

Adsorption-desorption kinetics with multiple site occupation

S. Manzi, G. Costanza, and V.D. Pereyra

*Departamento de Física, Laboratorio de Ciencias de Superficies y Medios Porosos,
Universidad Nacional de San Luis, CONICET, Chacabuco 917,*

5700 - San Luis, Argentina

e-mail: smanzi@unsl.edu.ar, costanza@unsl.edu.ar,

vpereyra@unsl.edu.ar

Recibido el 17 de noviembre de 2003; aceptado el 9 de febrero de 2004

En este trabajo se estudia en forma teórica la cinética de adsorción-desorción con múltiple ocupación de sitios. El problema se formula en el marco del modelo de gas de red cinético para una red unidimensional. Por medio de las llamadas reglas de evolución local se obtiene el conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas que describen la evolución para las funciones de correlación. Mediante el uso de clausuras de campo medio (m, n), que permiten el truncamiento del sistema de ecuaciones, se obtiene el comportamiento cinético de los observables. Como resultado de esto se analizan las propiedades de equilibrio, la aproximación al equilibrio y las propiedades de no-equilibrio para la especie adsorbida, a través de las isothermas de adsorción y los espectros de desorción térmica programada (DTP) para adsorbatos móviles e inmóviles.

Descriptores: Modelos de cinética de superficie; cinética de adsorción; difusión superficial; espectrometría de desorción térmica.

The adsorption-desorption kinetics with multiple site occupation in a one-dimensional network is formulated in the framework of the kinetic lattice gas model. The kinetic equations that describe the time evolution of the correlators are obtained by use of the so called Local Evolution Rules, that take into account the adsorption, desorption, and diffusion of the adsorbed molecules. After truncating the infinite hierarchy of equations, different cases are analyzed. Equilibrium solutions are obtained and the exact expression for adsorption isotherms as well as the nearest-neighbor correlations are presented. The asymptotic approach to the equilibrium is also discussed. Finally, we analyzed the desorption kinetics throughout the thermal desorption spectra.

Keywords: Models of surface kinetics; adsorption kinetics; surface diffusion; thermal desorption spectroscopy.

PACS: 43.53.P; 68.35.G; 68.35.F; 68.35.J

1. Introducción

El estudio de la cinética de adsorción-desorción en sistemas gas-sólido es un problema de gran interés motivado principalmente por las potenciales aplicaciones, que cubren una gama muy diversa de procesos, desde el crecimiento de cristales hasta la catálisis heterogénea. El desarrollo de métodos experimentales, tales como la microscopía iónica de campo o la de efecto túnel, han abierto la posibilidad de monitorear las reacciones químicas en las superficies de los catalizadores metálicos en tiempo real con aproximación atómica.

La teoría de la cinética de adsorción-desorción sobre superficies homogéneas está bien entendida [1-4]. Uno de los métodos teóricos usados en el análisis del problema es el modelo de gas de red cinético (MGRC) aplicado a la capa adsorbida. Este método se desarrolló en analogía al modelo de Ising dependiente del tiempo para sistemas magnéticos, introducido originalmente por R.J. Glauber [6,7]. Ambos métodos utilizan la aproximación basada en la ecuación maestra. En el MGRC, la adsorción, desorción y difusión se introducen como procesos markovianos. Para poder solucionar la ecuación maestra se han introducido diferentes métodos como matriz de transferencia, grupo de renormalización o teoría de perturbación, los cuales permiten obtener la evolución temporal de los diferentes momentos relacionados con la distribución de las partículas adsorbidas sobre la superficie.

En otros formalismos, se deriva directamente un conjunto de ecuaciones de movimiento para las funciones de correlación para n -sitios, el que debe truncarse usando algún esquema de clausuras, como la aproximación de Kirkwood [1,2], y así obtener un conjunto finito de ecuaciones diferenciales acopladas. Este método es efectivo si el adsorbato permanece distribuido de manera homogénea sobre la red.

Para sistemas unidimensionales se conocen varios resultados exactos [1,2]. La introducción de las aproximaciones de clausura de campo medio permite el tratamiento del problema y su extensión a mayores dimensiones.

A pesar del gran número de contribuciones en el tema, en la mayoría de ellas se considera que las partículas de la especie adsorbida ocupan, al adsorberse, un único sitio de la red. Sin embargo, en numerosos sistemas gas-sólido, esta condición no se cumple. En efecto, la adsorción de moléculas más complejas, tal como hidrocarburos de la forma $C_m H_{2(m-1)}$ adsorbidos en zeolitas o en carbones activados, ocupan más de un sitio adsorptivo [8,9]. Existen en la literatura muy pocas contribuciones al estudio cinético de este tipo de sistema. En particular, algunas aproximaciones se han usado para analizar la desorción de k -meros [10] en una y dos dimensiones. A pesar de estos resultados, aún no se ha informado de un tratamiento general de las propiedades de equilibrio y no-equilibrio de k -meros adsorbidos en una dimensión aún no se ha informado. Algunos resultados generales sobre termo-

dinámica y transporte para k -meros en redes de baja dimensionalidad se han presentado en las Refs. 11 a la 14. Se ha usado la aproximación de campo medio para estudiar el caso bidimensional [11], particularmente, el aspecto termodinámico a través del análisis del calor de adsorción [13].

Recientemente se ha introducido una metodología alternativa a la ecuación maestra para analizar la cinética de adsorción-desorción [15]. Esta técnica, llamada regla de evolución local, ha sido utilizada con éxito en problemas de crecimiento de interfases [16-18]. La misma consiste en monitorear localmente, la evolución de un sitio genérico de la red, teniendo en cuenta todos los cambios de estado posibles que a él le ocurran. Posteriormente, se promedia adecuadamente sobre el conjunto estadístico y sobre los sitios de la red, Obteniéndose de esta manera las ecuaciones diferenciales que gobiernan la evolución del sistema. Estas ecuaciones constituyen un conjunto infinito acoplado, el cual debe ser truncado en algún grado para poder obtener la dependencia temporal de los observables.

