

# Termodinámica de adsorción sobre superficies heterogéneas correlacionadas: estudio de simulación de Monte Carlo

F. M. Bulnes, A. J. Ramirez-Pastor, V. D. Pereyra y G. Zgrablich

Dpto. de Física - Lab. de Ciencia de Superficies y Medios Porosos, UNSL - CONICET  
Chacabuco 917 - 5700 San Luis, Argentina  
e-mail: fbulnes@unsl.edu.ar

Mediante la implementación de simulación de Monte Carlo en la asamblea Gran Canónica, se estudian las principales características del proceso adsorptivo correspondiente a una gas en contacto con un sustrato sólido heterogéneo, en presencia de interacciones laterales en el adsorbato. Dicho proceso es monitoreado a través de la simulación computacional de isotermas de adsorción, energías media por partícula y por sitio, y calores diferenciales de adsorción. La superficie heterogénea es generada en el marco del modelo Dual Sitio-Enlace, asignando energías adsorptivas y energías de puntos de silla entre sitios a partir de distribuciones energéticas uniformes. Se analiza la dependencia de las cantidades termodinámicas mencionadas con el grado de correlación energética superficial proporcionado por el solapamiento entre las distribuciones de energías de sitios y enlaces. Se observa además el efecto de las interacciones laterales en el adsorbato sobre tales cantidades, en función del cubrimiento superficial. Diferentes y novedosos comportamientos fueron observados y analizados en el contexto del modelo de *Gas de Red*.

Monte Carlo simulation in Grand Canonical ensemble is employed in order to study the gas adsorption on solid heterogeneous substrate, in presence of lateral interactions in the adsorbate. This process is monitored by simulating adsorption isotherms, mean energies per particle, mean energies per site and differential heats of adsorption. The heterogeneous surface is generated in the framework of the Dual Site-Bond model, by assigning adsorption energies and saddle point energies from uniform energetic distributions. We have analyzed the dependence of the above mentioned thermodynamic quantities on surface energetic correlation, where different correlation degrees are obtained by changing the overlap between site and bond energy distributions. The effect of lateral interactions is also observed, as function of surface coverage. New and different behaviors were observed and analyzed through the lattice gas model.

## 1. INTRODUCCION

La adsorción de moléculas sobre superficies sólidas juega un papel relevante en relación con numerosos procesos moleculares de gran interés tecnológico (catálisis, corrosión, lubricación, crecimiento, procesos separativos en membranas, etc.) [1-4]. Este hecho, sumado a la heterogeneidad intrínseca que presentan la mayoría de los adsorbentes que proporciona la naturaleza, hace que el estudio del proceso adsorptivo sobre superficies heterogéneas sea uno de los tópicos más importantes de la fisicoquímica actual [4].

Mediante la implementación de simulación de Monte Carlo en asamblea Gran Canónica, se presenta en este trabajo un estudio del proceso adsorptivo superficial de partículas interactuantes sobre un sustrato heterogéneo correlacionado, en el contexto del modelo de gas de red [5-7]. La superficie adsorptiva es generada en el marco del modelo Dual Sitio-Enlace, asignando energías de adsorción y energías de enlace, a partir de funciones de distribución energética uniformes [8].

La simulación computacional de la adsorción superficial permite analizar el efecto de la correlación energética que presenta el sustrato heterogéneo sobre isotermas de adsorción, fluctuaciones de cubrimiento superficial, energía media por sitio y por partícula, y calor isostérico de adsorción.

Esta contribución se organiza como sigue: en la sección 2 se describe el modelo de sustrato heterogéneo utilizado; la sección 3 ha sido dedicada a la simulación de

Monte Carlo; los resultados obtenidos se detallan en la sección 4, mientras que en la sección 5 se resumen las conclusiones.

