



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

Fisorción de Ar en Ca usando Autómatas Celulares

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN INGENIERÍA

ENERGÍA - SISTEMAS ENERGÉTICOS

P R E S E N T A:

MARICRUZ LÓPEZ TORRES

DIRECTOR DE TESIS:

DR. MARIANO LÓPEZ DE HARO



2008



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Mariano López de Haro por haber aceptado dirigir mi trabajo de tesis. Por todo su apoyo, tiempo, paciencia y comprensión invaluable.

A la Dra. Marina E. Rincón González y al Dr. Raúl Rechtman Schrenzel, miembros del comité tutorial por sus comentarios, sugerencias y ayuda para la elaboración de este trabajo de investigación.

Al Dr. Miguel Robles Pérez porque a pesar de no pertenecer al comité tutorial, me brindó incondicionalmente su apoyo, amistad y tiempo.

Al Dr. David Philip Sanders y a la Dra. María Elena Lárraga por su comprensión, disponibilidad y sus valiosos comentarios que sirvieron para engrandecer este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de esta tesis y al Centro de Investigación en Energía por haberme abierto las puertas de la máxima casa de estudios, UNAM y por facilitarme el uso de sus instalaciones.

A mi madre y a mi hermano con quienes he compartido tantos momentos, y que con su cariño me motivan a superarme cada día.

Resumen

El estudio de los fenómenos que ocurren sobre la superficie de un cuerpo puede, en gran medida, contribuir a tener un mejor entendimiento de las propiedades físicas y químicas del mismo. En especial, la adsorción física (fisorción) de gases ha sido un tema muy estudiado últimamente debido a su posible aplicación para el control y/o disminución en la emisión de los gases de efecto invernadero. Con esta intención y con el propósito de entender los fundamentos y procesos que están involucrados, se escogió estudiar la fisorción de argón en una superficie cristalina de calcio. Para ello se desarrolló un modelo apoyado con un programa de simulación que utilizando el método de autómatas celulares (AC).

La dinámica del modelo considera dos etapas por unidad temporal: el proceso de la adsorción de átomos y el proceso de desorción de los mismos. Ambos son gobernados por el cálculo de probabilidades de adsorción y desorción respectivamente. Además, se supone que hay una distribución de energías Maxwelliana para las partículas incidentes, y se supone que las energías de interacción son de tipo Lennard-Jones para las interacciones adsorbato–adsorbato y adsorbato–adsorbente.

De los resultados de la simulación se puede encontrar la microestructura de la monocapa adsorbida, la cobertura y la cobertura convergente de los sitios superficiales de adsorción en función del tiempo (en unidades temporales arbitrarias). La cobertura muestra un incremento en su magnitud conforme aumenta el tiempo hasta llegar a un estado estacionario en el cual su valor corresponde a la cobertura convergente. La cobertura convergente refleja independencia con respecto al flujo a temperaturas bajas y un comportamiento asintótico convergente entre líneas de cobertura a temperaturas altas. Finalmente, a partir de los resultados de la cobertura convergente, se calculan isothermas de adsorción. El modelo propuesto es lo suficientemente versátil como para considerar otro tipo de interacciones adsorbato–adsorbato y adsorbato–adsorbente a través de una modificación simple.

Tabla de Contenidos

1. Introducción	5
2. Conceptos fundamentales	9
2.0.1. Adsorción	9
2.0.2. Cristalografía	10
2.0.3. Estadística de Maxwell–Boltzmann para partículas clásicas	11
2.0.4. Autómatas celulares	12
3. Un modelo para adsorción física	13
3.1. Estructura y modelación de la superficie	16
3.2. Elección de los sitios de adsorción	19
3.3. Condiciones para la adsorción de partículas incidentes	20
3.3.1. Metodología general	20
3.3.2. Primeros y segundos vecinos	21
3.3.3. Adsorción simultánea	22
3.4. Procesos de adsorción y de desorción	23
3.5. Modelo de simulación: descripción general	27
4. Resultados, análisis y discusión	29
4.1. Cobertura	29
4.2. Cobertura en función de la temperatura	33
4.3. Cobertura en función del flujo	34
4.4. Cobertura convergente	34
4.5. Isotermas de adsorción	40
4.6. Formación de microestructuras	41
5. Conclusiones y posibles trabajos posteriores	43

A. Presentación del programa	47
A.1. Descripción de las funciones	49
A.2. Archivos de salida	50
Bibliografía	52

Capítulo 1

Introducción

El cambio climático es uno de los temas ambientales contemporáneos más discutidos dentro del ámbito mundial, debido a que se ha aceptado que la tierra ha presentado un incremento en su temperatura de 0.6 ± 0.2 °C en el siglo XX [1] señalando que la mayor parte del calentamiento observado en los últimos 50 años es atribuible a la actividad humana como un resultado del aumento de concentraciones de gases invernadero (dióxido de carbono, metano, óxidos nitrosos, entre otros, ver cuadro 1.1 [2]).

Cuadro 1.1: Lista resumen sobre gases de efecto invernadero

Gas Invernadero	Concentración 1750	Concentración 1992
Dióxido de Carbono	280 ppmv	355 ppmv
Metano	0.8 ppmv	1.72 ppmv
Óxido nitroso	275 ppbv	310 ppbv

ppmv = partes por millón por volumen

ppbv = partes por billón por volumen

Asociadas a estos cambios climáticos, se predicen grandes alteraciones en los ecosistemas globales involucrando tanto la migración como la extinción de especies animales y vegetales. En cuanto al impacto directo sobre el ser humano, se pueden mencionar la expansión del área de enfermedades infecciosas, inundaciones, tormentas más intensas, aumento de sequías, etc..

La preocupación ante la probabilidad de ocurrencia de tales fenómenos ha llevado a una reacción gubernamental mundial, expresada en multitud de conferencias, estudios y tratados (Protocolo de Kyoto), todos ellos enfocados principalmente a enfrentar y en lo posible, solucionar la presente crisis. Aún así, las medidas que hasta ahora se tomen únicamente podrán disminuir la cantidad de gases invernadero que siguen emitiéndose, pero no pueden compensar las emisiones hechas en épocas pasadas; es por ésto que es sumamente deseable no sólo disminuir las emisiones a posteriori sino invertir el proceso de emisión mediante el secuestro de gases que se encuentran en la atmósfera.

La adsorción de CO_2 es interesante no sólo por su impacto sobre el medio ambiente; la cantidad de gas que está en la atmósfera y sus inevitables emisiones en cada proceso de combustión, podrían constituir una fuente inagotable de combustible mediante procesos de conversión a productos de valor agregado [3], lo que implica la búsqueda de materiales adsorbentes eficaces para su adsorción. Por otra parte, la adsorción también es muy común en otros aspectos de la vida cotidiana: en la tecnología se presenta de forma natural y destructiva en el fenómeno de la corrosión de materiales y, de manera constructiva, en procesos de catálisis; en los sistemas biológicos es imprescindible para el transporte de materiales hacia el interior y el exterior de la célula; para el control de la contaminación se diseñan filtros y convertidores catalíticos, también se utiliza en la pirólisis del petróleo, entre muchos otros usos.

Dentro de los fenómenos superficiales se encuentra la adsorción física de gases, que es un fenómeno complejo de abordar desde el punto de vista teórico, sobre todo si el material adsorbente cuenta con características superficiales heterogéneas, aparte de que las condiciones de temperatura y de presión representan un factor importante en el desarrollo del proceso. La manera conveniente de abordarlo es mediante el desarrollo de modelos teóricos específicos para cada tipo de sistema adsorbato-adsorbente y vía simulación computacional mediante métodos que incluyen la *Dinámica Molecular*, el método de *Monte Carlo*, el *método de los Elementos Finitos* y recientemente *Autómatas Celulares*.

En el ámbito de simulación computacional, se ha abordado la adsorción de gases simples como N y Kr sobre grafito [4] y Xe en nanotubos de carbono unipared [5]. Se han realizado estudios teóricos y simulaciones de fisisorción de gases raros [6, 7, 8, 9], hidrógeno [10], hidrógeno, helio, neón, nitrógeno, argón y metano [5]. En cuanto a la adsorción de CO_2 ha sido abordada de manera experimental en nanotubos unipared [11] obteniendo isothermas de adsorción que indicaron el dominio de un mecanismo físico de adsorción.

El recientemente desarrollado modelo de autómatas celulares (AC) es una herramienta poderosa (últimamente muy utilizada por su sencillez), para describir propiedades físicas complejas que provee una alternativa de bajo tiempo y costo en comparación con otro tipo de simulaciones (por ejemplo el método de Monte Carlo). Ha sido utilizado para simular la oxidación de CO sobre una superficie catalítica con adsorción simultánea [12]; adsorción irreversible de partículas coloidales de suspensiones en superficies sólidas [13]; predicción de microestructuras para el cálculo de la energía asociada [14]; evolución de monocapas de gases inertes en superficies cristalinas de calcio y otros [15].

En resumen, el problema de adsorción de CO₂ requiere de la búsqueda de materiales que puedan adsorber de manera eficiente este gas y los programas computacionales juegan un papel importante para la simulación de dichos sistemas.

Durante el proyecto que condujo a esta tesis se decidió iniciar con el estudio del tema desarrollando un modelo apoyado por un programa de simulación de fisisorción de gases sobre sólidos. El modelo se basa en un trabajo relativamente reciente [15] en el que se estudia precisamente la adsorción de argón gaseoso sobre una superficie cristalina de calcio utilizando autómatas celulares. El entendimiento profundo de la metodología involucrada, ofrece una alternativa para abordar el tema de adsorción de CO₂ sobre superficies. De hecho nuestro estudio consistió en una pequeña modificación del trabajo anterior consistente en que la manera de adsorber las partículas es diferente. En el trabajo de Zacate *et al*, en el que se consideran dos tipos de sitios posibles de adsorción (B y C), primero se arrojan partículas sobre el sitio B y después sobre el sitio C construyendo una especie de apilamiento ABC (representando A los sitios ocupados por los átomos de calcio). Posteriormente estos apilamientos se proyectan sobre una sola superficie y finalmente se aplican las condiciones prescritas para la aceptación de la configuración final. En nuestro caso, la adsorción en cada paso de tiempo puede ocurrir indistintamente en cualquiera de los dos tipos de sitio y se aplican las reglas de aceptación para cada partícula lanzada. Igualmente, la manera de calcular la cobertura en ambos casos es diferente. Zacate *et al* lo hacen calculando la cobertura por sitio disponible, mientras que nosotros lo hacemos por cantidad de sitios totales de adsorción. Esto conduce a valores de la cobertura convergente (es decir, aquella que se obtiene en un estado estacionario) que son diferentes en ambos trabajos.

El trabajo se presenta organizado de la siguiente manera: en el primer capítulo se presentan de manera somera los conceptos necesarios para el entendimiento de los desarrollos posteriores. En el segundo capítulo se definen las variables que se utilizan a lo largo del tra-

bajo y se da una explicación detallada del modelo junto con la base teórica del fenómeno de adsorción. El capítulo 4 se ha reservado para la presentación, análisis y discusión de los resultados obtenidos y por último, en el capítulo 5 se exponen las conclusiones y el alcance del modelo presentado. Además se incluye un apéndice en donde se mencionan las características del programa de simulación.

Capítulo 2

Conceptos fundamentales

Con la finalidad de que el trabajo sea autocontenido, en este capítulo se presentan de manera somera los conceptos más importantes involucrados en la fisisorción de gases en sólidos cristalinos y en el desarrollo de los llamados autómatas celulares y se proporcionan algunas fuentes bibliográficas donde se puede profundizar en dichos conceptos.

2.0.1. Adsorción

La importancia del fenómeno de adsorción radica en el hecho de que juega un papel vital en muchas reacciones en el estado sólido y en mecanismos biológicos. La adsorción ocurre siempre que la superficie de un sólido es expuesta a un gas o a un líquido, y formalmente se define como el *enriquecimiento de material o el incremento en la densidad del fluido en la vecindad de una interfase*[16]. La sustancia que se concentra en la superficie se llama adsorbato, y la sustancia sólida recibe el nombre de adsorbente.

Las técnicas de adsorción y los materiales adsorbentes son de gran importancia tecnológica, ya que pueden ser aplicados para la caracterización de propiedades superficiales y textura de diferentes sustancias (como pigmentos, filtros y cementos); también son utilizados como desecantes, catalizadores, separadores de gases, purificadores de líquidos, etc..

