

# Influencia sobre la cinética de adsorción, de la Reconstrucción inducida en un sustrato con defectos

Suarez J. L. y Bustos V.A.

Departamento de Física - Universidad Nacional de San Luis  
Chacabuco y Pedernera (5700) San Luis - Argentina  
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

## Resumen

Se estudia de la cinética de adsorción monomolecular de moléculas que inducen la restructuración del sustrato, cambiando la capacidad adsortiva del entorno. Se analiza la influencia de este efecto en la variación del coeficiente de sticking en función del cubrimiento. Se estudia también como es afectada la cinética de quimisorción por una distribución inicial de defectos superficiales, que constituyen sitios fuertes.

## Abstract

Monomolecular adsorption Kinetic inducing surface reconstruction is studied. The adsorbed molecules that induce substrate reconstruction change the adsorptive energy of the neighboring sites. The influence of this effect on the coverage dependence of the sticking coefficient is analyzed and discussed. The effect of superficial defects constituting strong sites an initial distribution of them on the chemisorption kinetic is also considered.

## 1. Introducción

La metodología de análisis de la cinética de procesos superficiales usada normalmente, se basa en ecuaciones fenomenológicas, con parámetros "globales" como son la energía de activación aparente, el factor preexponencial aparente y el orden de reacción aparente [1-3]. Esta metodología da excelentes resultados cuando los parámetros no son dependientes del cubrimiento, cuando ello ocurre los resultados pueden ser bastantes ambiguos.

En general y aún para procesos con un considerable grado de complejidad, un método que ha demostrado ser adecuado para el análisis de procesos superficiales, mediante una descripción microscópica, es la simulación de Monte Carlo.

Dentro de la gran variedad de procesos superficiales que por su complejidad necesitan ser estudiados mediante una metodología microscópica, uno de los más interesantes resulta ser la reconstrucción del sustrato inducida por el adsorbato.

Somorjai [4] ha considerado la reconstrucción del sustrato como el fenómeno fundamental para explicar la

singular actividad química de las superficies rugosas.

Los sitios de alto calor de adsorción son, como se sabe, sitios de largo tiempo de residencia para el adsorbato. Sin embargo se observa paradójicamente que estos mismos sitios presentan una elevada actividad catalítica. Se han intentado explicaciones de este hecho en base a la suposición de la presencia de dos tipos de sitios vecinos, uno de fuerte quimisorción y uno de fuerte actividad catalítica. La hipótesis de Somorjai, en cambio, propone que la fuerte quimisorción provoca la restructuración superficial del sustrato creando nuevos sitios (sitios fuertes), en los que la reacción catalítica ocurre. El mayor cambio en la simetría de los sitios permitiría a las moléculas quimisorbidas optimizar las fuerzas de enlace para disociarse o reaccionar. Esto constituiría una base sólida para explicar la singular actividad química de las superficies rugosas.

En un intento de dar explicación a este enigma, fue propuesto un modelo de reconstrucción del sustrato inducida por quimisorción [6,7]. Levine y Somorjai [6] obtienen soluciones analíticas aproximadas, Zgrablich y colaboradores [8,9] usando el

mismo modelo y mediante simulación de Monte Carlo analizan este problema, intentando explicar estos enigmas discutidos en ref.9.

## 2. Objetivos

El objetivo del presente trabajo es desarrollar la metodología de simulación de Monte Carlo para el estudio de la cinética de adsorción monomolecular de moléculas que inducen la restructuración del sustrato, cambiando de este modo la capacidad adsorptiva del entorno y analizar la influencia de este efecto en la variación del coeficiente de sticking en función del cubrimiento.

En especial nos interesa conocer cómo es afectada la cinética de quimisorción por una distribución inicial de defectos superficiales, que constituyen sitios fuertes, con diferentes geometrías y concentraciones.

## 3. Coeficiente de Sticking

Considerando la reacción  $A(\text{gas}) \rightarrow A(\text{ads})$ , la velocidad de adsorción monomolecular que se obtiene en el marco de un modelo de gas reticulado y con la teoría de las velocidades absolutas [5], es

$$d\theta/dt = T/h \sum (F_{A,i}^{\#} / F_{Ag})$$

$$P_{0,i} \exp[-(E_{\alpha}(0) + \epsilon_{\alpha}^{\#})/T] N_g \quad (1)$$

donde  $\theta$  es el cubrimiento,  $T$  es la temperatura,  $h$  la Cte. de Plank,  $P_{0,\alpha}$  es la probabilidad que un sitio este vacío con un entorno  $\alpha$ ,  $F_{A,\alpha}^{\#}$  y  $F_{Ag}$  funciones de partición del complejo activado y de la partícula en la fase gas, con su entorno  $\alpha$  respectivamente,  $E_{\alpha}(0)$  es la energía de activación para la adsorción a cubrimiento cero,  $\epsilon_{\alpha}^{\#}$  es la energía de interacción del complejo activado ( $A^{\#}$ ) con el entorno  $\alpha$  y  $N_g$  es la concentración de moléculas en la fase gas. (se usan unidades en la que la constante de Boltzmann  $K$  es igual a 1).

