

ESTUDIO DE TRANSFERENCIA SUPERFICIAL DE CARGA DE HIDRÓGENO SOBRE SUPERFICIES METÁLICAS APLICANDO EL MÉTODO DE MONTE CARLO

Fanny Álvarez Escalada, Enrique M. Biasoni, Carlos A. Cattaneo

*Facultad de Agronomía y Agroindustrias, Universidad Nacional de Santiago del Estero, Av.
Belgrano Sur 1912; G4200ABT Santiago del Estero cacatta@unse.edu.ar,
<http://faa.unse.edu.ar>*

Palabras clave: Monte Carlo, difusión, adsorción, transferencia de carga.

Resumen. Las medidas experimentales utilizadas en el estudio de las fases elementales del proceso de interacción gas-superficie se pueden dividir en dos clases: las que brindan información sobre la transferencia de energía de la interacción gas-superficie a escala atómica, y las que controlan el proceso global de adsorción reflejando las propiedades de la capa adsorbida en forma de parámetros macroscópicos.

Cuando un átomo o molécula gaseosa se acerca a una superficie, “siente” un potencial atractivo, que puede ser de diferentes tipos. La intensidad de este potencial está determinada por las características del átomo y de la superficie.

En el presente trabajo se analiza la transferencia de carga eléctrica del átomo de hidrógeno cuando éste se adsorbe sobre superficies metálicas. También se considera la variación del radio del adsorbato en función de la carga transferida, lo cual influye sobre el potencial gas-superficie de tipo Lennard-Jones.

Debido al gran número de grados de libertad del sistema, se utiliza el método de Monte Carlo para realizar las simulaciones de adsorción de hidrógeno sobre superficies metálicas. El algoritmo tiene en cuenta la adsorción, desorción y difusión superficial del hidrógeno.

Se trabajó con metales de estructura cúbica centrada en las caras (platino y níquel), y con estructura cúbica centrada en el cuerpo (tántalo y molibdeno), analizando la adsorción sobre distintos planos cristalinos.

Los resultados obtenidos muestran que, cuando la carga transferida por el hidrógeno es del orden de $0,1$ electrones, las estructuras superficiales obtenidas concuerdan con los datos reportados experimentalmente.

1. INTRODUCCIÓN

Los procesos en las superficies gobiernan muchos aspectos de la vida cotidiana, incluyendo la vida misma. La viabilidad de una industria está determinada ya sea constructivamente, como en la catálisis, o destructivamente, como en la corrosión, ambos procesos tienen lugar en las superficies sólidas. Por otra parte, en los sistemas biológicos, la transferencia de materiales hacia el interior y hacia el exterior de las células tiene lugar mediante adsorción sobre la membrana celular, penetración en la misma y desorción en la superficie opuesta de la membrana.

Se denomina adsorción al proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material. La sustancia que se adsorbe es el adsorbato y el material sobre el cual lo hace es el adsorbente.

Si consideramos a las fuerzas de interacción entre el adsorbente y adsorbato, podemos clasificar a la adsorción como adsorción física y adsorción química. La primera es debida a fuerzas de interacción débiles del tipo de Van der Waals entre el adsorbato y el adsorbente, mientras que la segunda ocurre cuando se forma un enlace químico. El grado de intercambio y lo simétrico que sea el enlace, dependen de los materiales involucrados (Levine, 1991).

En el presente trabajo se analiza la transferencia de carga eléctrica del átomo de hidrógeno cuando éste se adsorbe sobre superficies metálicas, este estudio se lleva a cabo comparando las estructuras de adsorción, obtenidas mediante las simulaciones con las obtenidas experimentalmente y reportadas en bibliografía.

Para las simulaciones se utilizó el hidrógeno como el adsorbato y para el adsorbente distintos planos de metales puros, considerado metales con estructuras cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) y cúbica centrada en el cuerpo (BCC). Los adsorbentes considerados son molibdeno (100)-(Mo), níquel (100), (111)-(Ni), platino (100)-(Pt) y tántalo (110), (112)-(Ta).

