

Adsorción de mezclas binarias sobre sustratos bidimensionales: teoría y simulación de Monte Carlo

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

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

En el presente trabajo se estudió la adsorción de una mezcla de dos gases monoatómicos sobre un sustrato homogéneo bidimensional, en presencia de interacciones laterales en el adsorbato y energías adsorptivas diferentes para cada especie. Se calcularon isotermas de adsorción y calor isostérico de adsorción de la mezcla, en forma analítica y mediante la implementación de técnicas de simulación de Monte Carlo. Se determinó la manera correcta de evaluar las cantidades de interés, comparándose los resultados teóricos con los correspondientes a simulaciones computacionales. Tanto isotermas de adsorción como calor isostérico mostraron comportamientos interesantes a bajas temperaturas e interacciones laterales repulsivas, ante la presencia de diferentes fases en el adsorbato.

Adsorption of binary mixtures of gases on two dimensional homogeneous substrates is studied in presence of interactions between ad-particles and different adsorption energies for each specie. Isotherms and isosteric heat of adsorption of the mixture are obtained by means of analytical approaches and Monte Carlo simulations. The way of evaluating these quantities for mixture adsorption is discussed, and the results provided by theoretical approaches are compared to the simulated ones. Both isotherms and isosteric heat of adsorption show an interesting behavior at low temperature in presence of lateral repulsive interactions because of the existence of ordered structures in the adsorbate.

1. INTRODUCCION

Debido al importante rol que desempeñan las mezclas en la separación de gases, a través de la adsorción selectiva de alguna de las especies que la componen, la adsorción física de mezclas de gases sobre superficies sólidas ha adquirido gran importancia en los últimos años, con un creciente interés tanto desde el punto de vista teórico⁽¹⁻³⁾ como experimental⁽⁴⁻⁶⁾.

Distintas técnicas computacionales, tales como simulación de Monte Carlo o dinámica molecular se han convertido en herramientas fundamentales para el análisis de estos procesos superficiales⁽⁷⁻¹²⁾.

En este trabajo se estudia la adsorción de una mezcla binaria sobre un sustrato homogéneo, haciendo uso de técnicas de simulación de Monte Carlo. Los resultados obtenidos se comparan con los correspondientes a aproximaciones teóricas de campo promedio, discutiéndose la forma correcta de calcular el calor isostérico para un sistema compuesto por más de una especie^(13,14).

La organización de la presente contribución es la siguiente: en la sección 2 se presenta un modelo teórico para estudiar el sistema basado en la aproximación de Bragg-Williams (campo promedio); en la sección 3 se resumen las bases de las técnicas de Monte Carlo utilizadas; en la sección 4 se muestran y discuten los resultados obtenidos y por último, las conclusiones son dadas en la sección 5.

2. APROXIMACION TEORICA

Consideremos la adsorción de un gas constituido por s tipos diferentes de partículas (especies), sobre un sustrato

homogéneo en dos dimensiones. El cubrimiento parcial θ_i de la especie i , definido por $\theta_i = N_i/M$ donde N_i es la cantidad de partículas i adsorbidas y M el número de sitios de la red, estará dado por la siguiente expresión⁽¹⁾

$$\theta_i = \frac{A_i \exp[(\mu_i - \varepsilon_i)/kT]}{1 + \sum_{j=1}^s A_j \exp[(\mu_j - \varepsilon_j)/kT]} \quad (1)$$

$$\theta = \sum_{j=1}^s \theta_j \quad (2)$$

donde μ_i es el potencial químico asociado a la especie i ; ε_i es la energía de interacción entre la superficie y una molécula de la especie i ; k es la constante de Boltzmann; T es la temperatura; θ es el cubrimiento total y A_i es una función que nos permite introducir (en distintos grados de aproximación) interacciones laterales entre las moléculas de adsorbato, siendo $A_i = 1 \forall i$, si el adsorbato no interactúa entre sí (caso Langmuir).

