



Universidad Nacional de San Luis

Facultad de Ciencias Físico, Matemáticas y Naturales

Departamento de Física

Instituto de Física Aplicada - CONICET

***Diferentes Esquemas Dinámicos
en la Cinética de
Adsorción-Desorción***

Sergio Manzi

Rolando Belardinelli

Josefina Huespe

Víctor Pereyra

CINÉTICA DE PROCESOS SUPERFICIALES

CATÁLISIS
HETEROGÉNEA

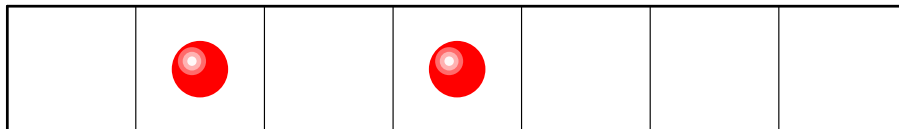


PROCESOS EN INTERFACE
GAS-SÓLIDO

DESCRIPCION DE LA CINETICA DE ADSORCION-DESORCION

Modelo de Gas de Red Cinético

**GAS DE RED
UNIDIMENSIONAL**



$i-3$ $i-2$ $i-1$ i $i+1$ $i+2$ $i+3$

$$H = E_s \sum_{i=1}^M N_i - \frac{1}{2} V \sum_{\langle i,j \rangle} N_i N_j$$

- Se conocen las soluciones exactas para el cubrimiento y la correlación de a pares.
- A partir de 2D existen transiciones de fase!!!!

FORMULACION DEL PROBLEMA

La Ecuación Maestra

$$\frac{dP(\mathbf{n};t)}{dt} = \sum_{\mathbf{n}'} [W(\mathbf{n};\mathbf{n}')P(\mathbf{n}';t) - W(\mathbf{n}';\mathbf{n})P(\mathbf{n};t)]$$

$$W_{ads-des}(\mathbf{n}';\mathbf{n}) = \sum_i \left[w_a (1-n_i) (A_0 + A_1 (n_{i-1} + n_{i+1}) + A_2 n_{i-1} n_{i+1}) \right. \\ \left. + w_d n_i (D_0 + D_1 (n_{i-1} + n_{i+1}) + D_2 n_{i-1} n_{i+1}) \right] \delta(n'_i, 1-n_i) \prod_{j \neq i} \delta(n'_j, n_j)$$

Cubrimiento



$$\theta = \langle N \rangle = \frac{1}{M} \sum_i \sum_{\mathbf{n}} N_i P(\mathbf{n};t)$$

Correlación de a pares



$$\langle NN \rangle = \frac{1}{M} \sum_i \sum_{\mathbf{n}} N_i N_{i+1} P(\mathbf{n};t)$$

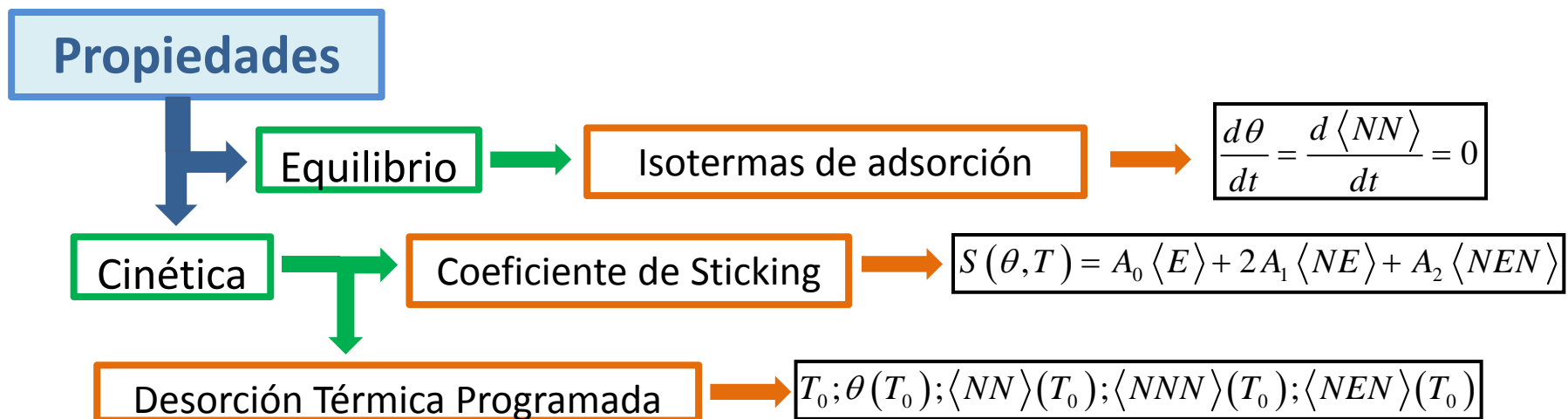
Obtención de las Ecuaciones Cinéticas

$$\frac{d\langle N \rangle}{dt} = w_a [A_0 \langle E \rangle + 2A_1 \langle NE \rangle + A_2 \langle NEN \rangle] - w_d [D_0 \langle N \rangle + 2D_1 \langle NN \rangle + D_2 \langle NNN \rangle]$$

$$\frac{d\langle NN \rangle}{dt} = 2w_a [(A_0 + A_1) \langle NE \rangle + (A_1 + A_2) \langle NEN \rangle] - 2w_d [(D_0 + D_1) \langle NN \rangle + (D_1 + D_2) \langle NNN \rangle]$$

$$\begin{aligned} \frac{d\langle NNN \rangle}{dt} = w_a [& 2(A_0 + A_1) \langle NNE \rangle + (A_0 + 2A_1 + A_2) \langle NEN \rangle + 2(A_1 + A_2) \langle NNEN \rangle] \\ & - w_d [(3D_0 + 4D_1 + D_2) \langle NNN \rangle + 2(D_1 + D_2) \langle NNNN \rangle] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\langle NEN \rangle}{dt} = w_a [& 2A_0 \langle NEE \rangle + 2A_1 \langle NEEN \rangle - (A_0 + 2A_1 + A_2) \langle NEN \rangle] \\ & - w_d [2D_0 \langle NEN \rangle + 2D_1 \langle NNEN \rangle - (D_0 + 2D_1 + D_2) \langle NNN \rangle] \end{aligned}$$



$W(\mathbf{n}';\mathbf{n})$ es la probabilidad de transición por unidad de tiempo para que el sistema pase del microestado \mathbf{n} al \mathbf{n}' , y debe cumplir con

El Principio de Balance Detallado

$$W(\mathbf{n};\mathbf{n}') P_0(\mathbf{n}') = W(\mathbf{n}';\mathbf{n}) P_0(\mathbf{n})$$

donde $P_0(\mathbf{n}) = Z^{-1} \exp[-\beta H(\mathbf{n})]$ es la probabilidad en equilibrio

y $Z = \sum_{\{\mathbf{n}\}} \exp[-\beta H(\mathbf{n})]$ es la función de partición

El Principio de Balance Detallado

“impone restricciones”

sobre los coeficientes A_i y D_i .