## 2. EL SUSTRATO HETEROGENEO

Las superficies heterogéneas empleadas fueron construidas mediante el modelo Dual Sitio-Enlace (*DSBM*). Este proporciona una descripción estadística adecuada para la topografía energética superficial, mediante dos tipos de cantidades: sitios y enlaces (puntos de silla que conectan dos sitios vecinos) [8].

Según *DSBM*, la energía adsorptiva superficial es descrita mediante las funciones de densidad de probabilidad  $F_S(E_S)$  y  $F_B(E_B)$ , correspondientes a la energías  $E_S$  y  $E_B$  de sitios y enlaces respectivamente. Las funciones de distribución de energías resultan

$$S(E_S) = \int_0^{E_S} F_S(E) dE \quad (1)$$

$$B(E_B) = \int_0^{E_B} F_B(E) dE \quad (2)$$

donde  $S(E_S)$  [ $B(E_B)$ ] representa la probabilidad de hallar un sitio [enlace] con energía menor o igual que  $E_S$  [ $E_B$ ]. La correlación estadística se introduce mediante una densidad de probabilidad conjunta sitio-enlace:

$$F(E_S, E_B) = F_S(E_S) F_B(E_B) \Phi(E_S, E_B) \quad (3)$$

que representa la probabilidad de encontrar un sitio con energía  $E_S$  y un enlace de energía  $E_B$  conectados entre sí.  $\Phi$  es una función de correlación. Consideramos que la energía que liga la partícula a la superficie es positiva.

La asignación energética se lleva a cabo respetando un "Principio de Construcción", que establece: *la energía adsorptiva correspondiente a un dado sitio de la red debe ser mayor o igual que la energía de cualquier enlace que conecta a dicho sitio.* Para dar cumplimiento a este principio se formulan dos leyes:

$$B(E) \geq S(E) \quad \forall E \quad (4)$$

$$\Phi(E_S, E_B) = 0 \quad E_B > E_S \quad (5)$$

La función de correlación depende de la metodología seguida para asignar las energías. Cuando esta asignación es al azar, la mencionada función puede ser determinada analíticamente.

Las funciones de distribución pueden ser arbitrarias; sólo se exige el cumplimiento del principio de construcción del modelo. Cuando se consideran distribuciones uniformes de igual ancho  $\Delta$ , se obtiene [8]

$$\Phi(E_S, E_B) = \exp[-\gamma(E_S, E_B)\Omega/(1-\Omega)]/(1-\Omega) \quad (6)$$

donde  $\Omega$  es el solapamiento entre las distribuciones  $F_S$  y  $F_B$ , y  $\gamma(E_S, E_B)$ , la función

$$\gamma = \begin{cases} (E_S - E_{S0}) \cdot \xi^{-1} & E_B \leq E_{S0} ; E_S \leq E_{B0} + \Delta \\ 1 & E_B \leq E_{S0} ; E_S > E_{B0} + \Delta \\ (E_S - E_B) \cdot \xi^{-1} & E_B > E_{S0} ; E_S \leq E_{B0} + \Delta \\ (E_{B0} + \Delta - E_B) \cdot \xi^{-1} & E_B > E_{S0} ; E_S > E_{B0} + \Delta \end{cases} \quad (7)$$

donde  $\xi = (E_{B0} + \Delta - E_{S0})$ .

Se ha demostrado que el parámetro de solapamiento  $\Omega$  puede ser vinculado con una "longitud de correlación"  $r_0$  [8]. La función de correlación entre energías de un par de sitios (o enlaces)  $i, j$  a distancia  $r$  entre sí, puede ser expresada con buena aproximación de la siguiente manera [9]

$$C_{ij}(r) = \exp\left[-\frac{r}{r_0}\right] \quad (8)$$

donde  $r_0$  y  $\Omega$  son relacionados a través de la expresión

$$r_0 = \frac{\Omega}{(1-\Omega)} \quad (9)$$

Si  $\Omega \rightarrow 0$  (superficie no correlacionada), la longitud de correlación  $r_0 \rightarrow 0$ . Cuando  $\Omega \rightarrow 1$ , el medio heterogéneo está constituido por "regiones" de entidades de energías similares; se trata de un medio altamente correlacionado, con  $r_0 \rightarrow \infty$ .

