedentes sobre estudios de adsorción con múltiple ocupación de sitios sobre superficies homogéneas se remontan aproximadamente a la década del 30', relacionados a problemas de soluciones binarias compuestas por moléculas de  $k$  segmentos (polímeros) disueltas en un solvente monomérico, el cual constituye un sistema isomorfo

con el de adsorción de cadenas lineales sobre una red regular de sitios. La teoría se realizó entonces, como una generalización de la aproximación de Bragg-Williams en el modelo de red de soluciones compuestas por especies del mismo tamaño<sup>(3)</sup>, y fue desarrollada en forma independiente por Flory<sup>(4)</sup> y por Huggins<sup>(5)</sup>.

Sus principales argumentos y diferencias con la adsorción de especies monoatómicas, podrían resumirse en dos aspectos fundamentales<sup>(6)</sup>:

- No existe equivalencia estadística entre partícula y vacancia.
- La ocupación de un sitio dado asegura la ocupación de otro sitio vecino, esto implica que la orientación de la molécula adsorbida debe ser considerada.

Con el correr de los años fueron numerosas y muy variadas las motivaciones para estudiar el problema, lo que llevó a algunos autores como Lieb<sup>(7)</sup> a afirmar que "(el problema de múltiple ocupación de sitios) es el prototipo del problema sobre una red". Entre esas motivaciones, podrían contarse la posibilidad de modelar pares de Cooper; pares de vórtices; difusión de dímeros sobre metales; adsorción de  $H_2O$  / Ni (110); migración de  $Pt_2$ ,  $Pt_3$ ,  $Pt_4$  sobre tungsteno; CO / Ni (110); el ya mencionado problema de adsorción de cadenas de hidrocarburos, etc. Hay que destacar que muchos de estos sistemas han sido observados en la actualidad mediante STM, corroborando las hipótesis referidas a la existencia de múltiple ocupación de sitios.

Además de la metodología de gas de red usada por Flory-Huggins, es posible encontrar en la literatura otros métodos de abordar el problema basados en relaciones recursivas para la energía libre<sup>(8)</sup> o cálculos de matriz de transferencia<sup>(9)</sup>.

En lo que respecta a los sustratos, la mayoría de los adsorbentes reales son heterogéneos, es por ello que cualquier modelo que pretenda dar cuenta de los principales sistemas de adsorción presentes en la naturaleza debe necesariamente incluir a esta propiedad que llamamos heterogeneidad superficial<sup>(2)</sup>. En los últimos años, aparecieron dos contribuciones importantes al tema correspondientes a Marczewski<sup>(10)</sup> y a Nitta<sup>(11)</sup>, quienes incluyeron la heterogeneidad superficial en los estudios de adsorción con múltiple ocupación de sitio, añadiendo mayor complejidad y realismo a los modelos existentes hasta ese momento.

En este contexto, es nuestro interés contribuir a la temática mediante el desarrollo de modelos teóricos alternativos, basados en el formalismo del gas de red y que además de contener los dos ingredientes básicos de múltiple ocupación y heterogeneidad superficial, sea capaz de incluir efectos tales como las interacciones laterales entre las moléculas de adsorbato, cuya importancia en este tipo de fenómenos ha sido ampliamente demostrada.

El trabajo es organizado como sigue: en la siguiente sección desarrollamos un modelo para estudiar la adsorción de moléculas poliatómicas ( $k$ -meros) considerando los efectos de la heterogeneidad superficial; en la sección III se presenta la metodología computacional empleada; los resultados obtenidos para los modelos teóricos y de simulación son discutidos en la sección IV. Finalmente, en la sección V, presentamos las conclusiones.

## II. MODELO Y APROXIMACIÓN ANALÍTICA

El sistema termodinámico que trataremos consta de una red triangular heterogénea de tamaño  $M$ , cuyos sitios de adsorción se ubican en posiciones fijas sobre la misma. En todos los casos usaremos condiciones periódicas de contorno. Esta red realiza el rol de sustrato, en contacto con el cual encontramos una fase gaseosa a temperatura  $T$ , constituida por  $k$ -meros homonucleares, modelados como  $k$  centros de interacción separados mediante una distancia fija igual al parámetro de red  $a$ .