➤ Si solo hay una partícula adsorbida en el sitio i y todos los demás sitios están vacíos



$$w_d D_0 \exp[-\beta E_s] = w_a A_0$$

➤ Si la partícula adsorbida en el sitio i tiene un solo sitio vecino ocupado (por ejemplo, el $i-1$) y todos los demás sitios están vacíos



$$w_d (D_0 + D_1) \exp[-\beta (E_s + V)] = w_a (A_0 + A_1)$$

➤ Si la partícula adsorbida en el sitio i tiene los dos sitios vecinos ocupados y todos los demás sitios están vacíos



$$w_d (D_0 + 2D_1 + D_2) \exp[-\beta (E_s + 2V)] = w_a (A_0 + 2A_1 + A_2)$$

Balance Detallado provee solo la mitad de las relaciones para fijar estos coeficientes indeterminados.

Es necesario introducir ad-hoc los esquemas dinámicos para obtener el resto de los coeficientes.

Proponer la funcionalidad de la probabilidad de transición.

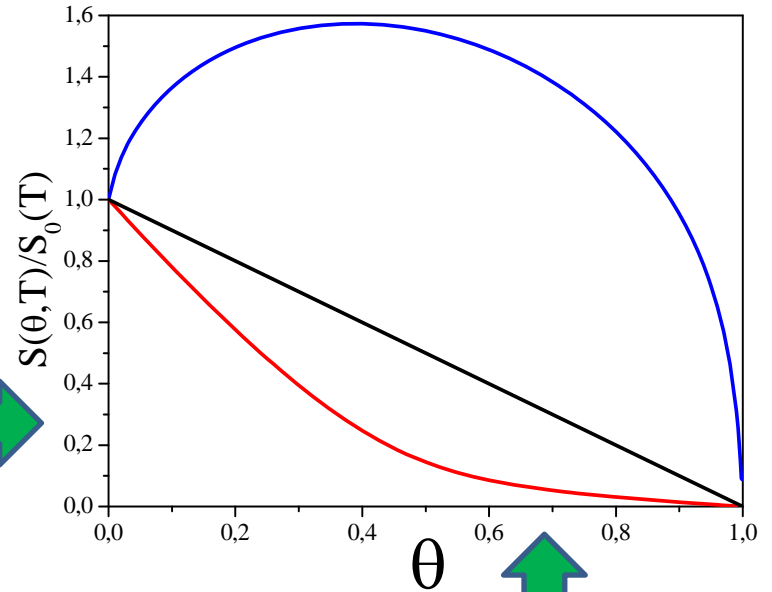
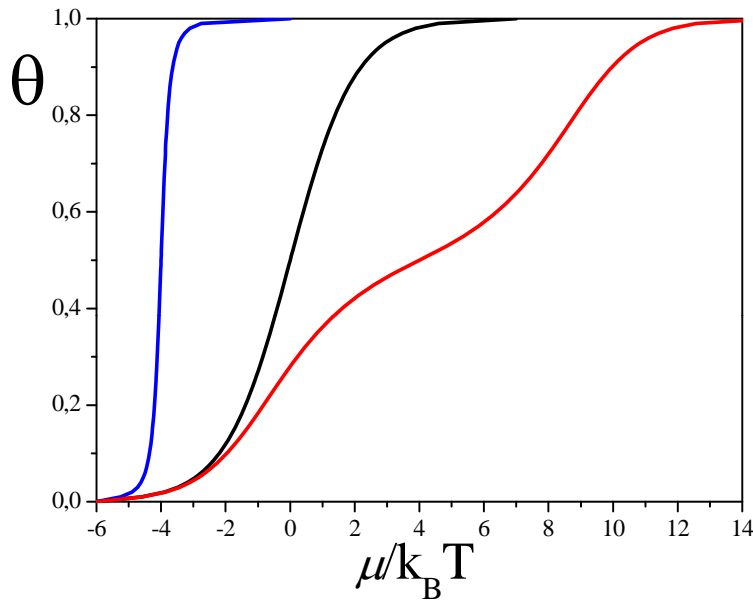
DINAMICAS BLANDAS

- Cinética de Interacción
- Dinámica Blanda de Glauber
- Teoría del Estado de Transición
- Dinámica de Un Paso
- Relación Inversa

DINAMICAS DURAS

- Cinética de Ising
- Dinámica Standard de Glauber
- Dinámica por aproximación de dos pasos

