

Modelización de Propiedades y Procesos de Materiales

Adsorción física por método Monte Carlo

Flavio Francisco Lucero

2022

Índice

1. Resumen	2
2. Introducción	2
3. Modelo de gas de red	3
4. Simulación de Monte Carlo para adsorción de k-meros	3
5. Resultados	4
5.1. Monómeros con y sin interacción a primeros vecinos	4
5.2. Dímeros sin interacción a primeros vecinos	6
5.3. Comparación de las curvas	6
5.4. Estudio de la convergencia al equilibrio	7
6. Conclusión	8
7. Trabajo a futuro	9

1. Resumen

La adsorción de moléculas sobre superficies solidas juega un papel relevante en relación con los numerosos procesos moleculares de gran interés tecnológico, tales como catálisis, corrosión, lubricación, crecimiento, procesos separativos en membrana. Este hecho hace que el estudio de procesos adsorptivos sea un tópico muy importante en la fisicoquímica. En este trabajo se buscó modelizar adsorción física de moléculas sobre un material homogéneo.

2. Introducción

La *adsorción* es el proceso por el cual se incrementa la concentración de partículas en una superficie o interfase. El proceso inverso de la adsorción se denomina *desorción*.

La fase que adsorbe se denomina *adsorbente*; y la que es adsorbida, *adsorbato*. El adsorbente puede ser un sólido o un líquido, mientras que el adsorbato puede ser un líquido o un gas. En nuestro caso, el adsorbente será un sólido y el adsorbato será un gas.

Podemos pensar la adsorción de la siguiente manera: la superficie adsorbente provee un potencial con el que interactúan las moléculas del adsorbato. Toda partícula que se acerque suficientemente a la superficie queda atrapada durante algún tiempo en un estado ligado a la superficie. Los *sitios de adsorción* son los mínimos de este potencial, y son los lugares de la superficie donde es más probable que se adsorba una molécula. Además de interactuar con la superficie, las moléculas adsorbidas pueden interactuar entre ellas. A estas energías se les denomina *energía de interacción lateral*.

En un mismo sitio de adsorción pueden adsorberse una o varias partículas. Si un sitio sólo puede tener una partícula adsorbida, la adsorción es en monocapa; si un sitio puede adsorber más de una partícula, en multicapa.

Por otro lado, cada partícula del adsorbato puede ocupar uno o varios sitios de la red al adsorberse. Cuando cada partícula ocupa un único sitio de la red, la adsorción es con ocupación unisitio, y la partícula se denomina monómero; cuando cada una ocupa varios sitios, hablamos de adsorción con ocupación multisitio.

Para poder entender la adsorción, se proponen modelos teóricos. Basándose en esos modelos, se elaboran teorías: algunas de ellas tienen solución exacta y otras se resuelven de forma aproximada. A partir de la teoría, se obtienen isothermas de adsorción y demás funciones termodinámicas para luego compararlas con datos de simulación o experimentales. Esta comparación nos da una idea de qué tan correcta es la teoría propuesta para el sistema que estamos estudiando. En algunos casos, la simulación provee bases teóricas para entender los resultados experimentales; en otros, provee datos con los cuales comparar la teoría.

Para obtener las isothermas de adsorción necesitamos conocer la cantidad de adsorbato depositado en la superficie en función de la presión a una temperatura constante, cuando el sistema está en equilibrio. La isoterma de adsorción es la curva de cantidad adsorbida versus presión para dicha temperatura.

3. Modelo de gas de red

Las moléculas se pueden fijar a las superficies de dos maneras. En la *quimisorción o adsorción química*, las moléculas se adhieren a la superficie formando un enlace químico (generalmente covalente). En la fisorción o adsorción física hay una interacción de van der Waals entre el adsorbato y el adsorbente.

El *modelo de gas de red* es la idealización más sencilla de la adsorción física. Supone que la superficie es una red de M sitios equivalentes, distinguibles e independientes que pueden estar ocupados o vacíos, y considera un sistema formado por N moléculas, cada una ligada a un sitio de la red. Rotulamos a cada sitio ocupado con un uno (1) y a cada sitio vacío con un cero (0).

Las moléculas que se adsorben provienen de una fase gas que está en equilibrio con la fase adsorbida. La fase adsorbida es el gas de red.