En este trabajo extendemos el análisis presentado en la Ref. 15 para moléculas rígidas de tamaño k (k -meros) con $k \geq 2$. Las propiedades de equilibrio se obtienen desde la cinética, y los resultados para isotermas y funciones de correlación se comparan con aquellos obtenidos desde el tratamiento exacto de la función de partición. Los espectros de desorción térmica con difusión rápida y lenta se estudian también para diferentes valores en la interacción lateral.

El resto del trabajo está organizado como sigue: comenzamos con las definiciones pertinentes a nuestro modelo de gas de red y el cálculo de los momentos. Considerando un hamiltoniano apropiado para un sistema unidimensional para las moléculas absorbidas, se introduce el método para obtener las ecuaciones cinéticas. Finalmente, escribimos explícitamente el conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas y procedemos a truncarlo mediante una aproximación de clausura de campo medio. El análisis de los resultados incluye una discusión de las propiedades de equilibrio, particularmente la isoterma de adsorción y las funciones de correlación en equilibrio. Éstas son comparadas con las obtenidas por medio de los métodos de la mecánica estadística del equilibrio, tal como matriz de transferencia, los resultados así obtenidos están en total acuerdo. Posteriormente, se analiza la aproximación al equilibrio donde se observan dos regímenes bien diferenciados con tiempos de relajación característicos. Por último se estudian las propiedades de no-equilibrio y se analizan a través de los espectros de desorción térmica. En la última sección presentamos nuestras conclusiones.

2. Modelo de gas de red cinético

2.1. Definiciones

Consideremos un arreglo unidimensional de M sitios con condiciones de contorno periódicas. La molécula del k -mero se considera compuesta por k centros separados por una distancia fija igual a la constante de red, a . La variable de

ocupación, n_i^j , (con $i = 1, \dots, M$ y $j = 1, \dots, k$) puede tomar dos posibles valores, $n_i^j = 1, 0$, si el sitio i -ésimo está ocupado o no por la componente j -ésima de la molécula. Una configuración del sistema está especificada por el conjunto $c = \{\{n_i^1\}\{n_i^2\} \dots \{n_i^k\}\}$ conteniendo k subconjuntos $\{n_i^1\}\{n_i^2\} \dots \{n_i^k\}$ de variables. Sea, entonces, $P(c; t)$ la probabilidad de que el sistema se encuentre en la configuración $c = \{\{n_i^1\}\{n_i^2\} \dots \{n_i^k\}\}$ al tiempo t . De esta manera, la evolución temporal del sistema se puede analizar mediante el comportamiento de $P(c; t)$. Si consideramos que los eventos relevantes que se llevan a cabo en el sistema gas-sólido, tal como adsorción, desorción, difusión, etc, son markovianos, la probabilidad $P(c; t)$ satisface la ecuación maestra y nos da la evolución exacta para los procesos de Markov homogéneos, la cual está dada por

$$\frac{dP(c; t)}{dt} = \sum_{c'} [W(c; c') P(c'; t) - W(c'; c) P(c; t)], \quad (1)$$

donde $W(c'; c)$ es la probabilidad de transición que la configuración c cambie a la c' por unidad de tiempo. Para obtener la probabilidad $W(c'; c)$ es necesario contar con una adecuada definición de los procesos cinéticos. Por otro lado, la probabilidad de transición satisface el principio de balance detallado,

$$W(c; c') P_o(c') = W(c'; c) P_o(c), \quad (2)$$

donde

$$P_o(c) = Z^{-1} \exp(-H(c)/k_B T) \quad (3)$$

es la probabilidad de equilibrio, T es la temperatura, k_B la constante de Boltzmann y $H(c)$ es el Hamiltoniano del sistema. El comportamiento cinético queda determinado por la forma que adopte la probabilidad de transición y el hamiltoniano del sistema.

Para estudiar en forma explícita la cinética es necesario definir el cubrimiento o número de ocupación medio mediante

$$\langle N^j \rangle = \theta = \frac{1}{M} \sum_i \sum_c n_i^j P(c; t) \quad (4)$$

y las correlaciones entre primeros vecinos, las que están definidas de la siguiente forma:

$$\langle N^l N^{l+1} \rangle = \frac{1}{M} \sum_i \sum_c n_i^l n_{i+1}^{l+1} P(c; t). \quad (5)$$

Nótese que en esta última definición sólo podemos tener dos casos: a) para $l \neq k$, que corresponde a la correlación trivial pues cuenta partes internas del k -mero; y b) la correspondiente a $l = k$ (en cuyo caso definimos $l + 1 = 1$), la cual corresponde a la correlación que toma en cuenta la interfase entre dos partículas distintas. En este último caso y por razones de comodidad podemos definir a

$$\langle N^k N^1 \rangle = \alpha. \quad (6)$$

De igual manera, podemos definir el valor medio referido al espacio vacío como

$$\langle E^j \rangle = \frac{1}{M} \sum_i \sum_c \varepsilon_i^j P(c; t), \quad (7)$$

donde hemos definido $\varepsilon = l - n$, como la variable que representa un sitio vacío.

Por medio de estas definiciones y de acuerdo a la Ec. (1) es posible obtener la dependencia temporal de los observables. Sin embargo, aunque la aproximación de la ecuación maestra es la forma más usual de obtener las ecuaciones cinéticas, el cálculo de las funciones de correlación de n -sitios con $n > 1$, en el caso de moléculas con múltiple ocupación de sitios, se hace más complicado. Alternativamente, podemos tratar la evolución del sistema analizando la conducta temporal de un sitio de la red y obtener un conjunto de reglas de evolución que determinen el cálculo de los observables, éstas son las llamadas reglas de evolución local. Esta técnica ha sido usada para analizar modelos de crecimiento irreversible, particularmente para derivar las ecuaciones de Langevin en sistemas de dimensión (1+1) [16-18]. El método es bastante simple y consiste en evaluar la evolución temporal de un sitio elegido aleatoriamente, a través del siguiente procedimiento:

- i) Se elige aleatoriamente un índice j entre M números enteros.
- ii) Para k -meros, necesitamos especificar simultáneamente la evolución de k sitios, digamos los sitios $i, \dots, i+k-1$, de la red donde pueden ocurrir los eventos de adsorción, desorción o difusión al tiempo $t_{n+1} = t_n + \tau_o$. Aquí τ_o es el paso elemental de tiempo entre dos eventos sucesivos.