A los fines de definir el Hamiltoniano  $H$ , para un conjunto de  $N$   $k$ -meros adsorbidos sobre  $M$  sitios a temperatura  $T$ , introducimos la variable de espín  $c_i$  la cual puede tomar los siguientes valores:  $c_i = 0$  si el correspondiente sitio  $i$  está vacío, y  $c_i = 1$  si el correspondiente sitio  $i$  está ocupado por uno de los elementos del  $k$ -mero. Así,  $H$  es dado por,

$$H = w \sum_{\langle(i,j)\rangle} c_i c_j - N(k-1)w + \sum_i \varepsilon_{ii} c_i \quad (1)$$

donde  $w$  es la constante de interacción a primeros vecinos, la cual puede ser positiva (caso repulsivo) o negativa (caso atractivo);  $\langle(i,j)\rangle$  representa a los pares

de primeros vecinos y  $\varepsilon_{ii}$  es la energía de adsorción del sitio  $i$ , la cual responde a una distribución discreta, pudiendo tomar  $W$  valores posibles ( $i=1, 2, \dots, W$ ). El primer término de ecuación 1 aporta la energía correspondiente a todos los pares de sitios ocupados de la red, mientras que el segundo término resta aquellas interacciones entre los sitios ocupados pertenecientes a un mismo  $k$ -mero.

A continuación, vamos a introducir heterogeneidad e interacciones laterales al sistema en estudio, mediante un formalismo basado en la ecuación integral de la isoterma<sup>(12)</sup> y modelos sencillos para las isothermas locales.

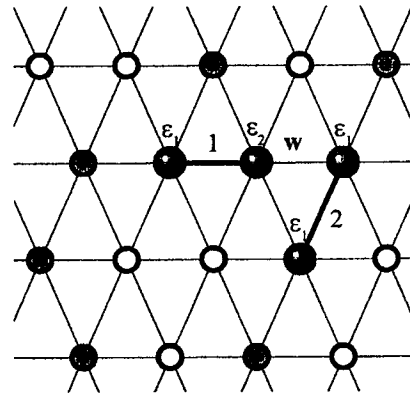


Figura 1: Superficie con dos tipos de sitios distribuidos al azar. Los círculos sombreados corresponden a sitios fuertes (de energía  $\varepsilon_1$ ) y los círculos vacíos a sitios débiles (de energía  $\varepsilon_2$ ). Los dímeros 1 y 2 interactúan mediante una energía de interacción lateral  $w$ , siendo sus energías de adsorción  $(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + w)$  y  $(2\varepsilon_1 + w)$ , respectivamente.

Supongamos cada molécula de adsorbato compuesta de  $k$  monómeros idénticos, y asumamos una distribución discreta de  $W$  energías de adsorción (un ejemplo para  $k = 2$ , y dos tipos de energías de sitio se muestra en figura 1). De esta manera, la energía total de adsorción para una molécula dada, será

$$E_k = \sum_{j=1}^k \varepsilon_{ij} \quad (i=1,2,\dots,W) \quad (2)$$

El cubrimiento medio total  $\bar{\theta}$  se obtiene como,

$$\bar{\theta} = \sum_{i=1}^{k^W} \chi_k(E_{ki}) \theta(E_{ki}) \quad (3)$$

la ecuación (3) resulta de la ecuación integral de la isoterma de adsorción cuando la distribución de las energías de los sitios es discreta.  $E_{ki}$  es el  $i$ -ésimo nivel de energía de los  $k^W$  niveles posibles. La función  $\chi_k(E_{ki})$  puede ser escrita en términos de las frecuencias  $f_1, \dots, f_W$  con que aparecen cada uno de los  $W$  sitios, pudiendo ser calculada en forma analítica, suponiendo una topografía particular para la superficie. Como un ejemplo, para el caso de dímeros adsorbidos sobre una superficie con dos tipos de sitios  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ , y fracciones  $f_1$  y  $f_2$  de dichos sitios; se puede ser obtener una expresión

simple para  $\chi_2$  en el caso general de topografías intermedias. En los dos casos límites de grandes parches y superficies aleatorias (ver figura 2), resulta,

$$\chi_2(E_2 = \varepsilon_i + \varepsilon_j) = f_i f_j \quad i, j = 1, 2 \quad (\text{azar}) \quad (4)$$

$$\chi_2(E_2 = \varepsilon_i + \varepsilon_j) = \begin{cases} f_i & \text{si } i = j \\ 0 & \text{otro caso} \end{cases} \quad (\text{grandes parches}) \quad (5)$$