Existen dos tipos de adsorción, la adsorción química o quimisorción y la adsorción física o fisisorción. En el fenómeno de quimisorción las fuerzas de interacción entre adsorbato-adsorbente son fundamentalmente de valencia y pueden reaccionar con la superficie para crear nuevos compuestos. Las partículas que son quimisorbidas necesariamente se confinan a una monocapa y al perder su identidad no pueden ser recuperadas por desorción.

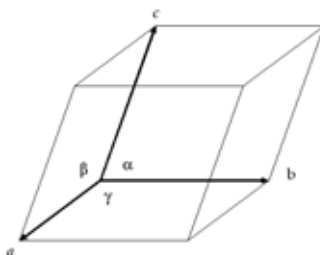


Figura 2.1: Parámetros utilizados para describir una celda unitaria: vectores de la red, parámetros de la red y ángulos que definen el paralelepípedo.

En contraste, en la fisisorción, las partículas que forman el adsorbato no reaccionan con la superficie debido a que las fuerzas de interacción son relativamente débiles (de tipo van der Waals). Esta característica permite a las partículas mantener su identidad y en la desorción regresan a la fase fluida en su forma original. Finalmente, cuando son sometidas a relativamente altas presiones, pueden formar multicapas. La manera y la cantidad de átomos que se depositen sobre la superficie dependerán de la estructuras que tenga el adsorbente.

2.0.2. Cristalografía

Los cristales son estructuras periódicas formadas por la repetición en el espacio de una unidad básica llamada *celda unitaria* un número elevado de veces. Para caracterizar una estructura cristalina se debe describir la celda unitaria que se ha de repetir periódicamente, lo que implica especificar su red (forma, tamaño y puntos de red que contiene) y base []. Para especificar la forma de la celda unitaria se hace uso de tres tipos de parámetros: vectores de la red, parámetros de red y ángulos que definen el paralelepípedo (figura 2.1).

Existen diferentes estructuras cristalinas, pero para los metales son comunes tres tipos: estructura cúbica centrada o cúbica simple, estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc, por sus siglas en inglés "body centered cubic") y la estructura cúbica centrada en las caras (fcc, "face centered cubic"). En la estructura fcc, correspondiente al modelo que posteriormente se va a utilizar, cada átomo está rodeado por doce átomos adyacentes y los átomos de las caras están en contacto como se muestra en la figura 2.2.

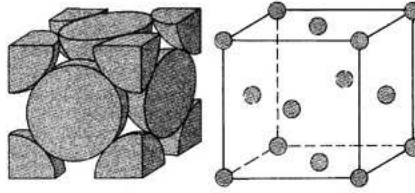


Figura 2.2: Estructura cristalina de tipo fcc. En esta estructura se tienen 5 átomos por cada cara del cubo y cada átomo está rodeado por 12 átomos adyacentes.

2.0.3. Estadística de Maxwell–Boltzmann para partículas clásicas

No todas las partículas de un sistema tienen la misma energía. La energía total E del sistema (si se encuentra aislado) debe permanecer constante y debe ser distribuida internamente con alguna probabilidad de distribución entre varios estados microscópicos de energía ε []. La probabilidad de distribución apropiada es la función de distribución de Maxwell–Boltzmann, que está descrita por la ecuación siguiente

$$f = Ae^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \quad (2.1)$$

Esta distribución f proporciona la probabilidad de que una sola partícula pueda ocupar un estado con energía ε si se encuentra en un sistema de partículas caracterizado por la temperatura T , donde k es la constante de Boltzmann y A es una constante de normalización.

Con base en la distribución anterior se puede calcular la distribución de energía para las moléculas en un gas ideal $n(\varepsilon) = g(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon$, siendo $n(\varepsilon)d\varepsilon$ el número de partículas con energías entre ε y $\varepsilon + d\varepsilon$ y $g(\varepsilon)d\varepsilon$ la multiplicidad de estados con energías entre ε y $\varepsilon + d\varepsilon$.

Sustituyendo f , la distribución de energía para un gas ideal queda como se presenta en la siguiente ecuación

$$n(\varepsilon) = g(\varepsilon)Ae^{-\frac{\varepsilon}{kT}}d\varepsilon. \quad (2.2)$$

2.0.4. Autómatas celulares

Un *autómata celular (AC)*, es un modelo matemático para un sistema dinámico que evoluciona en pasos de tiempo discretos y cuyos elementos tienen una interacción constante entre sí tanto espacial como temporal. Regularmente son usados en el modelamiento de sistemas naturales (fenómenos biológicos y físicos) de naturaleza continua ya que tienen la capacidad de representar comportamientos complejos a partir de una dinámica sencilla: "el interés que ha despertado esta técnica radica en la sencillez y en la simplicidad que caracteriza la construcción de los modelos". Debido a esto desde su origen se les ha utilizado como elementos de la computación [17].

Los AC están básicamente compuestos por una estructura estática de datos y un conjunto finito de reglas que son aplicadas a cada nodo o elemento de la estructura. Algunos de los elementos más comunes que se presentan en los autómatas celulares son:

- Constan de un plano bidimensional o un espacio n-dimensional dividido en un número de subespacios homogéneos conocidos como celdas.
- Cada celda puede estar en uno de un conjunto finito o numerable de estados.
- Tiene una configuración que consiste en asignarle un estado a cada celda del autómata.
- Una vecindad, definida para cada celda (un conjunto contiguo de celdas).
- Una regla de evolución, que define cómo debe cambiar cada celda de estado dependiendo del estado inmediato anterior de su vecindad.

Una vez revisados los conceptos fundamentales, en el siguiente capítulo se describirán los elementos que fueron utilizados para la elaboración del modelo de adsorción de un gas sobre una superficie sólida cristalina.

Capítulo 3

Un modelo para adsorción física

En este capítulo serán detalladas las características y factores implementados para modelar el proceso de fisorción de un gas monoatómico sobre una superficie cristalina utilizando autómatas celulares.

El modelo desarrollado para estudiar la adsorción física considera dos etapas principales por unidad de tiempo (t^*), la adsorción y la desorción de partículas (cada una de estas etapas requiere de ciertos cálculos como se describe en los diagramas de flujo de las figuras 3.1 y 3.2). Para la evolución temporal de ambos procesos se considera una dependencia ante factores como:

- el tipo de interacción atómica adsorbato–adsorbente y adsorbato–adsorbato,
- la temperatura del sistema,
- la cantidad de partículas incidentes por unidad de tiempo (N),
- el radio atómico del adsorbato y,
- la estructura de la superficie adsorbente.

Junto con este modelo se desarrolló un código de simulación con la finalidad de reproducir el comportamiento cualitativo reportado en la literatura [15]. Con esto, se busca básicamente estudiar la dinámica de la cobertura de los sitios superficiales de calcio con estructura fcc cuando son adsorbidos y desorbidos átomos de gas argón.

A continuación se definen algunos conceptos que serán utilizados a lo largo de este trabajo.

- Unidad de tiempo computacional (t^*). Tiempo máquina necesario para llevar a cabo los procesos de adsorción y desorción para determinada cantidad de partículas incidentes N .
- Partículas incidentes (N). Partículas de gas monoatómico que chocan sobre la superficie por unidad de tiempo computacional y que pueden o no ser adsorbidas.
- Sitios de adsorción superficiales. Sitios de la superficie adsorbente donde pueden ser adsorbidas las partículas incidentes.
- Flujo de partículas incidentes. Cantidad de partículas incidentes por unidad temporal representada como porcentaje y calculada de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$f_N = \frac{N}{S t^*} \quad (3.1)$$

donde S corresponde al total de los sitios posibles de adsorción e igual a s^2 .

- Primeros vecinos. Se refiere a los sitios de adsorción superficiales que se encuentran en la vecindad más cercana a un sitio de adsorción (ver sección 3.3.2).
- Segundos vecinos. Son los sitios de adsorción que se encuentran en la segunda vecindad más cercana a determinado sitio (ver sección 3.3.2).
- Cobertura ($\theta(t)$). Cantidad de partículas adsorbidas en el tiempo t^* y se presenta como porcentaje (debido a que así se reporta en la literatura). Su cálculo se hace con la siguiente ecuación

$$\theta(t) = \frac{P}{S} \times 100 \quad (3.2)$$

donde p representa la cantidad total de partículas ocupando los sitios superficiales en el tiempo t^* .

- Cobertura convergente. Valor de la cobertura una vez que ésta alcanza un estado estacionario.

El modelo fue creado de manera que a un mismo tiempo $t = 0$ cierta cantidad de partículas N , golpean la superficie adsorbente (flujo de partículas). Éstas pueden ser adsorbidas y posteriormente desorbidas en dicha unidad temporal dependiendo de las condiciones de adsorción y de desorción implementadas. Para las demás unidades temporales $t = 1, 2, \dots, t^*$,

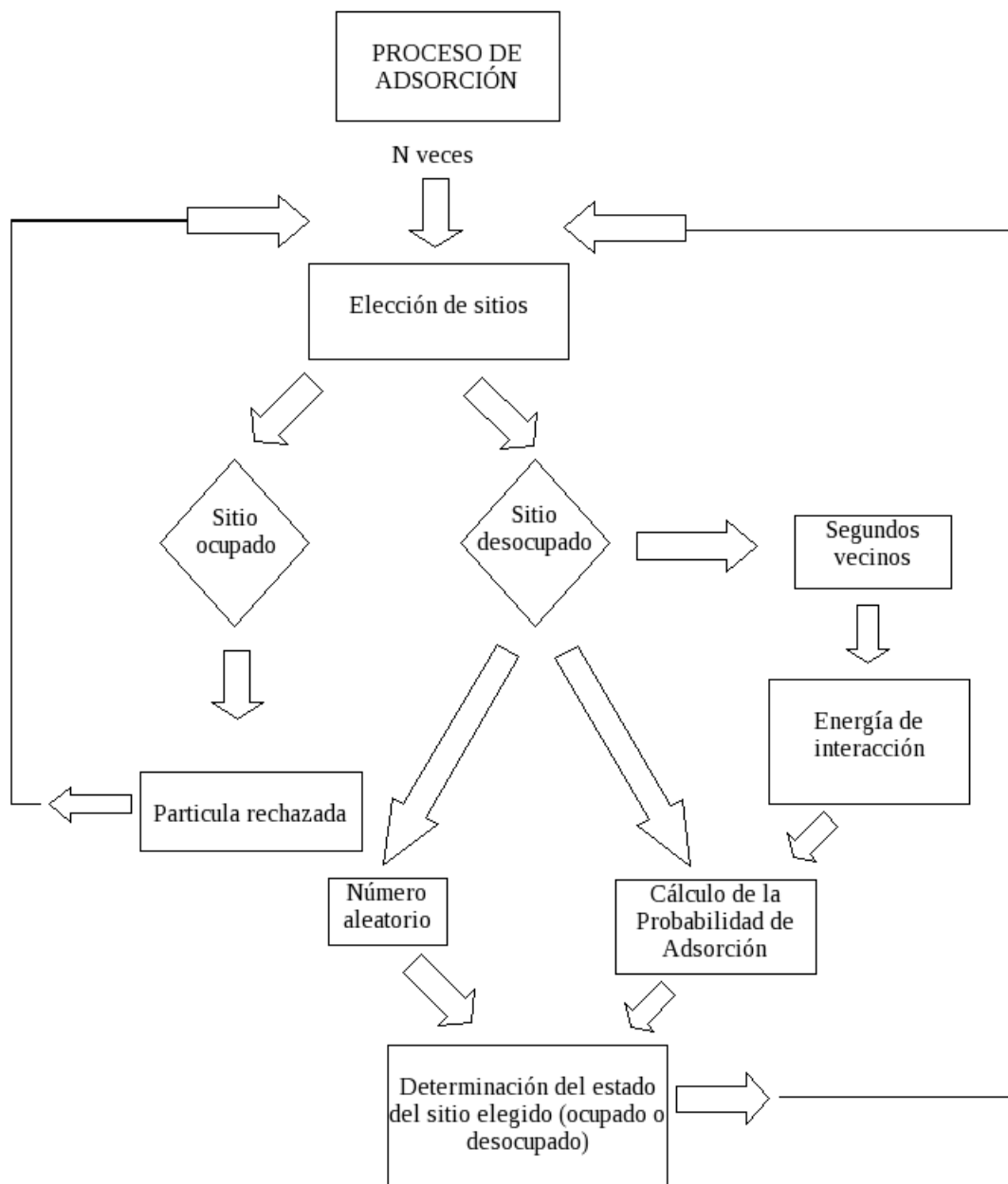


Figura 3.1: Diagrama que señala los pasos principales que se llevan a cabo en el proceso de adsorción.

se vuelven a mandar N partículas que inicialmente necesitarán encontrar un lugar vacante para su posible adsorción y después deberán cumplir con las demás condiciones de ocupación. En adelante se denotará con L_a la configuración creada en $t^* - 1$ (estado anterior), y con L la configuración actual al tiempo t^* .

