

Esquema de flujo de un modelo de simulación para la adsorción-desorción física.

Tatiana Duran¹; Francisco Gallardo¹; Raúl Pérez¹ y Josefina Huespe¹

Resumen: Se muestra el diagrama de flujo que representa las simulaciones de los observables dinámicos (coeficientes de difusión, sticking, entre otros) en un sistema cristalográfico hexagonal sometido a un esquema de adsorción y desorción térmica programada. En este proceso y para evaluar la probabilidad de diferentes resultados en el comportamiento del sistema; se emplearon modelos estocásticos tales como la simulación de Monte Carlo, el algoritmo de Kawasaki, y el modelo de Ising de Monte Carlo. En el presente trabajo se explica el desarrollo de estas simulaciones a través de su diagrama de flujo, aplicable a cualquier sistema físico y químico en los que se pretendan estudiar estos observables bajo las condiciones que se describen.

Palabras claves: Diagrama de flujo, observables dinámicos, modelos estocásticos, simulación de Monte Carlo.

INTRODUCCIÓN

Se presenta un diagrama de Flujo que corresponde al código de un lenguaje en programación, escrito para estudiar el comportamiento cinético de observables tales como: Desorción Térmica Programada y Coeficiente de Sticking.

A partir del empleo de la simulación de Monte Carlo y con el apoyo de métodos estocásticos tales como el algoritmo de Kawasaki (que se describe en Materiales y Métodos).

Si bien se describe el Diagrama de Flujo con el propósito de quien pretenda representar estos análisis pueda hacerlo

¹ Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional Mendoza-IEMI

independientemente del lenguaje y el método de programación, se complementa el mismo con algunas nociones básicas de los conceptos que se mencionan en dicho diagrama, se discuten las ecuaciones y las variables (físico-químicas) involucradas tanto en las ecuaciones como en el programa con el que se trabajó.

A partir de este tipo de esquemas se modelaron simulaciones basadas en nueve tipos de cinéticas blandas y duras (Huespe et al, 2009) y se compararon y discutieron en múltiples publicaciones acerca de los observables cinéticos. (Huespe, 2009, 2014, 2016, 2017 (a y b) y 2019).

Algunos de esos resultados obtenidos en las publicaciones citadas en el párrafo anterior se muestran en este trabajo a modo de respaldo del funcionamiento del diagrama de flujo que presentamos, y que puede dar lugar a diferentes programas que pretendan analizar los observables cinéticos que se describen en este artículo.

MATERIALES Y MÉTODOS

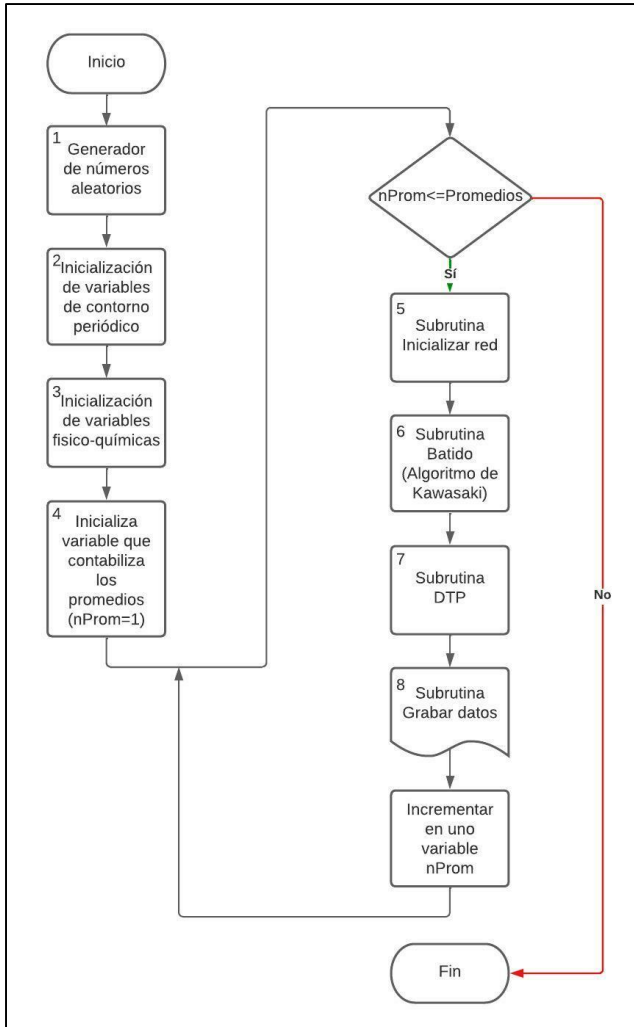
Para realizar el análisis de la cinética de adsorción-desorción en un sistema cristalográfico hexagonal se desarrolló un programa basado en algunos modelos estocásticos como la simulación de Monte Carlo entre otros.

