

Adsorción superficial: caracterización de la topografía energética

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

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

La adsorción superficial de partículas interactuantes sobre superficies heterogéneas es estudiada mediante simulación de Monte Carlo. La topografía energética ha sido caracterizada en base a parches isoenergéticos de tamaño l , constituidos por sitios débiles o fuertes. Dichos parches se distribuyen al azar, o formando una estructura ordenada tipo tablero de ajedrez. Se identifican cantidades que escalan como leyes de potencia con la longitud característica l . Se discuten las consecuencias de estos resultados en relación con la determinación de la topografía energética superficial a partir de mediciones de adsorción.

Adsorption of particles with nearest-neighbor repulsive interactions is studied through Monte Carlo simulation on bivariate surfaces characterized by patches of weak and strong adsorbing sites of size l . Patches are considered to have square geometry and they can be either arranged in a deterministic ordered structure or in a random way. Quantities are identified which scale obeying power laws as a function of the scale length l . Consequences of this finding are discussed for the determination of the energetic topography of the surface from adsorption measurements.

1. INTRODUCCIÓN

La adsorción de gases sobre sustratos heterogéneos es uno de los tópicos de mayor interés en la ciencia moderna de superficies [1]. En las últimas décadas se ha destinado un importante esfuerzo tanto desde el punto de vista teórico como experimental, para lograr una mejor comprensión de dicho proceso, dado que la adsorción es uno de los mecanismos básicos asociados a un gran número de fenómenos superficiales como la catálisis heterogénea, lubricación, corrosión, oxidación, etc [2].

Un adsorbente sólido real presenta heterogeneidades debido a irregularidades en la distribución de átomos superficiales, coexistencia de diferentes especies químicas, etc. Este hecho puede afectar notablemente la contribución entrópica a la energía libre del adsorbato comparada con la correspondiente al medio homogéneo [3,4].

En el marco del modelo de gas de red, las superficies bivariadas constituyen en numerosos casos, muy buenas aproximaciones para representar topografías energéticas heterogéneas más generales [4,5]. En el presente trabajo, la superficie ha sido modelada mediante una red cuadrada de sitios adsorptivos, con condiciones de contorno periódicas, donde la heterogeneidad es introducida al considerar dos tipos de trampas energéticas (con diferente energía de adsorción), con igual concentración [6,7].

El propósito de ésta contribución es extender estudios previos de simulación de Monte Carlo acerca de las propiedades generales de la adsorción de partículas interactuantes sobre topografías bivariadas, caracterizadas por cierta longitud l , y explorar la posibilidad de determinar esta escala de longitud a partir de medidas de adsorción.

El comportamiento de cantidades relevantes como isoterma de adsorción y calor diferencial de adsorción conduce a una ley de potencias con un exponente universal α [7]. En este trabajo, se estudia la variación de

α con la temperatura, T , extendiendo de esta manera resultados previos que fueron obtenidos a $k_B T=1$ [7], donde k_B es la constante de Boltzmann. Este análisis permite una discusión más amplia acerca de la caracterización del desorden energético a partir de medidas de adsorción.

2. MODELO Y DEFINICIONES BÁSICAS

La superficie ha sido modelada en base a un arreglo bidimensional de $M=L \times L$ sitios adsorptivos, con condiciones de contorno periódicas, y conectividad $z=4$. Se consideran dos tipos de sitios: débiles y fuertes, con energías de adsorción ε_D y ε_F respectivamente ($0 \leq \varepsilon_D < \varepsilon_F$). Dichos sitios se encuentran agrupados en dominios homogéneos, en adelante "parches", de geometría cuadrada y tamaño $l \times l$ (con $l=1,2,3,\dots$). Los parches (débiles y fuertes), con energías ε_D y ε_F , se distribuyen espacialmente de manera que la topografía energética resulte: *i*) tipo tablero de ajedrez o *ii*) tipo parches al azar (sin solapamiento). En adelante usaremos la notación l_R [l_C] para indicar un sustrato con parches de tamaño l , distribuidos al azar [en tablero de ajedrez].