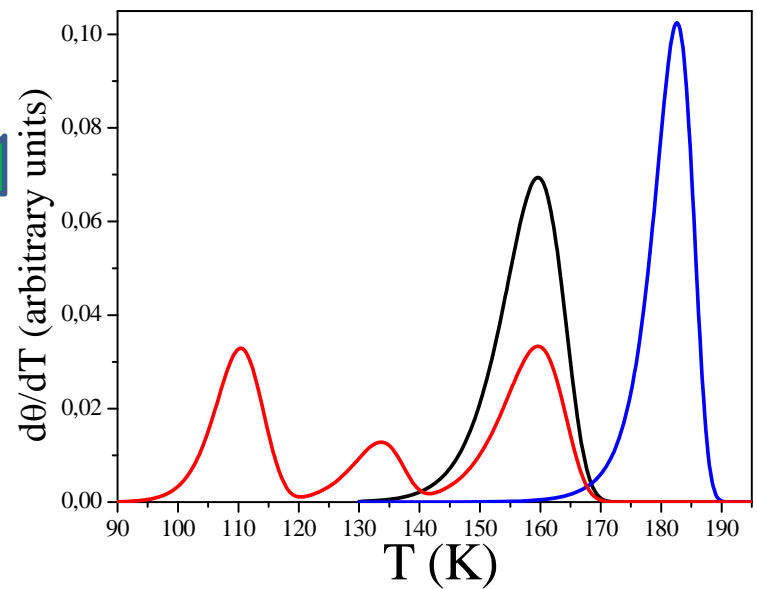
Relación entre los Observables



Interacción Atractiva, $V < 0$

Caso Langmuir, $V = 0$

Interacción Repulsiva, $V > 0$



➤ Cinética de Interacción

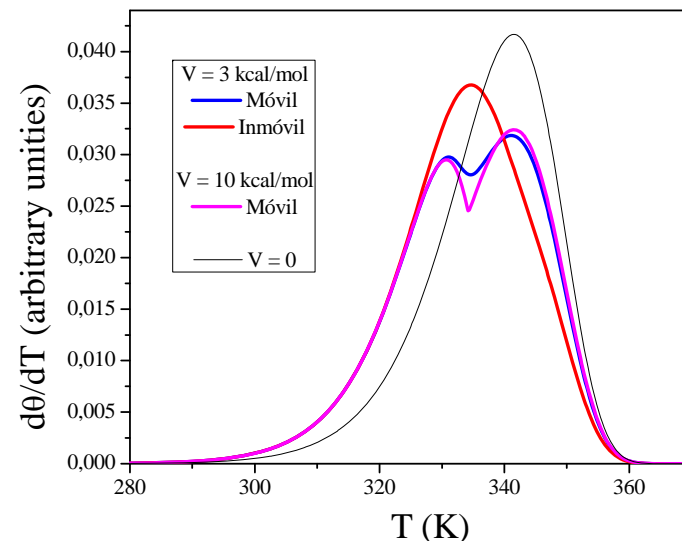
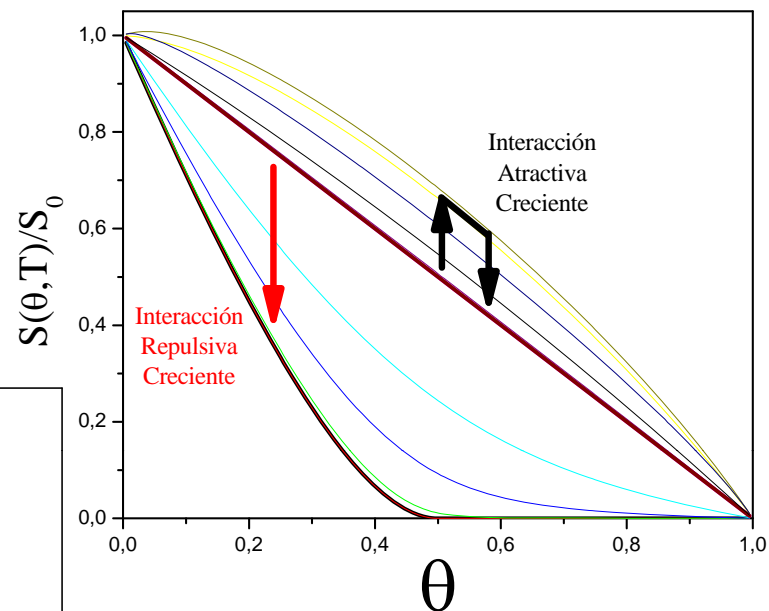
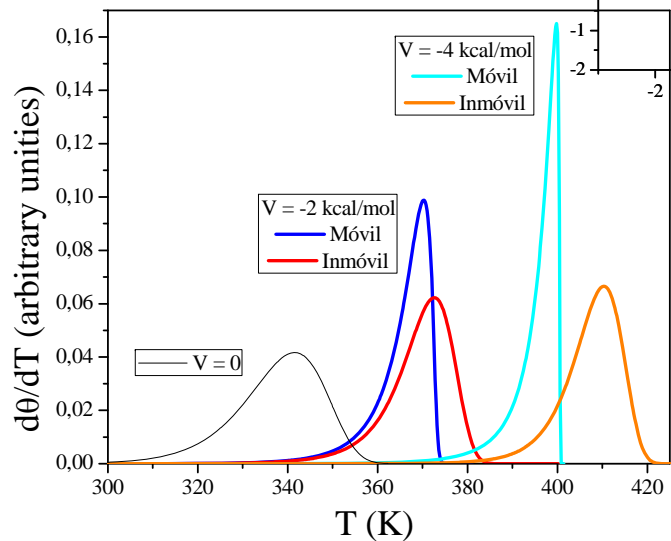
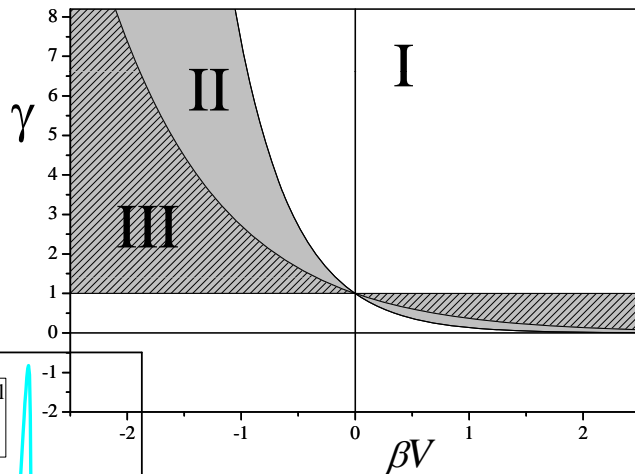
H. J. Kreuzer, J. Zhang, Appl. Phys. A **51**, 183 (1990).

$$A_0 = 1$$

$$A_i = \gamma \frac{D_i}{D_0}$$

$$D_0 = e^{\beta E_s} \quad ; \quad D_1 = D_0 \left(\frac{e^{\beta V} - 1}{1 - \gamma e^{\beta V}} \right) \quad ; \quad D_2 = D_0 \left(\frac{e^{2\beta V} - 1}{1 - \gamma e^{2\beta V}} \right) - 2D_1$$

$$A_1 = \gamma \left(\frac{e^{\beta V} - 1}{1 - \gamma e^{\beta V}} \right) \quad ; \quad A_2 = \gamma \left(\frac{e^{2\beta V} - 1}{1 - \gamma e^{2\beta V}} \right) - 2A_1$$



$$W = \left(\frac{e^{-\beta\Delta E_{campo}}}{1 + e^{-\beta\Delta E_{campo}}} \right) \left(\frac{e^{-\beta\Delta E_{int}}}{1 + e^{-\beta\Delta E_{int}}} \right)$$

$$W_{ads}^i = \left(\frac{e^{-\beta E_s}}{1 + e^{-\beta E_s}} \right) \left(\frac{e^{-i\beta V}}{1 + e^{-i\beta V}} \right) \quad ; \quad W_{des}^i = \left(\frac{e^{\beta E_s}}{1 + e^{\beta E_s}} \right) \left(\frac{e^{i\beta V}}{1 + e^{i\beta V}} \right)$$

$$W_{ads}^0 = A_0 \quad ; \quad W_{des}^0 = D_0$$

$$W_{ads}^1 = A_0 + A_1 \quad ; \quad W_{des}^1 = D_0 + D_1$$

$$W_{ads}^2 = A_0 + 2A_1 + A_2 \quad ; \quad W_{des}^2 = D_0 + 2D_1 + D_2$$

Este esquema dinámico es “equivalente” a la
Cinética de Interacción con $\gamma = -1$.