3.1. Estructura y modelación de la superficie

La adsorción de las partículas incidentes está fuertemente ligada a la estructura de la superficie adsorbente ya que el acomodo de los átomos que conforman la superficie adsorbente determina la cantidad de sitios adsorbedores donde los átomos pueden ser atrapados.

La superficie adsorbente es un cristal de tipo fcc. Para su modelaje se hizo uso de un arreglo bidimensional con condiciones periódicas a la frontera y s celdas (o átomos) en cada uno de sus lados. La estructura fcc (ver figura 2.2) del Ca es modelada como en la figura 3.3, donde cada círculo representa un átomo de Ca.

Como puede observarse en la figura 3.3, una vez que se tienen s átomos ordenados linealmente, la siguiente línea está desfasada de la primera una distancia igual al tamaño del radio atómico del Ca; la siguiente línea nuevamente se desfasa un radio atómico para quedar alineada con la primer línea. El procedimiento que se sigue es el mismo con las $s - 2$ líneas siguientes hasta formar un cristal de área s^2 celdas.

A partir de la figura 3.3, puede observarse que se forman tres tipos de sitios: dos intersticiales (sitios B y sitios C) donde se pueden adsorber partículas incidentes, y un último sitio de los átomos de calcio (sitios A) donde ninguna partícula puede ser adsorbida. Para diferenciar los sitios B de los sitios C podemos hacer uso de la imaginación y trazar un triángulo sobre cada espacio que se forma entre los círculos de la figura 3.3. Existen entonces dos tipos de triángulos que quedan determinados por la forma del espacio, uno orientado hacia arriba (orientación positiva) y otro orientado hacia abajo u orientación negativa (ver figura ??). Podría pensarse que esta sutileza en la orientación no tiene importancia alguna, sin embargo, su existencia es sumamente importante en la formación de fracturas y microestructuras sobre superficies adsorbentes.

Para la implementación de tal estructura en el modelo, se decidió hacer uso de dos ejes coordenados, uno para cada sitio (figuras 3.5 y 3.6). De este modo, a cada sitio le corresponde una letra con un par ordenado, es decir, B_{ij} ó C_{ij} . Por ejemplo, en la figura 3.5 el sitio marcado tiene la ubicación B_{21} , mientras que en la figura 3.6 la partícula ocupa el

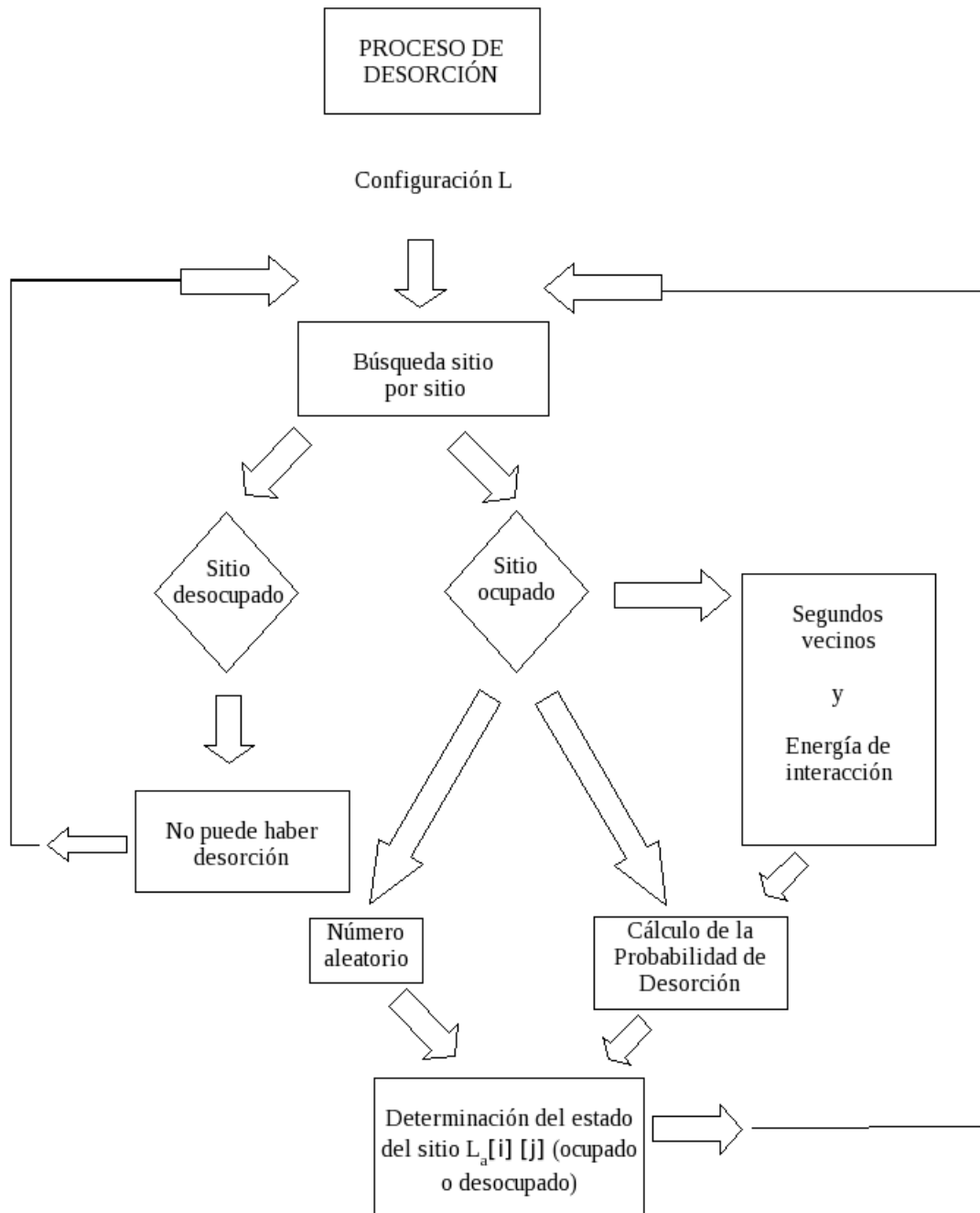


Figura 3.2: Diagrama que señala los pasos principales que se llevan a cabo en el proceso de desorción.

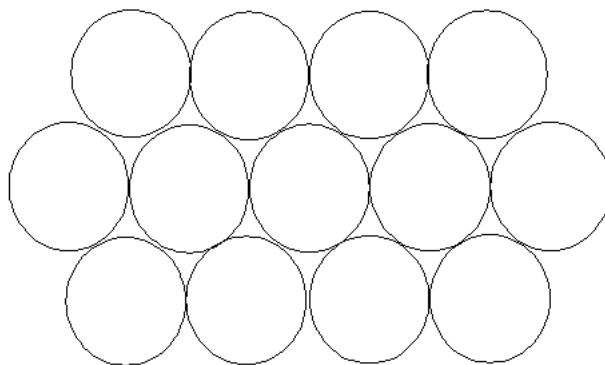


Figura 3.3: El Ca tiene una estructura fcc (cúbica centrada en las caras) tal que la superficie (111) exhibe un empaquetamiento cerrado de átomos de Ca. Cada átomo de Ca es modelado con círculos.

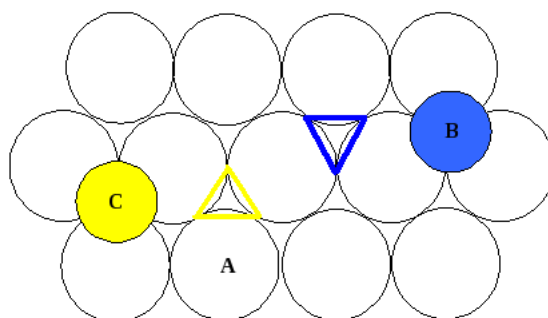


Figura 3.4: La estructura cristalina genera tres tipos de sitios: los sitios ocupados por los átomos de Ca (sitios A), y dos sitios intersticiales diferentes donde puede ocurrir adsorción: los sitios B (que asemejan un triángulo orientado hacia abajo) y los sitios C (triángulo orientado hacia arriba). Un mismo color en la figura señala que corresponde al mismo tipo de sitio, es decir, el sitio ocupado por la partícula azul (sitio B) es del mismo tipo que el sitio señalado por el triángulo azul; del mismo modo, el sitio donde se encuentra el triángulo amarillo es del mismo tipo que el sitio donde la partícula amarilla ha sido colocada (sitio C).

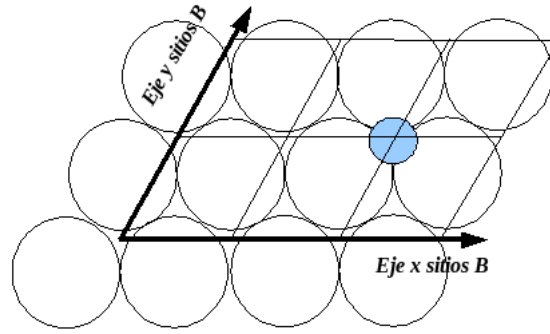


Figura 3.5: Cada sitio de adsorción cuenta con su propio eje coordenado. Como ejemplo se muestra una partícula en un sitio B con coordenadas 2 en el eje x y 1 en el eje y, de manera abreviada se denota por B_{21} .

sitio C_{10} .

3.2. Elección de los sitios de adsorción

Tratando de semejar un proceso natural de adsorción, los sitios donde las partículas serán adsorbidas son elegidos de manera pseudo-aleatoria. Para la descripción de estos sitio se hace uso de cuatro variables:

- tipo de sitio (B ó C) (una variable: l),
- el par ordenado $[i, j]$ (dos variables i y j correspondientes al sitio (i, j)) y,
- estado de ocupación (una variable k que puede valer 0 ó 1).

Para obtener el tipo de sitio, L puede tomar los valores 0 ó 1. Si $l = 0$ entonces corresponde a un sitio B y si $l = 1$ entonces es un sitio C . i y j también se calculan de manera aleatoria e independiente tomando valores enteros dentro del intervalo $[0, s]$. Finalmente se obtienen dos tipos de arreglos, B_{ij} y C_{ij} , cuyas entradas son ceros o unos dependiendo del valor del estado de ocupación k , que describen la estructura o configuración del autómata como función del tiempo (la configuración obtenida es exclusiva del tiempo t^*).

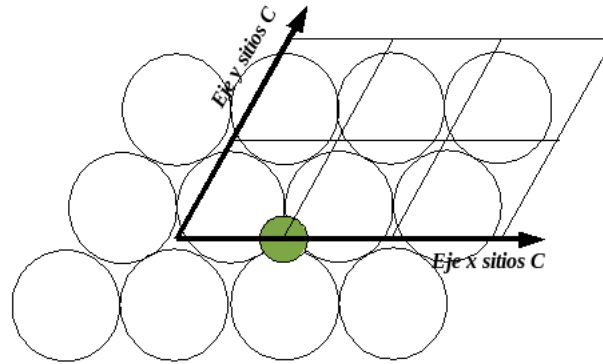


Figura 3.6: Los sitios orientados hacia arriba corresponden a los sitios C. Se ejemplifica el uso de estos ejes colocando una partícula en la posición C_{10} .