El algoritmo diseñado se basa en el método de Monte Carlo, el cual permite considerar la adsorción, desorción y difusión superficial del adsorbato. (Biasoni et al., 2005)

El modelo que se plantea utiliza energías de interacción simples para las interacciones sustrato-adsorbato y adsorbato-adsorbato, es decir, relaciones semi-empíricas (Stampfl et al., 1999; Stele, 2002), que tienen relación con datos experimentales de la bibliografía permitiendo una evaluación simple para cada paso de adsorción (Biasoni et al., 2005).

Para estudiar la transferencia de carga eléctrica del hidrógeno a la superficie del metal, se consideró al hidrógeno con diferentes porcentajes de ionización, para lo cual la carga del hidrógeno se varió entre cero (átomo de hidrógeno) y la carga del protón (hidrógeno completamente ionizado), esta variación en el porcentaje de ionización produce cambios en la energía de interacción adsorbato-adsorbato.

También se considera la variación del radio del adsorbato en función del porcentaje de ionización del hidrógeno, lo cual influye sobre el potencial gas-superficie de tipo Lennard-Jones (Nikitas y Moutziz, 2002).

2. SIMULACIÓN

El algoritmo utilizado, se basa en el método de Monte Carlo, el cual permite considerar tanto la adsorción o desorción de adsorbatos, como la difusión superficial de éstos (Cattaneo y Biasoni, 2007).

Para la adsorción y la desorción se tomó al sistema como un conjunto Gran Canónico y para la difusión como un conjunto Canónico (Do et al., 2003; Cao et al., 2002, Cattaneo y Biazoni, 2007)

Para el cálculo energético del sistema se consideraron:

- La energía de interacción entre la superficie y el gas es del tipo Lennard-Jones, para átomos con simetría esférica (ecuación 1)

$$V_{LJ} = -\frac{C}{r^3} \quad \text{donde} \quad C = \frac{m \cdot c^2 \cdot X}{N_A} \quad (1)$$

Siendo r la distancia entre la superficie metálica y los átomos gaseosos, m la masa del electrón, c la velocidad de la luz, X la susceptibilidad diamagnética del átomo gaseoso considerado y N_A el número de Avogadro.

- Y la energía de interacción entre las partículas adsorbidas es del tipo electrostática (ecuación 2)

$$U_{elec} = \frac{q_1 q_2}{4 \cdot \pi \cdot \xi_0 \cdot r} \quad (2)$$

Aquí r es la distancia entre las cargas q_1 y q_2 .

El término electrostático U_{elec} se toma comúnmente como la suma de interacciones electrostáticas incluyendo todos los pares de átomos y se calcula asignando cargas atómicas parciales a cada átomo. (Levine, 1991).

2.1 Variación de la energía de interacción adsorbato-adsorbato con la carga del ión de hidrógeno

En la figura 1 se muestra la variación de la energía de interacción adsorbato-adsorbato para distintas fracciones de carga de ionización del hidrógeno.

Se puede observar que para menores fracciones de carga de ionización, menores son los valores de la energía de interacción. En la misma figura también se grafica la energía de interacción sustrato-adsorbato, a modo de comparación con la energía adsorbato-adsorbato.