Utilizando aproximación de Bragg-Williams⁽¹⁵⁾ (en adelante BWA) se encuentra una forma sencilla para A_i

$$A_i = \exp \left[\left(\sum_{r=1}^R \sum_{j=1}^s z(r) w_{ij}(r) \theta_j \right) / kT \right] \quad (3)$$

donde $z(r)$ representa la conectividad a un orden r de vecindad y w_{ij} es la energía de interacción lateral entre una partícula de la especie i , adsorbida a una distancia r de otra molécula perteneciente a la especie j . En nuestro

caso, trabajaremos sobre una red cuadrada a primer orden de vecindad, con lo cual $r = 1$ y $z(1) = 4$.

Las expresiones analíticas para las isotermas parciales y total de adsorción (ec. 1 y 2) resultan ser las siguientes:

$$\theta_a = \frac{\exp[(\mu_a - E_a)/kT]}{1 + \exp[(\mu_a - E_a)/kT] + \exp[(\mu_b - E_b)/kT]} \quad (4)$$

$$\theta_b = \frac{\exp[(\mu_b - E_b)/kT]}{1 + \exp[(\mu_a - E_a)/kT] + \exp[(\mu_b - E_b)/kT]} \quad (5)$$

$$\theta = \theta_a + \theta_b \quad (6)$$

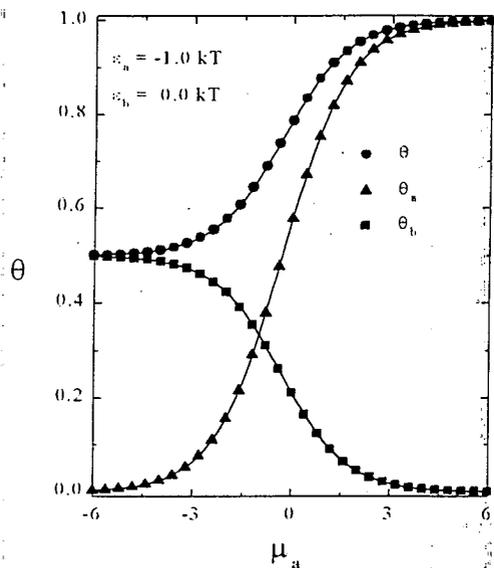


Figura 1: isotermas de adsorción parciales y total, de una mezcla binaria a,b sobre un sustrato homogéneo, sin interacciones laterales ad-ad y manteniendo fijo $\mu_b=0$. Los símbolos son resultados de MC y las líneas, aproximación de campo promedio (BWA).

El calor isostérico de adsorción correspondiente a la mezcla q_{st} puede entonces ser determinado a partir de considerar ciertas relaciones termodinámicas. Sabemos que para una única especie:

$$q_{st} = \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_\theta kT^2 \quad (7)$$

donde $P = \exp(\mu / kT)$ es la presión. Para el caso de una mezcla, P en (7) es la presión total, la cual es igual a la suma de las presiones parciales $P_i = \exp(\mu_i / kT)$ de las especies presentes. Esto nos permite expresar el calor isostérico de una mezcla de s especies de la siguiente manera

$$q_{st} = \frac{1}{P} \sum_{j=1}^s P_j q_{st}^j \quad (8)$$

donde q_{st}^j es el calor isostérico asociado a la especie j , el cual, teniendo en cuenta (7) puede escribirse como,

$$q_{st}^j = \left(\frac{\partial \ln P_j}{\partial T} \right)_\theta kT^2 \quad (9)$$

Finalmente, reemplazando (1)-(3) en (9) y posteriormente en (8) se obtiene el calor isostérico de adsorción total de la mezcla.

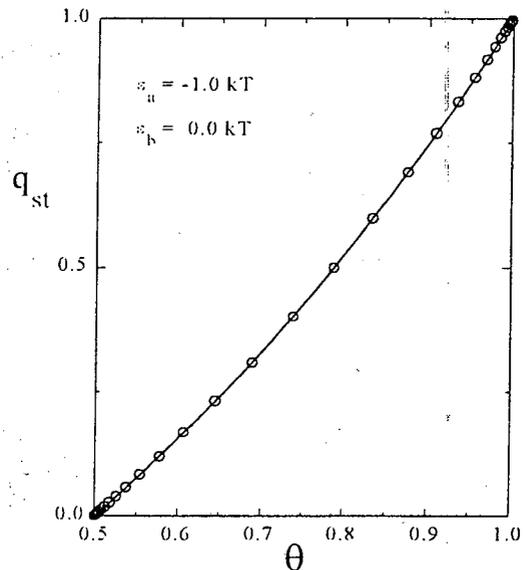


Figura 2: Calor isostérico de adsorción versus cubrimiento total de la mezcla a,b, para el caso representado en la figura 1. Símbolos y línea corresponden a MC y BWA respectivamente