3.3. Condiciones para la adsorción de partículas incidentes

3.3.1. Metodología general

En casi todo tipo de situaciones se tiene que para que algo o alguien ocupe un lugar determinado, es necesario que dicho sitio esté desocupado. Sin embargo, en este modelo de fisisorción, dicha condición de inclusión no es determinante para la ocupación del sitio, sino una condición de posible adsorción. Para que un sitio sea considerado como sitio de posible adsorción, es necesario que el sitio elegido en el tiempo t^* sea un sitio que haya estado desocupado (que tenga valor de $k = 0$) en el tiempo $t^* - 1$. Inicialmente (a $t = 0$) todos los valores k estarán igualados a cero, por lo cual, para los sitios elegidos en $t = 1$, éstos tendrán un valor de $k = 1$ y se obtendrá la primera configuración con adsorción. Para las siguientes unidades temporales, antes de ser aceptados ciertos sitios como nuevos sitios de adsorción, la configuración al tiempo t^* se almacena en un arreglo L_a y cada uno de los sitios elegidos en $t^* + 1$ deberá ser evaluado considerando el arreglo L_a . En caso de que para un sitio dado $k = 0$ en el arreglo L_a podrá tomar el valor de $k = 1$ en la nueva configuración; en caso contrario, la partícula será rechazada y k adquirirá el valor de 0 para ese sitio. Este proceso se lleva a cabo con todos los sitios elegidos y da la configuración resultante en $t^* + 1$ que denotamos por L . Como ejemplo, supóngase que se elige el sitio B_{23} ; en este caso podría suceder que:

- Si para B_{a23} $k = 1$, el sitio B_{23} no podrá ser ocupado y B_{23} regresará al valor de $k = 0$.

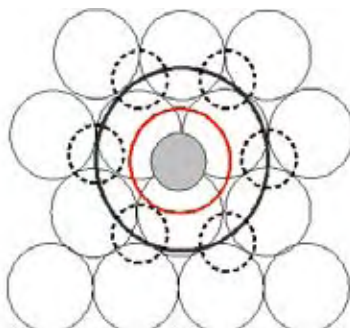


Figura 3.7: Se muestran las dos vecindades más cercanas a un sitio de adsorción. El círculo rojo es la vecindad a primeros vecinos y el círculo negro corresponde a la vecindad de segundos vecinos. Como puede observarse, el valor máximo que puede obtenerse para la segunda vecindad es de seis para ambos sitios B y C de adsorción .

- Si para B_{a23} $k = 0$, el sitio B_{23} podrá ser ocupado y a B_{23} se le dará el valor de $k = 1$.

3.3.2. Primeros y segundos vecinos

Como ya se mencionó con anterioridad, el término de primeros vecinos corresponde a los sitios de adsorción que se encuentran localizados en los sitios contiguos a determinado sitio superficial. En general, cada de sitio cuenta con tres primeros vecinos como puede verse en la figura 3.7.

Los segundos vecinos corresponden a los sitios localizados en la vecindad inmediata posterior a los primeros vecinos, por lo que la cantidad total de sitios de adsorción en los lugares de segundos vecinos para cada sitio es de 6 (ver figura 3.7).

Regresando a las condiciones de ocupación, otra condición que se tiene para que pueda o no ocurrir la adsorción es la que se presenta debido a la configuración y al tamaño de los átomos involucrados. Si una partícula ocupa un sitio de adsorción y su radio atómico es mayor o igual que la mitad de la distancia entre dos sitios de adsorción contiguos, la partícula se convierte en un obstáculo físico y los tres sitios en la primera vecindad (figura 3.8) son descartados para adsorción. Así pues, en este modelo cuando un átomo de gas es adsorbido, ningún otro átomo podrá llegar a ocupar un sitio de primera vecindad. Por ejemplo, en la figura 3.8 se tienen tres círculos de diferente color: azul, verde y amarillo, que señalan diversos sitios elegidos. El círculo azul corresponde a un sitio ocupado por una partícula en la configuración L_a al tiempo $t^* - 1$. Al tiempo t^* se escogieron dos sitios de

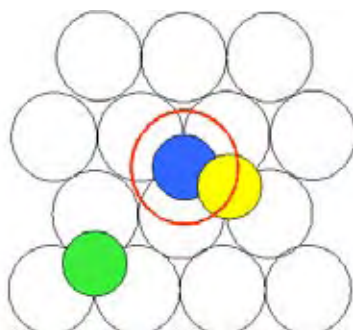


Figura 3.8: Sitios de los primeros vecinos. El círculo rojo muestra los tres sitios que conforman la primera vecindad de un átomo ya adsorbido (círculo azul). Si un átomo llega a caer en esta zona (círculo amarillo), es rechazado debido a que se tiene un traslape de átomos; en cambio, si se elige un sitio fuera de esta vecindad (círculo verde), entonces sí puede considerarse para la adsorción.

adsorción marcados con los círculos verde y amarillo. El sitio verde tiene la posibilidad de que otro átomo sea adsorbido debido a que cuenta con un sitio vacante en la vecindad de primer vecino; en cambio, el sitio amarillo no podrá adsorber porque cayó en un sitio de primer vecino con respecto al sitio azul y por lo tanto cambiará su valor de ocupación a 0.

A diferencia de los primeros vecinos, los átomos que se sitúan en la segunda vecindad no determinan una condición de ocupación directa, ya que al colocar tomos en esta vecindad, no se presenta un traslape de los mismos. Sin embargo, juegan un papel primordial para el cálculo de las probabilidades de adsorción y de desorción como será explicado en la sección 3.4.

3.3.3. Adsorción simultánea

Debido a que se manejan dos configuraciones en cada paso temporal (L_a y L) y a que se eligen los sitios de incidencia de manera aleatoria, cabe la posibilidad de elegir en t^* dos o más sitios de adsorción que sean permitidos por haber encontrado espacios vacantes dejados en el tiempo $t^* - 1$ pero que se encuentren en primera vecindad uno del otro. Un ejemplo de *adsorción simultánea* se muestra en la figura 3.9. Supóngase que en $t^* - 1$ se adsorbió la partícula azul; para el siguiente paso t^* , se escogen los sitios de adsorción amarillos en un ciclo independiente (figuras 3.9). Como la condición de primeros vecinos se satisface (no se tienen primeros vecinos con respecto a la configuración L_a) se tiene una condición de ocupación simultánea (lado izquierdo de la figura 3.10), lo cual no puede



Figura 3.9: La adsorción simultánea ocurre cuando en un mismo tiempo t^* se eligen dos sitios que se encuentran en primera vecindad. Supóngase que la partícula azul se adsorbió al tiempo $t^* - 1$ y que en t^* se eligieron dos sitios de adsorción diferentes (partículas amarillas). Estos sitios pueden ser ocupados ya que no se encuentran dentro de la primera vecindad de la partícula azul como es mostrado en ambas figuras.

ser posible. Por ello, las partículas que se encuentren en esta situación son rechazadas, quedando finalmente como en la figura 3.10 (derecha); este paso se sigue una vez que son lanzadas todas las partículas correspondientes a cada unidad temporal.

3.4. Procesos de adsorción y de desorción

Una vez que se han elegido los sitios en donde puede llevarse a cabo la adsorción, se calcula la probabilidad que define si la partícula es adsorbida o no en dicho sitio. Para que una partícula pueda adsorberse sobre la superficie requiere, además de las condiciones anteriores, vencer una barrera energética producida por los átomos ya adsorbidos en unidades temporales anteriores. Posteriormente, se inicia el proceso de desorción sobre la configuración L_a . Antes de que nuevas partículas puedan llegar transcurre cierto tiempo en el cual algunos átomos que ya se encontraban adsorbidos pueden ser expulsados con una cierta probabilidad de desorción.

En el proceso de adsorción, la adhesión de cada átomo incidente depende de la magnitud del pozo de potencial de interacción creado en la superficie y, de la habilidad del sustrato para poder disipar la suficiente energía cinética que la partícula lleva. Por ello, se supone que cualquier partícula con energía cinética menor a la magnitud del pozo de potencial quedará atrapada.



Figura 3.10: La adsorción simultánea surge al comparar ambos sitios amarillos, al notar que se encuentran en la primera vecindad (figura izquierda). Como este estado no es permitido, las partículas que se encuentren ocupando sitios de adsorción simultánea (partículas amarillas) serán desechadas (figura derecha) en esa misma unidad temporal.

Suponiendo que el flujo de átomos de gas que choca sobre la superficie sigue una distribución Maxwelliana n de energía cinética ε representada por la ecuación

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{kT} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \quad (3.3)$$

la probabilidad P_{ads} de que un átomo de Ar incidente pueda adherirse queda determinada por la ecuación

Cuadro 3.1: Parámetros para el potencial interatómico.

Tipo de Potencial	A ($eV \text{ \AA}^{12}$)	B ($eV \text{ \AA}^6$)
Ca–Ar	64,447.4	40.90
Ar–Ar	53,845.3	40.90

$$P_{ads} = \int_0^{E_d} \frac{1}{kT} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon = 1 - e^{-\frac{E_d}{kT}} \quad (3.4)$$

donde E_d , al depender del tipo de átomos que interactúan y de la cantidad de átomos en la segunda vecindad (m), toma la forma

$$E_d = E_{Ar,Ca} + mE_{Ar,Ar} \quad (3.5)$$

En cuanto a la desorción, la probabilidad de que ésta ocurra en un intervalo de tiempo t^* y $t^* + dt$ está dada por

$$dP_{des} = \lambda e^{-\lambda t} dt \quad (3.6)$$

con λ como la razón de desorción. En la razón de desorción se involucran el factor geométrico (h) (tomado como la unidad), la frecuencia de intentos ν_o , la temperatura (T), la constante de Boltzmann (k) y la energía de interacción E_d como se muestra a continuación

$$\lambda = h\nu_o e^{-\frac{E_d}{kT}} \quad (3.7)$$

La probabilidad P_{des} de que cualquier átomo sea desorbido durante un intervalo de tiempo τ está dada por la integración de la ecuación 3.6 (en el modelo el producto $\nu_o \tau$ se tomó igual 1, tal que un paso temporal es equivalente a ν_o^{-1}).

$$P_{des} = \int_0^\tau \lambda e^{-\lambda t} dt = 1 - e^{-\nu_o \tau e^{-\frac{E_d}{kT}}} \quad (3.8)$$

El cálculo de las probabilidades de adsorción y de desorción depende de las energías involucradas en el sistema. Dado que son dos tipos de átomos con los que se cuenta (Ar y Ca), se consideran dos tipos de interacción:

- Entre átomos de gas (argón–argón) y,
- de átomos de gas con átomos del sustrato (argón–calcio).

El tipo de interacción que se presenta principalmente entre estos átomos está descrito por un potencial par de Lennard–Jones, en donde se observa que los átomos interactúan repulsivamente debido a un traslape de nubes electrónicas y, atractivamente mediante la fuerza de van der Waals. La energía de interacción que se tiene es descrita entonces por la ecuación

$$E_{ij} = Ar_{ij}^{-12} - Br_{ij}^{-6} \quad (3.9)$$

donde r_{ij} corresponde a la distancia entre átomos, A es una constante que describe la repulsión y B es otra constante que representa la interacción por van der Waals; ambas dependientes del tipo de átomos que están interactuando: gas–gas o gas–sólido (cuadro 3.1).

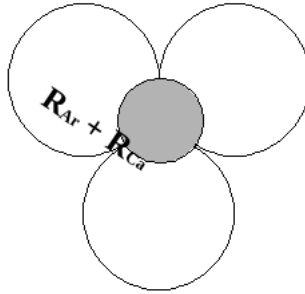


Figura 3.11: Distancia de interacción entre Ar y Ca representada en 2D e igual a la suma de los radios de ambos tipos de átomos.

El parámetro A se eligió para reproducir los parámetros de las redes de gases inertes (5.256 Å para el Ar [18]); en cuanto a la interacción de Ar–Ca fue escogido de manera tal que el mínimo de E_{ij} correspondiera al radio dado por la suma de los radios de Ca y Ar, $r_{ij} = r_{ar} + r_{Ca}$. Los parámetros B se determinaron de la polarizabilidad de la interacción entre Ca y Ar por la fórmula de Slater–Kirkwood [19].