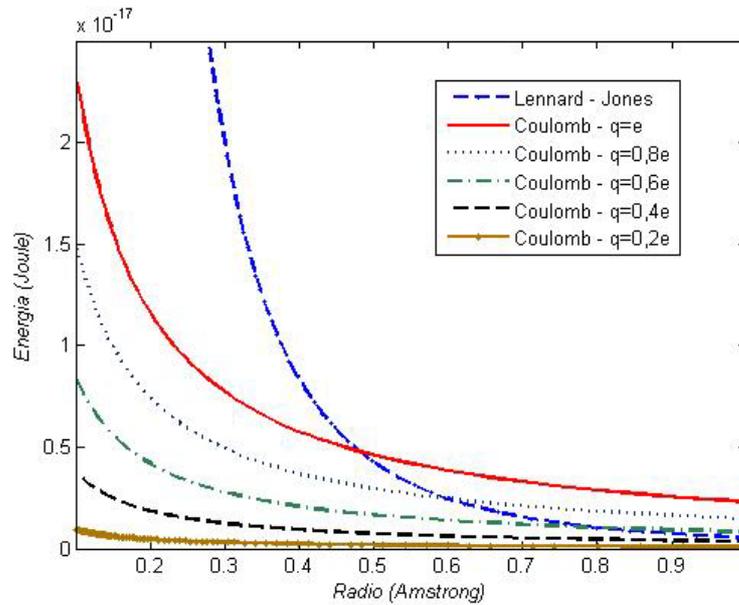


Figura 1. Energía de interacción adsorbato-adsorbato para distintas fracciones de cargas de ionización del hidrógeno.

2.2 Variación del radio iónico con la carga

Los datos experimentales para el radio atómico del hidrógeno (H) es de 0,32 amstrong y de 0,79 amstrong para el ión de hidrógeno (H^+) con carga e^+ . Por lo tanto se propone una relación lineal entre el radio del ión de hidrógeno y la fracción de carga de ionización. (ecuación 3)

$$r_{Hf} = r_H + fq(r_{H^+} - r_H) \quad (3)$$

donde:

- r_H : es el radio atómico del hidrógeno
- r_{H^+} : es el radio iónico del hidrógeno
- r_{Hf} : es el radio de hidrógeno para una dada fracción f de carga
- f : fracción de carga
- q : carga del electrón

En la figura 2 se muestra la variación del radio del ion de hidrógeno con la fracción de carga de ionización.

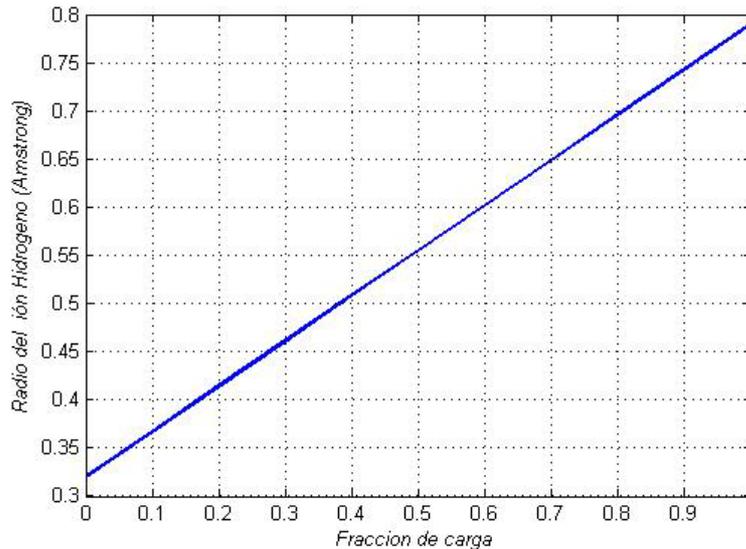


Figura 2. Variación del radio del ión de hidrogeno con la fracción de carga de ionización

2.3 Efecto del radio iónico en las probabilidades de adsorción y desorción

La probabilidad de Metrópolis correspondiente a un sistema Gran Canónico (Frenkel y Smit, 1996) es función del volumen de la partícula que se adsorbe o se desorbe y debido a que, en este caso, la partícula que se adsorbe varía su radio con la carga neta en ella, también varía su volumen. En la figura 3 se muestra cómo varía la probabilidad de Metrópolis con el radio de la partícula adsorbida.