4. Simulación de Monte Carlo para adsorción de k-meros

Para estudiar la adsorción de k-meros en superficies homogéneas, se realizaron simulaciones de MC en el ensemble Gran Canónica (GCMC). En este ensemble se trabajó con la temperatura T , el potencial químico μ y el volumen M del sistema como parámetros termodinámicos fijos, siendo variable el número N de moléculas de adsorbato.

Los sitios de adsorción se arreglan en una red cuadrada de $M = L \times L$ sitios (red de lado L) con condiciones periódicas de borde. De este modo, cada sitio posee cuatro primeros vecinos en la red.

Se introduce la variable de ocupación c_i , igual a cero si el i -ésimo sitio de la red se encuentra vacío o a uno si se encuentra ocupado.

Bajo estas consideraciones, el Hamiltoniano H está dado por:

$$H = \frac{1}{2} \sum_i^M \sum_{j(i)} w c_i c_j - w N(k-1) + (U_0 - \mu) \sum_i c_i \quad (1)$$

donde w es la energía de interacción lateral a primeros vecinos, que puede ser repulsiva (positiva) o atractiva (negativa), y $j(i)$ representa a todos los primeros vecinos de i . **La energía de interacción entre una unidad del adsorbato y el substrato, U_0 , se toma igual a cero por simplicidad y sin pérdida de generalidad.**

La probabilidad $P(N; \chi)$ [1] de tener N k-meros adsorbidos en un dado estado de ocupación χ definido por el conjunto de valores $\{c_i\}$ en el ensemble gran canónico puede escribirse como:

$$P(N, \chi) = \frac{e^{-\frac{1}{k_B T} (H(\chi) - \mu \sum_i c_i)}}{\Xi(\mu, T, M)} \quad (2)$$

donde el Hamiltoniano $H(\chi)$ está dado por la Ec.(1) y $\Xi(\mu, T, M)$ es la función de partición.

En el esquema de Metropolis [2] la probabilidad de transición de un estado inicial χ^i a otro final χ^f , $W(\chi^i \rightarrow \chi^f)$ está dada por:

$$W(\chi^i \rightarrow \chi^f) = \min\left\{1, \frac{P(\chi^f)}{P(\chi^i)}\right\} \quad (3)$$

La probabilidad de adsorción W_{ads} y la de desorción W_{des} son las probabilidades de transición de un estado con N k-meros adsorbidos a un nuevo estado con $N + 1$ y $N - 1$ k-meros respectivamente.

Una vez definida la probabilidad de transición, el equilibrio de adsorción-desorción en una simulación de MC será alcanzado mediante un algoritmo que podemos describir en la forma siguiente para un paso elemental de Monte Carlo (un MCS)[3]

1. Se fija un valor de μ y de T .
2. Se fija un estado de ocupación inicial χ^0 sobre la red, colocando N k-meros sobre la red.
3. Se elige un sitio i al azar sobre la red.
4. Se selecciona una dirección al azar, vertical u horizontal y se considera la k -upla de sitios.
5. Se genera un número aleatorio $\xi \in [0, 1]$.



- a) Si la k -upla de sitios elegida está vacía, se adsorbe una partícula si $\xi \leq W_{ads}$
- b) Si la k -upla de sitios elegida está ocupada por una partícula, se desorbe la misma si $\xi \leq W_{des}$
- c) Si la k -upla de sitios no está ni llena ni vacía, el intento es rechazado.



5. Resultados

5.1. Monómeros con y sin interacción a primeros vecinos

Se planteo inicialmente monómeros sin interacción a primeros vecinos y se obtuvieron las probabilidades de adsorción y desorción.

$$W_{ads} = e^{\left(\frac{2\mu}{k_B T}\right)} \quad (4)$$

$$W_{des} = e^{\left(\frac{-2\mu}{k_B T}\right)} \quad (5)$$

Se optó por quitar el factor 2 ya que no pierde generalidad y se le dió valor 1 a todas las demás constantes. La isoterma obtenida se muestra en la figura(1)