➤ Teoría del Estado de Transición

V.P. Zhdanov, "Elementary physicochemical processes on solid surfaces" (Plenum, New York, 1991).

$$A_0 = e^{-\beta \left(\frac{E_s + \varepsilon_0^*}{2} \right)}$$

$$D_0 = e^{\beta \left(\frac{E_s}{2} - (\varepsilon_0^* - \varepsilon_0) \right)}$$

$$A_1 = e^{-\beta \frac{E_s}{2}} \left(e^{-\beta \varepsilon_1^*} - e^{-\beta \varepsilon_0^*} \right)$$

$$D_1 = e^{\beta \frac{E_s}{2}} \left(e^{-\beta (\varepsilon_1^* - \varepsilon_1)} - e^{-\beta (\varepsilon_0^* - \varepsilon_0)} \right)$$

$$A_2 = e^{-\beta \frac{E_s}{2}} \left(e^{-\beta \varepsilon_2^*} - 2e^{-\beta \varepsilon_1^*} + e^{-\beta \varepsilon_0^*} \right)$$

$$D_2 = e^{\beta \frac{E_s}{2}} \left(e^{-\beta (\varepsilon_2^* - \varepsilon_2)} - 2e^{-\beta (\varepsilon_1^* - \varepsilon_1)} + e^{-\beta (\varepsilon_0^* - \varepsilon_0)} \right)$$

Energía de interacción lateral en el estado inicial $\longrightarrow \varepsilon_i$

ε_i^* \longleftarrow Energía de interacción lateral en el estado excitado

El Principio de Balance Detallado impone:

$$\varepsilon_i = iV$$

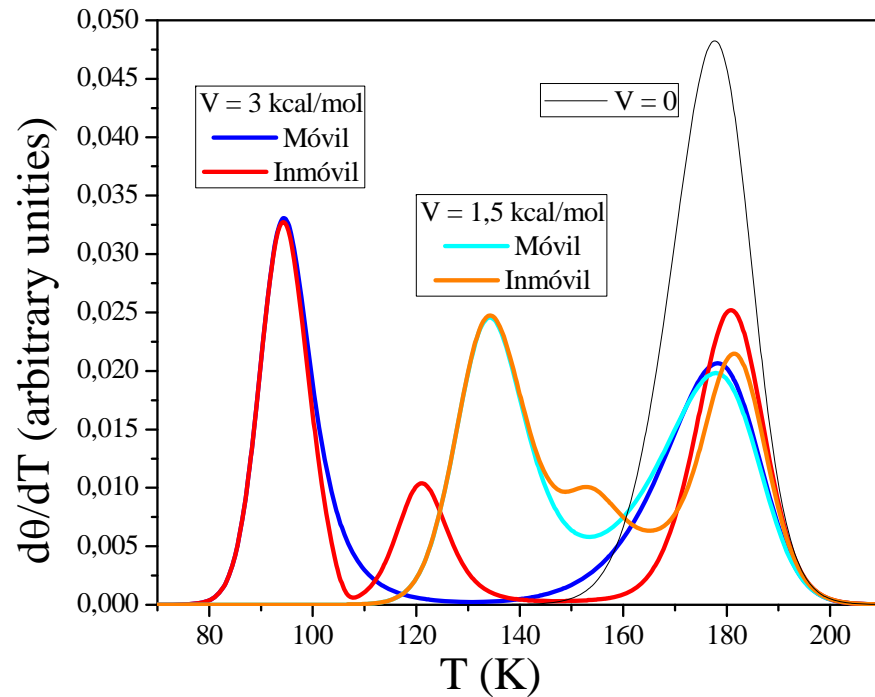
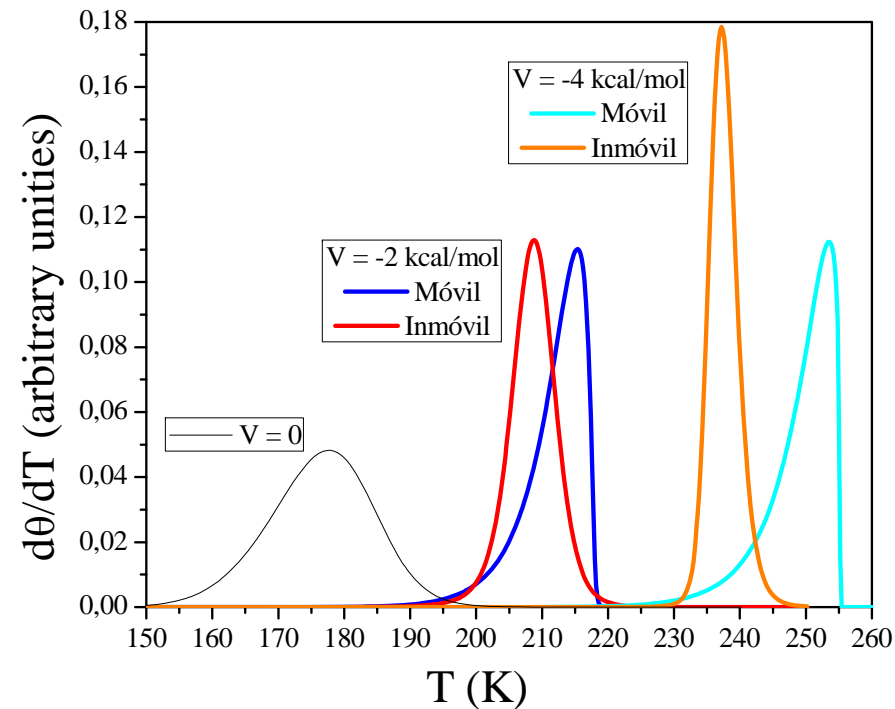
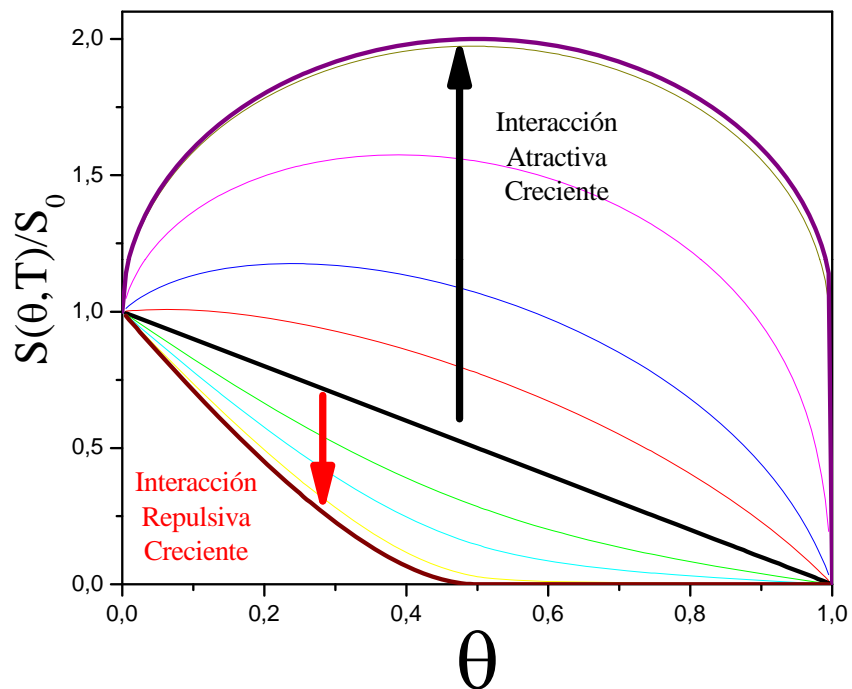
Combinada con la relación de Brönsted-Polanyi:

$$\varepsilon_i^* = \frac{iV}{2}$$

$$A_i = e^{-\beta \frac{E_s}{2}} \left(e^{-\beta V/2} - 1 \right)^i$$

$$D_i = e^{\beta \frac{E_s}{2}} \left(e^{\beta V/2} - 1 \right)^i$$

➤ Teoría del Estado de Transición



➤ Dinámica de Un Paso

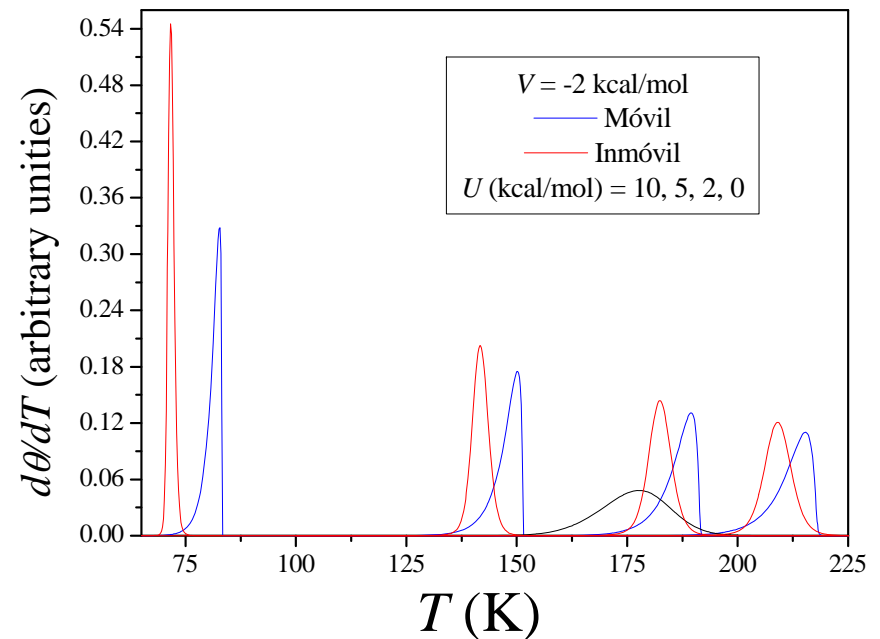
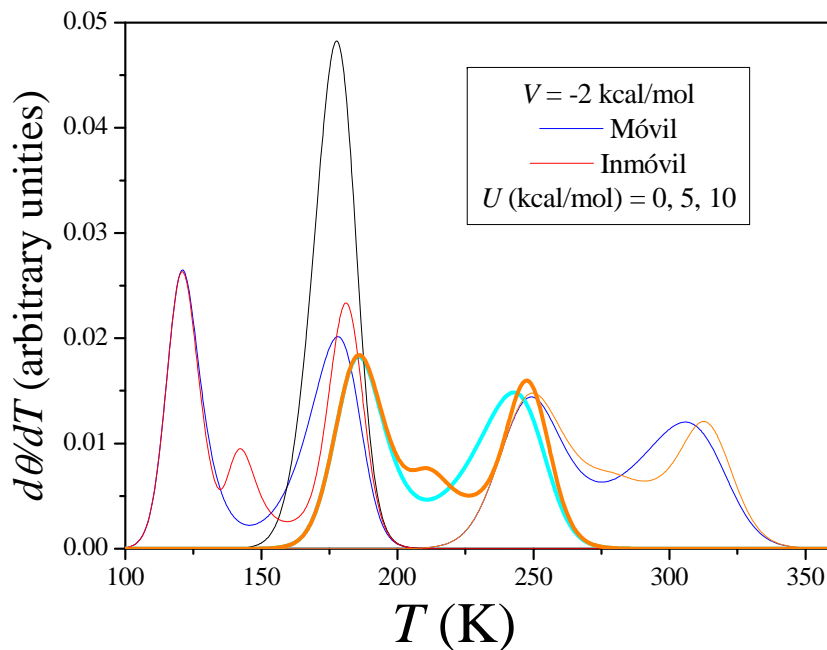
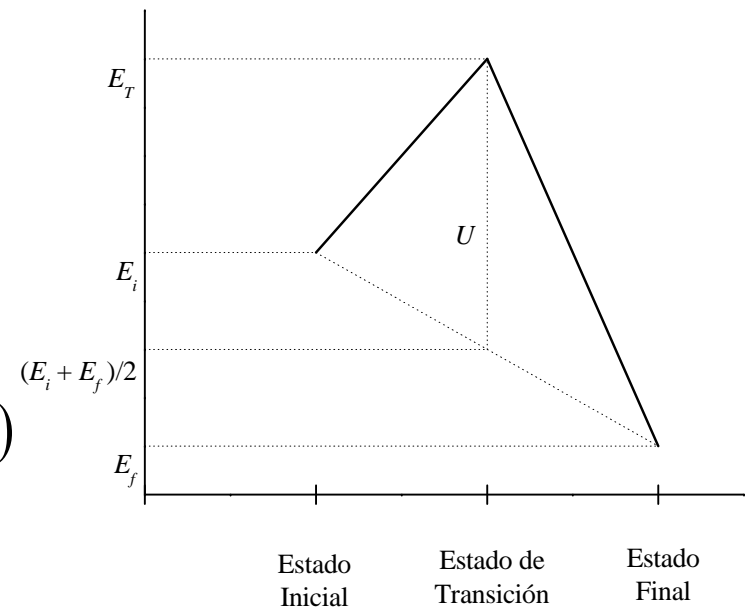
$$W_{OSD} = e^{-\beta\left(\frac{\Delta E}{2} + U\right)}$$

$$W_{ads}^i = e^{-\beta U} e^{-\beta\left(\frac{E_s + iV}{2}\right)} \quad ; \quad W_{des}^i = e^{-\beta U} e^{\beta\left(\frac{E_s + iV}{2}\right)}$$

El coeficiente de sticking normalizado $S(\theta, T)/S(0, T)$ es independiente de U .

Para $U = 0$, esta dinámica coincide con la Teoría del Estado de Transición cuando se usa la relación de B-P.