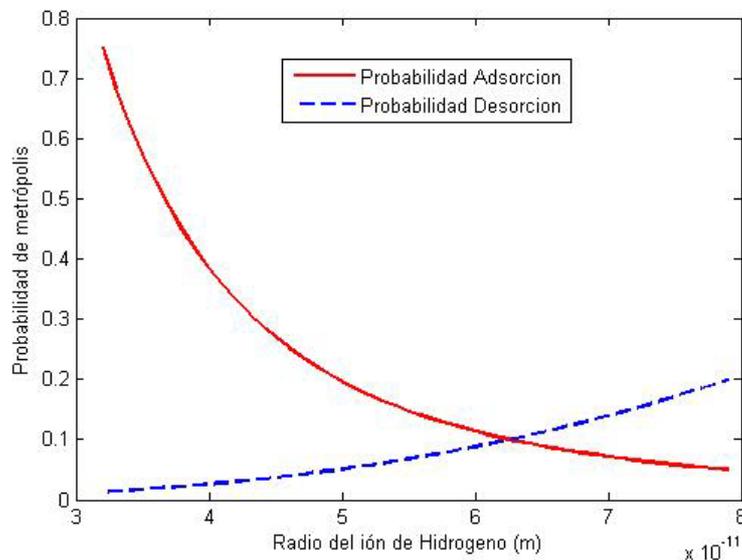


Figura 3. Probabilidad de Metrópolis en función del radio e la partícula adsorbida

En el gráfico se observa que para el átomo de hidrógeno (H) la probabilidad de adsorción es mayor que la de desorción, mientras que esta relación se invierte para el hidrógeno completamente ionizado (H^+).

2.4 Planos de adsorción

Se analiza la adsorción sobre distintas estructuras cristalinas y sus cortes en los distintos planos cristalinos.

El algoritmo utiliza el radio atómico y parámetro de red de cada metal para la construcción de las superficies.

Los metales y sus respectivos parámetros considerados son:

- El platino (Pt) posee estructura FCC, con parámetro de red de 0,3924 nm, y radio atómico de 0,139 nm.
- El níquel (Ni) posee estructura FCC, con parámetro de red de 0,3525 nm, y radio atómico de 0,125 nm.
- El molibdeno (Mo) posee estructura BCC, con parámetro de red de 0,3147 nm, y radio atómico de 0,136 nm.
- El tántalo (Ta) posee estructura BCC, con parámetro de red de 0,3302 nm, y radio atómico de 0,143 nm.

Se ha trabajado con un algoritmo elaborado y desarrollado para estudiar el fenómeno adsorción-desorción-difusión de hidrógeno sobre distintas estructuras cristalinas (Cattaneo y Biasoni, 2007), adaptado para modificar los parámetros de interés.

3. RESULTADOS OBTENIDOS

Las simulaciones de adsorción de hidrógeno se realizaron sobre los planos de los cristales BCC y FCC para los que se tenía referencia bibliográfica; se consideraron diferentes números de micro ensayos, hasta lograr estabilidad en las estructuras obtenidas.

3.1 Adsorción de hidrógeno sobre superficies (BCC)

3.1.1 Molibdeno

En las simulaciones efectuadas sobre el molibdeno plano (100) para distintos números de micro ensayos; se observa que para el caso en donde la carga interacción entre adsorbato-adsorbato es $q = +0,1e$, se obtiene una estructura de adsorción de tipo $(1 \times 1)-H$ figura 4, la que está en acuerdo con la reportada experimentalmente. (Somorjai, 1975)