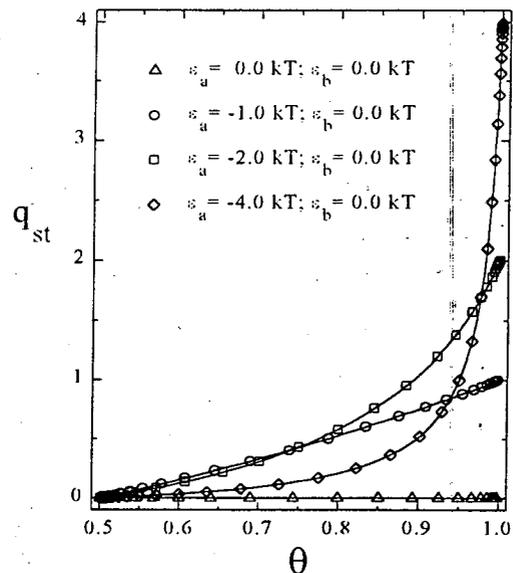


Figura 3: Idem a la figura 2, para distintos valores de la energía de interacción ϵ_a de la especie a con el sustrato.

3. SIMULACION DE MONTE CARLO

Con el objeto de simular un sistema como el presentado en la sección anterior, el sustrato es modelado mediante un arreglo cuadrado de sitios, de lado $L=128$ y con condiciones periódicas de contorno a fin de minimizar los efectos de borde. Por otra parte, el

adsorbato se supuso compuesto por dos especies a y b, las cuales podían interactuar con la superficie con energías de adsorción ϵ_a y ϵ_b , respectivamente, o bien entre sí con energías de interacción lateral a primeros vecinos w_{aa} (entre dos partículas a), w_{bb} (entre dos partículas b) o w_{ab} (entre una partícula a y otra b).

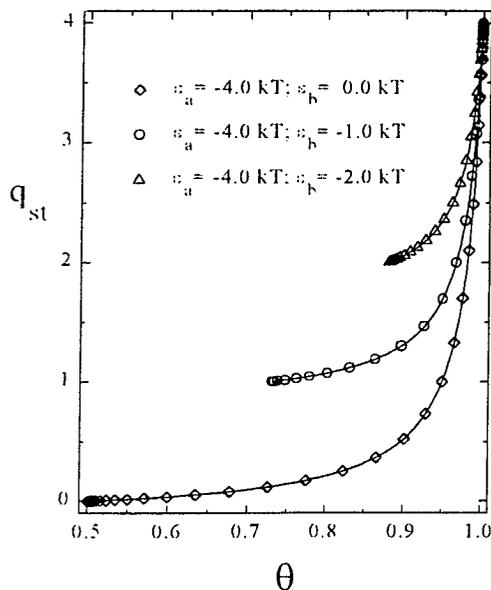


Figura 4: Calor isotérico de adsorción de una mezcla binaria a,b sobre una superficie homogénea, para diferentes valores de la energía de interacción ϵ_b de la especie b con el sustrato. $\epsilon_a = -4\text{kT}$ y $\mu_b = 0$ se mantienen constantes, y no existen interacciones laterales. Símbolos y líneas representan resultados de MC y BVA respectivamente.

El estado de equilibrio para un dado par de valores de potencial químico μ_a y μ_b (correspondientes a las especies a y b respectivamente) es obtenido en el conjunto gran canónico a través de dos pasos: el primero de ellos consiste en elegir al azar una de las dos especies estudiadas; el segundo, consiste en intentar pegar un átomo de la especie seleccionada en el paso anterior sobre un sitio elegido previamente al azar si éste se hallaba vacío (adsorción), o bien, intentar despegar un átomo si el mencionado sitio se encontraba ocupado por una molécula perteneciente a la especie seleccionada en el paso anterior (desorción); los dos procesos descriptos arriba (adsorción y desorción) son evaluados con una probabilidad que responde al esquema de Metrópolis⁽¹⁶⁾. Para el tamaño de redes utilizadas y la elección μ_a variable y $\mu_b = 0$, el equilibrio se logró después de descartar $m' = 10^5$ pasos de Monte Carlo (MCs) y promediar sobre $m = 10^5$ MCs más. Las funciones termodinámicas calculadas fueron las siguientes: a) Isotermas de adsorción:

$$\theta(\mu_a, \mu_b) = \frac{\langle N \rangle_T}{L^2} \quad (10)$$

$$\theta_a(\mu_a, \mu_b) = \frac{\langle N_a \rangle_T}{L^2} \quad (11)$$

$$\theta_b(\mu_a, \mu_b) = \frac{\langle N_b \rangle_T}{L^2} \quad (12)$$

donde N es el número total de moléculas adsorbidas, igual al número de partículas a (N_a) más el número de partículas b (N_b).

b) Calor isotérico de adsorción (q_{st}): Obtenido a partir de los calores parciales y ecuación 5.

$$q_{st}^i(\theta) = - \frac{\partial \langle \epsilon^i \rangle_T}{\partial \langle N \rangle_T} \quad i = a, b. \quad (13)$$

donde ϵ^i es la energía total correspondiente a las N_i partículas adsorbidas de la especie i; con $\langle \dots \rangle_T$ representamos el llamado promedio térmico, es decir el promedio sobre los m MCs anteriormente mencionados.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 1 se presenta una comparación entre los resultados analíticos (líneas) y de simulación de Monte Carlo (símbolos llenos), para los cubrimientos parciales (θ_a, θ_b) y total (θ) en función del potencial químico de la especie a. El caso estudiado corresponde a un sistema en el cual ambas especies a y b, interactúan con un sustrato homogéneo, con energías adsorptivas $\epsilon_a = -1.0 \text{ kT}$ y $\epsilon_b = 0$ respectivamente. Se han considerado nulas las interacciones entre ad-partículas y se fijó el potencial químico $\mu_b = 0$. El comportamiento observado es el siguiente: para valores muy bajos de μ_a ($\mu_a \approx -\infty$), la red se encuentra ocupada en un 50% por partículas de la especie b, tal cual predicen las ecuaciones (4-6) en el límite de $\mu_a \approx -\infty$ y demás condiciones del sistema. A medida que se incrementa μ_a , la especie a comienza a llenar la red, hasta ocuparla totalmente como se desprende de las ecuaciones (4-6) en el límite de $\mu_a \approx \infty$, donde $\theta_a = 1$ y $\theta_b = 0$. El resultado para la isoterma total es un crecimiento suave entre $\theta = 0.5$ y $\theta = 1$.

En la figura 2 se muestra el calor isotérico de adsorción en función del cubrimiento total para el mismo conjunto de parámetros de la figura 1. El régimen de adsorción suave, manifestado por la isoterma total de la figura anterior, puede verse aquí como un crecimiento continuo de q_{st} entre los extremos $q_{st} = 0$ para $\theta = 0.5$ y $q_{st} = 1$ para $\theta = 1$. Estos valores límites pueden ser entendidos de la siguiente forma: para $\theta = 0.5$ la red está ocupada sólo por partículas de la especie b, por lo cual cualquier intento de adsorción o desorción involucra una energía de $q_{st} = |\epsilon_b| = 0$; mientras que para $\theta = 1$ la red está ocupada sólo por partículas de la especie a, y en este caso, la energía involucrada en una adsorción o desorción es $q_{st} = |\epsilon_a| = 1$.

Los resultados correspondientes al estudio de la dependencia del calor isotérico de adsorción de la mezcla con la energía de adsorción de la especie a, son mostrados en la figura 3. Para ello se consideraron

distintos valores de ϵ_a , manteniendo constante el resto de los parámetros, con los mismos valores que en las figuras 1 y 2. Como se desprende de los argumentos utilizados en la explicación de la figura anterior, al variar ϵ_a cambia la magnitud de q_{st} para $\theta = 1$. Además, es interesante observar que para valores altos del cubrimiento, q_{st} aumenta a medida que aumenta ϵ_a , en tanto que este comportamiento se invierte a cubrimientos intermedios.