Buendía et al, Phys. Rev B 73, 045437 (2006)

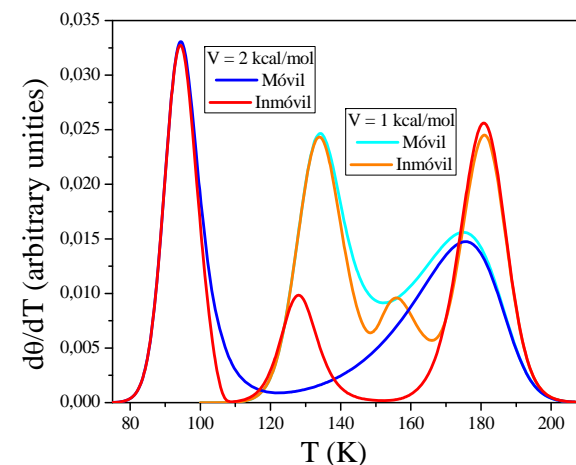
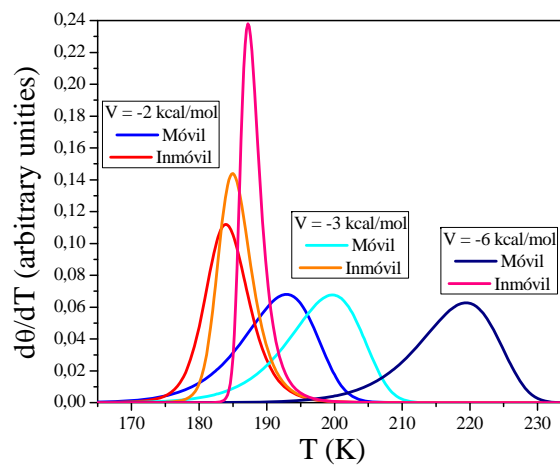
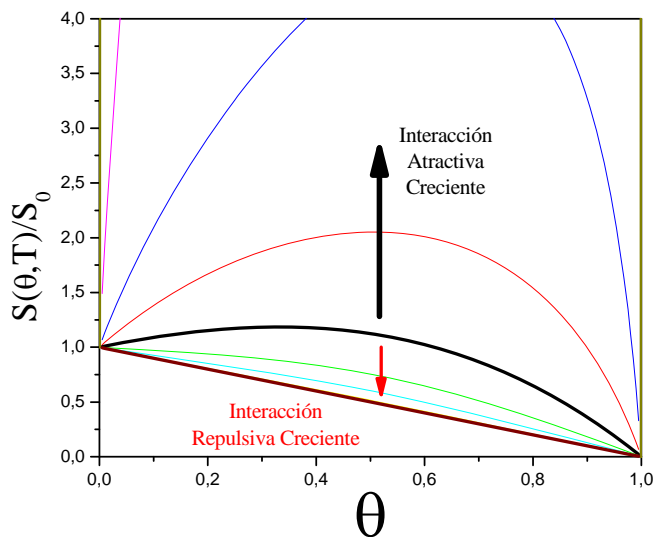
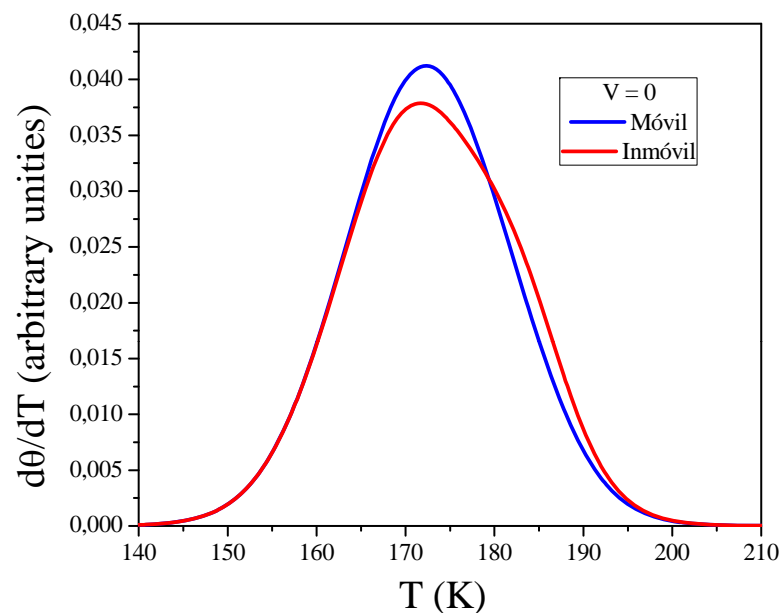


➤ Relación Inversa

TST con B-P \longrightarrow $A_0 = \frac{1}{D_0}$; $A_0 + A_1 = \frac{1}{D_0 + D_1}$; $A_0 + 2A_1 + A_2 = \frac{1}{D_0 + 2D_1 + D_2}$

$$A_0 = \frac{1}{D_0} \quad ; \quad A_1 = \frac{1}{D_1} \quad ; \quad A_2 = \frac{1}{D_2}$$

$$A_i = e^{-\beta\left(\frac{1}{2}E_s + iV\right)} \quad ; \quad D_i = e^{\beta\left(\frac{1}{2}E_s + iV\right)} \quad ; \quad i = 0, 1, 2.$$



➤ Cinética de Ising

H. J. Kreuzer, J. Zhang,
Appl. Phys. A **51**, 183 (1990).

$$A_0 = 1 \quad ; \quad A_{1,2} = \gamma D_{1,2}$$

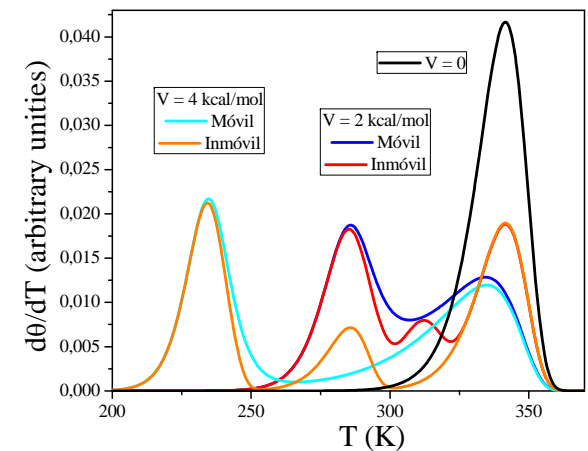
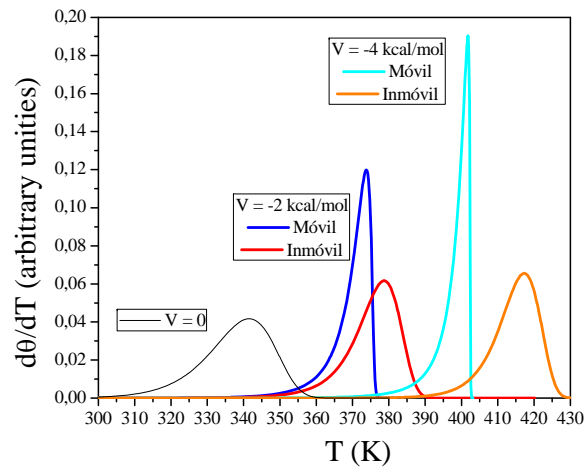
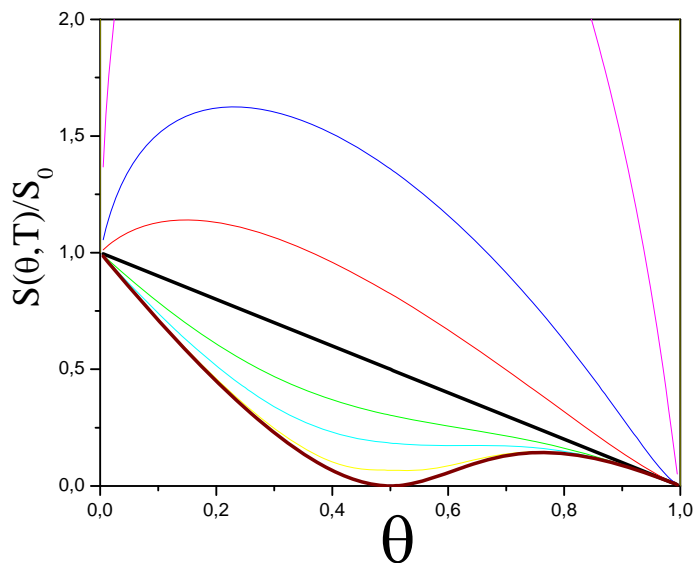
$$D_0 = e^{\beta E_s} \quad ; \quad D_1 = D_0 \left(\frac{e^{\beta V} - 1}{1 - \gamma D_0 e^{\beta V}} \right) \quad ; \quad D_2 = D_0 \left(\frac{e^{2\beta V} - 1}{1 - \gamma D_0 e^{2\beta V}} \right) - 2D_1$$