Entonces necesitamos k ecuaciones de evolución, una por cada unidad del k -mero. Sin embargo, nos basta conocer el comportamiento de una sola componente del k -mero para saber cómo se comportará la partícula. Por razones de comodidad elegimos la primer componente o cabeza del k -mero. La variable de ocupación correspondiente que se ubica en el sitio i -ésimo evolucionará de la siguiente manera:

$$n_i^1(t_{n+1}) = n_i^1(t_n) + G_{i,j}^1(t_n)|_{ads} + G_{i,j}^1(t_n)|_{des} + G_{i,j}^1(t_n)|_{diff} \quad (8)$$

donde $G_{i,j}^1(t_n)|_{ads}$, $G_{i,j}^1(t_n)|_{des}$, y $G_{i,j}^1(t_n)|_{diff}$, son las reglas de evolución local que representan los eventos de adsorción, desorción y difusión para el sitio i , respectivamente (se obtiene también un conjunto similar de ecuaciones para los restantes $k-1$ sitios). Explícitamente, podemos escribir

$$G_{i,j}^1(t_n)|_{ads} = \Theta_a \varepsilon_i \dots \varepsilon_{i+k-1} \delta_{i,j}. \quad (9)$$

Para la desorción tenemos

$$G_{i,j}^1(t_n)|_{des} = -\Theta_d n_i^1 \dots n_{i+k-1}^k \delta_{i,j} \quad (10)$$

y para el correspondiente término de difusión tenemos

$$G_{i,j}^L(t_n t)|_{diff} = -\Theta_{f1} n_i^1 \dots n_{i+k-1}^k \varepsilon_{i+k} \delta_{i,j} + \Theta_{f2} n_{i-k+1}^1 \dots n_i^k \varepsilon_{i+1} \delta_{i-1,j} - \Theta_{f3} \varepsilon_{i-1} n_i^1 \dots n_{i+k-1}^k \delta_{i,j} + \Theta_{f4} \varepsilon_i n_{i+1}^1 \dots n_{i+k}^k \delta_{i+1,j}. \quad (11)$$

Aquí Θ_a , Θ_d , Θ_{f1} , Θ_{f2} , Θ_{f3} , y Θ_{f4} son funciones escalones que representan los condicionales definidos como

$$\Theta_a = \Theta(P_a - \xi) \quad (12)$$

la cual tomará el valor 1 si la probabilidad de adsorción P_a es mayor que un número aleatorio ξ (distribuido uniformemente en el intervalo [0,1]). En caso contrario el condicional es igual a cero. De igual manera, definimos el condicional que determina la desorción:

$$\Theta_d = \Theta(P_d - \xi) \Theta(\zeta - 0,5), \quad (13)$$

donde P_d es la probabilidad de desorción. El segundo condicional discierne entre los procesos de desorción y difusión respectivamente, esto es debido a que ambos procesos (desorción y difusión) son posibles y es necesario seleccionar sólo uno de ellos a un dado tiempo. Es decir, si el número aleatorio $\zeta > 0,5$, el proceso elegido será la desorción. Por último para la difusión se considera

$$\Theta_{fm} = \Theta(P_{Dm} - \xi) (1 - \Theta(\zeta - 0,5)) \quad (14)$$

con $m = 1, 2, 3, 4$, y donde P_{Dm} es la probabilidad de difusión.

Asumiendo una "cinética de Langmuir", en la que la adsorción en una secuencia de k sitios vacíos vecinos consecutivos $\varepsilon_i \dots \varepsilon_{i+1}$ es independiente de su entorno local, la probabilidad de adsorción P_a está dada por

$$P_a = M \tau_o W_o, \quad (15)$$

donde W_o es la razón de adsorción, la cual se define, de acuerdo a los estudios previos relacionados con la cinética de monómeros realizados por Kreuzer y colaboradores [2] como

$$W_o = S_o a_s \frac{P}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} \quad (16)$$

donde S_o es el coeficiente de *sticking* a cubrimiento nulo, a_s es el área de adsorción para un k -mero de masa m y P es la presión.

Para la desorción podemos escribir

$$P_d = 2M \tau_o W_o C_o \exp(-V(n_{i-1}^k + n_{i+k}^1)/k_B T) \quad (17)$$

donde C_o se define como

$$C_o = \exp(-(V_s + \mu)/k_B T) \quad (18)$$

y para la difusión tenemos

$$P_{f1} = 4M\tau_o\Gamma_o \exp(-Vn_{i-1}^k/k_B T), \quad (19)$$

$$P_{f2} = 4M\tau_o\Gamma_o \exp(-Vn_{i-2}^k/k_B T), \quad (20)$$

$$P_{f3} = 4M\tau_o\Gamma_o \exp(-Vn_{i+2}^1/k_B T) \quad (21)$$

y

$$P_{f4} = 4M\tau_o\Gamma_o \exp(-Vn_{i+3}^1/k_B T), \quad (22)$$

donde Γ_o es la razón de salto, que está dada por

$$\Gamma_o = \nu_o \exp(-E_d/k_B T). \quad (23)$$

Aquí ν_o es la frecuencia de salto y E_d es la barrera de energía de salto.