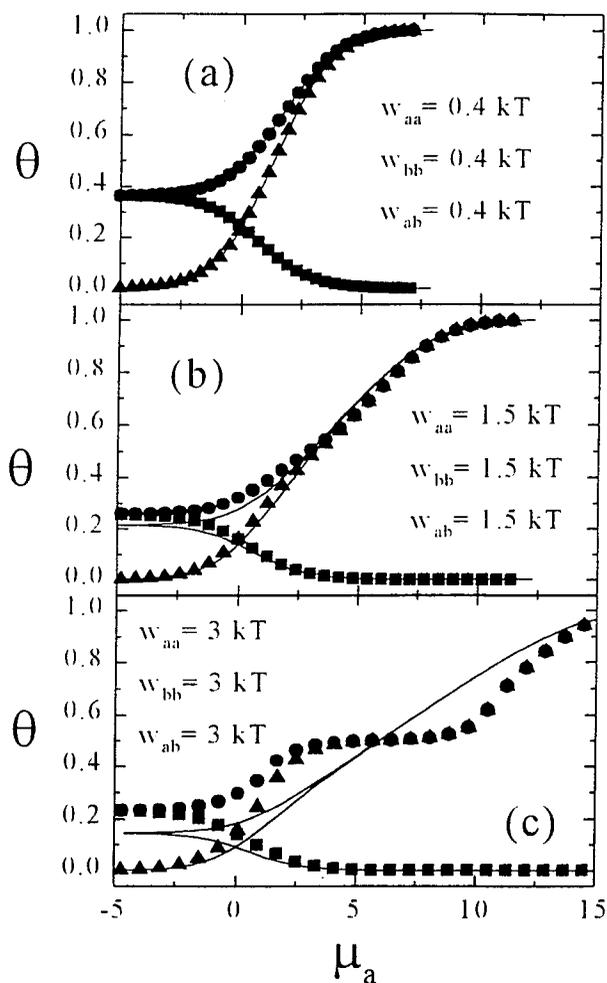


Figura 5: Isothermas de adsorción parciales y totales de la mezcla a,b en presencia de interacciones ad-ad $w=w_{aa}=w_{bb}=w_{ab}$ repulsivas. (a) $w=0.4\text{kT}$; (b) $w=1.5\text{kT}$ y (c) $w=3.0\text{kT}$. Se mantienen fijos $\epsilon_a=\epsilon_b=0.0$ y $\mu_b=0$. Símbolos y líneas corresponden a MC y BWA respectivamente. θ_a : triángulos, θ_b : cuadrados y θ : círculos.

El efecto de la energía de adsorción de la especie b sobre el calor isostérico es representado en la figura 4. Se fijó ϵ_a y se consideraron distintos valores de ϵ_b , manteniendo el resto de los parámetros iguales a los empleados en las figuras anteriores. Por un lado, la variación de ϵ_b provoca un cambio en el valor extremo inferior de q_{st} , como ya hemos explicado en párrafos anteriores. Por otro lado, varía también el cubrimiento inicial de la red para $\mu_a \approx -\infty$, como puede deducirse de las ecuaciones (4-6).

Como es posible observar de las figuras 1-4, el acuerdo entre simulación de Monte Carlo y teoría es excelente, lo cual nos asegura la validez de las hipótesis en que se basa la implementación de las simulaciones computacionales.

A continuación se estudió el efecto de las interacciones laterales en el adsorbato sobre las isothermas de adsorción parciales y total. Para ello se consideraron tres valores diferentes para la energía $w=w_{aa}=w_{bb}=w_{ab}$, siendo en todos los casos $\epsilon_a=\epsilon_b=0$. En la figura 5 se muestran los resultados de Monte Carlo y BWA para las isothermas mencionadas. Se observa que para pequeños valores de w (parte a)), aproximaciones de campo promedio proporcionan una buena descripción del proceso, en tanto que para valores más altos de w (partes b y c), aparecen discrepancias significativas entre ambos métodos. Las isothermas obtenidas mediante simulación numérica muestran marcadas mesetas en la dependencia $\theta(\mu)$ debido a la aparición de fases o estructuras ordenadas en el adsorbato y como es de esperar, BWA no reproduce este tipo de comportamientos del sistema.