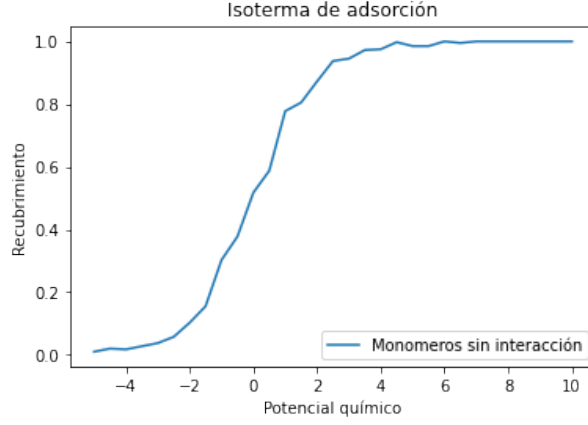


Figura 1: Isotherma para monómeros sin interacción a primeros vecinos

También se pusieron diferentes valores de temperatura y se observó como cambió la forma de la isoterma. Ver figura 2

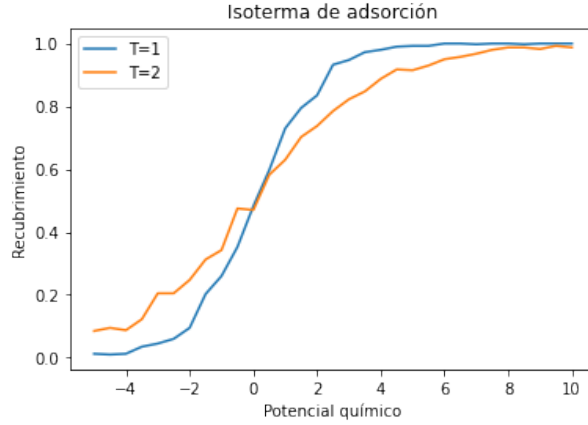


Figura 2: Isothermas para monómeros a distintas T , donde $T=2$ es mayor que $T=1$



Posteriormente se le agregó interacción a primeros vecinos y se calcularon las probabilidades de adsorción y desorción.

$$W_{ads} = e^{\left(\frac{2\mu - \sum_j wc_j}{k_B T}\right)} \quad (6)$$

$$W_{des} = e^{\left(\frac{-2\mu + \sum_j wc_j}{k_B T}\right)} \quad (7)$$

Nuevamente se optó por quitar el factor 2 y se le dio valor 1 a las demás constantes. El valor que se tomó para la interacción fue arbitrario. Sólo se buscó entender como influye en la isoterma si es repulsivo o atractivo. En la figura 3 se muestran las isothermas obtenidas.

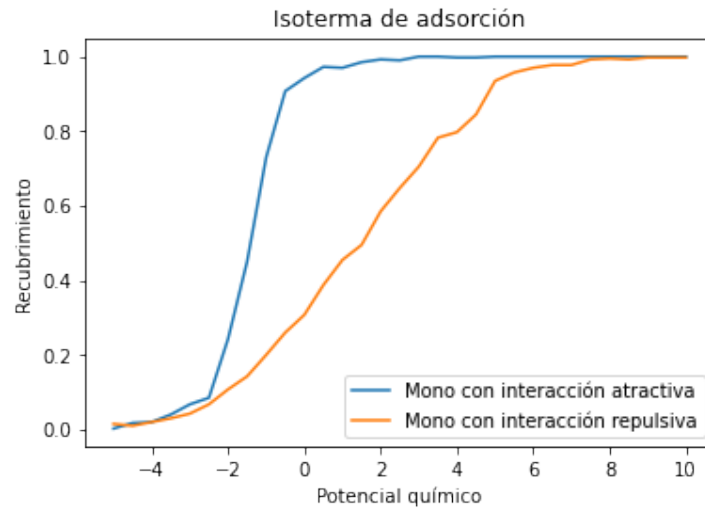


Figura 3: Isoterma para monómeros con interacción a primeros vecinos

5.2. Dímeros sin interacción a primeros vecinos

En esta parte se plantearon dímeros, o sea, moléculas que ocupan 2 huecos en la red. Sin interacción a primeros vecinos.