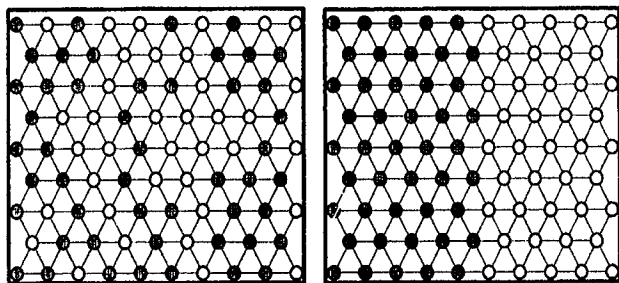


Figura 2: Topografía de sitios al azar (izquierda) y de grandes parches (derecha). Igual que en figura 1, los círculos sombreados corresponden a sitios fuertes y los círculos vacíos a sitios débiles.

Una vez obtenida una expresión analítica para  $\chi_k$ , sólo resta calcular la isoterma local  $\theta$  y mediante la ecuación (3) se obtiene la isoterma total de adsorción.

A continuación presentamos un modelo para obtener la isoterma local, basado en una estadística tipo Fermi-Dirac. Respecto de las interacciones laterales, las mismas se introducen mediante un término de campo promedio.

#### Modelo de la isoterma local tipo Fermi-Dirac

Bajo la hipótesis que cada uno de los  $k^w$  niveles degenerados para  $E_{ki}$  es diferente entre sí, su número de ocupación  $S_i$  será  $S_i = 0$  o  $1$  para  $i = 1, 2, \dots, k^w$ .

El número medio de ocupación de un nivel  $E_{ki}$ ,  $\theta_{FD}(E_{ki})$ , vendrá dado por la estadística de Fermi-Dirac,

$$\theta_{FD}(E_{ki}) = \frac{\exp[-\beta(E_{ki} - \mu)]}{1 + \exp[-\beta(E_{ki} - \mu)]} \quad (6)$$

donde  $\mu$  es el potencial químico e  $i$  es uno de los  $k^w$  posibles niveles de energía. La ecuación (6) representa la isoterma local sobre un conjunto de  $k$  sitios, para un adsorbato sin interacción lateral.

Para introducir interacciones laterales en (6), agregamos una contribución energética de campo medio, de lo cual resulta,

$$\theta_{FD}(E_{ki}^* = E_{ki} + 2\lambda w \theta^*) = \frac{\exp[-\beta(E_{ki} + 2\lambda w \theta^* - \mu)]}{1 + \exp[-\beta(E_{ki} + 2\lambda w \theta^* - \mu)]} \quad (7)$$

donde  $\theta^* = \theta_{FD}(E_{ki}^*)$  para una topografía de grandes parches;  $\theta^* = \bar{\theta}$  para una topografía al azar y  $2\lambda w$

representa la máxima interacción posible para un  $k$ -mero con todos sus primeros vecinos ocupados.

A partir de ecuaciones (3) y (7) podemos calcular la isoterma total de adsorción para un problema heterogéneo con múltiple ocupación de sitios e interacciones laterales. En el caso de  $k = 2$  y de las dos topografías límites de aleatoriedad y grandes parches, se obtienen las siguientes expresiones,

#### Distribución al azar

$$\bar{\theta}(\mu, T) = f_1^2 \theta_{FD}(E_{21}^*) + 2f_1 f_2 \theta_{FD}(E_{22}^*) + f_2^2 \theta_{FD}(E_{23}^*) \quad (8)$$

donde

$$\theta_{FD}(E_{21}^*) = \frac{\exp[-\beta(2\varepsilon_1 + 2\lambda w \bar{\theta} - \mu)]}{1 + \exp[-\beta(2\varepsilon_1 + 2\lambda w \bar{\theta} - \mu)]} \quad (9)$$

$$\theta_{FD}(E_{22}^*) = \frac{\exp[-\beta((\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + 2\lambda w \bar{\theta} - \mu)]}{1 + \exp[-\beta((\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + 2\lambda w \bar{\theta} - \mu)]} \quad (10)$$

$$\theta_{FD}(E_{23}^*) = \frac{\exp[-\beta(2\varepsilon_2 + 2\lambda w \bar{\theta} - \mu)]}{1 + \exp[-\beta(2\varepsilon_2 + 2\lambda w \bar{\theta} - \mu)]} \quad (11)$$