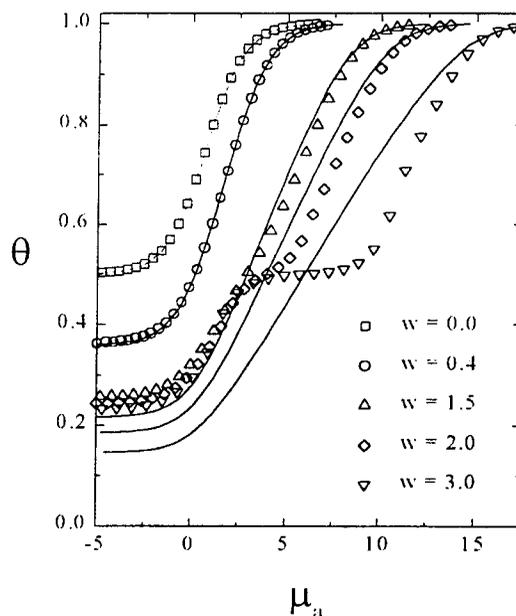


Figura 6: Isothermas de adsorción totales de la mezcla a,b para diferentes valores de de la energía de interacción repulsiva w . Se mantienen fijos $\epsilon_a=\epsilon_b=0.0$ y $\mu_b=0$. Símbolos y líneas tienen igual significado que en las figuras anteriores.

Esta situación resulta más apreciable en la figura 6 en la cual se muestra la isoterma total para distintos valores de w . Además de la discrepancia mencionada anteriormente, se observa que BWA subestima el valor del cubrimiento a bajas presiones (bajos valores de μ), efecto que se hace más evidente con el aumento de w .

En la figura 7 se presenta el resultado obtenido para el calor isostérico de adsorción en función del cubrimiento para las mismas condiciones de la figura 6. Los resultados de la simulación muestran que q_{st} (excepto para $w=0$ donde se mantiene constante) decrece con el cubrimiento, con una tendencia a formar un escalón

alrededor de $\theta=0.5$, que se hace más evidente con el incremento de w . Este comportamiento indica la presencia de dos regímenes bien diferenciados de adsorción: el primero de ellos, desde cubrimientos pequeños hasta la formación de una estructura ordenada tipo $c(2 \times 2)$ a $\theta=0.5$, y el segundo, desde $\theta=0.5$ hasta $\theta=1$. Como se ha venido discutiendo, BWA no da cuenta de este tipo de estructuras sino que prevee una dependencia suave lineal para q_{st} con θ .

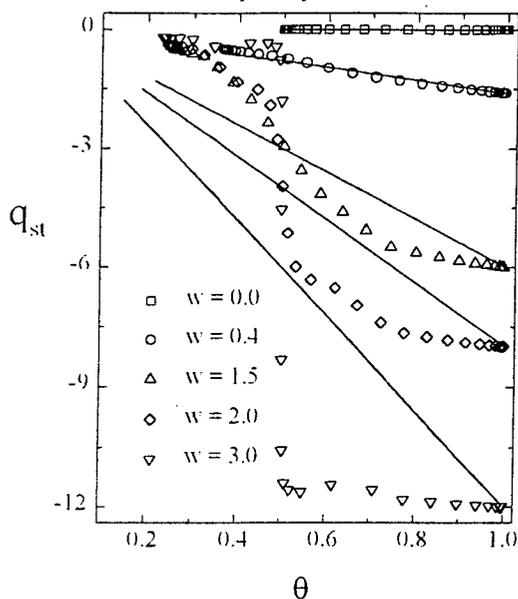


Figura 7: Calor isotérico de adsorción de la mezcla a,b para el caso de la figura anterior.

Finalmente, en la figura 8 se presenta un caso típico correspondiente a interacciones laterales atractivas, para $\epsilon_a=\epsilon_b=0$ y $w=-1.5$. En este caso, el cubrimiento total del sistema es siempre 1: para $\mu < -4$ la monocapa está compuesta solamente por la especie b; para $\mu > 4$ es una monocapa de la especie a mientras que para valores de μ intermedios, ambas especies coexisten. En particular, para $\mu=0$ la concentración de ambas especies es la misma, igual a 0.5. En este caso, los resultados obtenidos por aproximaciones de campo promedio y simulación de Monte Carlo concuerdan en forma excelente.