Se utiliza la aproximación de gas de red, caracterizando el estado de cada sitio solo por los números de ocupación. El sistema termodinámico consta de una red regular homogénea de tamaño $M = L \times L$, donde los M sitios de adsorción se ubican en posiciones fijas sobre la red. Cada uno de ellos puede ser 0 o 1 dependiendo si está vacío u ocupado por un monómero.

A continuación, se realiza la descripción del mismo a partir de su **diagrama de flujo** mostrado en la figura 1.

Figura 1

Diagrama de flujo DTP



1 - Generador de números aleatorios:

Se define como números aleatorios (o pseudoaleatorios) a una secuencia de valores sin orden aparente obtenidos a partir de algoritmos determinísticos que posean alguna base matemática sólida.

La generación de números aleatorios se realiza a partir del generador lineal de congruencias y se denomina como $GLC(X_0, a, c, m)$ GLC. Este generador responde a la Ecuación 1:

$$X_{j+1}=(aX_0+c)\text{mod } m \quad (1)$$

siendo X_0 el valor inicial también llamado semilla, a el multiplicador, c el incremento y m el módulo. Estos Generadores tienen la característica de que si se parte de la misma semilla se obtiene la misma secuencia de valores (Herrera, 2000).

El propósito de utilizar números aleatorios en el programa es evaluar diversas probabilidades de configuraciones en la red.

2 - Inicialización de variables de contorno periódico

Se considera un arreglo rectangular con N_S interacciones a primeros vecinos sobre una tira con sitios en una dirección y M sitios en la segunda dirección cuyas condiciones de borde en esta última se eligen de forma tal que la red sea toroidal con $2^{(N_S \cdot M)}$ microestados.

3 - Inicialización de variables físico-químicas:

Entre todas las variables que se emplearon y a los fines de utilidad de este diagrama se describirán solo algunas porque como se explica en el trabajo, las mismas dependen de la especificidad del fenómeno físico-químico que se estudie.

Cubrimiento: probabilidad de que un sitio esté ocupado. Cabe aclarar que su representación está estrictamente vinculado con la ecuación de Langmuir o isoterma de Langmuir (1916), o

ecuación de adsorción de Langmuir relaciona la adsorción de moléculas en una superficie sólida con la presión de gas o concentración de un medio que se encuentre encima de la superficie sólida a una temperatura constante.

Energía de desorción. La cinética de desorción puede estudiarse por experimentos de desorción térmica. A medida que T aumenta, aumenta la velocidad de desorción, apareciendo bruscos aumentos de velocidad cuando la energía térmica de las moléculas adsorbidas es mayor que la energía de activación de la desorción. Si aparecen varios picos indica la presencia de diferentes posiciones de adsorción, con diferentes entalpías de adsorción.