#### Grandes parches

$$\bar{\theta}(\mu, T) = f_1 \theta_{FD}(E_{21}^*) + f_2 \theta_{FD}(E_{22}^*) \quad (12)$$

donde en este caso

$$\theta_{FD}(E_{21}^*) = \frac{\exp[-\beta(2\varepsilon_1 + 2\lambda w \theta_{FD}(E_{21}^*) - \mu)]}{1 + \exp[-\beta(2\varepsilon_1 + 2\lambda w \theta_{FD}(E_{21}^*) - \mu)]} \quad (13)$$

$$\theta_{FD}(E_{22}^*) = \frac{\exp[-\beta(2\varepsilon_2 + 2\lambda w \theta_{FD}(E_{22}^*) - \mu)]}{1 + \exp[-\beta(2\varepsilon_2 + 2\lambda w \theta_{FD}(E_{22}^*) - \mu)]} \quad (14)$$

### III. SIMULACIÓN DE MONTE CARLO EN LA ASAMBLEA GRAN CANÓNICA

Como es bien conocido, en la asamblea Gran Canónica trabajamos con la temperatura  $T$ , el potencial químico  $\mu$  y el volumen  $V$  del sistema como parámetros termodinámicos fijos, siendo variable el número  $N$  de moléculas de adsorbato.

Comenzamos introduciendo la probabilidad  $P(N, X)$  de tener  $N$  moléculas adsorbidas en un dado estado de ocupación  $X$  definido por el conjunto de valores  $c_i$  de las  $N$  moléculas.  $P(N, X)$  en la asamblea Gran Canónica puede escribirse en la siguiente forma,

$$P(N, X) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{k_B T} \left( H(X) - \mu \sum_i c_i \right)\right]}{Q(\mu, T, V)} \quad (15)$$

donde  $H(X)$  viene dado por ecuación (1) y  $Q(\mu, T, V)$  es la gran función de partición. Siguiendo el esquema de Metropolis<sup>(13)</sup>, la probabilidad de transición  $W(X' \rightarrow X)$

desde un estado inicial  $X^i$  a uno final  $X^f$ , viene dada por,

$$W(X^i \rightarrow X^f) = \min \left\{ 1, \frac{P(X^f)}{P(X^i)} \right\} \quad (16)$$

la expresión (16) satisface el *principio de reversibilidad microscópica*, y es condición suficiente para obtener una cadena con una distribución estacionaria de estados dada por ecuación (15).

Una vez definida la probabilidad de transición, el equilibrio de adsorción-desorción será alcanzado mediante un algoritmo del tipo "spin flip" (dinámica de Glauber), generalizado a moléculas poliatómicas y que podemos describir en la forma siguiente para un paso elemental de Monte Carlo (MCs)<sup>(12,14)</sup>:

- 1) Dado el sustrato con las energías de adsorción ya asignadas,
- 2) Se fija un valor de  $\mu$  y de  $T$ .
- 3) Se fija un estado inicial de cubrimiento  $X^N$  sobre la red, colocando  $N$  moléculas sobre  $kN$  sitios de adsorción.
- 4) Se elige al azar una  $k$ -upla lineal de sitios sobre la red, y se genera un número aleatorio  $\xi \in [0, 1]$ .
  - si la  $k$ -upla elegida resulta estar vacía, se adsorbe un  $k$ -mero si  $\xi \leq W(X^N \rightarrow X^{N+1})$ .
  - si la  $k$ -upla elegida resulta estar ocupada por un  $k$ -mero, se desorbe si  $\xi \leq W(X^N \rightarrow X^{N-1})$ .
  - en cualquier otro caso se vuelve a 3).
- 5) Repetir desde 3)  $M$  veces.