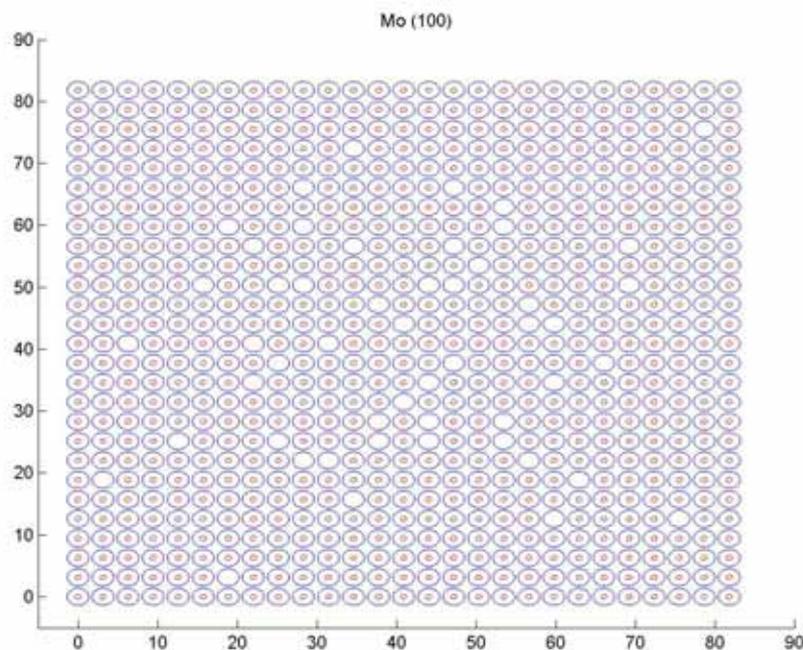


Figura 4. Distribución de H sobre plano (100) de molibdeno.

3.1.3 Tántalo

En el análisis de la adsorción de hidrógeno en tántalo, sobre los planos (110) y (112), considerando distintos porcentajes de transferencia de carga del átomo a la superficie. Se aprecia que cuando hay una carga $q = +0,1e$ de la carga del átomo Hidrogeno, se obtiene una estructura de adsorción ordenada tipo (1×1) -H. Esta estructura se observa para los dos planos considerados. (Figura 5 y figura 6). Siendo éstas las mismas que las reportadas por estudios LEED según Somorjai, (1975).