Una forma diferente de expresar la cinética de adsorción es a través del

coeficiente de sticking

$$dN/dt = s(\theta) f \quad (2)$$

donde  $N = N_0 \theta$  y  $N_0$  es la concentración de partículas adsorbidas,  $s(\theta)$  el coeficiente de Sticking y  $f = \langle v \rangle N_g$ , es el flujo de moléculas que inciden sobre el sustrato y  $\langle v \rangle$ , velocidad media de las partículas incidentes, que es igual a  $(T/2\pi m)^{1/2}$ .

Este coeficiente puede ser expresado en términos de parámetros microscópicos.

$$s(\theta) = T N_0 / h \langle v \rangle \sum (F_{A,i}^{\#} / F_{Ag}) P_{0,i} \exp[-(E_{\alpha}(0) + \epsilon_{\alpha}^{\#})/T] \quad (3)$$

Para estimar la dependencia de la función de partición del complejo activado con el número de partículas adsorbidas en el entorno, es preciso conocer el potencial de interacción del sistema. La solución a este problema es muy difícil, los intentos teóricos en este campo no han sido desarrollados satisfactoriamente. Cuando se intentan soluciones analíticas de esta ecuación hay que postular a priori esta dependencia.

## 4. Modelo de Simulación

La simulación de Monte Carlo es la metodología apropiada que permite superar las dificultades inherentes al cálculo de la función de partición del sistema involucrada en la ecuación (3), manteniendo una descripción microscópica del sistema sin caer en aproximaciones.

La descripción microscópica del sistema puede ser lograda con un grado de detalle solo limitado por la capacidad de cálculo y los resultados que se obtienen presentan "exactamente" las predicciones del modelo planteado (dentro de las fluctuaciones estadísticas) sin la intervención de aproximaciones. Por lo tanto, si las predicciones son incorrectas ello puede relacionarse directamente con fallas en el

planteo del modelo físico.

Las ecuaciones cinéticas dan para el coeficiente de sticking una expresión basada en parámetros microscópicos (ecuación (3)), la que puede usarse para el cálculo. Sin embargo, para realizar una simulación de Monte Carlo directa del proceso, es más conveniente utilizar la definición del coeficiente de sticking, dada por la ecuación (2). La razón de ello estriba en que el resultado obtenido por simulación, no dependerá del modelo, ni de las aproximaciones que se hicieron para obtener la ecuación (3). El objetivo es evaluar la influencia de factores estimulados por la adsorción, que se manifiestan en un cambio de las condiciones adsorptivas del entorno. Esto significa que la adsorción en un sitio propaga la creación de sitios próximos vecinos de fuerte actividad, hecho que se puede interpretar como una consecuencia de la reconstrucción superficial del entorno.

El sistema a simular está representado por una red bidimensional de dimensiones  $L \times L$ , con  $L=100$ , y condiciones de bordes periódicas. No se tienen en cuenta en este análisis las interacciones laterales entre partículas adsorbidas, solo la energía adsorptiva de los sitios. El modelo incluye, para la configuración de partida, una concentración inicial de sitios cuya energía de activación para la adsorción es menor (sitios fuertes) al resto de los sitios de la red (sitios débiles). Se contempla la posibilidad de que los sitios fuertes, para una concentración dada, sean distribuidos inicialmente sobre la red en forma azarosa, formando parches  $k \times k$ , con  $k=9$  o filas de 81 sitios distribuidas al azar y orientadas azarosamente en posición horizontal o vertical.

Se fija un cubrimiento para el que se calculará el sticking. El proceso de adsorción para lograr ese cubrimiento y dar lugar a la configuración de partida, se realiza así: se elige al azar un sitio vacío y se intenta adsorber, si resulta exitoso, se ocupa el sitio, se cuenta la adsorción y se transforman los sitios vecinos en sitios fuertes, de lo

contrario se elige otro sitio vacío al azar. Así se continúa hasta lograr el cubrimiento elegido inicialmente. A continuación se calcula el sticking: se ensaya la adsorción (ficticia), en la configuración de partida, con un número de intentos igual al número total de sitios de la red. Para un dado cubrimiento  $\theta$  y temperatura  $T$  ( $T = 300$  K), se prueba la adsorción sobre un sitio elegido al azar. Si está ocupado se cuenta el intento (fallido) y se elige a continuación otro al azar, si resulta desocupado, con la energía de activación de este sitio, se evalúa la probabilidad de adsorción y se intenta adsorber. Si no se adsorbe se cuenta el intento (fallido), de lo contrario se cuenta la adsorción y el intento (exitoso). El coeficiente de sticking resulta de dividir el número total de adsorciones sobre el total de intentos.