Por la alta simetría del sistema y debido a que la energía de interacción puede ser descrita por fuerzas débiles de corto alcance, las energías de interacción se determinan utilizando los parámetros del cuadro 3.1 en conjunción con la asignación de las posiciones de los átomos a los sitios de una red ideal de estructura fcc característicos del Ca con parámetro de red de 5.576 Å [20]. De manera que la interacción entre Ca y Ar está dada por la ecuación

$$E_{Ar,Ca} = 3 \left(A_{Ar,Ca} R^{-12} - B_{Ar,Ca} R^{-6} \right) \quad (3.10)$$

con sus respectivos parámetros $A_{Ar,Ca}$ y $B_{Ar,Ca}$, donde $R = r_{Ar} + r_{Ca}$ (ver la figura 3.11)).

Y la interacción Ar–Ar entre primeros vecinos, se representa por la ecuación

$$E_{Ar,Ar} = A_{Ar,Ar} D^{-12} - B_{Ar,Ar} D^{-6} \quad (3.11)$$

con $D = 2r_{Ca}$ (ver figura 3.12).

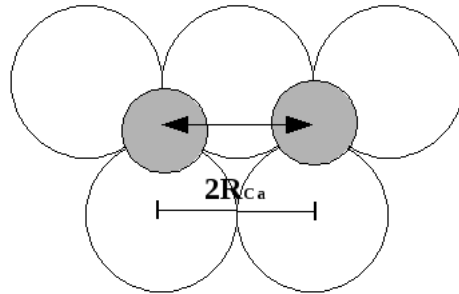


Figura 3.12: Distancia de interacción entre Ar y su primer vecino Ar representada en 2D, que corresponde al tamaño del diámetro del Ca.

3.5. Modelo de simulación: descripción general

De manera general el proceso que se sigue es:

1. **Elección de sitios de adsorción.** En cada paso temporal son elegidos aleatoriamente n sitios superficiales.
2. **Condición de inclusión.** Si el sitio elegido está desocupado entonces la partícula de gas incidente puede ocupar momentáneamente el sitio, en caso contrario la partícula incidente es rechazada.
3. **Primeros vecinos.** Los sitios que han sido ocupados momentáneamente y que se encuentran en primera vecindad con respecto a una partícula adsorbida en $t^* - 1$ son descartados (debido al tamaño de las partículas) para adsorción.
4. **Adsorción simultánea.** Las partículas que tienen la característica de adsorción simultánea son desechadas.
5. **Probabilidad de adsorción.** Se calcula la probabilidad de adsorción, P_{ads} , como función de la energía de interacción E_a (dependiente de la cantidad de segundos vecinos), que determina la adsorción en el sitio.
6. **Probabilidad de desorción.** Se calcula la probabilidad de desorción, $P_{des}(E_a)$, y se definen los sitios que continúan llenos (en este proceso únicamente son consideradas las partículas del arreglo L_a)

7. **Cobertura.** Se calcula la cobertura alcanzada hasta t^* .

Capítulo 4

Resultados, análisis y discusión

Los resultados obtenidos de la simulación se enfocan en la evolución temporal de la cantidad de átomos de Ar depositada sobre la superficie de Ca. El análisis que se presenta a continuación refleja las características de este proceso con respecto a dos variables: el flujo de partículas que alcanzan la superficie y la temperatura.

Empezando con una superficie vacía y perfectamente plana, las simulaciones se realizaron con flujos de 0.5 %, 1.0 %, 2.0 %, 4.0 %, 8.0 % y 15.0 % para temperaturas desde los 10 K hasta los 200 K en intervalos de 10 K con la finalidad de examinar algunos de los efectos que las modificaciones que aquí se introdujeron tienen sobre los resultados que se reportaron en el trabajo original [??].

El análisis del proceso de la cobertura se realizó en dos partes. En la primera se estudió la dependencia de la cobertura con el flujo a temperatura constante; y en la segunda, la dependencia de la cobertura con la temperatura manteniendo un flujo constante.

4.1. Cobertura

El grado de cobertura representa la cantidad de partículas que están adsorbidas en el tiempo t^* y fue medida en porcentaje con respecto a la cantidad total de sitios de adsorción (en la simulación se usaron $2 \times 400 \times 400$ sitios). Como era de esperar, comenzando con una superficie vacía, el valor de la cobertura se va incrementando como función del tiempo (figura 4.1), hasta que alcanza un estado estacionario determinado por la temperatura T y por el flujo de partículas incidentes f_N .

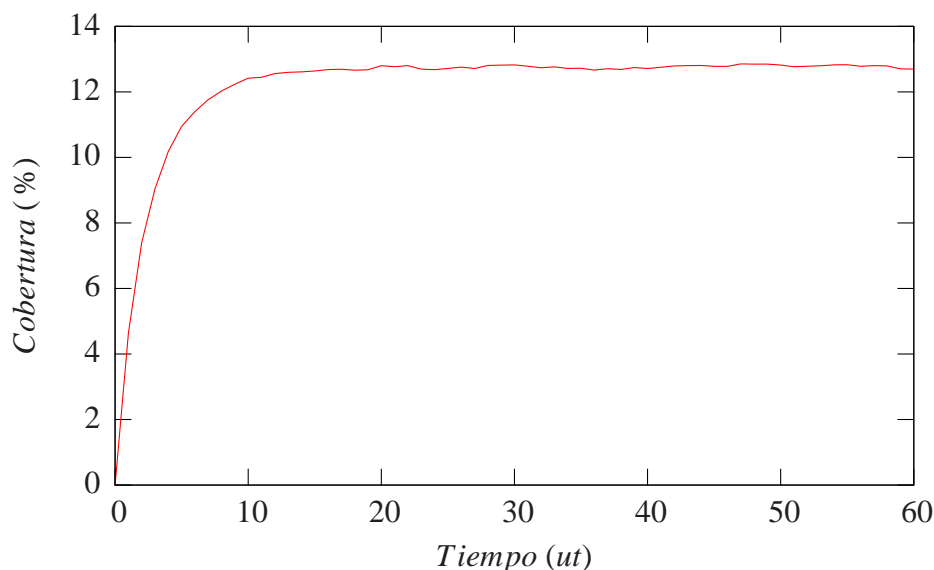


Figura 4.1: Cobertura en función del tiempo para un flujo de 8% a una temperatura de 50 K durante $60t^*$. La cantidad de sitios que son ocupados por las partículas incidentes aumentan hasta las $10t^*$; a partir de allí se comienza a tener un estado estacionario en donde sólo se observan pequeñas variaciones dadas por los procesos de adsorción y desorción estocásticas.

Para entender el estado estacionario, se obtuvo la dinámica de la cantidad de partículas adsorbidas y la dinámica de la cantidad de partículas desorbidas por unidad de tiempo, que se ilustra en la figura 4.2. Como puede observarse de esta figura, existe un período transitorio en el que las cantidades de partículas adsorbidas (línea azul) y desorbidas (línea roja) son distintas. Posteriormente se llega a un estado estacionario a un cierto tiempo en donde ambas magnitudes tienen prácticamente el mismo valor, por lo que al calcular la diferencia entre ellas, denotada por δ_{parts} , ésta se mantiene alrededor de cero para todo tiempo posterior (línea cian).

Nótese que el valor de la cobertura presenta para tiempos largos (ya dentro del régimen "permanente") pequeñas oscilaciones alrededor del valor "estacionario" (ver figura 4.3). Los valores "estacionarios" son reproducibles, mientras que la magnitud de las oscilaciones se mantiene pequeña pero diferente en distintas corridas. Así pues, podría haberse realizado un suavizado de los resultados haciendo muchas corridas y tomando un prome-

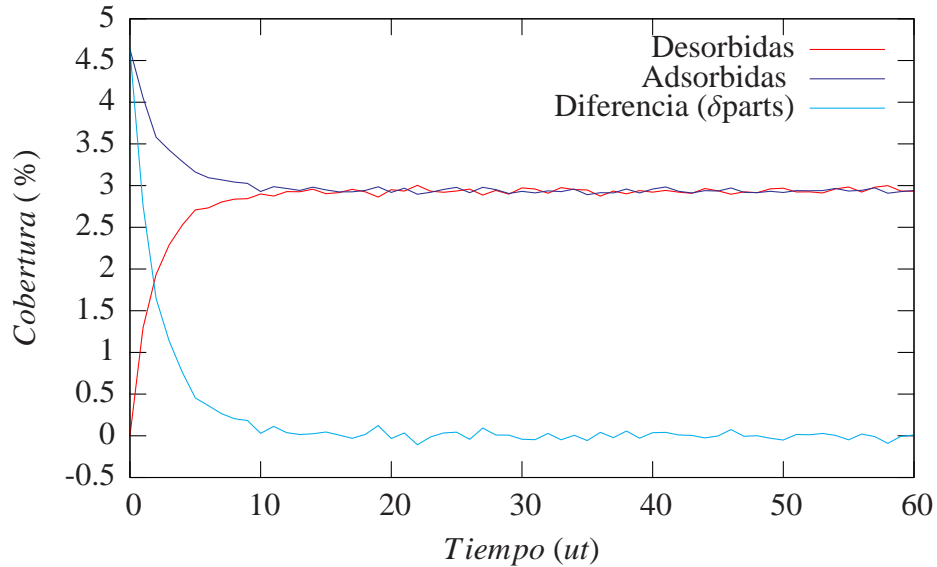


Figura 4.2: Dinámica de la cantidad de partículas que se desorben, se adsorben y de la diferencia entre ellas. Se observa que después de un período transitorio, la cantidad de partículas adsorbidas se compensa con las partículas desorbidas para finalmente llegar a un estado estacionario que se presenta en todas las curvas de cobertura. En este caso se muestra la dinámica cuando se somete al sistema a una temperatura de 50 K y a un flujo del 8%. Por ejemplo, en $t = 0$, 0 partículas se desorbieron y 14833 se adsorbieron, δ parts = 14833, es decir se trata del 4.63 % del total de sitios; en $t=1$ se desorbieron 4138 y se adsorbieron 12978, por lo que δ parts=8840 y el porcentaje del total de sitios es de 2.7625 %; en $t=13$, 9365 partículas fueron desorbidas y 9490 adsorbidas dando como resultado δ parts = 125 y un porcentaje del 0.0378 % del total de sitios.

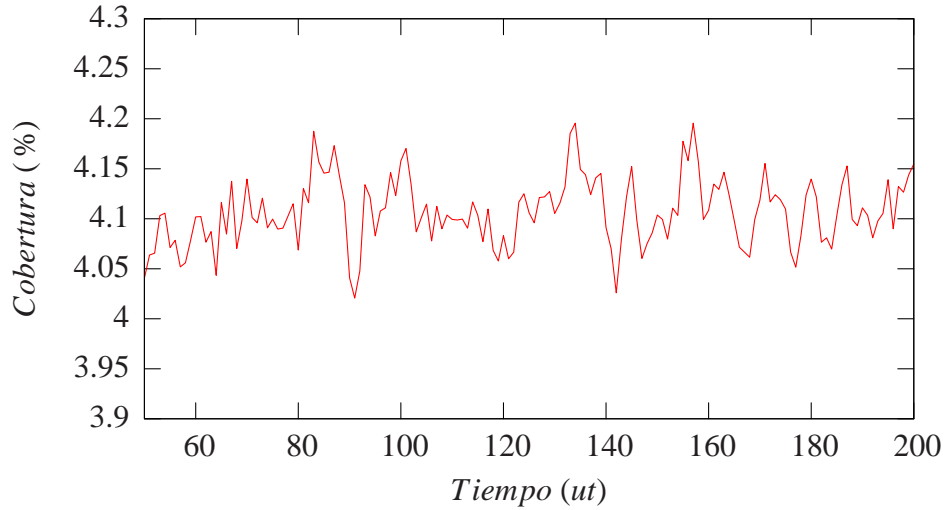


Figura 4.3: Acercamiento de la cobertura en función del tiempo en el estado estacionario de la unidad temporal 50 a la 200 para una cobertura generada a 140 K y a un 8 % de flujo. Se observan las variaciones que se tienen debido al proceso de adsorción y de desorción que se efectúan en cada unidad de tiempo.

dio de las mismas. Como en este momento nuestro interés se centra en dar una descripción cualitativa, este análisis estadístico no fue considerado crucial y por lo tanto fue omitido.