El sustrato se considera expuesto a una fase gas ideal, a temperatura T y potencial químico μ . Se supone que las partículas pueden ser adsorbidas solamente en los "sitios de adsorción", con la restricción de "simple ocupación de dichos sitios". Se considera además interacción lateral repulsiva w ($w>0$) de a pares, a primeros vecinos (NN) en el adsorbato. Luego, para una dada configuración de partículas adsorbidas, el Hamiltoniano del sistema resulta:

$$H = \frac{w}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} c_i c_j + \sum_{i=1}^M c_i \varepsilon_i - \mu \sum_{i=1}^M c_i \quad (1)$$

donde ε_i es la energía de adsorción del sitio i ($\varepsilon_i \equiv \varepsilon_F$ ó ε_D); c_i es una variable de spin que indica el estado de ocupación de los sitios: $c_i=0$ [$c_i=1$] si el sitio i se

encuentra vacío [ocupado]; $\{i,j\}$ indica que la suma se realiza sobre pares de sitios NN.

Los cubrimientos superficiales total y parciales son definidos respectivamente como $\theta = n/M$ y $\theta_k = n_k/M$, con $k=D$ ó F , donde ($\theta = \theta_D + \theta_F$); n y n_k representan el número total de sitios ocupados y el número de sitios tipo k ocupados, respectivamente.

Sin pérdida de generalidad se considera que $\varepsilon_D = 0$ y $\varepsilon_F = \varepsilon_D + \Delta E$, de forma tal que la energía adsorbtiva queda caracterizada por un único parámetro, ΔE .

Para el caso homogéneo ($\Delta E = 0$), en presencia de interacciones laterales repulsivas ($w > 0$), existe una transición de fase del tipo orden-desorden en el sistema (adsorbato). A partir del modelo de Ising sin campo, la temperatura crítica correspondiente satisface la relación $k_B T_C = 0.567w$ [8]. A temperaturas $T < T_C$, aparecen estructuras ordenadas, tipo $c(2 \times 2)$ en la fase adsorbida, a $\theta = 0.5$ [8].

3. SIMULACIÓN DE MONTE CARLO

La simulación computacional del proceso adsorbtivo 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].

Una vez fijados la temperatura T y el potencial químico μ del sistema, el paso elemental de simulación puede resumirse de la siguiente manera:

- I. Se elige al azar un sitio de la red.
- II. Se realiza un intento de cambio en el estado de ocupación de dicho sitio, de acuerdo con el esquema de probabilidades de Metrópolis [10]:

$$W(X_f \rightarrow X_i) = \min\{1, \exp[-(H_f - H_i)/k_B T]\} \quad (2)$$

donde H_f y H_i son los Hamiltonianos asociados a los estados final (X_f) e inicial (X_i) correspondientes a esa transición.

- III. Se repite desde I).

LLamamos "paso de Monte Carlo" (MCs) al conjunto de M repeticiones al azar de los puntos I y II descriptos más arriba.

La aproximación al equilibrio termodinámico es monitoreada a través de las fluctuaciones en el número n de ad-partículas; esto requiere usualmente $\sim 10^5$ MCs. De allí en adelante, los valores medios de las cantidades termodinámicas de interés son evaluados como simples promedios. En particular, el cubrimiento superficial y la energía del sistema por sitio de red, están dados por:

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

donde $\langle \dots \rangle$ denota promedios sobre configuraciones estadísticamente no correlacionadas. Luego, mediante un barrido en valores de μ , se obtiene la isoterma de adsorción a una dada temperatura. Otras cantidades, como el calor diferencial de adsorción pueden ser determinadas a partir de las anteriores [11]:

$$q_d(\theta) = [\partial \langle U \rangle / \partial \theta]_T \quad (4)$$

Las simulaciones fueron desarrolladas considerando $M \approx 10^4$ y $m = 10^5$. Con este tamaño de red ($L \approx 100$, de forma que sea múltiplo de l) verificamos que los efectos de tamaño finito, que pueden afectar los resultados en el caso de interacciones repulsivas para tamaños chicos de red, son despreciables.