### 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  $s_i$ . Esta toma el valor 0 si el sitio  $i$  está vacío, o 1 si el sitio  $i$  está ocupado por un átomo  $A$  [10]. Bajo estas consideraciones, el Hamiltoniano del sistema puede escribirse así:

$$H = w \sum_{(i,j)} s_i s_j + \sum_{i=1}^M s_i E_i^s \quad (10)$$

donde  $(i,j)$  representa todos los pares de primeros vecinos y  $E_i^s$  es la energía de adsorción del sitio  $i$  y  $w$  la energía de interacción lateral en el adsorbato.

El estado de equilibrio para un dado potencial químico  $\mu$  es obtenido a través de dos pasos elementales: adsorción y desorción. El primero de ellos consiste en intentar pegar un átomo sobre un sitio elegido previamente al azar si éste se halla vacío, y el segundo corresponde al intento de despegar un átomo si el mencionado sitio se encuentra ocupado; estos dos procesos son evaluados con una probabilidad que responde al esquema de Metrópolis. Las funciones termodinámicas calculadas fueron las siguientes:

- Isotermas de adsorción:  $\mu(\theta)$  donde  $\theta$  es el cubrimiento de la red,  $\theta = N/M$
- Factor de vacancia  $V_f$  (probabilidad de que un sitio vecino a un sitio ocupado se encuentre vacío).
- Energía media por sitio  $U_s(\theta)$  y Energía media por partícula  $U_p(\theta)$
- Calor diferencial de adsorción  $q_d$

$$q_d(\theta) = -\frac{\partial U_s(\theta)}{\partial \theta} \quad (11)$$

### 4. RESULTADOS Y DISCUSION

La simulación computacional del proceso adsorptivo fue llevada a cabo sobre redes bidimensionales de  $200 \times 200$  sitios adsorptivos. La topografía energética generada a través de *DSBM* corresponde a distribuciones uniformes de ancho  $2kT$ , para sitios y enlaces; la distribución de energías de sitios permanece invariable, con  $E_{S0} = -4kT$ , en tanto que la distribución de enlaces es desplazada hasta obtener el grado de correlación deseado.

Para el tamaño de redes utilizadas, el equilibrio se logró después de descartar  $10^5$  pasos de Monte Carlo (MCs) y promediar sobre  $10^5$  MCs más. Los resultados fueron obtenidos con tecnología computacional del tipo

PC. Los parámetros energéticos considerados están expresados en unidades de  $kT$ .

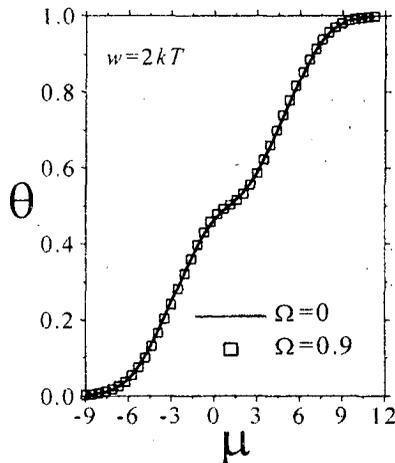


Figura 1: Isoterma de adsorción correspondiente al caso repulsivo  $w=2kT$ , para  $\Omega=0$  (no correlacionado) y  $\Omega=0.9$ .

En las figuras 1-3 se muestran los resultados obtenidos para el problema de interacciones laterales repulsivas a primeros vecinos en el adsorbato. Como puede apreciarse, aún para energías de interacción  $2kT$ , las cantidades termodinámicas evaluadas no muestran dependencia significativa con la correlación energética superficial. De ellas, las isotermas (figura 1) resultan particularmente no sensibles a cambios en la distribución energética superficial.