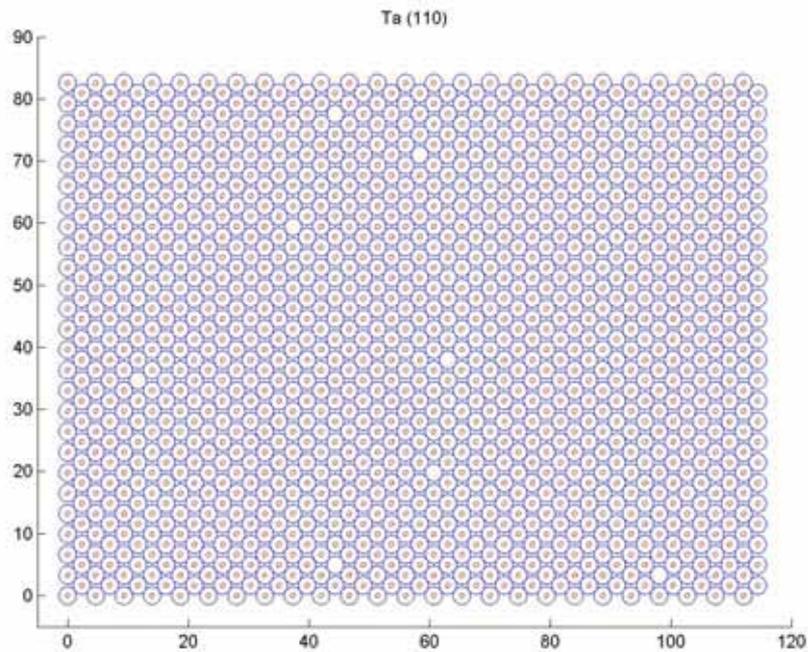


Figura 5. Distribución de H sobre plano (110) de tántalo

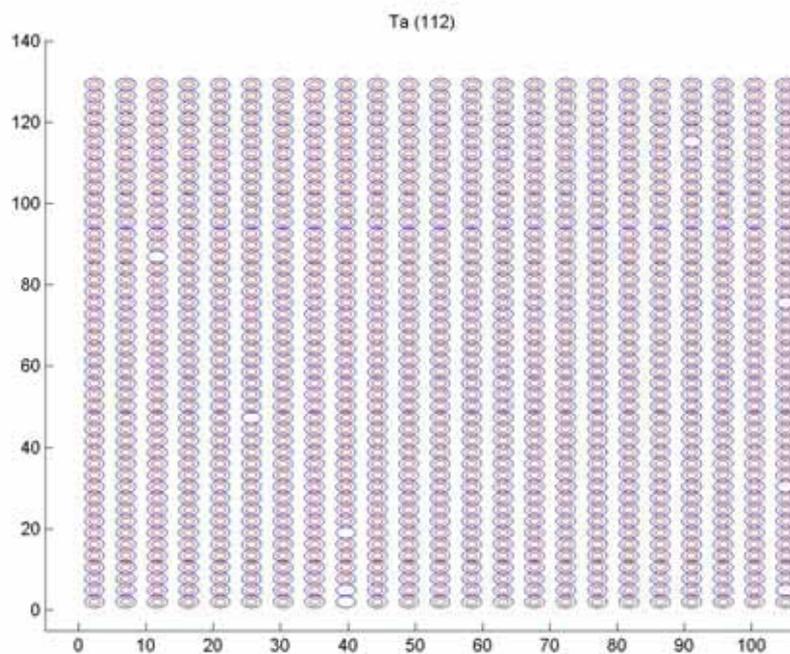


Figura 6. Distribución de H sobre plano (112) de tántalo

3.2 Adsorción de hidrógeno sobre superficies (FCC)

3.2.1 Platino

El análisis de la adsorción de hidrógeno en platino, se realizó sobre el plano (100), considerando distintos números de micro ensayos, y distintos porcentajes de transferencia de carga del átomo a la superficie. Se aprecia que cuando en la interacción adsorbato-adsorbato hay una carga del átomo de hidrógeno $q = +0,1e$, se obtiene una estructura de adsorción ordenada tipo $(1 \times 1)-H$ (Figura 7) la cual está reportada en la bibliografía por Romainczyk et al., 1995.

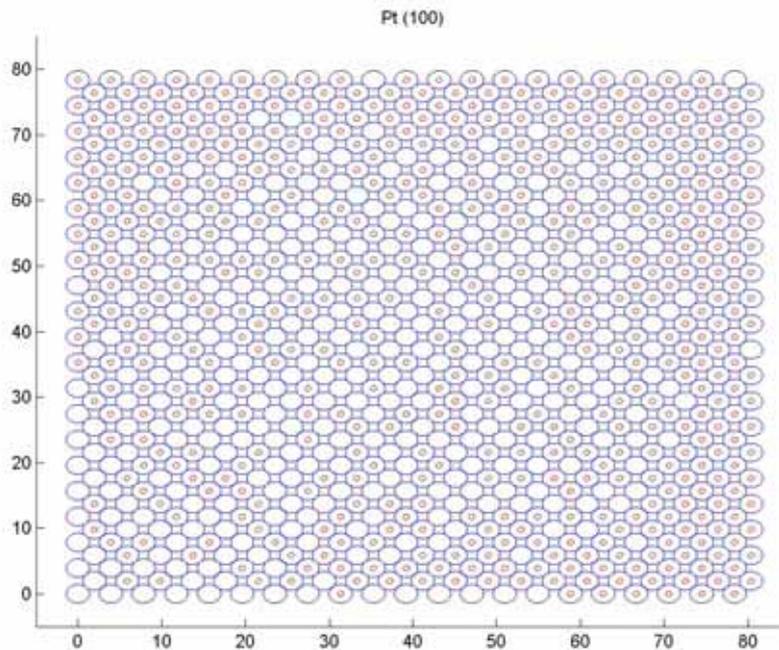


Figura 7. Distribución de H sobre plano (111) de platino

3.2.2 Níquel (100) y (111).

En el análisis del hidrógeno adsorbido sobre los distintos planos del níquel, (100) y (111), considerando distintos porcentajes de transferencia de carga del átomo a la superficie, y distintos números de micro ensayos.