2.2. Conjunto de Ecuaciones de Movimiento

Para obtener las ecuaciones diferenciales que gobiernan los distintos momentos procederemos, a manera de ejemplo, a calcular la correspondiente al primer momento de n_i . Para ello consideramos la siguiente aproximación:

$$\langle n_i^1(t_{n+1}) \rangle - \langle n_i^1(t_n) \rangle \approx \tau_o \frac{d\langle n_i^1(t_n) \rangle}{dt_n}, \quad (24)$$

definiendo $t = t_n$ podemos obtener la ecuación diferencial para $\langle n_i^1 \rangle$ como

$$\begin{aligned} \tau_o \frac{d\langle n_i^1 \rangle}{dt} = & \langle \Theta_a \varepsilon_i \varepsilon_{i+1} \delta_{i,j} \rangle - \langle \Theta_d n_i^1 n_{i+1}^2 \delta_{i,j} \rangle \\ & \langle -\Theta_{f1} n_i^1 n_{i+1}^2 \varepsilon_{i+2} \delta_{i,j} + \Theta_{f2} n_{i-1}^1 n_i^2 \varepsilon_{i+1} \delta_{i-1,j} \\ & - \Theta_{f3} \varepsilon_{i+1} n_i^1 n_{i+1}^2 \delta_{i,j} + \Theta_{f4} \varepsilon_i n_{i+1}^1 n_{i+2}^2 \delta_{i+1,j} \rangle. \end{aligned} \quad (25)$$

En la ecuación se ve claramente que el momento de primer orden depende en forma lineal de momentos de orden superior. Las ecuaciones para estos momentos se obtienen en forma similar a la mostrada en las Ecs. (24) y (25). Las ecuaciones de movimiento se construyen después de realizar los productos de las variables dinámicas en la secuencia requerida y tomando el promedio en ambos lados.

Nótese que en los promedios que aparecen en el lado derecho de las ecuaciones, algunas de las probabilidades son constantes, como P_a , P_{df} y P_R , y otras, como P_d y P_{f1}, \dots, P_{f4} , dependen de $\langle n_i^1 \rangle$; entonces los promedios se factorizan de la misma manera. Si las probabilidades P_x para cualquier x no dependen de la variable de ocupación y los números aleatorios elegidos j, ξ, ξ_1 y ξ_2 son estadísticamente independientes, podemos factorizar el promedio como

$$\langle \Theta_x \delta_{\alpha,j} n_i^1 n_{i+1}^2 \dots n_{i+k-1}^k \rangle = \langle \Theta_x \rangle \langle \delta_{\alpha,j} \rangle \langle n_i^1 n_{i+1}^2 \dots n_{i+k-1}^k \rangle \quad (26)$$

$$\langle \Theta(P_x - \xi) \rangle = P_x \quad (27)$$

$$\langle \delta_{i,j} \rangle = \frac{1}{M} \quad (28)$$

Si la probabilidad P_x depende de alguna variable de ocupación, entonces no es posible la factorización anterior. Para simplificar el problema usamos la siguiente identidad:

$$\begin{aligned} \langle \Theta(P_x - \xi) \delta_{\alpha,j} n_i^1 n_{i+1}^2 \dots n_{i+k-1}^k \rangle \\ = \langle \delta_{\alpha,j} \rangle \langle P_x n_i^1 n_{i+1}^2 \dots n_{i+k-1}^k \rangle \end{aligned} \quad (29)$$

para permitir la construcción completa de las ecuaciones de evolución. Utilizando estas reglas podemos construir las siguientes ecuaciones de movimiento para una partícula de tamaño k . Por cuestiones de espacio mostramos solo la correspondiente a los dos primeros momentos. Para el primer momento tenemos

$$\begin{aligned} \frac{d\langle n^1 \rangle}{dt} = & W_o \langle \varepsilon^1 \dots \varepsilon^k \rangle - W_o C_o \langle n^1 \rangle \\ & + 2C_1 \langle n^k n^1 \rangle + C_2 \langle n^k n^1 \dots n^k n^1 \rangle, \end{aligned} \quad (30)$$

mientras que para el segundo momento obtenemos,

$$\begin{aligned} \frac{d\langle n^k n^1 \rangle}{dt} = & 2W_o \langle n^k \varepsilon^1 \dots \varepsilon^k \rangle \\ & - 2W_o C_o (1 + C_1) (\langle n^k n^1 \rangle + C_1 \langle n^k n^1 \dots n^k n^1 \rangle) \\ & + 2\Gamma_o (\langle n^k \varepsilon n^1 \rangle + C_1 \langle n^k n^1 \dots n^k \varepsilon n^1 \rangle \\ & - (1 + C_1) \langle \varepsilon n^1 \dots n^k n^1 \rangle), \end{aligned} \quad (31)$$

en donde los índices de los sitios han sido eliminados para dar mayor claridad a la notación, y donde para $r \neq 0$

$$C_r = (\exp(-V/k_B T) - 1)^r. \quad (32)$$

Para hacer que el conjunto de ecuaciones de movimiento acopladas para las funciones de correlación sea la base de una teoría analítica de procesos superficiales, el conjunto debe truncarse. La aproximación de clausura más simple es la aproximación de Kirkwood en la que se expresan las funciones de correlación de mayor orden en términos de las funciones de correlación de dos cuerpos. Es importante notar que en el caso de los k -meros la unidad para clausurar debe tomarse como un sitio vacío (ε) o un k -mero ($n^1 \dots n^k$). La clausura no puede dividir una partícula en diferentes unidades.

En la siguiente sección aproximamos el conjunto de ecuaciones cinéticas usando la aproximación de cluster (m, n), la que factoriza una dada correlación en términos de funciones de correlación de m unidades en el numerador con traslape de n unidades [19].