Los estados estacionarios alcanzan diferentes magnitudes en la cobertura dependiendo del flujo y de la temperatura. En teoría, la magnitud de la cobertura que se podría alcanzar en una situación ideal es del 50 % debido a la manera en la que fue modelado el problema. En el capítulo 3 se dieron las reglas de ocupación de sitios y se puntualizó que un sitio de adsorción ocupado hacía nula la posibilidad de que los tres sitios en los lugares de primeros vecinos fueran ocupados, por lo cual, un sitio B anula a tres sitios C y viceversa. El mejor arreglo que podría ser obtenido bajo dichas condiciones es el de un cristal perfecto, que en este caso se alcanzaría ocupando un solo tipo de sitio de adsorción en todo el sistema. Bajo la premisa de que se tiene la misma cantidad de sitios B que de C y de que un sitio B (ó C) cancela la ocupación de los tres sitios C (ó sitios B) de su alrededor, al llenar uno a uno todos los sitios B (ó C), éstos cancelarán a todos los sitios C (ó B) del autómata, por lo cual sólo podrá cubrirse la mitad de los sitios totales de adsorción. Este estado perfecto de ocupación sólo puede ser alcanzado en una situación ideal, que no es el caso considerado

en este trabajo. De manera que en las simulaciones el valor de la cobertura del 50 % se convierte en un valor asintótico.

En los experimentos computacionales se observó que la cobertura mínima alcanzada con las condiciones de temperatura y flujo antes mencionadas, corresponde a un flujo de 0.05 % a una temperatura de 200 K alcanzando a cubrir alrededor del 3 % de los sitios disponibles para la adsorción. En cuanto a la cobertura máxima alcanzada, se llegó a un valor de aproximadamente 48 % para todos los flujos a una temperatura de 10 K.

4.2. Cobertura en función de la temperatura

Se hicieron diversas simulaciones manteniendo un flujo constante que podía tomar valores de 0.5 %, 1 %, 4 %, 8 % y 15 % con tiempos desde $50 t^*$ hasta las $50000 t^*$ dependiendo del tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario. Para cada flujo se fue variando la temperatura en intervalos de 10 K iniciando a los 20 K y terminando a los 200 K. Los resultados para cada flujo fueron cualitativamente semejantes en todos los casos, teniendo como variables la magnitud de la cobertura y el tiempo de desarrollo hacia el estado estacionario (etapa transitoria).

En la figura 4.4 se presenta el resultado de la simulación hecha para un flujo del 8.0 % a cinco temperaturas diferentes: 20, 30, 40, 80 y 140 K durante $200 t^*$. En todos los demás casos, se observó un comportamiento semejante al que se presenta en dicha figura.

De manera general, para los casos de flujo constante, se observó que a temperaturas menores se alcanza una mayor cobertura y que, además, se origina un cambio significativo en la magnitud de la misma al pasar de 30 K a 40 K (figura 4.4). Después de los 40 K la disminución en la cobertura se hace de manera progresiva, pegándose asintóticamente cada isoterma con la isoterma de la temperatura menor inmediata.

Otro aspecto que marca la diferencia entre isotermas es el tiempo requerido para llegar al estado estacionario. Se observa que a menor temperatura el transitorio requiere de una mayor cantidad de tiempo. En el caso presentado en la figura 4.4, para una temperatura de 140 K el estado estacionario se alcanza alrededor de la $t = 5t^*$; para 80 K alrededor de $t = 8t^*$ y para 40 K a $t = 25t^*$ aproximadamente; mientras que para 10 K, 20 K y 30 K a $t = 200t^*$ aún se observa un ligero incremento en la cobertura, por lo cual fue necesario aumentar el tiempo de simulación inclusive hasta $100,000t^*$.

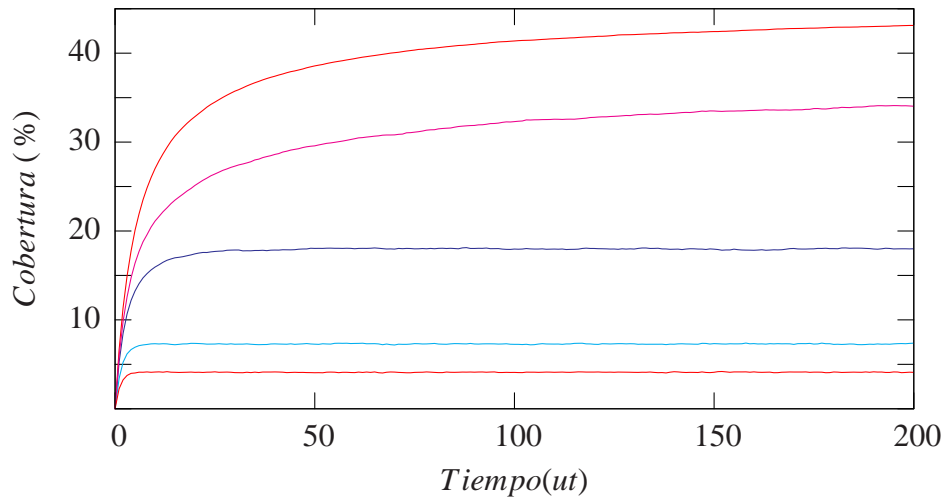


Figura 4.4: Cobertura para un flujo de 8% a diferentes temperaturas. De arriba hacia abajo, $T = 20, 30, 40, 80, 140$ K.

4.3. Cobertura en función del flujo

La dinámica de la cobertura bajo la condición de flujo variable y temperatura constante resulta ser la siguiente: el incremento en la cobertura se da con el incremento en el flujo, por lo que la mayor cobertura se obtiene a un flujo mayor (excepto para $T=10$ K donde la cobertura alcanzada resulta independiente del flujo).

De igual manera que en la sección anterior, se presenta un estado transitorio previo al estado estacionario. Se pudieron observar dos tipos de comportamientos en el transitorio; mientras que para temperaturas menores de 40 K se obtuvo un crecimiento gradual (figura 4.5), a temperaturas mayores se observó un cambio bastante abrupto en este periodo transitorio (figura 4.6).

4.4. Cobertura convergente

Con la finalidad de profundizar en el análisis, es conveniente considerar los efectos de temperatura y flujo sobre la llamada cobertura convergente. Para este trabajo, el término de

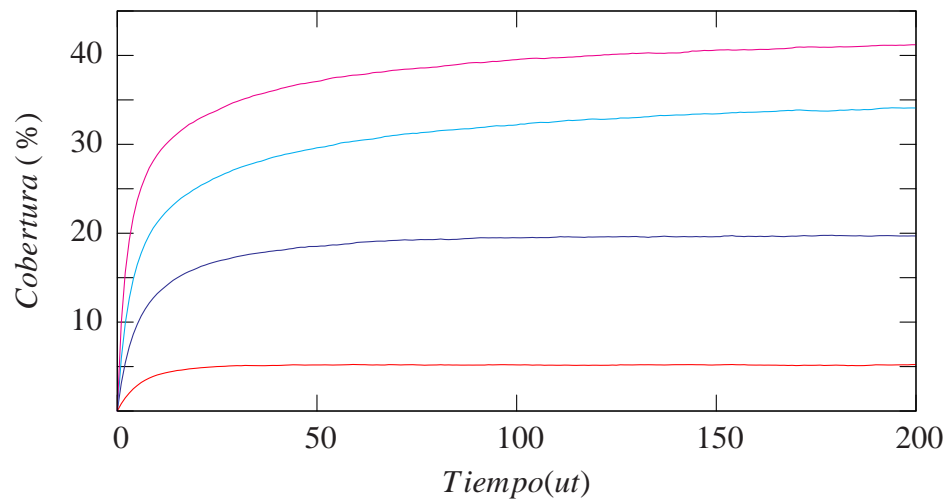


Figura 4.5: Cobertura dejando la temperatura constante a 30 K para diferentes flujos. De abajo hacia arriba flujos de 1.0, 4.0, 8.0 y 15.0 %.

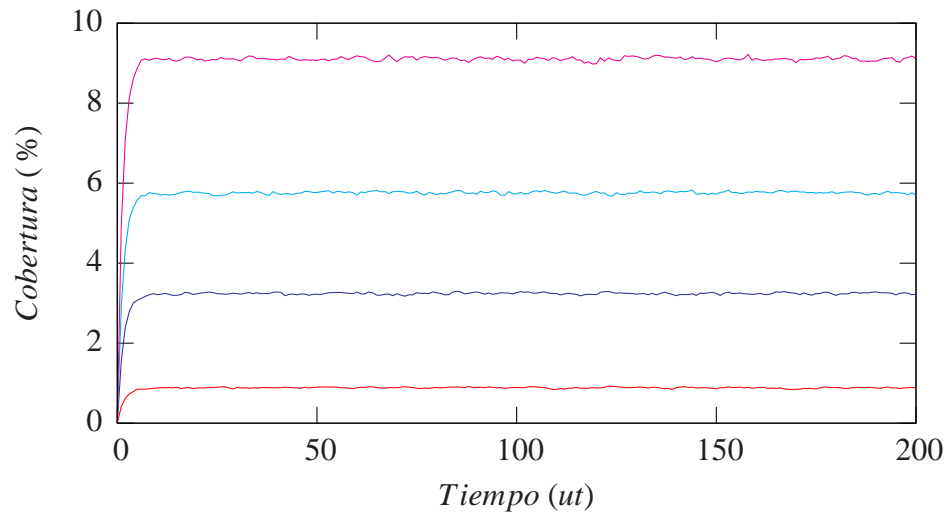


Figura 4.6: Cobertura a temperatura constante, $T=100$ K para diferentes flujos. De abajo hacia arriba flujos de 1.0 %, 4.0 %, 8.0 % y 15.0 %.

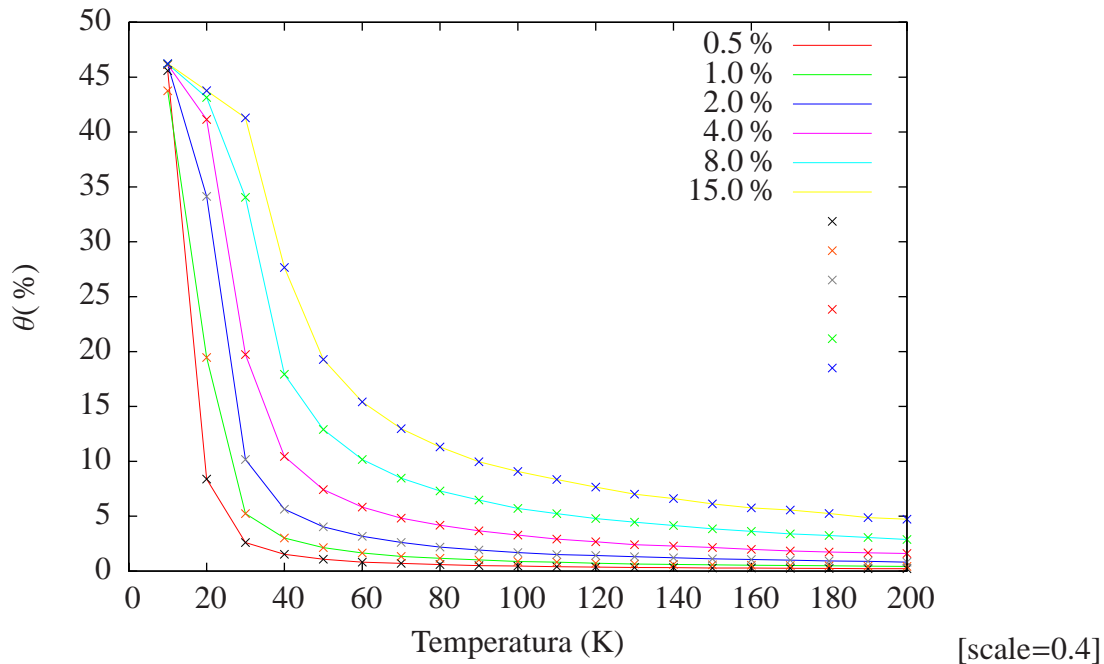


Figura 4.7: Cobertura convergente para todos los flujos con $t=200$.

cobertura convergente se refiere a aquel valor de la cobertura que fue alcanzado estando en el estado estacionario¹.