Con la configuración establecida de partida, el cálculo se hace repitiendo este proceso  $N$  veces ( $N=10^3$ ). Con lo obtenido se realiza un promedio estadístico, tal que

$$\langle S \rangle = 1/N \sum_{i=1}^N s_i \quad (4)$$

donde  $s_i$  es el resultado del proceso  $i$ -ésimo.

## 5. Cálculo del Sticking

El cálculo se realizó considerando dos tipos de sitios,  $S_1$  y  $S_2$  que denotan los sitios fuertes y débiles respectivamente. Los valores de energía usados para el cálculo, son:  $E_{act}$  (débiles) = 2;  $E_{act}$  (fuertes) = 0 y  $E_{act}$  (semi-fuertes) = 1. Todas las energías están en Kcal/mol.

Se fijaron distintas concentraciones iniciales de sitios fuertes. Los cálculos se han ordenado de acuerdo a los siguientes casos:

- Distribución al azar de sitios fuertes. Con concentraciones iniciales,  $C = .0081, .0243$  y  $.0486$

- La quimisorción en un sitio, transforma a los sitios vecinos en fuertes,  $E_{act} = 0$ .

- La quimisorción en un sitio, transforma a los sitios vecinos en parcialmente fuertes (o semi-fuertes),  $E_{act} = 1$ .

b) Distribución de los sitios fuertes en parches de tamaño  $k \times k$ , con  $k = 9$  sitios. Los parches están distribuidos al azar y no se solapan entre sí.

b<sub>1</sub>) La quimisorción transforma a los sitios vecinos en fuertes,  $E_{act} = 0$ .

b<sub>2</sub>) La quimisorción transforma a los sitios vecinos en parcialmente fuertes,  $E_{act} = 1$ .

c) Distribución de los sitios fuertes formando filas al azar de longitud  $l$ , con  $l = 81$  sitios.

c<sub>1</sub>) La quimisorción transforma a los sitios vecinos en sitios fuertes,  $E_{act} = 0$

## 6. Resultados

i) Efecto de los sitios fuertes y semi-fuertes sobre la cinética de adsorción:

La fig. 1 muestra el comportamiento del coeficiente de sticking en función del cubrimiento superficial. Comparando las figuras se observa que el máximo alcanzado por el sticking, para el caso de sitios transformados en semi-fuertes, ocurre a valores más bajos de cubrimiento superficial. Los valores alcanzados por el sticking comparativamente son más altos en el caso de sitios fuertes. Esto último se explica debido a que los sitios fuertes ( $E_{act} = 0$ ) tienen una probabilidad de adsorción igual a 1, mientras que para los semi-fuertes ( $E_{act} = 1$ ) es menor. Esto explica el crecimiento más lento y valores más bajos del sticking en los sitios semi-fuertes. El máximo del sticking se alcanza antes en la curva de sitios semi-fuertes, la distribución de sitios fuertes conduce a la formación de islas en torno a estos sitios, en cambio, en los semi-fuertes y débiles ( $E_{act} = 2$ ) como su probabilidad es menor que 1, hacen que la superficie se cubra con una distribución más uniforme sin dar lugar a la formación de islas.

ii) Efecto de la concentración inicial de sitios fuertes sobre la cinética de adsorción:

La Fig. 2 muestra que el máximo del sticking se corre levemente a la izquierda (hacia cubrimientos menores) conforme aumenta la concentración. Este comportamiento se debe que a mayor

concentración, como la adsorción en estos sitios es más probable que en los sitios débiles, el crecimiento del sticking es más pronunciado, y alcanza el valor máximo antes (las islas a igualdad de cubrimientos, mientras mayor es la concentración inicial, se solapan antes). El máximo se presenta para cubrimientos en el entorno de 0.5, donde las islas comienzan a solaparse. Las curvas muestran que los valores que toma el sticking son sensiblemente más grande a medida que aumenta la concentración.

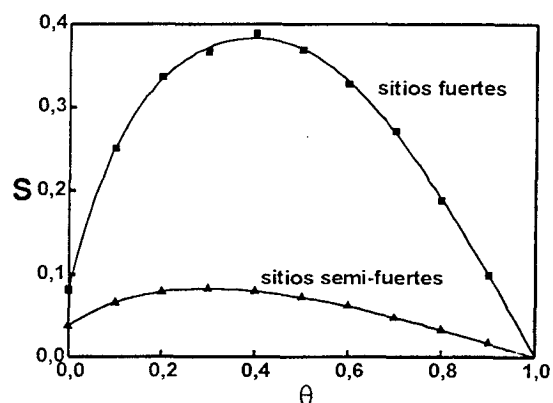


Fig. 1 - Dependencia del sticking con el cubrimiento superficial para sitios transformados por la reconstrucción. Distribución al azar. Concentración=0.0486