3. Análisis de los Resultados

3.1. Equilibrio

En condiciones de equilibrio la solución exacta del problema con y sin interacción lateral se obtiene después de igualar a cero las ecuaciones cinéticas para todos los momentos. Es

necesario además, igualar a cero por separado los términos de adsorción-desorción y difusión. Las propiedades de equilibrio tal como el cubrimiento en función de la presión, se pueden obtener en forma exacta utilizando una clausura de campo medio de orden (2,1), es decir en términos de funciones de correlación de dos unidades con traslape de 1 unidad, por ejemplo,

$$\langle n^k \varepsilon n^1 \rangle = \frac{\langle n^k \varepsilon \rangle \langle \varepsilon n^1 \rangle}{\langle \varepsilon \rangle}. \quad (33)$$

De esta manera, utilizando este tipo de clausura e igualando a cero las dos primeras ecuaciones de la jerarquía, es posible

$$\alpha = \frac{jk(1-\theta) + (2-j)\theta - \sqrt{j^2\theta^2 + jk(1-\theta)[jk(1-\theta) - 2j\theta + 4\theta]}}{2k(1-j)}, \quad (35)$$

aquí $j = \exp(-V/k_B T)$. Para el caso particular en que la interacción entre partículas es nula, $C = 0$ obtenemos las siguientes expresiones para el cubrimiento y la correlación a primeros vecinos,

$$\exp\left[\frac{\mu}{k_B T}\right] = \frac{\alpha}{\left(\frac{\theta}{k} - 1\right)} \left[\frac{(1-\theta)}{1 - \frac{(k+1)\theta + \alpha}{k}} \right]^{k-1} \quad (36)$$

y

$$\alpha = \frac{\theta^2}{k(k - (k-1)\theta)} \quad (37)$$

Para verificar estas ecuaciones podemos plantear el problema para la adsorción de k -meros en un arreglo unidimensional en el marco del formalismo macrocanónico. Para ello utilizaremos la técnica de la matriz transferencia. La misma consiste en considerar que el estado de ocupación de una cadena lineal de n sitios está dado por la gran función de partición Ξ_n , si agregamos un nuevo sitio a la cadena, la correspondiente Ξ_{n+1} está dada por

$$\Xi_{n+1} = \mathbf{M} \Xi_n, \quad (38)$$

donde \mathbf{M} es una matriz de $(k+1)^2$ elementos dada por

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1 & e^{\mu/k_B T} & \mathbf{N}_{k-1}^T \\ \mathbf{N}_{k-1} & \mathbf{N}_{k-1} & \mathbf{I}_{k-1} \\ 1 & e^{(\mu+V)/k_B T} & \mathbf{N}_{k-1}^T \end{pmatrix}, \quad (39)$$

donde \mathbf{N}_{k-1} es una matriz columna de orden $(k-1)$ con todos sus elementos nulos e \mathbf{I}_{k-1} es la matriz identidad de orden $(k-1)$. Está demostrado que la gran función de partición del sistema en el límite termodinámico es equivalente al autovalor máximo λ_m de la matriz (39), el cual puede obtenerse como raíz del polinomio característico dado por

$$z^{k+1} - z^k - e^{(\mu+V)/k_B T} z + e^{(\mu+V)/k_B T} - e^{\mu/k_B T} = 0 \quad (40)$$

obtener la ecuación exacta de la isoterma para k -meros de tamaño arbitrario:

$$\exp\left[\frac{(\mu + V_s)}{k_B T}\right] = \frac{\left(\frac{\theta}{k} + 2C\alpha + \frac{kC^2\alpha^2}{\theta}\right)}{(1-\theta)} \times \left[\frac{(1-\theta)}{1 - \frac{(k+1)\theta + \alpha}{k}} \right]^{k-1}, \quad (34)$$

donde

Para obtener la isoterma dada en la Ec. (34) se utiliza la siguiente identidad:

$$\theta = k_B T k \left(\frac{\partial \ln \lambda_m}{\partial \mu} \right)_T \quad (41)$$

En la Fig. 1, podemos observar un conjunto de isotermas para valores atractivos ($V > 0$) y repulsivo ($V < 0$) de la interacción lateral. Estas isotermas están calculadas para un k -mero de tamaño $k = 4$, el escalón que aparece a $\theta = k/(k+1)$, para valores de interacción repulsivo, se debe a que existe una vacancia intercalada entre cada par de partículas adsorbidas. En la Fig. 2, se muestra el efecto del tamaño en las isotermas de adsorción para interacción lateral repulsiva, donde se puede diferenciar claramente el tamaño de la partícula por la posición del escalón.

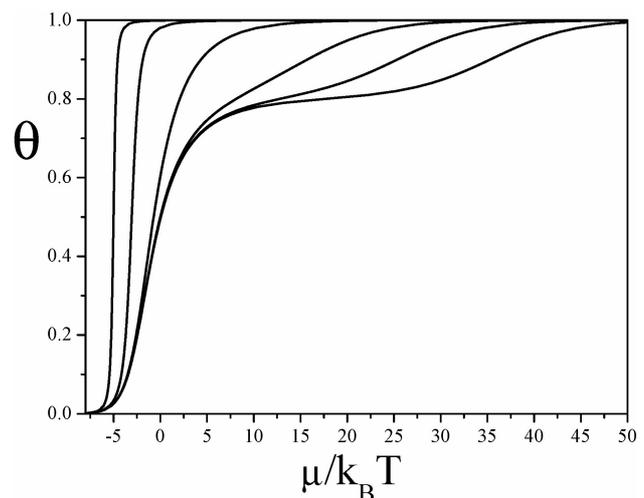


FIGURA 1. Isotermas de adsorción para $k = 4$ y diferentes valores de la interacción lateral V . De izquierda a derecha (en unidades de $k_B T$): $V = 5, 3, 0, -3, -5, -7$.