$$A_1 = \gamma D_0 \left(\frac{e^{\beta V} - 1}{1 - \gamma D_0 e^{\beta V}} \right) \quad ; \quad A_2 = \gamma D_0 \left(\frac{e^{2\beta V} - 1}{1 - \gamma D_0 e^{2\beta V}} \right) - 2A_1$$

Restricciones Adicionales
Manzi et al. Phys Rev E,
79, 021103 (2009)

$\gamma < 0$ para $V < 0$

$\gamma < e^{-2\beta V}$ para $V > 0$



$$W = \left(\frac{e^{-\beta\Delta E}}{1 + e^{-\beta\Delta E}} \right)$$



$$W_{ads}^i = \left(\frac{e^{-\beta(E_s+iV)}}{1 + e^{-\beta(E_s+iV)}} \right) \quad W_{des}^i = \left(\frac{e^{\beta(E_s+iV)}}{1 + e^{\beta(E_s+iV)}} \right)$$

Este esquema dinámico es “equivalente” a la
Cinética de Ising con $\gamma = -1$.

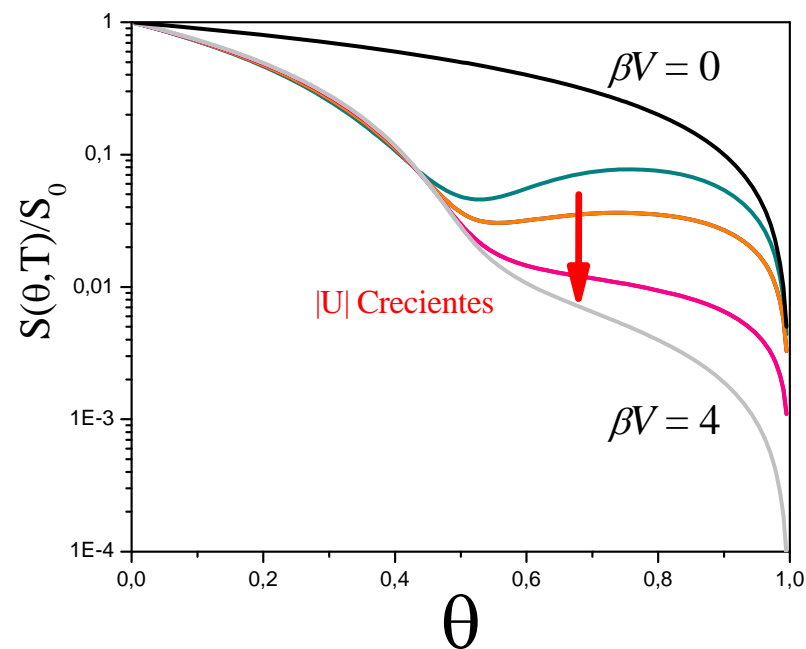
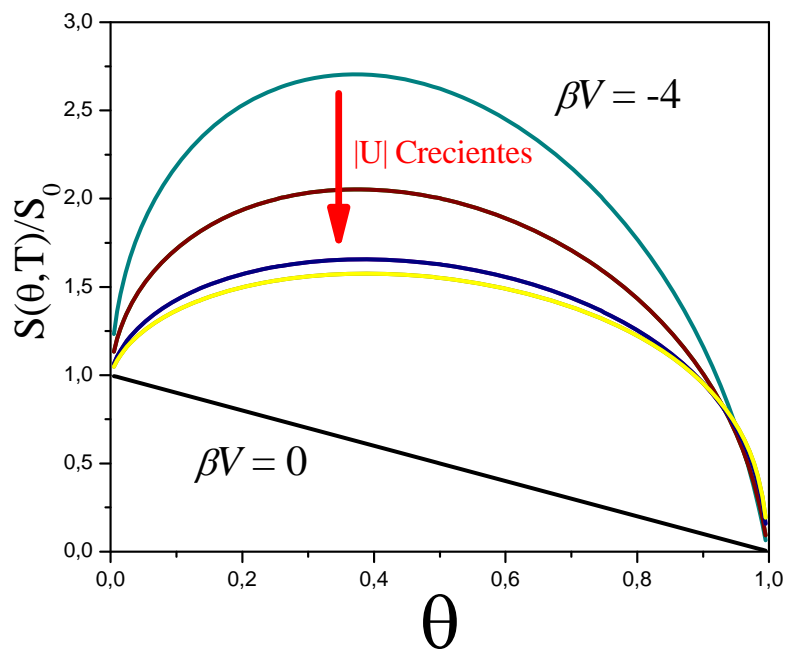
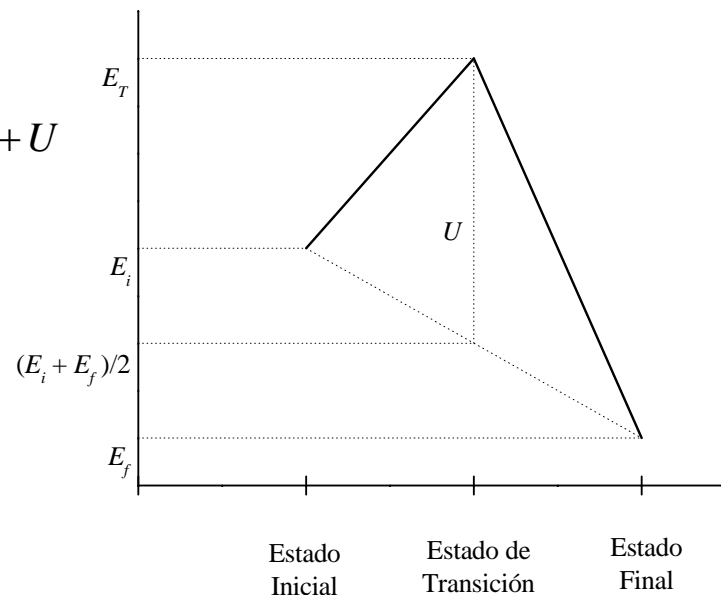
➤ Dinámica por aproximación de dos pasos