La isoterma obtenida se detalla en la figura 4

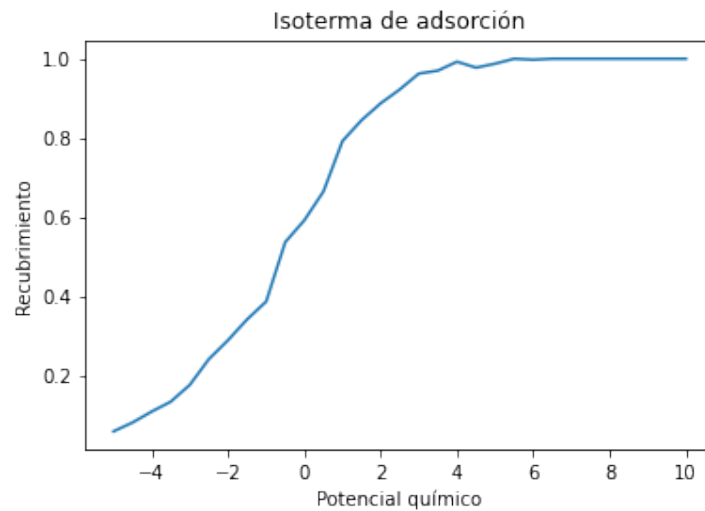


Figura 4: Isoterma para dímeros sin interacción a primeros vecinos

5.3. Comparación de las curvas

En la figura 5 se pone en comparación las isotermas con interacción a primeros vecinos y la isoterma sin interacción a primeros vecinos. Y en la figura 6 se agrega la isoterma de dímeros sin interacción.

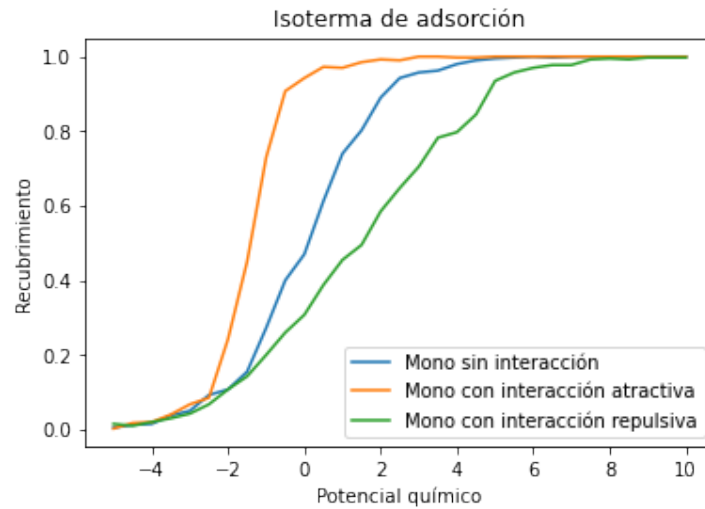


Figura 5: Comparación de isotermas para monómeros con y sin interacción a primeros vecinos

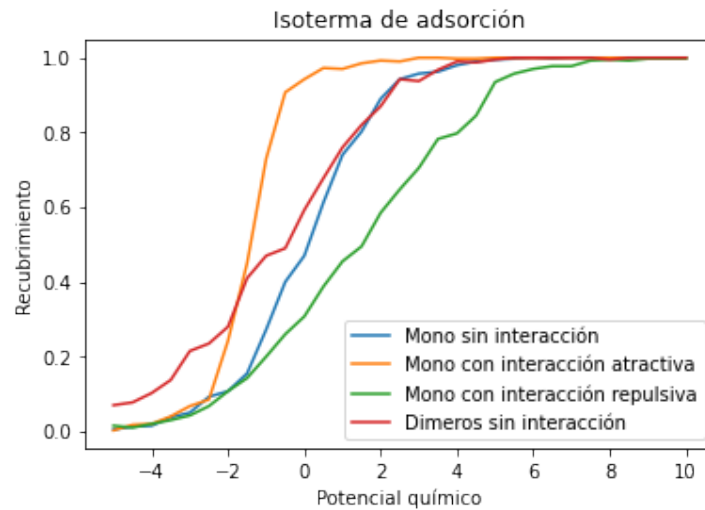


Figura 6: Comparación de isotermas para monómeros con y sin interacción a primeros vecinos y dímeros sin interacción.

5.4. Estudio de la convergencia al equilibrio

Para estudiar la convergencia se fijó un potencial y se fue aumentando progresivamente los pasos Montecarlo para llegar al equilibrio de adsorción y desorción para ese potencial. Los resultados se muestran en la figura 7 donde se evaluó la convergencia en monómeros sin interacción.