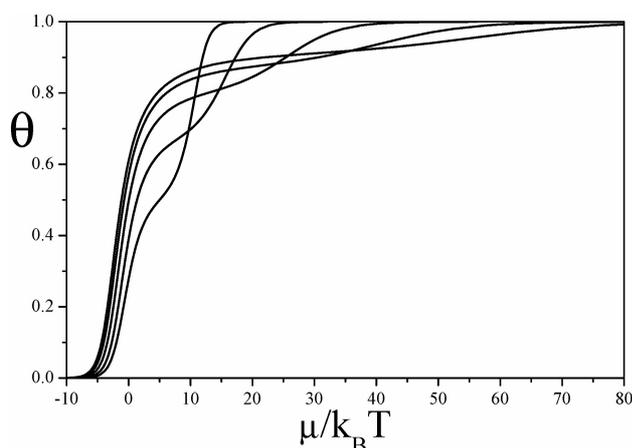


FIGURA 2. Isothermas de adsorción con interacción lateral $V = -5k_B T$ y diferentes tamaños de k -meros. De izquierda a derecha para $\theta = 0.5$: $k = 10, 7, 4, 2, 1$.

3.2. Aproximación al equilibrio

En este párrafo discutiremos la manera en que el sistema alcanza el equilibrio. Es decir, estudiaremos la cinética de adsorción-desorción a través del comportamiento del cubrimiento en función del tiempo.

Este tipo de estudio cobra importancia por ser muy similar al realizado para la adsorción reversible en el problema conocido como *Parking Lot Model* (PLM) o estacionamiento de autos [20]. Según algunos autores este modelo presenta una dinámica relativamente compleja con un comportamiento muy parecido al de la dinámica de relajación en vidrios. En otras palabras, dependiendo de la relación entre la probabilidad de desorción y la de adsorción, el sistema exhibe dos escalas temporales bien diferenciadas, la primera corresponde a la simple relajación de los espacios vacíos mientras que la segunda corresponde a un efecto cooperativo, un tanto más complejo, que involucra el acomodamiento de los objetos en la línea hasta alcanzar la densidad o cubrimiento de equilibrio. La existencia de dos o más escalas de tiempos de relajación está asociado o es señal de un quiebre en la ergodicidad del sistema, propia de los vidrios.

En algunos estudios previos, los autores proponen modelos de campo medio, que no reproducen dicho comportamiento dinámico. En nuestro caso, mostramos que el modelo de adsorción reversible de k -meros no solo es el más simple que presenta una dinámica compleja con dos escalas temporales distintas, sino que podemos obtener en forma explícita dicho comportamiento mediante la solución numérica de las ecuaciones cinéticas (30) y (31).

Para ello, consideraremos sin pérdida de generalidad que el potencial adsorbato-sustrato es igual a cero, $V_s = 0$. De esta manera, podemos fijar el potencial químico y analizar el cubrimiento en función del tiempo a partir de la solución de (30) y (31).

Para entender la cinética de adsorción-desorción y sus distintos regímenes dinámicos consideremos aquí el caso límite en que la desorción es nula, en este caso el siste-

ma evoluciona en forma irreversible a la saturación, la cual está caracterizada por un cubrimiento de saturación que depende del tamaño de la partícula, $\theta(k)$ [21]. Este cubrimiento (que puede obtenerse en forma exacta desde nuestras ecuaciones cinéticas) determina el límite entre dos comportamientos cinéticos distintos que obedecen a dinámicas diferentes. En efecto, si el cubrimiento de equilibrio es menor que el cubrimiento de saturación $\theta_{eq}(k) < \theta(k)$, la cinética está caracterizada por un solo tiempo de relajación que depende del ordenamiento cooperativo de las partículas. Por otro lado, si $\theta_{eq}(k) > \theta(k)$, aparecen dos regímenes dinámicos caracterizados por tiempos de relajación distintos. El primer régimen corresponde, como en el caso del PLM, a la adsorción al azar de partículas, las cuales bloquean espacios vacíos de manera similar a la adsorción aleatoria de partículas. Sin embargo, esta configuración es metaestable y al transcurrir el tiempo suficiente, el sistema abandona dicha configuración desorbiendo partículas de forma tal, que los espacios vacíos son llenados hasta alcanzar el estado de equilibrio definitivo. Esta cinética está caracterizada por otro tiempo de relajación.

En la Fig. 3, se muestra la aproximación al equilibrio $\theta_{eq} - \theta(t)$ como función del tiempo para distintos tamaños de partículas, en el inset de la figura se muestra el cubrimiento como función del tiempo. Claramente se observan los dos regímenes cinéticos caracterizados por tiempos de relajación distintos, el primero de ellos es fuertemente dependiente del tamaño de la partícula mientras que en el segundo dicha dependencia es menor. La interacción lateral aumenta o disminuye el tiempo de relajación hacia el equilibrio dependiendo si esta es atractiva o repulsiva, respectivamente. Esto se debe a que la interacción lateral en la cinética de Langmuir produce que la probabilidad de desorción aumente (disminuya) para interacciones laterales repulsivas (atractivas).

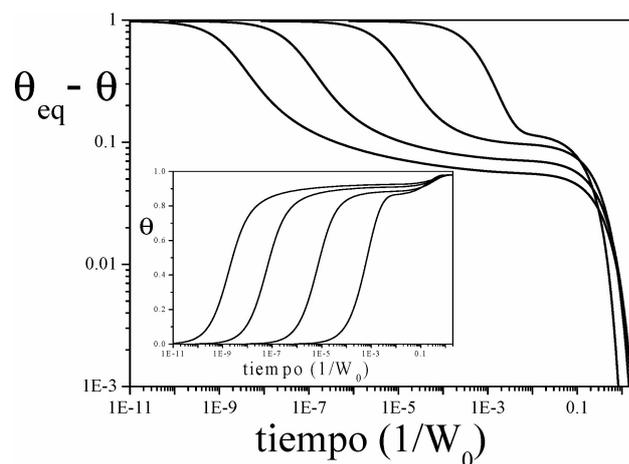


FIGURA 3. Gráfica log-log de $(\theta_{eq} - \theta)$ en función del tiempo para diferentes tamaños de k -meros; a $t = 10^{-2}$ de abajo hacia arriba $k = 10, 7, 4, 2$. En el inset se muestra la gráfica de θ vs. tiempo para diferentes tamaños de k -meros; a $t = 10^{-2}$ de arriba hacia abajo $k = 10, 7, 4, 2$. En estas gráficas $\theta_{eq} = 0,98$.