4. RESULTADOS

Se sabe que a bajas temperaturas, y dependiendo del valor que tome la relación $w/\Delta E$, el proceso adsorbtivo sigue dos regímenes diferentes [7].

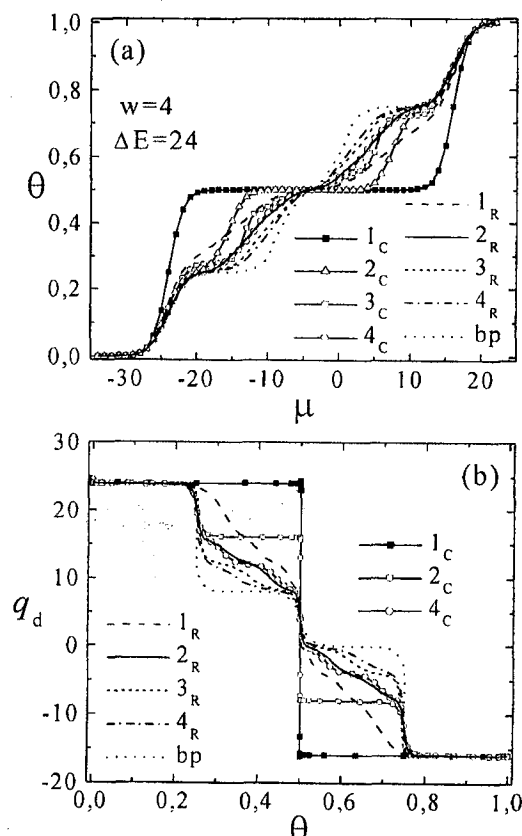


Figura 1: Isotermas de adsorción (a) y calor diferencial de adsorción (b) para diferentes topografías en el régimen I.

El caso $w/\Delta E \leq 1/4$, corresponde al llamado **régimen I**, donde: *i*) los sitios más fuertes son ocupados hasta alcanzar $\theta = 0.25$, dando lugar a una estructura ordenada $c(2 \times 2)$ sobre los parches más adsorbtivos; *ii*) se completa el llenado de los parches fuertes, alcanzando un cubrimiento $\theta = 0.5$. Los procesos asociados a los rangos de cubrimiento $0.5 < \theta < 0.75$ y $0.75 < \theta < 1$, son equivalentes a los procesos *i*) y *ii*), respectivamente, pero para el llenado de parches débiles.

Por otro lado, para $w/\Delta E \geq 1/3$, se tiene el **régimen II**: *i*) en $0 < \theta < 0.25$, los parches fuertes son ocupados, hasta alcanzar la fase ordenada $c(2 \times 2)$ sobre ellos; *ii*) idem *i*) pero para parches débiles; *iii*) en $0.5 < \theta < 0.75$ se completa el llenado de los parches fuertes; *iv*) en $0.75 < \theta < 1$ se completa el llenado de los parches débiles. Estas características de los procesos de cubrimiento de la red pueden ser seguidos a través del comportamiento del calor diferencial de adsorción.

Los regímenes I y II están desconectados entre sí. Entre medio, es decir para $1/4 < w/\Delta E < 1/3$, el sistema se comporta según un régimen transitorio, mezcla, que cambia continuamente de uno a otro.

Las figuras 1 y 2 muestran las características de (a) isoterma de adsorción $\theta(\mu)$, y (b) calor diferencial de adsorción $q_d(\theta)$ correspondientes a diferentes topografías en Régimen I y II, respectivamente.