Se aprecia en el caso del Ni-(111) que cuando en la interacción adsorbato-adsorbato se realiza con una carga $q = +0,1e$, se obtiene una estructura de adsorción ordenada tipo $(1 \times 1)-H$ (Figura 8), siendo este tipo la misma que la reportada. (Somorjai, 1975)

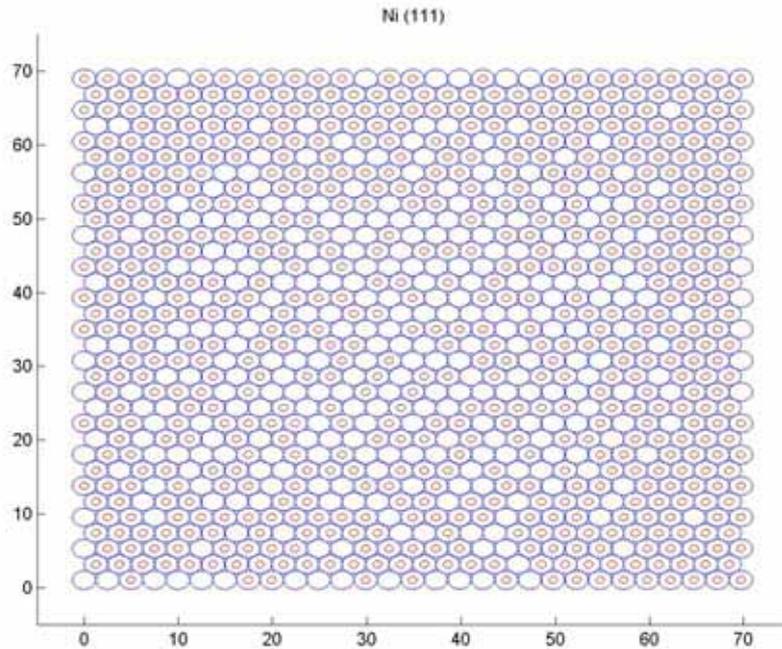


Figura 8. Distribución de H sobre plano (111)-(1x1)-H, en níquel, para $q = +0,1e$

Mientras que para analizar la estructura de adsorción sobre el plano de níquel (100), la interacción adsorbato-adsorbato se debe considerar una carga de $q = +0,15e$. La estructura obtenida se puede apreciar en la Figura 9, la cual es desordenada y está de acuerdo con la reportada experimentalmente. (Somorjai, 1975)

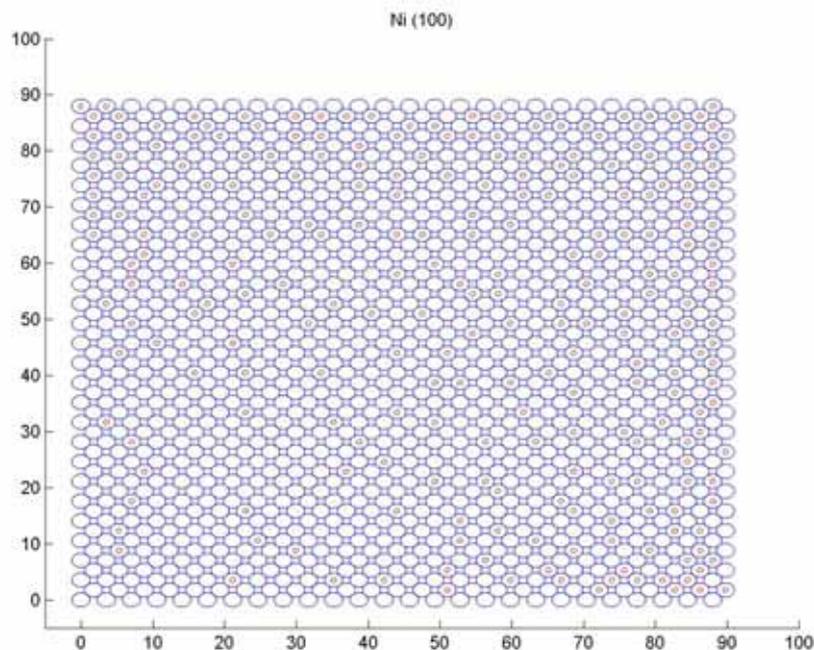


Figura 9. Distribución de H+ sobre plano (100)-desordenada-H en níquel, para $q = +0,15e$

4. CONCLUSIONES

Para el molibdeno (100) y el tántalo (110) y (112) ambos metales con estructura cúbica centrada en el cuerpo, la estructura de adsorción del hidrógeno reportada experimentalmente es $(1 \times 1)\text{-H}$ (Somorjai, 1975), las cuales son reproducidas mediante las simulaciones, si se considera al adsorbato con una carga parcial de $q = +0,1e$.