En todas las medidas, se descartan al comienzo una dada cantidad  $m'$  de MCs hasta alcanzar el régimen de equilibrio e independizarse de las condiciones iniciales, y luego promediamos sobre otro número  $m$  de MCs. Los valores de  $m'$  y de  $m$  dependerán de la propiedad que quiera calcularse, y de las condiciones termodinámicas o región del diagrama de fase en la que se esté trabajando, cosa que aclararemos en cada caso particular. En ningún caso se usan valores de  $m'$  y de  $m$  que nos conduzcan a errores mayores que un 5%.

La isoterma de adsorción o cubrimiento medio  $\theta$  resulta:

$$\theta(\mu) = \frac{\langle N \rangle_T}{M} = \frac{1}{M} \sum_i \langle c_i \rangle_T \quad (17)$$

donde con  $\langle \dots \rangle_T$  representamos el llamado promedio térmico, realizado sobre los  $m$  MCs explicados más arriba, después de haber descartado  $m'$  MCs.

#### IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La simulación computacional del proceso adsorptivo fue llevada a cabo sobre redes bidimensionales de  $200 \times 200$  sitios adsorptivos. Para este tamaño de redes, el equilibrio se logró después de descartar  $10^6$  pasos de Monte Carlo (MCs) y promediar sobre  $10^6$  MCs más.

En la figura 3 se muestran las isotermas obtenidas para un sistema constituido por dímeros interactuantes adsorbidos sobre una superficie de grandes parches. Cada una de las curvas corresponde a un valor diferente de la energía de interacción lateral, mientras que la diferencia de energía entre los parches ha sido mantenida constante ( $\Delta\epsilon/kT = 48$ ).

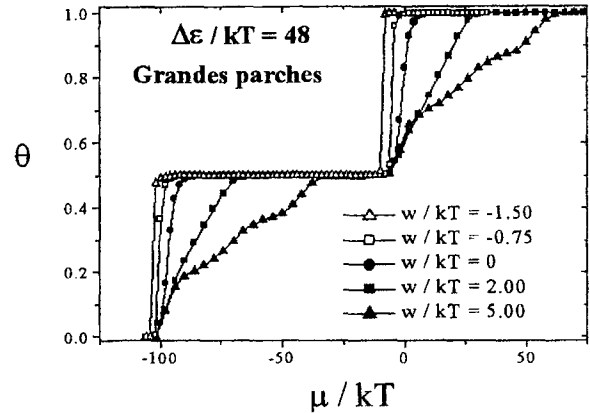


Figura 3: Isotermas de adsorción correspondientes a dímeros adsorbidos sobre una red de grandes parches. Los valores de energías utilizados se muestran en la figura. Todas las curvas fueron obtenidas mediante simulación de Monte Carlo.

En el caso de  $w/kT = 0$  (círculos llenos), la isoterma presenta una meseta para  $\theta = 0.5$ , la cual separa dos regímenes diferentes de adsorción: i) llenado del parche fuerte; ii) llenado del parche débil.

Cuando  $w/kT < 0$  (interacciones atractivas), una transición de fase de primer orden tiende a ocurrir en el adsorbato a medida que decrece la temperatura. Esta transición de fase aparece en cada uno de los parches y se manifiesta en la isoterma como dos abruptos saltos; el primero de ellos en el rango de cubrimiento 0.0 - 0.5 (condensación en el parche fuerte) y el segundo en el rango de cubrimiento 0.5 - 1.0 (condensación en el parche débil).

Cuando  $w/kT > 0$  (interacciones repulsivas), la situación requiere un análisis exhaustivo. En el régimen de altas temperaturas (cuadrados llenos), no se manifiesta ningún comportamiento particular en las isotermas. Cuando la temperatura disminuye (o aumenta el cociente  $w/kT$ ) es posible observar cinco mesetas, cada una de las cuales corresponde a la formación de una estructura diferente en el adsorbato. Esto se muestra claramente en la figura para  $w/kT = 5$  (triángulos llenos). La primera meseta ocurre una vez que se alcanza, en el parche fuerte, la fase ordenada mostrada en la parte superior de la figura 4. Nótese que la citada fase aparece a un cubrimiento de  $2/5$  respecto del número de sitios sobre el parche fuerte, lo cual corresponde a un valor  $1/5$  de cubrimiento total. La segunda meseta ocurre una vez que se arma, también sobre el parche fuerte, la fase de la parte inferior de la figura 4. La meseta a  $\theta = 0.5$  corresponde al llenado total de los sitios fuertes. Usando los mismos

argumentos, aplicados ahora a los sitios débiles, es posible explicar el comportamiento de la isoterma en el rango de cubrimiento  $0.5 - 1.0$ . Las estructuras mostradas en la figura 4, y cuyas implicancias sobre las isotermas heterogéneas de figura 3 han sido demostradas, fueron reportadas recientemente en ref. [14].