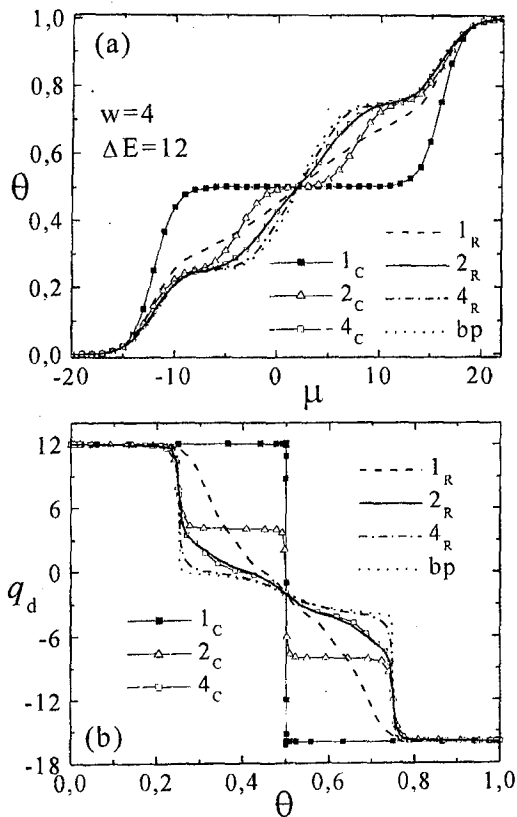


Figura 2: Isotermas de adsorción (a) y calor diferencial de adsorción (b) para diferentes topografías en el régimen II.

Para identificar las diferentes topografías hemos usado la siguiente notación: l_c [l_R] representa un sustrato tipo tablero [al azar] de parches de tamaño l , en tanto que bp indica el caso de una superficie conformada por dos grandes parches. Se observa que todas las curvas resultan comprendidas entre dos casos límite, los correspondientes a l_c y a bp . El hecho que ambas curvas, isoterma y calor diferencial de adsorción, para diferentes topografías caracterizadas por la escala de longitud l , varíen entre dos curvas extremas (ver figuras 1 y 2) sugiere la posibilidad de encontrar una cantidad apropiada que mida la desviación entre dichas curvas respecto de una curva de referencia, para estudiar luego la dependencia de dicha cantidad con la longitud característica l . Hemos encontrado que la cantidad más apropiada a tal fin es el área comprendida entre una dada curva, y una curva de referencia. Para el caso de isotermas de adsorción, dicha cantidad, χ_a , se define como

$$\chi_a = \int_{-\infty}^{\infty} |\theta(\mu) - \theta^R(\mu)| d\mu \quad (4)$$

donde $\theta^R(\mu)$ es la isoterma de adsorción de referencia. Se puede definir una cantidad similar para estudiar las

curvas correspondientes al calor diferencial de adsorción, χ_h . Tomando como curva de referencia la correspondiente a la topografía bp , se obtuvieron los resultados que son representados en la figura 3 (a), donde puede apreciarse que χ_a se comporta como una ley de potencias en l con dos diferentes valores de α , para el régimen I, y el régimen II. Exactamente el mismo comportamiento se observa para χ_h .

Para un dado régimen, α toma el mismo valor para topografías tipo tablero y al azar. Esto refuerza la idea que una topografía al azar caracterizada por una longitud l se comporta como una topografía tablero de ajedrez con una escala de longitud mayor. En ref. [7] se ha demostrado que las curvas para χ (χ_a o χ_h) correspondientes a topografías tablero y al azar se transforman en una misma curva, en función de una escala de longitud efectiva (representando un tamaño efectivo de parche), l_{eff} , dada por $l_{eff} = s.l$, donde $s=1$ [$s=2$] para un topografía tablero [al azar]. Los resultados de simulaciones de MC concuerdan con esta predicción teórica (ver fig. 3).