5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudió la adsorción de una mezcla binaria sobre un sustrato homogéneo, proponiéndose un método para medir el calor isotérico de adsorción mediante simulación de Monte Carlo, el cual fue contrastado en excelente acuerdo con resultados analíticos para el caso de interacciones laterales nulas.

Del análisis realizado se concluye que la simulación de Monte Carlo es una herramienta valiosa para el estudio de adsorción de mezclas binarias interactuantes. En el caso de interacciones laterales atractivas y nulas, las propiedades que caracterizan al sistema pueden ser perfectamente descritas por la teoría de campo promedio; mientras que para interacciones laterales repulsivas se requieren mayores esfuerzos teóricos a fin de dar cuenta

de las estructuras ordenadas que se presentan en el adsorbato y que se manifiestan como marcadas mesetas en las isotermas y abruptos escalones en el calor isotérico.

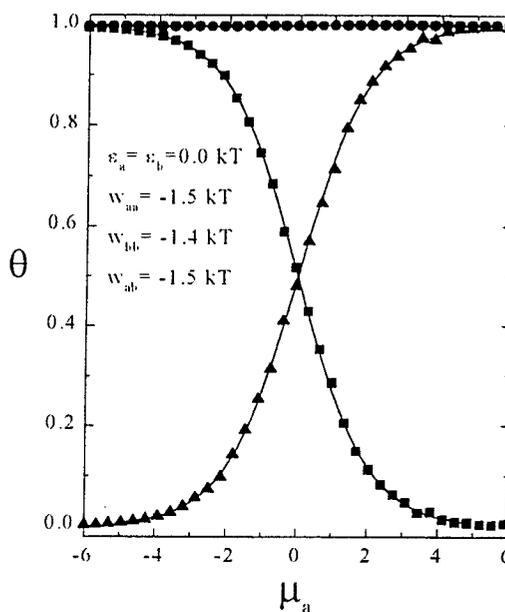


Figura 8: Idem figura 6 para el problema atractivo $w=-1.5kT$.

REFERENCIAS

1. G. F. Cerofolini and W. Rudzinski (pag. 1), and Yu. K. Tovbin (pag. 105), "Equilibria and dynamics of gas-adsorption on heterogeneous solid surfaces". W. Rudzinski, W. A. Steele and G. Zgrablich Ed., Elsevier: Amsterdam (1997).
2. S. Sircar, Langmuir 7, 3065 (1991).
3. M. Heuchel, R. Snurr and E. Buss, Langmuir 13, 6795 (1997).
4. F. Gonzalez-Cavallero and M. L. Kerkeb, Langmuir 10, 1268 (1994).
5. J. A. Dunne, R. Mariwala, M. Rao, S. Sircar, R. J. Gorte and A. L. Myers, Langmuir 12, 5888 (1996).
6. J. A. Dunne, M. Rao, S. Sircar, R. J. Gorte and A. L. Myers, Langmuir 12, 5896 (1996).
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, 129 (1996).
8. A. J. Ramirez-Pastor, M. Nazzarro, J. L. Riccardo and G. Zgrablich, Surf. Sci. 341, 249 (1995).
9. F. Bulnes, V. Pereyra and J. L. Riccardo, Phys. Rev. E 58, 86 (1998).
10. F. Karavias and A. L. Myers, Langmuir 7, 3121 (1991).
11. P. R. Van Tassel, H. T. Davis and A. V. McCormick, Langmuir 10, 1257 (1994).
12. C. J. Jameson, A. K. Jameson and H. M. Lim, J. Chem. Phys. 104, 1709 (1996).
13. V. A. Bakaev and W. A. Steele, Langmuir 8, 148 (1992).
14. F. Bulnes, A. J. Ramirez-Pastor and V. Pereyra "Isosteric heats of binary gas adsorption: Monte Carlo simulations". En redacción.
15. T. L. Hill, "An introduction to statistical thermodynamics", Addison-Wesley Publishing Company, (1962).
16. N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, J. Chem. Phys., 21, 1087 (1953).