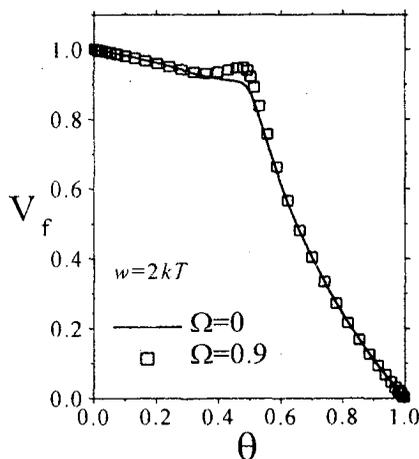


Figura 2: Factor de vacancia versus cubrimiento para el mismo caso de la figura 1.

El factor de vacancia, que se muestra en la figura 2, presenta pequeños cambios de comportamiento a cubrimientos intermedios;  $V_f$  aumenta con la correlación energética entorno a  $\theta = 0.5$ . Esto puede interpretarse teniendo en cuenta que para altos grados de traslapamiento  $\Omega$ , los sitios más profundos de la superficie se encuentran, en promedio, vecinos a otros sitios profundos. A cubrimientos intermedios, las repulsiones tienden a hacer que las partículas se adsorban alejadas entre sí (tendiendo a formar las estructuras  $c(2 \times 2)$  claramente visibles para sustratos homogéneos); este

hecho es favorecido por la existencia de regiones de sitios de profundidad similar y consecuentemente el factor de vacancia aumenta.

En la figura 3 a) y b) se ha representado las energías medias por partícula y por sitio del sistema, respectivamente, para el mismo caso de las figuras 1 y 2. El comportamiento observado para  $V_f$  también se hace evidente en la energía media por partícula. A bajos cubrimientos, la energía del sistema correspondiente al problema correlacionado es mayor que en el caso no correlacionado, debido a que en un medio no correlacionado, las partículas pueden ocupar sitios profundos distribuidos al azar sobre la superficie, sin interactuar entre sí. Este efecto se invierte cuando  $\theta$  se aproxima a 0.5, dado que en las regiones de sitios profundos, el adsorbato puede acomodarse en estructuras del tipo  $c(2 \times 2)$ , y esto conduce a una disminución de la energía media por partícula.

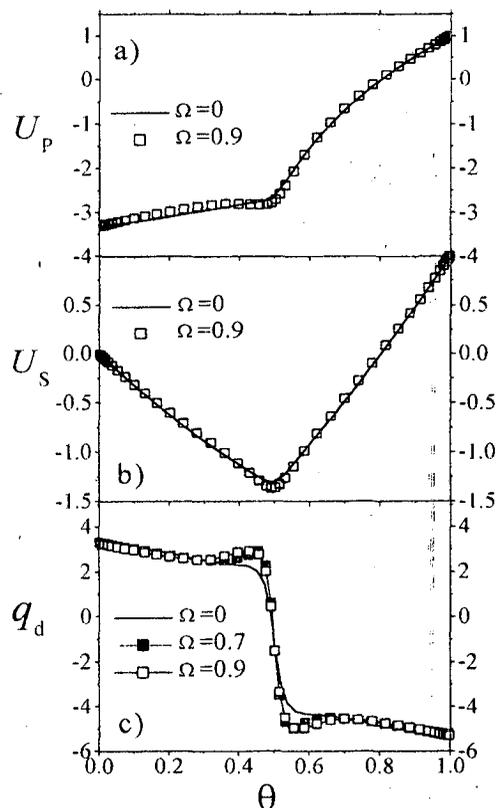


Figura 3: a) energía media por partícula, b) energía media por sitio y c) calor diferencial de adsorción, en función de cubrimiento, para el caso repulsivo  $w=2kT$ .