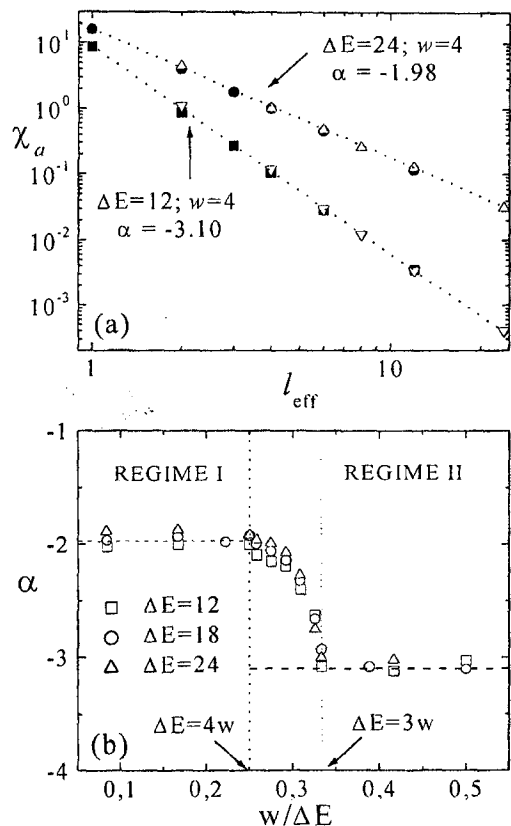


Figura 3: (a) Ley de potencia de χ_a vs l_{eff} . La figura muestra el colapso de los datos para las dos topografías estudiadas. (b) Comportamiento de α en función del parámetro adimensional $w/\Delta E$.

El valor que toma α es diferente para diferentes regímenes de adsorción. Para distintos valores de w y ΔE se encontró además una ley de potencias para regímenes intermedios, determinándose para el exponente α el comportamiento general en función de la variable adimensional $w/\Delta E$, que ha sido representado en la figura 3 (b). Este resultado puede ser expresado como:

$$\alpha = \alpha_1 = -1.952 \pm 0.053; \text{ para } w/\Delta E \leq 1/4 \quad (5)$$

$$\alpha = \alpha_2 = -3.049 \pm 0.065; \text{ para } w/\Delta E \geq 1/3$$

$$\alpha = \alpha_2 + [12(1/3 - w/\Delta E)]^n (\alpha_1 - \alpha_2); \text{ para } 1/4 \leq w/\Delta E \leq 1/3;$$

con: $n = 0.42 \pm 0.04$

Luego, se puede establecer con gran generalidad que χ (χ_a o χ_b), calculada a partir del uso de cualquier curva de referencia adecuada, se comporta como una ley de potencias en la escala de longitud efectiva l_{eff} . Esto es:

$$\ln \chi = const - \alpha \ln l_{eff} \quad (6)$$

donde el exponente α presenta un comportamiento universal dado por la ecuación (5). Es importante destacar que este mismo comportamiento universal se obtiene al usar como isoterma de referencia cualquier aproximación teórica, como por ejemplo, campo medio.