Para el platino (100) y níquel (111) ambos metales con estructura cúbica centrada en las caras, también se obtiene que la estructura de adsorción del hidrógeno es $(1 \times 1)\text{-H}$, para una carga de $+0,1e$, las cuales están de con los resultados experimentales (Romainczyk et al., 1995, Somorjai, 1975).

Mientras que para el plano (100) del níquel la estructura de adsorción reportada experimentalmente (Somorjai, 1975), es del tipo desordenada y la misma se obtiene mediante las simulaciones a un carga $q = +0,15e$.

Se observa que los valores de carga neta de ionización de los adsorbatos, necesarios para reproducir las estructuras de adsorción encontradas experimentalmente, en todos los casos son una pequeña fracción de la carga neta del protón, estando esa fracción entre el 0,1 y 0,15 de la carga del protón. Esta pequeña carga de ionización hace que la fuerza de repulsión entre los adsorbatos sea débil, con lo cual se podría suponer que el mecanismo de interacción entre los hidrógenos adsorbidos no es del tipo electrostático, sino que se corresponde con una fuerza del tipo débil como las fuerzas de Van der Waals o las interacciones dipolo-dipolo.

REFERENCIAS

- E. M. Biasoni, N. J. Diosquez y C. A. Cattaneo; Adsorción de Hidrógeno y Monóxido de Carbono Sobre Superficies de Molibdeno por Simulación de Monte Carlo en un Sistema Gran Canónico. *Mecánica Computacional*, XXIV:3041-3054, 2005
- B. S. Bokshtein. *Difusión en Metales*, 1:9-42, Editorial MIR, Moscú, 1980.
- D. Cao, W. Wang y X. Duan. Grand Canonical Monte Carlo simulation for determination of optimum parameters for adsorption of supercritical methane in pillared layered pores. *Journal of Colloid and Interface Science*, 245:1-7, 2002.
- C. A. Cattaneo y E. M. Biasoni. Estudio de adsorción y difusión superficial de hidrógeno sobre metales puros aplicando método de Monte Carlo, *Mecánica Computacional*, XXVI : 1583-1596, 2007.
- D. Do; H. Do y E. Untinov. Adsorption of supercritical fluids on graphitised thermal carbon black: molecular layer structure theory versus Grand Canonical Monte Carlo Simulation, *Langmuir* 19: 2215-2225, 2003.
- D. Frenkel y B. Smit. *Understanding Molecular Simulation - From algorithms to applications*. Academic Press, 1996.
- I. Levine. *Física-Química*, 3ra Edición, Editorial Prentice Hall, 1013-1055; 1068-1071, 1991.
- P. Nikitas y F. Moumtzis. A Monte-Carlo test of the mean field approximation used for the modeling of organic compounds on electrodes. Evidences for existence of peculiar phase transitions, *Electrochimica Acta*, 47: 1765-1775, 2002.
- C. Romainczyk; J. R. Manson; K. Kern; K. Kuhnke; R. David; P. Zeppenfeld y G. Comsa. Adsorption of hydrogen on Pt(100) at low temperatures. *Surface Science*, 336(3) : 362-370, 1995.
- G. A. Somorjai. *Fundamentos de química de superficies*, 5:277-281, Editorial Alhambra, Primera Edición, 1975.
- C. Stampfl; H. J. Kreuzer; S. H. Payne; H. Pfnur y Scheffler. First-principles theory of surface thermodynamics and kinetics, *Physics Review*. 83, 15: 2993-2996, 1999.

W. Stele. Computer simulations of physical adsorption, *Applied Surface Science*, 196: 3-12, 2002.