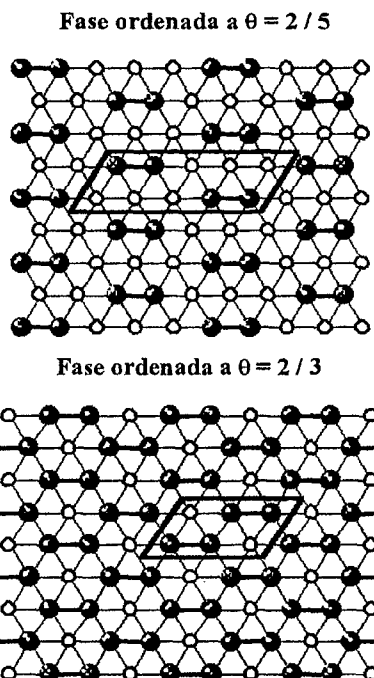


Figura 4: Estructuras que se forman en el adsorbato cuando dimeros con interacciones repulsivas son adsorbidos sobre una red triangular homogénea. Arriba (abajo) se muestra una de las fases ordenadas que se forma para  $\theta = 2/5$  ( $2/3$ ). Las otras posibles fases difieren sólo en un desplazamiento o cambio de dirección de las mostradas en la figura.

En la figura 5 se muestran los resultados de la aproximación analítica para los mismos parámetros utilizados en figura 3. Como puede observarse, el comportamiento es cualitativamente similar. La principal diferencia aparece en la isoterma más repulsiva, debido a que el modelo teórico no da cuenta de las estructuras que ocurren en el adsorbato por debajo

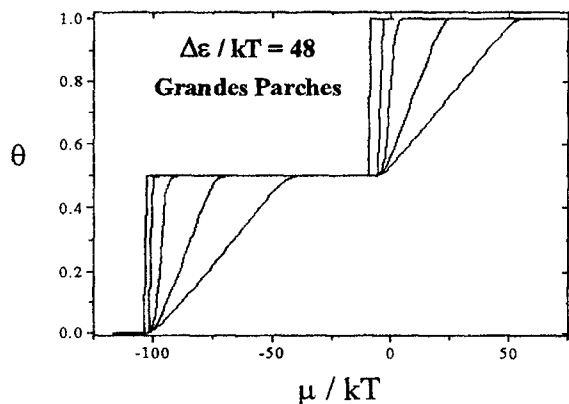


Figura 5: Isotermas de adsorción obtenidas analíticamente para los mismos casos mostrados en figura 3.

de cierta temperatura crítica. Esta situación puede ser más claramente visualizada observando la figura 6, en

donde las isotermas teóricas y simuladas son comparadas para tres casos diferentes. Como se ve, para interacciones atractivas y repulsivas hasta valores de  $w / kT \approx 2$  el acuerdo es muy bueno. Para valores más altos de la energía de interacción repulsiva, las curvas teóricas rectifican a las simuladas no dando cuenta de las mesetas que aparecen en estas últimas. Las discrepancias entre las dos técnicas empleadas tienen que ver con el hecho de haber introducido las interacciones laterales en el modelo teórico mediante una aproximación de campo promedio.

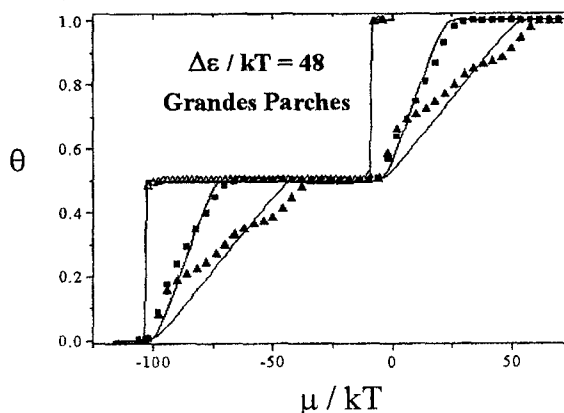


Figura 6: Comparación entre isotermas simuladas (símbolos) y teóricas (líneas). Los símbolos utilizados se corresponden con los de figura 3.