Posición de los sitios donde se adsorben-desorben las partículas: Irving Langmuir fue el primero en derivar una isoterma de adsorción con base científica en 1918. El modelo se aplica a los gases adsorbidos en superficies sólidas. Es una isoterma semi-empírica con una base cinética y se derivó con base en la termodinámica estadística. Es la ecuación de isoterma más común debido a su simplicidad y su capacidad para adaptarse a una variedad de datos de adsorción. Se basa en cuatro supuestos:

1. Todos los sitios de adsorción son equivalentes y cada sitio solo puede albergar una molécula.
2. La superficie es energéticamente homogénea y las moléculas adsorbidas no interactúan.
3. No hay transiciones de fase.
4. En la adsorción máxima, solo se forma una monocapa. La adsorción solo ocurre en sitios localizados en la superficie, no con otros adsorbatos.

Velocidad de adsorción y desorción: La velocidad de este proceso puede calcularse usando la teoría cinética de gases.

4 - Bucle para calcular los promedios

El programa realiza un bucle para controlar el número de promedios calculados según lo determinado previamente. Para esto se declara una nueva variable la cual se inicializa en uno y se va incrementando en uno por cada vuelta del bucle. En cada vuelta se analiza la condición de que dicha variable sea menor o igual a la variable declarada de forma global "Promedios". Si se cumple la condición el programa ingresa al bucle y procede a ejecutar las subrutinas descritas a continuación. En caso de que no se cumpla finalizará la ejecución del programa.

5 - Inicializar red

Dentro de un bucle que va variando la concentración del gas desde un valor mínimo de 0.1 a un valor máximo de 0.9, se utiliza la serie de números aleatorios generada anteriormente para inicializar la red con diferentes valores de posiciones de los sitios donde se adsorben las partículas (monómeros). Esto se realiza por cada valor de la concentración del gas.

6 - Subrutina Batido (Algoritmo de Kawasaki)

La probabilidad de tener N moléculas adsorbidas en un estado de ocupación (X) se define como:

$$P(N,X) = \frac{\exp[-\beta H(X)]}{Q(N,T,V)} \quad (2)$$

donde T es la temperatura, V el volumen, N el número de moléculas adsorbidas y $Q(N,T,V)$ es la función de partición canónica.

La probabilidad de transición $W(X^i \rightarrow X^f)$ viene dada por:

$$W(X^i \rightarrow X^f) = \min\{1, \exp(-\beta \delta H)\} = \min\{1, \exp[-\beta(H(X^f) - H(X^i))]\} \quad (3)$$

donde δH es la diferencia de energía entre los estados final e inicial del sistema.

Una vez definida esta probabilidad de transición, el equilibrio se alcanza mediante un algoritmo del tipo “intercambio de spin” (dinámica de Kawasaki, 1966), que para un sustrato con energías de adsorción establecidas, puede ser escrita como (calculado sobre la cantidad de un paso de Monte Carlo que se realiza luego de haber alcanzado el régimen de equilibrio):

1. Se fija un valor de T y se distribuyen N monómeros sobre la red.
2. Se selecciona al azar un sitio ocupado por un monómero y un sitio vacío, cuyas ocupaciones se intentan intercambiar
3. Se calcula δH y de ahí $W(\delta H)$ para el cambio y se genera un número aleatorio $\xi \in [0,1]$.
 - El cambio se realiza si $\xi \leq W(\delta H)$
 - En cualquier otro caso se vuelve a 2).

7 - Subrutina DTP

1. Se hace $T = T_0$ (temperatura inicial del proceso).
2. Se elige aleatoriamente un sitio.
3. Si este sitio está ocupado por un monómero, entonces se evalúa la siguiente probabilidad de adsorción:

$$P_{ads} = (v \Delta T \exp[-\beta(E_d - z\varepsilon)]) / V_{des} \quad (4)$$

Donde v es el factor pre-exponencial para la desorción, E_d es la energía de desorción supuesto que este es un proceso activado, ε es la energía de interacción lateral a primeros vecinos, z es el número de sitios primeros vecinos ocupados que posee el monómero a desorber, ΔT es el incremento de temperatura por paso de Montecarlo (MCS, por sus siglas en inglés) y V_{des} es la velocidad de desorción, definida por

$$V_{\text{(des)}} = dT/dt \quad (5)$$

Un paso MCS se consigue cuando se ha intentado cambiar el estado de ocupación de M sitios.