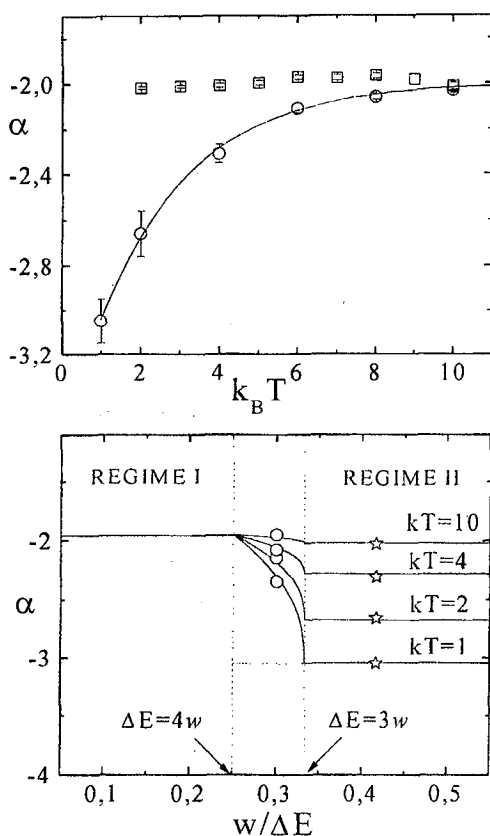


Figura 4: Variación del parámetro α con T . (a) Cuadrados, $\alpha_1(T)$ para $\Delta E=12$ y $w=2$ (régimen I); círculos, $\alpha_2(T)$ para $\Delta E=12$ y $w=5$ (régimen II). (b) Diagrama general mostrando el comportamiento de α para diferentes regímenes y diferentes temperaturas.

Aún cuando la ley de escaleo dada por la ecuación (6) sea válida en general, los valores del exponente α en la ecuación (5) son válidos sólo para $k_B T=1$. Siguiendo el mismo método descrito anteriormente, pero para diferentes temperaturas, se encuentran los siguientes resultados: 1) El valor de α correspondiente al régimen I, α_1 , no cambia con T [cuadrados huecos en la fig. 4 (a)]; 2) El parámetro α asociado al régimen II, α_2 , crece

uniformemente a medida que se incrementa T , aproximándose asintóticamente al valor de α_1 [círculos huecos en la fig. 4 (a)]. La línea llena es un ajuste a los resultados de la simulación de MC. Cuando se estudia los efectos de la variación de T en la región de transición, se obtiene el comportamiento general representado en la figura 4.

5. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos sugieren un método para resolver el problema de la caracterización de la topografía energética de superficies heterogéneas, que puedan ser aproximadas mediante superficies bivariadas, a través de medidas de adsorción de partículas que experimentan interacciones ad-ad repulsivas.

En este esquema, es estrictamente necesario poder medir $q_d(\theta)$, lo cual puede hacerse mediante la utilización de técnicas calorimétricas, y la energía de interacción lateral w , que puede ser obtenida a través de medidas de LEED or STM a diferentes temperaturas con el fin de determinar la temperatura crítica para la formación de la fase ordenada $c(2 \times 2)$. Con esta información, y dado que $q_d(0) = \epsilon_i$ y $q_d(1) = \epsilon_D + 4w$, es posible determinar ϵ_F , ϵ_D y ΔE . Luego, dado el valor de $w/\Delta E$, el valor de α puede ser obtenido a partir de la figura 4.

Finalmente, eligiendo una aproximación teórica apropiada para generar una curva de referencia $q_d(\theta)$, puede ser calculado el valor de χ_b lo cual permite obtener l_{eff} a través de la eq.(6). Note que no es necesario efectuar medidas de isotermas de adsorción, excepto la conveniencia de obtener un valor alternativo de l_{eff} a fin de chequear la confiabilidad de los resultados.

REFERENCIAS

- 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) W. Rudzinski and D. H. Everett, "Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces". Academic Press, New York, 1992.
- 4) W. Rudzinski, W. A. Steele and G. Zgrablich, Eds. "Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces", Elsevier Amsterdam, 1997.
- 5) 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.
- 6) J. Ramirez-Pastor, F. Bulnes and J. L. Ricardo, Surf. Sci. 426 (1999). 48.
- 7) F. Bulnes, A. J. Ramirez-Pastor and G. Zgrablich, J. Chem. Phys. 115 (2001) 1513; Ads. Science and Technology, 19, 229-236, (2001); Phys. Rev. E, 65, 31603-609, (2002).
- 8) T. L. Hill, "An Introduction to Statistical Thermodynamics" Addison-Wesley Publishing. Co., Reading, Mass. (1960).
- 9) D. Nicholson and N. G. Parsonage, "Computer simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption", Acad. Press., London (1982).
- 10) N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, J. Chem. Phys., 21 (1953) 1087.
- 11) A. J. Ramirez-Pastor and F. Bulnes, Physica A 283 (2000) 198.