La dependencia mencionada en el párrafo anterior se hace menos evidente si se analiza la energía media por sitio del sistema [figura 3 b)]. No obstante, se obtienen cambios en el calor diferencial de adsorción (derivada de  $U_s$  respecto  $\theta$ ) particularmente en torno a cubrimiento 0.5 [ver figura 3 c)]. Con el incremento en la correlación energética, la topografía superficial puede interpretarse como una colección de regiones cuasi-homogéneas, y el calor diferencial muestra los mismos picos a cubrimientos ligeramente por debajo y por encima

de 0.5 que se observan en el problema homogéneo; este comportamiento está relacionado con la evolución del sistema a través de los bordes de fase correspondientes a la transición orden-desorden [11].

En las figuras 4-7 se presentan los resultados obtenidos para interacciones atractivas en el adsorbato.

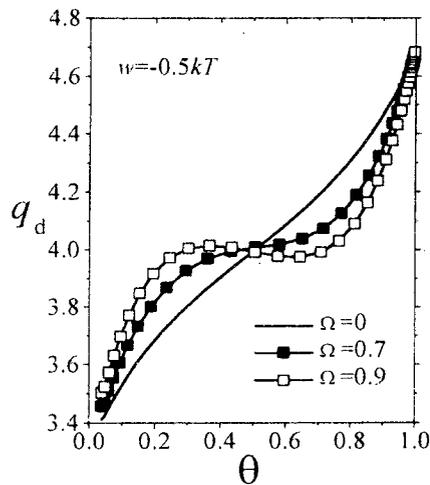


Figura 4: Calor diferencial de adsorción para un adsorbato con interacciones atractivas  $w=-0.5kT$

En la figura 4 se representa el calor diferencial de adsorción correspondiente  $w=-0.5kT$ . Puede apreciarse que para este tipo de interacción entre las ad-partículas, aparecen cambios significativos en cantidades como  $q_d$ . Como es de esperar,  $q_d$  iguala al valor medio de la energía adsortiva de los sitios cuando  $\theta \rightarrow 0$ , independientemente del grado de correlación energética que presente el sustrato. A cubrimientos  $0 < \theta < 0.5$ ,  $q_d$  aumenta con el aumento de la correlación energética; ésto se entiende al tener en cuenta la formación de racimos de partículas en el adsorbato a medida que  $\Omega$  crece, y esta cantidad mide el cambio energético involucrado en la adsorción o desorción de una partícula en el sistema. Para  $\theta > 0.5$  y para  $\Omega$  grande, la adsorción de una nueva partícula se produce generalmente sobre la periferia de algún dominio o racimo de los mencionado en el párrafo anterior; en cambio, para  $\Omega=0$ , las partículas están adsorbidas de manera más dispersa y una nueva partícula involucra un cambio energético mayor, dado que se adsorbe en intersticios (rodeada por sitios ocupados). Estos efectos desaparecen a medida que el cubrimiento se aproxima a 1, mientras se agota la disponibilidad de los sitios más profundos, y las interacciones se hacen cada vez más importantes.

Las isothermas de adsorción correspondientes al problema interactivo con  $w=-1.5kT$  han sido graficadas en la figura 5; a diferencia del caso repulsivo puede apreciarse una marcada influencia de la correlación energética.

Mientras  $\theta < 0.5$ , y para un valor fijo de  $\mu$ , el cubrimiento superficial crece con el aumento de  $\Omega$  (ver figura 5); ésto se debe a que la adsorción se ve favorecida por la existencia de regiones donde se agrupan los sitios

de mayor energía adsortiva. Al igual que en el caso del calor diferencial de adsorción mostrado en la figura 4, cuando  $\theta > 0.5$  esta dependencia se invierte. Si  $\mu$  se mantiene constante, para el caso  $\Omega=0$  las partículas adsorbidas se distribuyen por toda la superficie (en los sitios más profundos) lo cual favorece la adsorción de más partículas; cuando  $\Omega$  es grande, la adsorción tiene lugar preferentemente en bordes de dominios, con menor número medio de vecinos ocupados. A altos cubrimientos los sitios profundos han sido agotados y la adsorción debería tener lugar sobre sitios menos adsortivos; en el caso no correlacionado, la disponibilidad de sitios profundos disminuye paulatinamente con el cubrimiento.