3.3. Desorción térmica

Para analizar los sistemas fuera del equilibrio, estudiaremos en este punto la desorción térmica mediante la técnica llamada desorción térmica programada (DTP), detalles respecto de la misma se pueden hallar en la Ref. 22.

Para analizar la desorción desde las ecuaciones cinéticas, es necesario anular el proceso de adsorción, dejando evolucionar el sistema. De esta manera es posible estudiar el cambio del cubrimiento superficial como función del tiempo. Esta técnica permite conocer características energéticas del adsorbato y posibles ordenamientos superficiales.

Es posible obtener una dependencia directa entre el tiempo y la temperatura, proponiendo que la temperatura sea función lineal del tiempo, la constante de proporcionalidad es la velocidad de calentamiento. De esta manera, podemos obtener espectros de desorción en función de la temperatura. Estudiaremos a continuación dos casos; la desorción térmica para adsorbato móvil e inmóvil.

Los espectros de DTP inmóvil son obtenidos desde las ecuaciones cinéticas haciendo nulo el coeficiente de difusión. Los cubrimientos y correlaciones iniciales son obtenidos de la solución de equilibrio a la temperatura inicial del espectro. Los espectros más interesantes en cuanto a su dependencia con el tamaño del k -mero son aquellos en donde existe interacción lateral repulsiva entre las partículas. Se supone que el proceso de desorción es un proceso activado, en los espectros mostrados se considera que esta energía de desorción es $E_{des} = 10$ kcal/mol, con un factor preexponencial $\nu_{des} = 10^{13}$ seg $^{-1}$.

En la Fig. 4 mostramos espectros de DTP inmóviles para distintos tamaño de k -meros, para cubrimiento inicial de $\theta_o(k) = 0.9$ e interacción repulsiva $V = -2$ kcal/mol. La configuración de partida es la correspondiente a la de equilibrio, esto se consigue sustituyendo en las ecuaciones los valores del cubrimiento y la correlación a primeros vecinos obtenidas de las Ecs. (34) y (35).

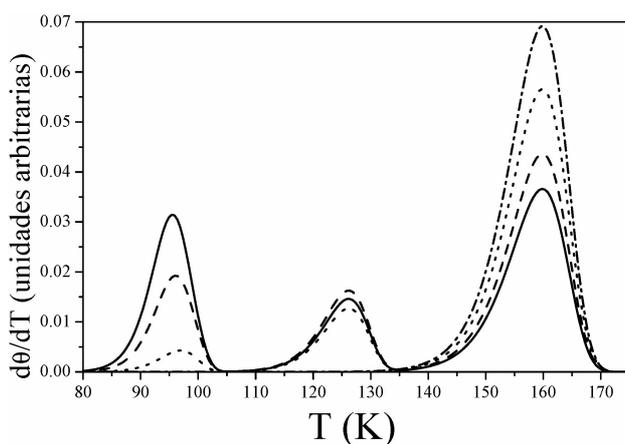


FIGURA 4. DTP inmóviles con interacción lateral repulsiva $V = -2$ kcal/mol para diferentes tamaños de k -meros; $k = 2$: línea sólida, $k = 4$: rayas, $k = 7$: puntos, $k = 10$: punto-rama.

Como lo muestra la figura, el número de máximos varía de acuerdo al tamaño de la partícula, en efecto para $k < 10$ existen tres máximos, el primero de ellos es el que corresponde a una partícula rodeada de dos vecinos (muy inestable), el máximo central corresponde a una partícula con solo un vecino ocupado (inestable) y finalmente el máximo de mayor temperatura corresponde a una partícula aislada (indiferente). Para $k = 10$ y cubrimiento inicial del 90 %, es posible partir de una configuración de equilibrio donde no se encuentran partículas tocándose, por lo tanto habrá un solo máximo.

Al estudiar los espectros de DTP móvil tenemos dos alternativas, la primera es considerar las ecuaciones completas, introduciendo un valor muy alto a la probabilidad de salto. Este sería el límite para gran movilidad. La segunda alternativa es considerar que el adsorbato está en cuasiequilibrio durante la desorción, en este caso la velocidad de desorción está dada por

$$\frac{d\theta}{dt} = -S(\theta, k, T) k \frac{2\pi m a_s k_B^2}{h^3} \exp[\mu(\theta, k, T)/k_B T] \quad (42)$$

en función del potencial químico del adsorbato. En la ecuación anterior a_s representa el área de adsorción ocupada por una partícula, m es la masa del k -mero y $S(\theta, k, T)$ es el coeficiente de *sticking* definido como

$$S(\theta, k, T) = S_o \langle E^1 \dots E^k \rangle \quad (43)$$

donde S_o es el coeficiente de *sticking* a cubrimiento cero.

En la Fig. 5 mostramos un conjunto de DTP móviles correspondientes a distintos tamaños de k -meros para un cubrimiento inicial $\theta_o(k) = 0.9$, e interacciones repulsiva $V = -2$ kcal/mol. Estos espectros están caracterizados por tener 2 máximos, el primero de ellos, el de menor temperatura, se debe a los k -meros que presentan en promedio un vecino ocupado, el pico a mayor temperatura corresponde a las partículas que quedaron aisladas. En el caso de $k = 10$ solo presenta un pico debido a que para este cubrimiento inicial los k -meros siempre están aislados, al igual que en el caso