4. Se elige un número aleatorio ξ . Si $\xi \leq P_{\text{des}}$ (probabilidad de desorción) entonces el monómero se desorbe, se incrementa un contador que tiene en cuenta la temperatura a la cual desorbió el monómero y el sitio queda vacío
5. Si no se ha realizado un MCS ($L \times L$ intentos de desorción), se regresa al paso 2).
6. Se incrementa la temperatura en ΔT , se estabiliza el sistema en la asamblea Canónica y se regresa al paso 2) mientras existan monómeros adsorbidos en el sistema.

8 - Subrutina Grabar datos

Los datos obtenidos en la subrutina DTP se guardan dentro de un archivo para luego obtener las gráficas a evaluar.

Breve descripción de los observables cinéticos:

A-Coeficiente de Sticking

Uno de los métodos utilizados en el análisis del comportamiento cinético de las interfases gas-sólido es el modelo de gas de red cinética (KLMG) aplicado a la capa adsorbida. Este método se basa en la aproximación de la ecuación maestra. En general, esta aproximación se utiliza en sistemas homogéneos en donde las funciones de correlación del cubrimiento y unos pocos sitios son suficientes para describir las propiedades de equilibrio y no-equilibrio del adsorbato. Si consideramos un proceso de adsorción localizada, el sistema se puede dividir en celdas designadas

por el subíndice i . Para cada una de ellas, se introducen variables microscópicas $n_i=1$, $n_i=0$ para indicar si la celda i está ocupada por una partícula de gas adsorbido o no.

Para describir el comportamiento temporal del sistema, se define $P(n,t)$ como la probabilidad que al tiempo t el sistema esté en la configuración n , donde $n=\{n_1, n_2, \dots, n_M\}$ da cuenta del estado de ocupación de cada sitio del arreglo. Esta probabilidad evolucionará en el tiempo de acuerdo a la ecuación maestra:

$$(dP(n,t))/dt = \sum_n [W(n;n')P(n';t) - W(n';n)P(n;t)] \quad (6)$$

donde $W(n';n)$ es la probabilidad de transición por unidad de tiempo para que el sistema cambie del microestado n a n' . Esto satisface el principio de balance detallado:

$$W(n;n')P_0(n';t) = W(n';n)P_0(n;t) \quad (7)$$

donde P_0 es la probabilidad de equilibrio.

El coeficiente de sticking es una medida de la eficiencia de transferencia de energía en el proceso de adsorción y desorción. Alternativamente al tratamiento de la ecuación maestra, la evolución temporal de cubrimiento puede escribirse como una diferencia entre el término de adsorción y desorción:

$$d\theta/dt = R_a - R_d \quad (8)$$

El término de adsorción se puede especificar como un producto del flujo de las partículas que llegan a la superficie desde la fase gas a presión P y temperatura T , golpeando el área de una celda de adsorción a_s , y pegándose con una probabilidad $S(\theta, T)$, es decir:

$$R_a = S(\theta, T) a_s P \lambda h \quad (9)$$

donde $S(\theta, T)$ recibe el nombre de coeficiente de sticking. (Huespe et al, 2017)

B-Desorción térmica programada (DTP)

La desorción térmica programada es una de las técnicas experimentales más importantes para estudiar las propiedades de la capa adsorbida sobre superficies sólidas a través de la determinación de la cinética y los parámetros termodinámicos del proceso de desorción.

Consiste en depositar sobre una superficie a baja temperatura cierta cantidad de partículas. Con ese cubrimiento inicial y con una presión exterior prácticamente nula comienza a aumentarse la temperatura del sustrato, generalmente en función del tiempo y se mide la cantidad de partículas que abandonan la superficie en función de la temperatura.