La figura 7 presenta un estudio similar al de figura 3 pero esta vez para una red de sitios al azar. Dos diferencias principales se observan respecto del caso de grandes parches: 1) las isotermas presentan un pequeño escalón entorno a  $\theta = 0.5$ . La explicación de este nuevo escalón es como sigue: a diferencia de lo que ocurre para el caso de grandes parches, en donde los dimeros pueden adsorberse sobre dos tipos de pares de sitios  $(\epsilon_1, \epsilon_1)$  y  $(\epsilon_2, \epsilon_2)$ , y por lo tanto las isotermas presentan sólo dos escalones asociados a la heterogeneidad (ver isoterma de figura 3 para  $w / kT = 0$ ); en una superficie de sitios al azar existen tres pares de sitios posibles,  $(\epsilon_1, \epsilon_1)$ ,  $(\epsilon_1, \epsilon_2)$  y  $(\epsilon_2, \epsilon_2)$ , cada uno de los cuales origina un escalón en la isoterma. En particular el nuevo escalón está asociado al llenado de pares  $(\epsilon_1, \epsilon_2)$ ; 2) para el caso fuertemente repulsivo, no se observan las mesetas que aparecen en la figura 3. La explicación de este fenómeno tiene que ver con la aleatoriedad del sustrato, lo cual no permite la formación de estructuras como las mostradas en figura 4.

En este caso, las discrepancias entre el modelo teórico y los resultados de Monte Carlo son mayores que en el caso de grandes parches (ver figuras 8 y 9), debido principalmente a la suposición de independencia entre los tres tipos de pares de sitios posibles que se asocian a tres niveles de energía en la ec. (8), lo cual lleva a las isotermas teóricas a mostrar tres regímenes de adsorción bien marcados que no aparecen en Monte Carlo. Estrictamente, los tres niveles de energía no son independientes, sino que la ocupación de uno de ellos afecta al número de ocupación de los otros, ya que los

distintos pares de sitios comparten unidades.

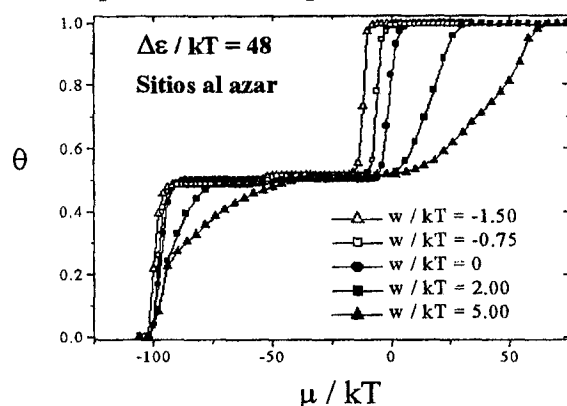


Figura 7: Isothermas de adsorción correspondientes a dímeros adsorbidos sobre una red de sitios al azar. Los valores de energías se muestran en la figura. Todas las curvas fueron obtenidas mediante simulación de Monte Carlo.

Finalmente, es importante destacar que si bien aquí el modelo teórico ha sido utilizado para tratar con dos casos heterogéneos límites, podrían abordarse también sustratos con correlaciones intermedias.

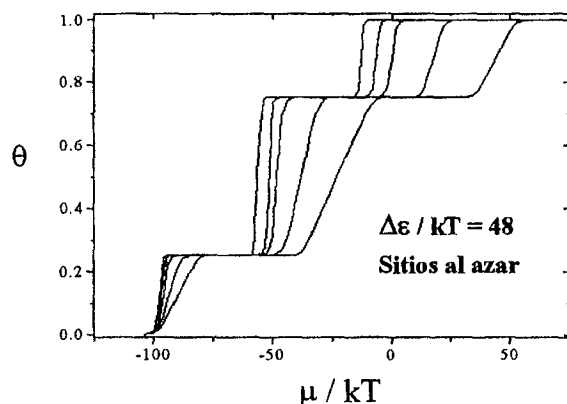


Figura 8: Isothermas de adsorción obtenidas analíticamente para los mismos casos mostrados en figura 7.