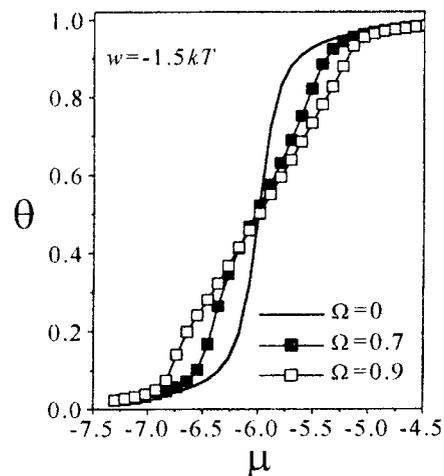


Figura 5: Isothermas de adsorción correspondientes a un adsorbato atractivo  $w=-1.5kT$ . Se muestran tres valores del parámetro  $\Omega$ .

El comportamiento anteriormente descrito se manifiesta claramente en el factor de vacancia, representado en la figura 6. Para un dado cubrimiento superficial fijo, la probabilidad de encontrar sitios vacíos entorno a un sitio ocupado, decrece con el incremento de la correlación energética. Esto se desprende inmediatamente al considerar la formación de racimos de partículas adsorbidas en los parches más adsortivos, hecho que se ve favorecido mientras mayor sea  $\Omega$ .

Finalmente, en la figura 7 se han graficado los resultados correspondientes al caso interactivo  $w=-1.5kT$  (energías medias y calor diferencial de adsorción). Se observa que la energía media por partícula, a  $\theta$  cte, decrece con el aumento de  $\Omega$ ; este comportamiento se explica con los mismos argumentos considerados para el factor de vacancia. El calor diferencial muestra el mismo comportamiento cualitativo que el observado en la figura 4 para una interacción atractiva más débil.

#### 4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos concluimos que la correlación energética superficial correspondiente a la topografía generada via DSBM no afecta significativamente las isothermas de adsorción cuando las interacciones laterales en el adsorbato son repulsivas.

Solamente se observan cambios importantes en las isotermas cuando las adpartículas presentan una energía de interacción lateral atractiva entre sí.

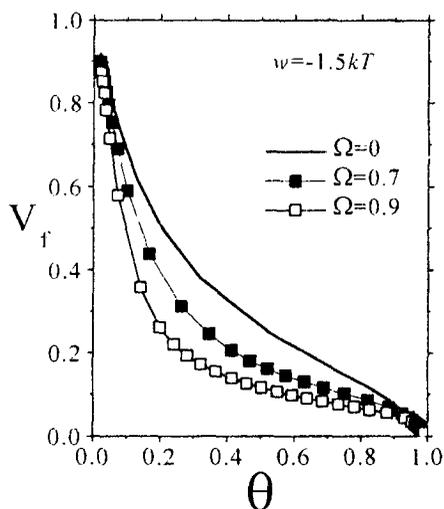


Figura 6: Factor de vacancia para el caso de la figura 5.