Se distinguen dos casos de desorción térmica, dependiendo de si el adsorbato permanece móvil e inmóvil. En el caso móvil, el adsorbato permanece en equilibrio durante el experimento, para esto se permite que el sistema relaje hacia el equilibrio ante cualquier cambio del mismo, se supone que la difusión superficial es más rápida que la desorción. En caso de que permanezca inmóvil, las partículas se mantienen en sus posiciones iniciales hasta que desorben, se considera a la difusión superficial prácticamente inexistente o muy lenta comparada con el tiempo del experimento.

Para obtener un DTP móvil el sistema debe estar siempre en equilibrio. Una forma de determinarlo es cuando la cantidad de partículas que se adsorben es igual a las que se desorben. Es decir que la cantidad de partículas que desorben debe ser igual que la cantidad de partículas que deberían adsorberse para que el sistema esté en equilibrio. (Huespe et al, 2019)

Entonces el DTP móvil se puede obtener a partir de:

$$d\theta/dt = -R_a \exp(-\beta V_0) = (2\pi a_s Z_{int})/h^3 \left[\left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{3/2} \exp(\beta \mu) \exp(-\beta V_0) \right] - (10)$$

Donde V_0 es el pozo de potencial del cual debe salir la partícula para abandonar la superficie, μ es el potencial químico de la

fase adsorbida. Las condiciones iniciales y la dependencia entre el tiempo y temperatura deben ser las mismas que para el DTP inmóvil.

Los análisis de este tipo proveen información muy útil para entender los mecanismos involucrados en los procesos que se producen en el sistema siempre y cuando los espectros se analicen a través de modelos apropiados.

Esto puede hacerse mediante técnicas de simulación de Monte Carlo y distintas aproximaciones cinéticas, las que han demostrado dar resultados satisfactorios en la interpretación de los experimentos de desorción térmica en superficies (Sales, 1987; Heras, 1991; Grupta, 1989).

RESULTADOS

Los resultados obtenidos con las simulaciones a partir de programas realizados representados por el diagrama de flujo pueden consultarse en la bibliografía mencionada en la introducción, y para evitar ser reiterativos en esta sección nos limitamos a indicar la importancia y el impacto de los pasos del diagrama de flujo.

Identificar para cada una de las variables estocásticas las distribuciones de probabilidad con sus debidos parámetros.

Calcular las correlaciones entre las variables independientes. Incluir posibles dependencias entre las variables.

Construir el modelo matemático de los observables cinéticos.

Generar números aleatorios.

Calcular el número de simulaciones. Entre más grande sea la cantidad de simulaciones es mejor, esto basado en la ley de los grandes números. Cada corrida es un escenario posible y consistente basado en los supuestos establecidos en el modelo. Cada resultado debe ser grabado (guardado).

Recordando que, este diagrama de flujo representa el proceso de dinámica molecular bajo el Método de Monte Carlo. Los resultados obtenidos con el mismo dependerán de muchos otros factores además de los mencionados anteriormente, tales como:

Número de promedios: desde luego que es importante aumentar todo lo posible el número de promedios y para ellos es preponderante la capacidad de cálculo y horas de máquina disponibles, así como tener en consideración una paralelización del programa.

Tamaño de las redes: los resultados también estarán estrictamente supeditados al tamaño de las redes empleadas. En general DTP con el método mencionado, se calcularon con redes de 100X100, con 10000 muestras independientes.

En el caso de los DTP móviles, se realizaron 100 MCS para termalizar (llegar al equilibrio térmico) el sistema por cada incremento de temperatura o cambio del cubrimiento producido en el sistema.

Por lo mencionado anteriormente, es necesario en este punto indicar que un gran número de variables hace una buena simulación, pero resulta complicada de realizar si no se tiene un clúster o acceso a uno. Cada simulación es única por intervenir el azar.

DISCUSIÓN

Es importante reflexionar acerca de que el diagrama de flujo en sí mismo no puede asegurar ciertas parametrizaciones en los programas y eso dependerá de la elección del método de simulación y la representación de las distintas variables.