En la figura 4.7 se muestra la cobertura convergente para todos los flujos y todas las temperaturas hasta las $200t^*$. Inicialmente, a los 20 K se observa una tendencia de convergencia hacia el 40 % de la cobertura, en especial de los flujos de 4.0 %, 8.0 % y 15.0 %, los demás requieren de más tiempo para alcanzar dicho punto debido a que la cantidad de partículas que chocan contra la superficie es muy pequeña (para un 1 % de flujo a 10 K se requiere de $100,000 t^*$ y aún se observó un pequeño incremento como se puede ver en la figura 4.8 donde al parecer ambas gráficas coinciden; sin embargo, al hacer un acercamiento considerando los primeros $2000 t^*$, se nota la diferencia entre ambas, figura 4.9).

Como se apuntó antes, en nuestras simulaciones se observó que a una temperatura baja (alrededor de los 10 K), el valor de la cobertura convergente no depende del flujo de partículas incidentes. En contraste con la gráfica mostrada en la figura 4.10, en nuestro

¹El valor fue tomado en la unidad temporal final de cada simulación

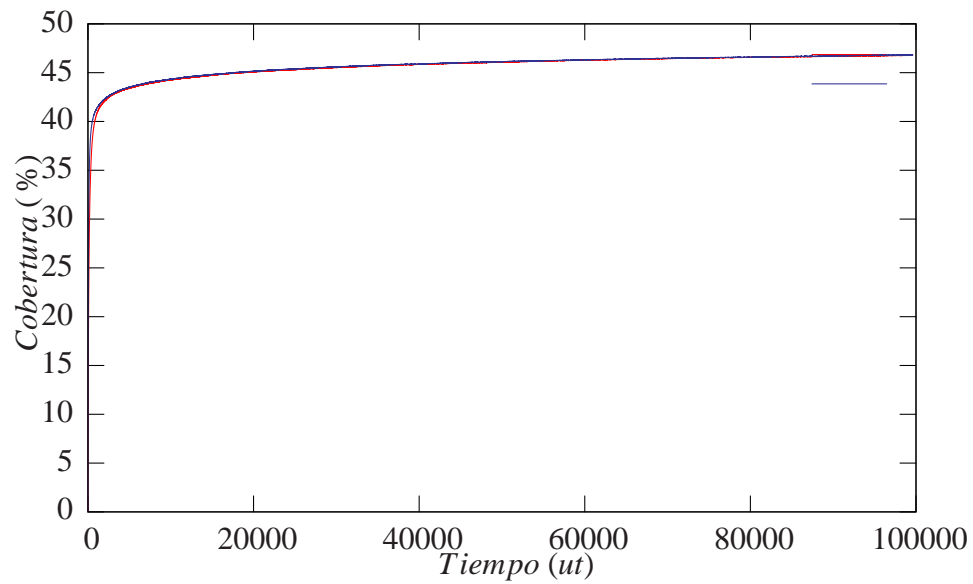


Figura 4.8: Cobertura para flujos de 0.5 (línea roja) y 1 % (línea azul) a una temperatura de 10 K. Se puede observar que el grado de cobertura alcanzado es de alrededor de 46 %, pegándose al valor de convergencia esperado. No obstante también se nota que aún no se ha alcanzado el estado estacionario.

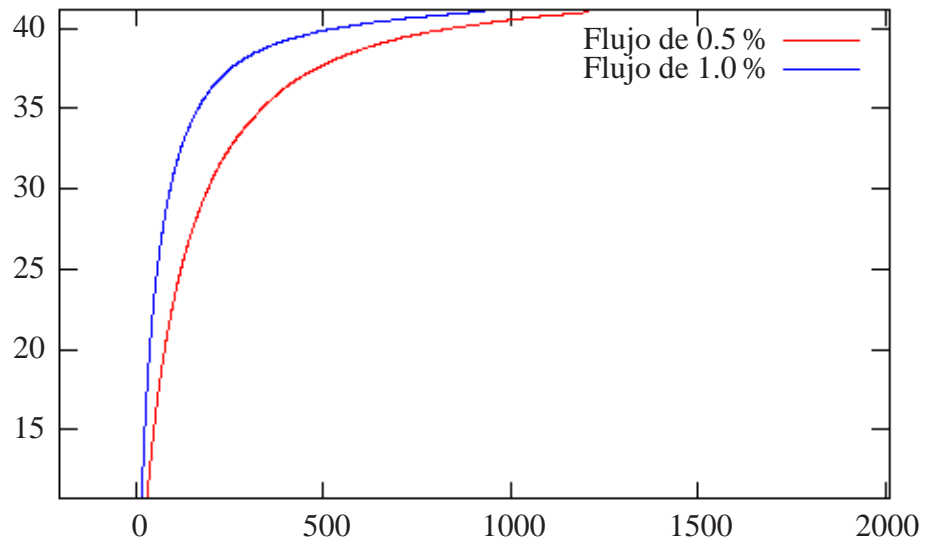


Figura 4.9: Acercamiento a las coberturas con un flujo de 0.5% y 1.0% durante las primeras 2000 t^* . La curva que corresponde al mayor flujo del 1.0% (línea azul) sigue el comportamiento esperado de aumentar su magnitud de manera más rápida que como ocurre en el caso de un flujo del 0.5% (línea roja).

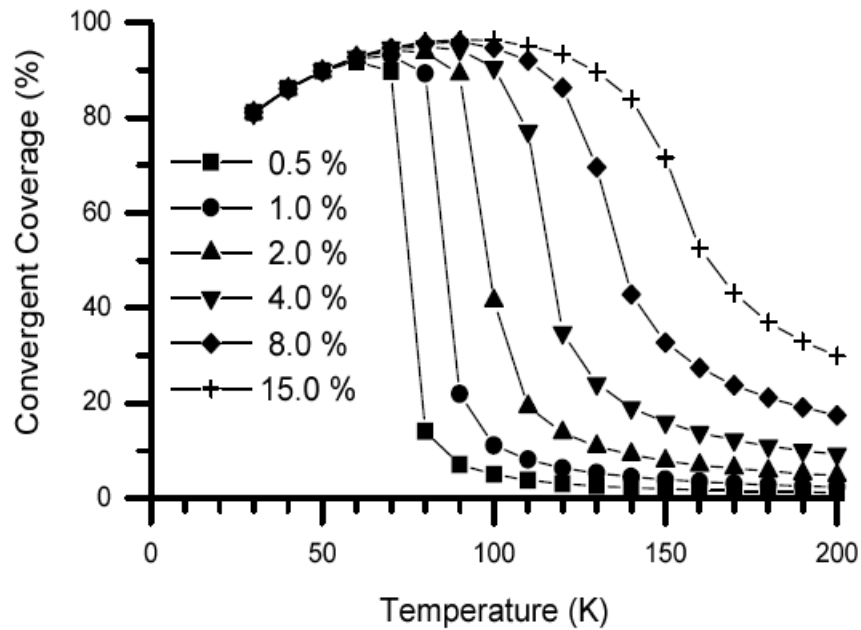


Figura 4.10: Gráfico tomado de la Ref. [15]. Nótese que en este caso la cobertura se ha definido por sitio disponible y por ello los valores de la cobertura convergente pueden llegar a ser cercanos al 100 %. En la gráfica se observa la presencia de máximos en la cobertura convergente para ciertos valores de la temperatura y cambios que podrían indicar un comportamiento crítico para los flujos de 0.5 % y 1 %. También se observa un acercamiento asintótico entre curvas para temperaturas mucho mayores que la temperatura correspondiente a la cobertura convergente máxima.

caso las curvas de cobertura convergente siempre disminuyen al aumentar la temperatura. Cabe hacer notar que también en nuestro caso se mantienen los cambios drásticos para los flujos más pequeños y, si consideramos el comportamiento de las curvas de cobertura convergente (figura 4.10) a partir de la temperatura correspondiente al máximo, nuestros resultados arrojan un comportamiento análogo, incluyendo el acercamiento asintótico entre curvas para temperaturas muy altas (ver figura 4.7).

4.5. Isotermas de adsorción

Con los datos que se tienen de los valores de cobertura y con la condición de adsorción en una monocapa, se pueden calcular las isotermas de adsorción utilizando el modelo de Langmuir. En la etapa de transición, que corresponde al lapso de tiempo en el que alrededor del 70 % de la cantidad de partículas que estarían adsorbidas en la cobertura convergente se ha adsorbido, se tomaron los valores del número de partículas adsorbidas (N), el flujo (f_N) y el tiempo t_a para ajustarlos linealmente a una gráfica con la ecuación

$$\frac{1}{N} = \frac{1}{KN_m C_{eq}} + \frac{1}{N_m} \quad (4.1)$$

donde N_m corresponde al número de partículas en la monocapa, K es la constante de adsorción y C_{eq} la constante de equilibrio dada por

$$C_{eq} = \frac{N}{S} = f_N \times t_a \quad (4.2)$$

con S como la cantidad total de sitios de adsorción.

Este ajuste proporciona los datos necesarios para calcular el valor de K y posteriormente del incremento en la energía libre de Gibbs (ΔG) como sigue

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (4.3)$$

donde R es la constante universal de los gases y T la temperatura en Kelvin.

El valor de ΔG puede ser utilizado para obtener una prueba de consistencia interna del modelo comparando $\Delta G/RT$ con el valor (E/kT) que se implementó en el modelo para la energía de interacción adsorbato-adsorbente y que cae alrededor de 0.57 (en unidades de kT) para $T = 30$ K y de 1.70 para $T = 10$ K. Al realizar los cálculos correspondientes se encontró un valor de $\Delta G/RT \approx 3.7$ para $T = 10$ K y $\Delta G/RT \approx 6.37$ para $T = 30$ K; teniendo en cuenta que cada átomo adsorbido puede interactuar con varios átomos de

adsorbente a su alrededor y que la teoría de Langmuir es demasiado simple y debido a la imprecisión involucrada en el proceso de determinación de K y que afecta directamente el valor del cociente $\Delta G/RT$, puede decirse que la concordancia entre los órdenes de magnitud de ambas cantidades es bastante razonable.

Los valores de la constante de adsorción K para dos temperaturas se pueden utilizar fácilmente para determinar los cambios en la entalpía y la entropía del sistema usando la relación termodinámica

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (4.4)$$

4.6. Formación de microestructuras

El enfoque utilizado en este trabajo permite también obtener una imagen pictórica de la evolución temporal de la microestructura que se obtiene durante el proceso de absorción ya que pueden determinarse directamente las posiciones de ocupación de las partículas adsorbidas. Así, es posible estudiar el efecto que tanto flujo como temperatura tienen sobre dicha evolución. Las figuras que siguen ilustran esta evolución para unos ciertos valores de T y f_N . (ver figuras 4.11).

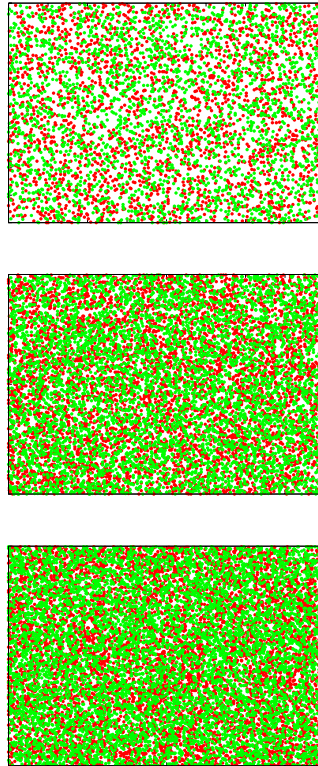


Figura 4.11: Evolución de una microestructura sometida a las condiciones de 30 K con un flujo de 1 % a tres tiempos diferentes: $1t^*$, $5t^*$ y $10t^*$ respectivamente. Los círculos rojos representan las partículas que son adsorbidas en el sitio B y los círculos verdes las partículas ocupando un sitio C. Las regiones en blanco incluyen tanto los átomos de calcio como los sitios B y C no ocupados.

Capítulo 5

Conclusiones y posibles trabajos posteriores

En este trabajo se desarrolló un modelo para el estudio de la fisisorción de átomos de Ar sobre una superficie cristalina de Ca, apoyado con un programa de simulación computacional usando autómatas celulares.

El modelo se basó en el estudio realizado por Zacate *et al* [15] al que se le hicieron las siguientes modificaciones:

1. La adsorción en cada paso de tiempo puede ocurrir indistintamente en cualquiera de los dos tipos de sitio B y C aplicando a la vez las reglas de aceptación para cada partícula lanzada.
2. La cobertura en este trabajo es calculada con respecto a la cantidad de sitios totales de adsorción mientras que en el estudio original la cobertura es calculada por cantidad de sitios disponibles de adsorción.