Buendía et al, Phys. Rev B 73, 045437 (2006)

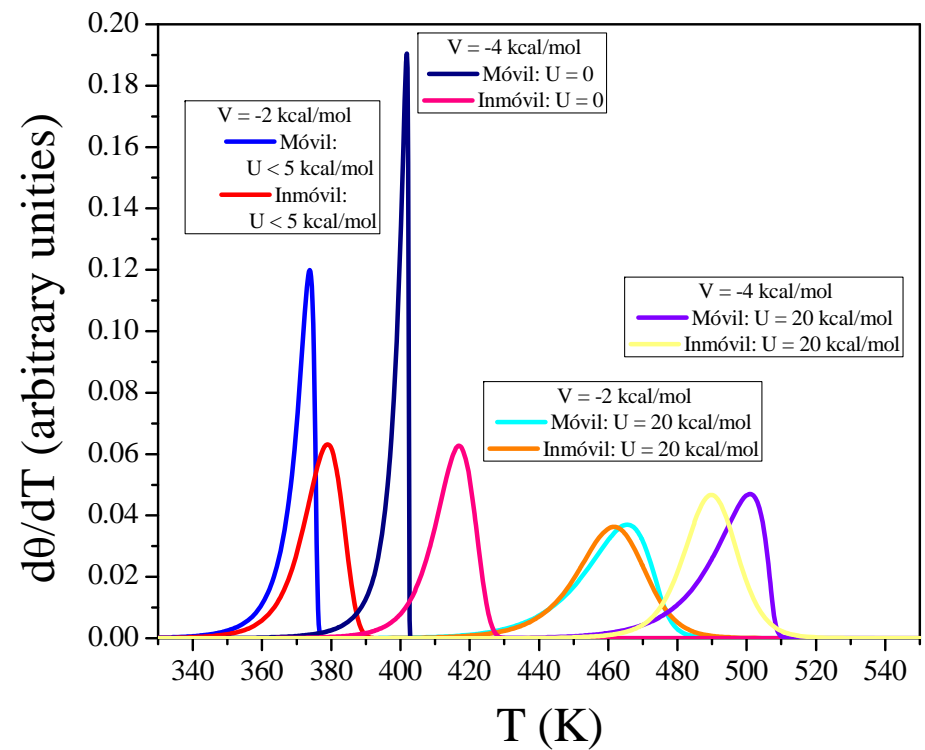
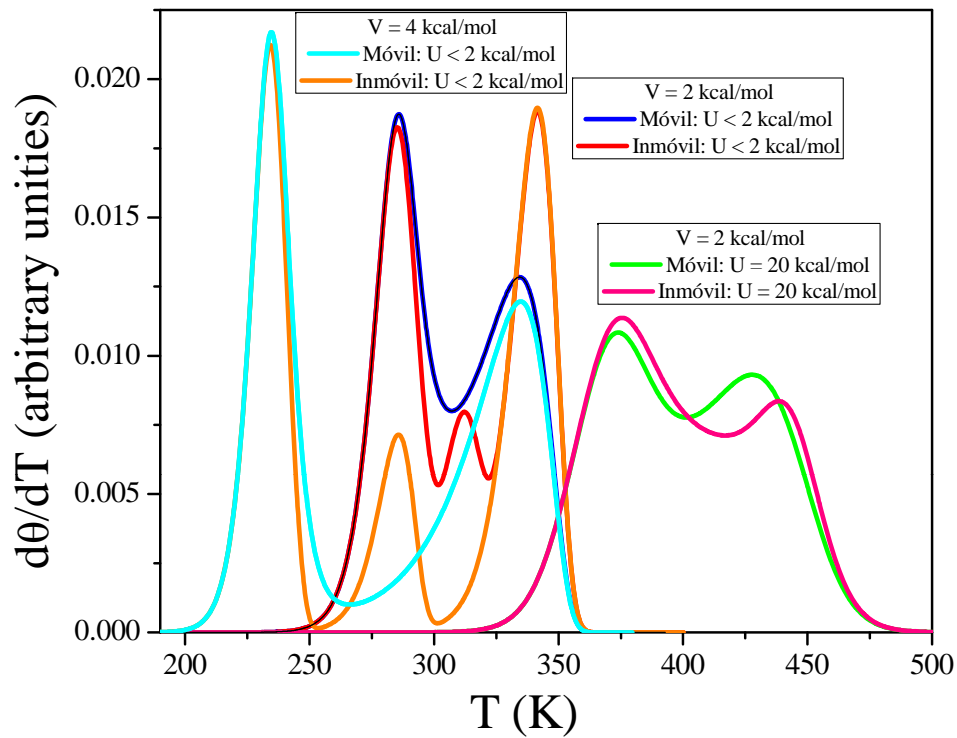
$$W_{TDA} = \left(\frac{1}{1 + e^{\beta(E_T - E_i)}} \right) \left(\frac{1}{1 + e^{\beta(E_f - E_T)}} \right) \rightarrow E_T = \frac{E_f + E_i}{2} + U$$

$$W_{ads}^i = \left(\frac{1}{1 + e^{\beta\left(\frac{E_s + iV}{2} + U\right)}} \right) \left(\frac{1}{1 + e^{\beta\left(\frac{E_s + iV}{2} - U\right)}} \right)$$

$$W_{des}^i = \left(\frac{1}{1 + e^{-\beta\left(\frac{E_s + iV}{2} + U\right)}} \right) \left(\frac{1}{1 + e^{-\beta\left(\frac{E_s + iV}{2} - U\right)}} \right)$$



➤ Dinámica por aproximación de dos pasos



	APLICACIONES	PROBLEMAS
DINAMICAS BLANDAS		
Cinética de Interacción	Adsorción, desorción y difusión en superficies.	Isotermas, Sticking y DTP
Teoría del Estado de Transición	Adsorción, desorción, difusión y reacción en superficies e interfaces.	Sticking y DTP con ciertos parámetros.
Dinámica de Un Paso	Crecimiento de cristales.	DTP depende de la energía del estado de transición.
Dinámica Blanda de Glauber	Crecimiento de cristales. Sistemas magnéticos.	Sticking y DTP.
Relación Inversa	Adsorción y desorción en superficies.	Sticking y DTP.
DINAMICAS DURAS		
Dinámica Standard de Glauber	Crecimiento de cristales.	Caso particular de la Cinética de Ising.
Cinética de Ising	Adsorción, desorción y difusión en superficies.	Isotermas, sticking y DTP con un parámetro
Dinámica por aproximación de dos pasos	Crecimiento de cristales.	DTP depende de la energía del estado de transición.