En el caso de Monte Carlo, se precisan más condiciones que las expresadas en el diagrama de flujo para garantizar la consistencia en las cinéticas empleadas y observadas. Las simulaciones tienen el objetivo de representar el comportamiento propio de un sistema real. Monte Carlo permite evaluar el comportamiento de las variables que inciden en el

problema a analizar cuando se tiene incertidumbre sobre el comportamiento que éstas van a tener.

Esto obedece a que como se discute en los resultados, el comportamiento de los observables no está únicamente supeditado a la construcción del método de programación sino dependen de muchísimas variables más tales como el tipo de esquema cinético empleado, la elección del método estocástico, el generador de números aleatorios, sólo por mencionar algunos.

La decisión acerca de los modelos de simulación a emplear para este tipo de estudios, supedita desde luego la estructura del diagrama de flujo que aquí presentamos, pero no por ello dejará de lado la comprensión de que para este tipo de procesos la dinámica y la libertad en los parámetros que aparece en cada una de ellas (algunos comentados y definidos en Materiales y Métodos) impacta directamente en los resultados a obtener.

El esquema representa un proceso de dinámica molecular a través del Método de Monte Carlo, pero no por ello es inflexible ni irrestricto a las condiciones de estudio de cada caso particular.

Desde luego que se debe controlar cierta consistencia en los resultados que producen. Por ejemplo, la relación entre los resultados de los mismos observables, la coherencia entre ellos como en cualquier otro sistema físico. Esto es porque la simulación Monte Carlo no se ha diseñado para encontrar la mejor solución o soluciones óptimas, como en la programación lineal o en análisis de decisiones, sino que evalúan diferentes alternativas y se toma una decisión con base en una comparación de los resultados.

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad Regional Mendoza, Universidad Tecnológica Nacional por permitirnos desarrollar esta investigación.

Al grupo IEMI en donde desarrollamos nuestros trabajos de investigación.

REFERENCIAS

- Czepirski, L., Balys, M.R., & Komorowska-Czepirska, E. (2000). *Some generalization of Langmuir adsorption isotherm*.
- Grupta, D., C.S. Hirtzel. Surf. Sci. 210, 322 (1989), Journal of Chemical Physics. Lett. 149, 527 (1988).
- Heras, J.M; Velasco, P.A; Viscido, L. and Zgrablich, G. (1991). Langmuir 7, 1124.
- Herrera, A. M. M. (2000). *Números aleatorios. Historia, teoría y aplicaciones*. Ingeniería y desarrollo, (8), 49-69.
- Huespe, J. (2017). *The impact of kinetic observables: sticking coefficient and thermal programmed desorption spectra on dynamic schemes in two dimensional lattice gas*. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 41(160), 298-305. (a)
- Huespe, J. (2017) *The influence of dynamic schemas on the programmed thermal desorption spectra: experimental application Ag/Re (0001) system*. Revista Ensino de Física RBEF 051112. (b)
- Huespe, J. (2019) *The impact of kinetic observables: sticking coefficient and thermal programmed desorption spectra on dynamic schemes in two dimensional lattice gas*. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Ref505.
- Huespe, J, Manzi, S, R. E. Belardinelli, and V. D. Pereyra. (2009). *Hard versus soft dynamics for adsorption-desorption kinetics. Exact results in one-dimension*. Phys Rev. E 80, 051112 Referencia ED10617.
- Huespe, J., Berladinelli, R.E., Pereyra, V.D., Manzi, S.J. (2017) *Comparison between different adsorption-desorption kinetics schemes in two dimensional lattice gas*. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications.
- Huespe, J., Masone, D. (2016) *Nanoestructuras de grafeno a la carte: hacia la filtración selectiva de aguas de producción*. Revista de Petroquímica: Petróleo, Gas, Química y Energía. Vol 327, 204-209.
- K. Kawasaki, Phys. Rev. 145, 224 (1966).
- Langmuir, I. (1916) *The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids*. Journal of the American Chemical Society, 38, 2221-2295.
- Sales, J.L; and Zgrablich, G. (1987). Physical Review. B 35, 9520.

* * *