## V. CONCLUSIONES

En la presente contribución hemos introducido dos elementos básicos al problema de múltiple ocupación de sitios, como son la heterogeneidad energética superficial y las interacciones laterales entre las moléculas de adsorbato. Se desarrolló un modelo teórico en base a la ecuación integral de la isoterma de adsorción, capaz de introducir diferentes topografías superficiales e interacciones laterales entre los  $k$ -meros, lo cual no puede ser incluido en ninguno de los esquemas tradicionales para estudiar adsorción con múltiple ocupación de sitios.

Por otro lado, mediante simulaciones de Monte Carlo en la asamblea gran canónica se estudió la adsorción de dímeros sobre superficies heterogéneas constituidas por dos tipos de sitios, distribuidos al azar y en grandes parches. En este último caso, aparecieron novedosas estructuras en la capa adsorbida a bajas temperaturas, con importantes efectos sobre las isothermas, que no habían sido reportadas en la

literatura. Los resultados obtenidos sirvieron para comparar y discutir las limitaciones en las isothermas de adsorción teóricas.

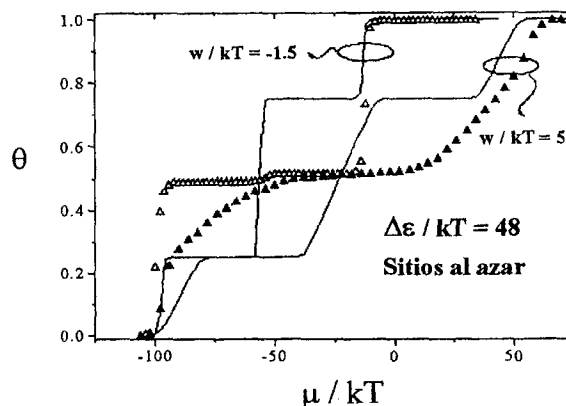


Figura 9: Comparación entre isothermas simuladas (símbolos) y teóricas (líneas). Los símbolos utilizados se corresponden con los de figura 7.

La simulación de Monte Carlo mostró un importante potencial para el tratamiento de  $k$ -meros sobre sistemas heterogéneos con topografías intermedias, donde los modelos teóricos actuales no brindan una descripción acabada.

## REFERENCIAS

1. A. Steele, "The interaction of gases with solid surfaces", Pergamon, New York (1974).
2. W. Rudzinski, D. Everett, "Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces", Acad. Press, N.Y. (1992).
3. T. L. Hill, "An Introduction to Statistical Thermodynamics", Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass. (1960).
4. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y. (1953).
5. M. Huggins, Ann. N. Y. Acad. Sci., **41**, 151 (1942).
6. A. J. Ramirez-Pastor, T. P. Eggarter, V. Pereyra and J. L. Riccardo, Phys. Rev. B, **59**, 11027 (1999); R. B. McQuistan, S. J. Lichtman, L. P. Levine, J. Math. Phys., **13**, 242 (1972).
7. E. H. Lieb, Physica, **73**, 237 (1974).
8. R. B. McQuistan, J. L. Hock, J. Math. Phys., **27**, 599 (1986).
9. A. J. Phares, F. J. Wunderlich, J. D. Curley, D. W. Grumbine, J. Phys. A: Math. Gen., **26**, 6847 (1993).
10. A. W. Marczewski, A. Derylo-Marczewska, M. Jaroniec, J. Coll. Interface Sci., **109**, 310 (1986).
11. T. Nitta, M. Kuro-Oka, K. J. Katayama, Chem. Eng. Japan, **17**, 45 (1984).
12. A. J. Ramirez-Pastor, M. S. Nazzarro, J. L. Riccardo and G. Zgrablich, Surf. Sci. **341**, 249 (1995); A. J. Ramirez-Pastor, J. L. Riccardo and V. D. Pereyra, Langmuir, **16**, 10167 (2000).
13. N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, J. Chem. Phys., **21**, 1087 (1953).
14. J. E. González, A. J. Ramirez-Pastor, V. D. Pereyra, "Adsorption of dimer molecules on triangular and honeycomb lattices", Langmuir (2001), en prensa.