Con estas ligeras modificaciones se obtuvieron resultados útiles para el estudio cualitativo de la dependencia de la cobertura y la cobertura convergente con el flujo y con la temperatura. De los mismos se desprenden las siguientes observaciones:

1. La cobertura tiene un comportamiento en el que su magnitud aumenta al disminuir la temperatura cuando el sistema es mantenido a un flujo constante.

2. Con las condiciones de una temperatura de 200 K a un flujo del 0.5 %, correspondientes a la máxima temperatura implementada y al mínimo flujo, el sistema presentó una mínima cobertura de partículas incidentes mucho menor al 5 %.
3. Al estudiar el comportamiento de la cobertura convergente (figura 4.7) se encontró que ésta puede llegar a ser de alrededor del 46 % de los sitios totales de adsorción. Este valor se presenta para todos los flujos a una temperatura de 10 K, lo cual muestra la independencia de la cobertura con respecto al flujo a dicha temperatura.
4. En nuestro caso, las curvas de cobertura convergente siempre disminuyen al aumentar la temperatura y, para un flujo fijo, el valor más alto de la cobertura se presenta a la temperatura más baja considerada.
5. Para los flujos más pequeños se observan cambios drásticos en los valores de la cobertura convergente para variaciones pequeñas de temperatura (figura 4.7)
6. Para temperaturas altas, hay un acercamiento asintótico entre las diferentes curvas de cobertura convergente (ver figura 4.7).

Por otra parte, en este trabajo también se obtuvieron isoterma de adsorción y se calcularon las constantes correspondientes usando el modelo de monocapa de Langmuir. Con estos valores es fácil determinar las cantidades termodinámicas involucradas en el proceso (cambios en la energía libre de Gibbs, entalpía y entropía).

Si se comparan las observaciones precedentes con las reportadas en la Ref. [15], como ya se indicó en el capítulo anterior se encuentran algunas diferencias notables. Dado que las modificaciones realizadas al modelo original no son muy sofisticadas, cabría razonablemente preguntarse el por qué de estas diferencias. La respuesta a esta pregunta, que no es trivial dado que no se cuenta con el código utilizado en el trabajo de Zacate *et al*, debería provenir del experimento. Sin embargo, hasta donde sabemos (una búsqueda bibliográfica arrojó resultados negativos) esto no es posible debido a que el calcio es un metal que reacciona fácilmente con las sustancias presentes en la atmósfera formando gases y compuestos peligrosos además de ser altamente flamable. la falta de datos experimentales imposibilitó la validación y confrontación de ambos modelos. No obstante, se realizó una prueba de consistencia interna del modelo que arrojó una concordancia razonable entre los órdenes de magnitud de las energías involucradas en la interacción adsorbato-adsorbente y las que se obtienen de las isoterma de adsorción

La versatilidad del programa de simulación, permite la obtención directa de la evolución de las microestructuras formadas conforme se adsorben las partículas. Con esto, se pueden en principio determinar las condiciones de las variables involucradas para la creación de determinada estructura.

Por otra parte, el código de simulación de adsorción de argón sobre una superficie de calcio usando autómatas celulares está escrito de forma que, con modificaciones menores, se pueda usar para otro tipo de material adsorbente y otro gas adsorbido. En particular, si se desea estudiar por ejemplo la adsorción de partículas monoatómicas o poliatómicas sobre una superficie metálica únicamente se tendría que modificar el valor de las constantes utilizadas como lo son los radios atómicos, el tipo de potencial de interacción entre los compuestos o los parámetros del mismo, etc.

Por último, en cuanto a las perspectivas se puede puntualizar que el marco teórico desarrollado y el programa de simulación de adsorción de gases sobre una superficie ofrecen una alternativa para abordar el estudio de la adsorción de diversos gases, como el CO_2 , sobre diversas superficies. El secuestro de este gas, además de ser una opción para el control de la contaminación, puede representar una fuente inagotable de combustible mediante su conversión a productos de valor agregado. Lo anterior implica encontrar un material que pueda adsorber tanto dióxido de carbono como hidrógeno de manera eficiente y el robustecimiento del modelo presentado en este trabajo permitiría hasta cierto grado, determinar las condiciones necesarias de concentración y de temperatura para crear esa estructura superficial óptima.

Apéndice A

Presentación del programa

En esta sección se dará una explicación detallada de las variables, funciones y manera de operar el código escrito.

El código de simulación fué escrito en el *Lenguaje de programación C* y antes de correrlo por primera vez, es necesario crear una carpeta con el nombre **dat**, ya que es allí a donde se mandarán los datos de salida.

El código consta de dos partes (dos archivos): una es el programa principal "*adsorcion.c*" y la otra es el archivo "*funciones.c*" que es donde se encuentran todas las funciones que manda llamar el programa principal. Para realizar una corrida es necesario especificar los siguientes valores en el archivo *funciones.c*, los cuales se encuentran en la parte superior del mismo:

1. **T**, temperatura de simulación en Kelvin.
2. **Tiempo**, tiempo que se dejará correr el programa en unidades temporales (*ut*).
3. **Porcentaje**, flujo de partículas que chocan con la superficie (en enteros, el programa lo convierte a decimal)¹.

Una vez que se modificaron los valores anteriores, debe compilarse de la siguiente manera:

```
gcc adsorción.c -lm
```

¹Colocar un porcentaje de 8(%), corresponde a un flujo de 0.08x400x400 partículas chocando contra la superficie

y para ejecutarlo dar la instrucción:

./a.out

Mientras el programa corre, aparecen 3 columnas de datos en la pantalla que corresponden al tiempo, número de partículas y cobertura (en porcentaje).

Los datos que aparecen en la pantalla también son escritos en 1 archivo con los 3 tipos de datos anteriores:

1. columna 1: tiempo (ut)
2. columna 2: cantidad de partículas adsorbidas al tiempo ut
3. columna 3: cobertura al tiempo ut

Las constantes que utiliza el programa aparte de las ya señaladas con anterioridad son:

1. **lx**, cantidad de celdas sobre el eje x.
2. **ly**, cantidad de celdas sobre el eje y ($lx = ly$ debido a que el arreglo es cuadrado).
3. **tot_sit**, cantidad total de sitios de adsorción (400 x 400 celdas).
4. **rAr**, radio del Argón.
5. **rCa**, radio del Calcio
6. **porc**, cambia el porcentaje a decimal.
7. **n_veces**, determina la cantidad de partículas que chocarán contra la superficie
8. **kt**, constante de Boltzmann en $\frac{E_v}{K}$.
9. **aArCa**, **bArCa**, constantes del potencial para la interacción Argón-Calcio.
10. **aAr**, **bAr**, constantes del potencial para la interacción Argón-Argón.

El programa "adsorcion.c" utiliza 4 arreglos bidimensionales: $B_a[i][j]$, $C_a[i][j]$, $B[i][j]$, $C[i][j]$, que corresponden a los sitios de adsorción B y C ; la letra "a" denota la configuración nueva una vez que ya concluyeron los procesos de adsorción y desorción; mientras que los otros arreglos son los sitios donde aún no se ha concluido con esos procesos. En adelante $L[i][j]$ denotará $B[i][j]$ ó $C[i][j]$ indistintamente y $L_a[i][j]$ denotará $B_a[i][j]$ ó $C_a[i][j]$.

A.1. Descripción de las funciones

Inicialmente no se cuenta con una configuración base, se inicia directamente con el proceso de adsorción y después con el de desorción para todas y cada una de las unidades temporales. En cada etapa temporal cuando finaliza la desorción, se cuenta la cantidad total de partículas que se han adsorbido, ese dato es mandado al archivo junto con la cobertura y el tiempo.

En orden de aparición en el programa, para $ut = 0$ y hasta $ut = \text{tiempo total}$ se realiza lo siguiente:

- **cuenta:** cuenta la cantidad total de partículas después del proceso de adsorción y desorción.
- **elige_sit:** elige aleatoriamente los sitios posibles de adsorción $L[i][j]$; si el sitio elegido corresponde a un sitio no ocupado, es decir, $L_a[i][j] = 0$ (donde 0 y 1 denotan sitio desocupado y sitio ocupado respectivamente), se le asigna a $L[i][j]$ el valor de 1 momentáneamente; en caso contrario (elección de un sitio ocupado) se le da el valor de $L[i][j] = 0$.
- **nearest:** verifica que no haya primeros vecinos; si encuentra alguno entonces $L[i][j] = 0$, de lo contrario continúa con el valor de 1.
- **contiguos:** si en el proceso de elección de sitios se tomaron dos o más sitios que son factibles para adsorción y que son primeros vecinos (*adsorción simultánea*), ambos sitios son descartados.
- **EArCa y EAr:** se obtienen los valores de las energías necesarias para calcular el valor de la probabilidad de adsorción.
- **Pdes y Pads:** cálculo de la probabilidad de desorción y de la probabilidad de adsorción respectivamente.
- **azar:** genera un número pseudoaleatorio que es utilizado para definir el valor de ocupación de los sitios.
- **nnl:** calcula la cantidad de segundos vecinos.
- **proc_ads:** se realiza todo el proceso de adsorción, tomando valores de otras funciones. Se definen los sitios en donde las partículas son adsorbidas.

- **proc_des**: proceso de desorción, se obtienen los sitios donde se desorben las partículas.
- **pasa**: genera un solo arreglo. Pasa los valores $L[i][j]$ al arreglo $La[i][j]$.

A.2. Archivos de salida

Se generan dos archivos: *COBERTURA*.dat* y *DIN_PARTS*.dat*.

El primer archivo guarda la unidad temporal, la cantidad de partículas adsorbidas y la cobertura, ambas como función del tiempo.

El segundo escribe la unidad temporal, partículas con que inicia el cálculo, partículas adsorbidas y partículas desorbidas en la unidad de tiempo.

Quitando el símbolo de comentario (*//*) en la función "*escribe*" pueden generarse otros dos archivos de datos donde se guardan las coordenadas de los sitios ocupados a un tiempo *ut* para observar la estructura que se forma en ese tiempo.

Bibliografía

- [1] [http : //www.grida.no/climate/ipcc_ar/wg1/005.htm](http://www.grida.no/climate/ipcc_ar/wg1/005.htm).
- [2] John Houghton. *Presentation to Forum, St. Anne's College*. 2002.
- [3] C. Kubiak and Sathrum A. Device Uses Solar Energy To Convert Carbon Dioxide Into Fuel. Mallorca, 2007.
- [4] W.A.Steele and M.J.Bojan. *Pure and Appl.Chem.*, 61(11):1927–1932, 1989.
- [5] V.V.Simonyan. *J. Chem. Phys.*, 114(9):4180–4185, 2001.
- [6] G.Stan and M.W.Cole. *Surf. Sci.*, 395(280), 1998.
- [7] G.Stan. *J. Low Temp. Phys.*, 113(447), 1998.
- [8] G.Stan and M.Hartman. *Phys. Rev.*, 61(7288), 2000.
- [9] A.M.Vidales. *Phys.Rev.B*, 58(R13426), 1998.
- [10] A.Gordon and P.B. Saeger. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(4647), 1999.
- [11] M.Cinke. *Chem. Phys.Lett.*, 376(761), 2003.
- [12] P.Sreekumar. *Ind. Eng. Chem. res.*, 37:2188–2192, 1998.
- [13] J.Faraudo. *Phys.Rev. E.*, 65(037101):1–4, 2002.
- [14] K.J.W.Atkinson. *JOM-e*, 51(8), 1999.
- [15] Zacate M. and Grimes R. *Mater. Sci. Eng.*, 7:355–367, 1999.
- [16] Rouquerol J. and Sing S. W. *Adsorption by powders and porous solids, principles, methodology and applications*. Academic Press.

-
- [17] [http : //es.wikipedia.org/wiki/aut %c3 %b3matas_celulares](http://es.wikipedia.org/wiki/aut%c3%b3matas_celulares).
- [18] Henshaw D G. *Phys. Rev*, 111(1470), 1958.
- [19] Fowler P W, Knowles P J, and PyperÑ C. *Mol. Phys.*, 56(83), 1985.
- [20] Wickoff R W G. *Crystal Structures*, 1, 2nd. ed., 1964.