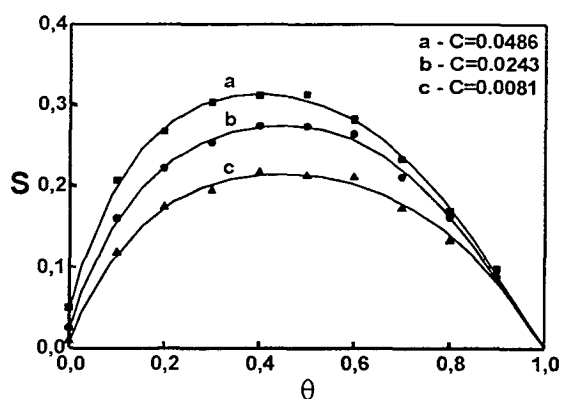


Fig. 2 - Dependencia del sticking con el cubrimiento superficial para sitios distintas concentraciones. Distribución al azar. Sitios fuertes.

iii) Efecto de la distribución geométrica de los sitios fuertes sobre la cinética de adsorción:

La fig. 3 muestra que el máximo valor del sticking ocurre, en estos casos, a distintos cubrimientos. El valor máximo que alcanza, es muy parecido para la distribución

en parches y filas, siendo mayor cuando la distribución es al azar. A otras concentraciones de sitios fuertes ( $C = .0081$  y  $.0243$ ), el sticking mantiene el mismo comportamiento respecto a las características mencionadas para esta concentración.

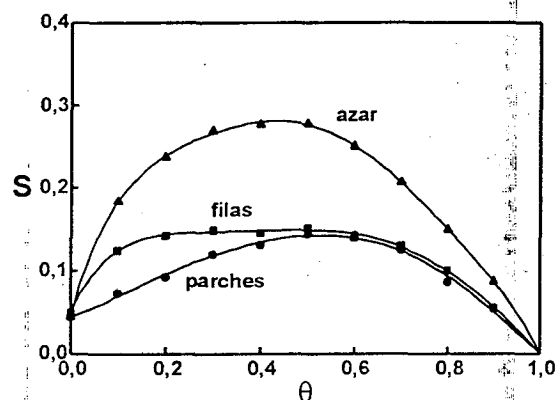


Fig. 3 - Dependencia del sticking con el tipo de distribución inicial de sitios fuertes. Concentración: 0.0486.

## 7. Conclusiones

Se ha planteado un modelo de simulación de Monte Carlo para estudiar la cinética de quimisorción, a través del coeficiente de sticking, bajo la hipótesis de Somorjai según la cual la quimisorción puede generar sitios fuertes en el entorno de una molécula adsorbida mediante reconstrucción superficial de los átomos vecinos en el sustrato. De tal manera, la superficie se va modificando en forma dinámica a medida que el proceso de adsorción avanza.

Se han estudiado los efectos producidos por la intensidad de la reconstrucción, de la concentración inicial de sitios fuertes (defectos en el sustrato) y de la distribución geométrica de los mismos.

Se encuentra que el proceso depende fundamentalmente de la extensión de la interfase entre sitios fuertes y débiles. Al comienzo el coeficiente de sticking aumenta con una ley de potencias cuyo exponente es mayor cuanto mayor es la intensidad de la reconstrucción. Esta situación continúa hasta que comienza a producirse un solapamiento apreciable de las islas de adsorbato, entonces

la interfase entre sitios fuertes y débiles comienza a decrecer produciendo consecuentemente un decrecimiento del coeficiente de Sticking. Este comportamiento resulta en la aparición de un máximo en la variación del coeficiente de Sticking con el cubrimiento, cuya posición depende de la intensidad de la reconstrucción, de la concentración inicial de sitios fuertes y de su distribución geométrica.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. Marcos Rizzotto por sus valiosos comentarios y sugerencias

## Referencias

1. V. P. Zhdanov, Surface Science Reports 12(1991) 183.
2. E.G. Seebauer, A.C.F. Kong and L.D. Schmidt, Surface Sci. 193(1988) 417
3. A.M. de Jong and J.M. Niemantsverdriet, Surface Sci. 233(1990) 355.
4. G.A. Somorjai, Surface Sci. 242 (1991) 481
5. V.P. Zhdanov, Surf. Sci. 111(1981)63
6. R.D. Levine and G.A. Somorjai, Surf. Sci. 232(1990)407.
7. G.A. Somorjai, Surf. Sci. 242(1991)481.
8. F. Nieto, J.L. Riccardo and G. Zgrablich, Langmuir 9(1993) 2504
9. F. Nieto, A.P. Velasco, J.L. Riccardo and G. Zgrablich, Surf. Sci. 315(1994)185

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