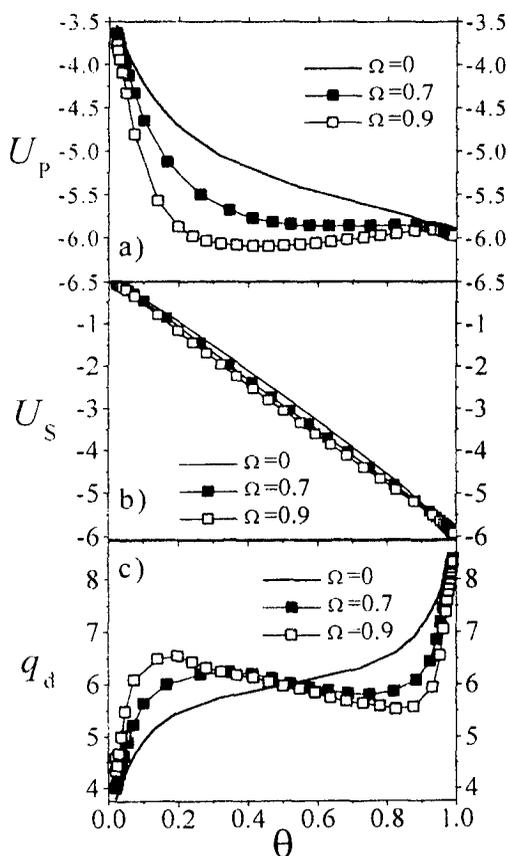


Figura 7 Energía media por partícula, a), y por sitio, b), y calor diferencial de adsorción, c), correspondientes a un adsorbato atractivo  $w=-1.5kT$ , para tres valores de  $\Omega$ .

En el caso repulsivo, tanto las fluctuaciones de cubrimiento como la energía media por sitio o por partícula resultan poco sensibles a la correlación energética; y como es de esperar, este comportamiento se

traslada al calor isotérico de adsorción. Se observa una dependencia suave de estas cantidades con  $\Omega$  a valores de energía de interacción del orden del ancho de las distribuciones energéticas empleadas para la construcción del sustrato. Para valores pequeños de  $w$  estos efectos no son visibles; lo mismo ocurre para grandes valores de interacción lateral, dado que ésta se hace más importante que la heterogeneidad del medio.

Cuando la energía lateral que experimenta el adsorbato es atractiva, el grado de correlación energética afecta en forma considerable a todas las cantidades evaluadas. Este hecho se pone de manifiesto en las apreciables variaciones que se observan en las isotermas de adsorción. Es importante destacar que esta dependencia afecta otros procesos superficiales; por ejemplo, la fuerte dependencia que muestran las fluctuaciones de cubrimiento (inversa del factor termodinámico [4]) con  $\Omega$  influye directamente sobre la determinación del coeficiente de difusión colectivo superficial de la especie adsorbida a través de la aproximación de Kubo-Green.

## REFERENCIAS

1. A. Steele, "The interaction of gases with solid surfaces", Pergamon, New York (1974).
2. J. Jaroniec, R. Madey, "Physical adsorption on heterogeneous surfaces", Elsevier, Amsterdam (1988).
3. V. P. Zhdanov, "Elementary physicochemical processes on solid surfaces", Plenum Press, N. Y. (1991).
4. W. Rudzinski, W. A. Steele, G. Zgrablich, "Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces", Elsevier, Amsterdam (1996).
5. N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, J. Chem. Phys., **21** (1953), 1087.
6. K. Binder (Ed.), "Monte Carlo methods in statistical physics", Springer, Berlin (1979).
7. G. Zgrablich, V. Mayagoitia, F. Rojas, F. Bulnes, A.P. Gonzalez, M. Nazzarro, V. Pereyra, A.J. Ramirez-Pastor, J.L. Riccardo and K. Sapag, Langmuir **12** (1996) 129.
8. J. L. Riccardo, V. Pereyra, G. Zgrablich, F. Rojas, V. Mayagoitia, I. Kornhauser, Langmuir **9** (1993) 2730.
9. K. Sapag, F. Bulnes, M. Rizzotto, J. L. Riccardo and G. Zgrablich, J. Phys. C **5** (1993) A 241.
10. A. J. Ramirez-Pastor, M. S. Nazzarro, J. L. Riccardo and G. Zgrablich, Surf. Sci. **341** (1995) 249.
11. Differential heat of adsorption in presence of an order-disorder phase transition, A. J. Ramirez-Pastor and F. Bulnes. Phys. A., aceptado.

CEILAP  
CITEFA - CONICET  
ZUFRIATEGUI Y VARELA  
1603 - VILLA MARTELLI  
REPUBLICA ARGENTINA