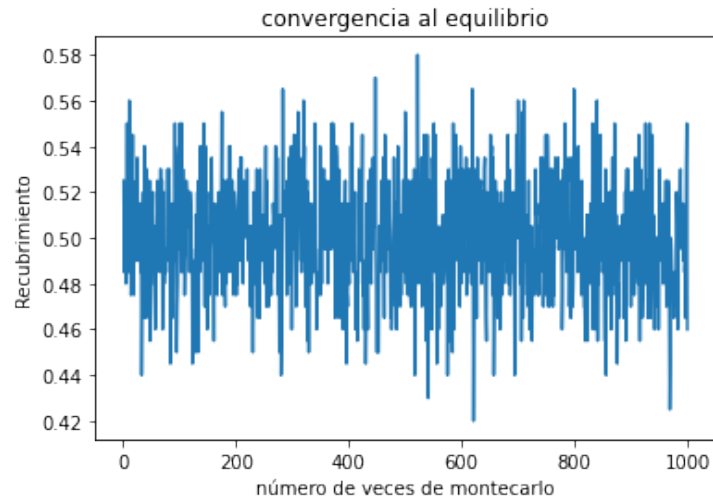


Figura 7: Recubrimiento a potencial fijo en función de los números de Monte Carlo.

Por otro lado se obtuvo isothermas a distintos números de Monte Carlo para dímeros. Ver figura 8

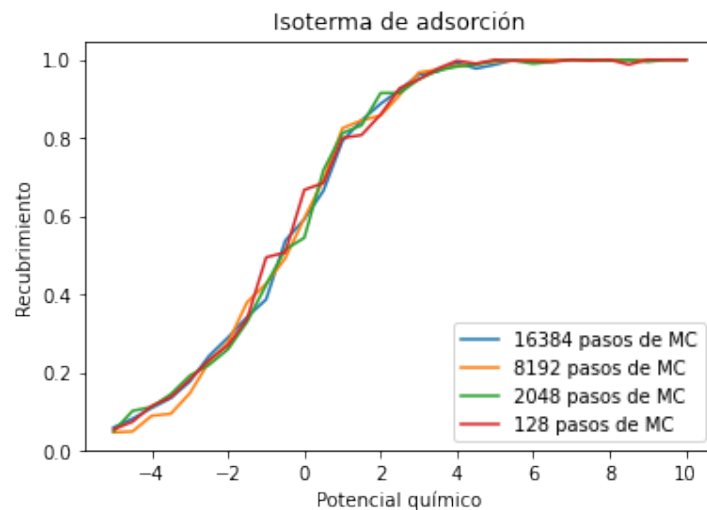


Figura 8: Isothermas para dímeros a distinto numeros de Monte Carlo.

6. Conclusión

Se lograron obtener diferentes isothermas para el modelo planteado, se puede observar la dependencia con la Temperatura siendo que al aumentar esta, la adsorción, se ve retrasada(2), también como el recubrimiento se ve afectado si se tiene interacción a primeros vecinos(3), si se tiene una interacción repulsiva el recubrimiento se ve retrasado, se debe aumentar más el potencial químico para poder aumentar la adsorción. Por otro lado, en el modelo de dímeros se observa que el recubrimiento tiene un aumento a los potenciales bajos en comparación con los monómeros, esto tiene sentido ya que los dímeros ocupan más espacio en la red. Por ultimo el estudio de la convergencia no dió resultados esperables ya que pareciera que la convergencia se da en pocos pasos de Monte Carlo, esto puede ser

correcto en el caso de monómeros ya que el modelo es muy simple pero no debería ser tan así para el caso de dímeros.

7. Trabajo a futuro

Se debería aumentar la complejidad del modelo generando una superficie heterogénea para por simular superficies mas reales.

Agregar interacción primeros vecinos a dímeros.

Realizar isothermas con mezclas de gases.

Intentar extender este modelo a interfaces liquido-solido.

Referencias

- [1] K. Binder. Applications of the Monte Carlo method in Statistical Physics. Springer-Velag, Berlin, 1987.
- [2] N. Metrópolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller y E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines.
- [3] A.J. Ramirez-Pastor, M.S. Nazzarro, J.L. Riccardo y G. Zgrablich. Dimer physisorption on heterogeneous substrates.