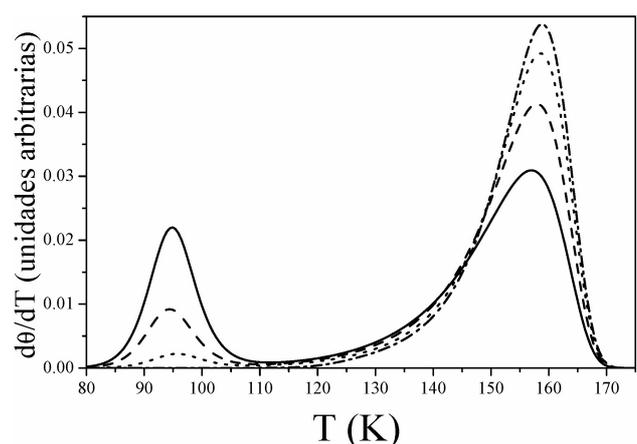


FIGURA 5. DTP móviles con interacción lateral repulsiva $V = -2$ kcal/mol para diferentes tamaños de k -meros; $k = 2$: línea sólida, $k = 4$: rayas, $k = 7$: puntos, $k = 10$: punto-rama.

inmóvil, ya que la condición de partida es la misma. Para obtener los espectros se consideró $2\pi m a_s k_B^2 / h^3 = 10^{13} \text{ seg}^{-1}$.

4. Conclusión

En este trabajo se presenta un estudio cinético del proceso de adsorción-desorción de moléculas con múltiple ocupación de sitios (k -meros) en una dimensión. La obtención de las ecuaciones cinéticas se realiza utilizando un método novedoso que es alternativo de la clásica ecuación maestra. Por medio del mismo es posible obtener de manera directa las ecuaciones de movimiento para el cubrimiento y correlaciones de mayor orden en el adsorbato; esto constituye un sistema infinito de ecuaciones diferenciales ordinarias lineales de primer orden. Las mismas se pueden manejar asumiendo algún método de cancelación que nos permita reducir la dimensión del sistema. Este truncamiento, en general presupone una aproximación de campo medio. La solución de este sistema nos permite analizar distintas situaciones. La primera de ellas es el equilibrio, el cual se obtiene a partir de considerar el comportamiento asintótico de los observables para tiempo infinito o, equivalentemente, solucionar las ecuaciones considerando que en equilibrio el cubrimiento y demás correlaciones permanecen constantes e independientes del tiempo. Las soluciones obtenidas son cotejadas con

las que surgen de aplicar técnicas usuales de la mecánica estadística. Ambas soluciones coinciden en todo el rango estudiado. En segundo lugar hemos analizado la aproximación al equilibrio, obteniendo en forma exacta el comportamiento de los observables como función del tiempo. Se destaca aquí la aparición de dos regímenes temporales bien distintos dependiendo de las condiciones iniciales del sistema. El primero de esos regímenes es debido a un estado metaestable, en el cual el sistema no reconoce correlaciones de corto alcance y por lo tanto se comporta como un proceso de adsorción irreversible con un cubrimiento de saturación característico que depende del tamaño de la partícula, el segundo régimen es alcanzado cuando la acción cooperativa del sistema determina la relajación a un estado o configuración de equilibrio con un cubrimiento final de equilibrio determinado por el potencial químico de la fase adsorbida. Finalmente, hemos estudiado el proceso de desorción irreversible a través de los espectros de desorción térmica programada, donde se analiza la influencia del tamaño del k -mero y de la movilidad de estos en los espectros de desorción térmica.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por CONICET (Argentina).

1. H.J. Kreuzer y Z.W. Gortel, *Physisorption Kinetics*, (Springer-Verlag, Berlin, 1986).
2. H.J. Kreuzer y S.H. Payne, *Studies in Surfaces Science and Catalysis*, eds. W. Rudzinski, W. A. Steele y G. Zgrablich, Elsevier, **104**, (1997), p. 153, y referencias incluidas.
3. D. Menzel, en *Interactions on Metal Surfaces*, ed. R. Gomer, (Springer-Verlag, Berlin, 1975) p. 102.
4. S.J. Lombardo y A.T. Bell, *Surf. Sci. Reports* **13** (1991) 1.
5. A. Cordoba y M.C. Lemos, *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 4821.
6. R.J. Glauber, *J. Math. Phys.*, **4** (1963) 294.
7. K. Kawasaki, en *Phase Transitions and Critical Phenomena* ed. C. Domb y M. S. Green, (Academic Press, New York, Vol.2, 1972), p. 443.
8. W. Rudzinski, K. Nieszporek, J. M. Cases, L.I. Michot, F. Villeras, *Langmuir* **12** (1996) 170.
9. T. Nitta, M. Kuro-Oka, K. Katayama, *J. Chem. Eng. Jpn.* **17** (1984) 45.
10. J.J. Luque y A. Cordoba, *J. Chem Phys.* **76** (1982) 6393.
11. A.J. Ramirez-Pastor, T.P. Eggarter, V. Pereyra y J.L. Riccardo, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 11027.
12. A.J. Phaires, *J. Math. Phys.* **25** (1984) 1756.
13. A.J. Ramirez-Pastor, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de San Luis, Argentina, 1998.
14. A.J. Ramirez-Pastor, F. Romá, A. Aligia, V. Pereyra y J.L. Riccardo, en *Studies in Surfaces Science and Catalysis*, eds. A. Sayari et al., Elsevier **129** (2000), p. 655.
15. G. Costanza, S. Manzi and V. Pereyra, *Surf.* **524** (2003) 89.
16. G. Costanza, *J. Phys. A: Math. and Gen.* **31** (1998) 7211.
17. L. Braunstein, R. Buceta, E. Archubi y G. Costanza, *Phys. Rev. E* **62** (2000) 6970.
18. G. Costanza, *Phys. Rev. E* **55** (1997) 6501.
19. D. Ben-Avraham, J. Köhler, *Phys. Rev. A* **45** (1992) 8358.
20. P.L. Krapivsky and E. Ben-Naim, *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 6778.
21. J.W. Evans, *Rev. Mod. Phys.* **65** (1993) 1281.
22. J.L. Sales, R.O. Uñac, M.V. Gargiulo, V. Bustos and G. Zgrablich, *Langmuir* **12** (1996) 95.