

Adsorción física y dinámica molecular

Norah V. Cohan

Dto. de Física - C.N.E.A.
Avda. del Libertador 8250
Buenos Aires, Argentina.

I. Introducción.

Las fuerzas responsables de la adsorción física son fundamentalmente de dispersión, es decir, las fuerzas de Van der Waals. Por lo tanto las energías correspondientes, mucho menores que en los procesos de adsorción química, son del orden de 0.01 a 0.1 eV. En los procesos de adsorción física no hay prácticamente transferencia de electrones y cabe esperar que tratamientos puramente clásicos de estos sistemas contribuyan al conocimiento de su estructura, dinámica y transiciones de fase. En particular los métodos de simulación numérica como la dinámica molecular (MD) y Monte Carlo son muy adecuados para estos estudios.

En este trabajo, y por razones de espacio, nos limitaremos a hacer una revisión de algunos aspectos de la adsorción de submonocapas de gases nobles (con exclusión de He) sobre grafito. Estos sistemas son interesantes como ejemplos de estructuras prácticamente bidimensionales y presentan una gran variedad de fases: gaseosa, líquida, sólida incommensurable o no registrada (I o NR), sólida commensurable o registrada (C o R), etc. La elección del grafito como sustrato se debe a que hoy en día se pueden preparar cristales bien orientados según el plano basal prácticamente sin imperfecciones en regiones del orden de hasta 500 Å. Por lo tanto cálculos numéricos sobre sustratos perfectos deberán ser comparables con resultados experimentales. En este trabajo nos ocuparemos principalmente de analizar y comparar resultados experimentales con cálculos de MD.

En la sección II nos referiremos al método de MD y en la III a los potenciales de interacción. En la IV a los resultados sobre adsorción de Ar en grafito, fusión en dos dimensiones (2D) y epitaxia orientacional. En la sección V a la adsorción de Kr y Xe en grafito, en la VI a la adsorción de "microclusters" y en VII ennumeraremos algunos problemas que no han sido tratados en este trabajo.

II. Método de la dinámica molecular (MD).

En este método se resuelve el conjunto de las DN ($D=2,3$, es la dimensionalidad del sistema) ecuaciones acopladas que gobiernan el movimiento clásico de un sistema de N partículas. Como N es en general pequeño, del orden de algunos cientos, para simular sistemas macroscópicos se suelen usar condiciones periódicas de borde. En otros casos, cuando se quiere estudiar un grupo pequeño de átomos o moléculas (microclusters) se deja el sistema abierto y se fijan, por ejemplo, condiciones de traslación y rotación nulas. En cálculos de adsorción se

suele mantener fijo el área A de la superficie adsorbente o sustrato, y por lo tanto la densidad $\rho = N/A$. También puede mantenerse fija la presión, variando A adecuadamente en cada etapa del cálculo, etc. Para proceder a la resolución numérica de las ecuaciones de Newton del movimiento, un algoritmo muy usado¹ consiste en dar las coordenadas iniciales, sea al tiempo t , $\vec{r}_1(t), \vec{r}_2(t), \dots, \vec{r}_N(t)$, y al tiempo $(t + \Delta t)$, $\vec{r}_1(t + \Delta t), \vec{r}_2(t + \Delta t), \dots, \vec{r}_N(t + \Delta t)$. Con estos datos y con la forma del potencial de interacción se calculan las DN componentes cartesianas de las fuerzas. Para la coordenada x resulta entonces

$$f_{x_i}(t + \Delta t) = - \sum_{(j)} \frac{\partial V_1}{\partial x_{ij}} - \frac{\partial V_2}{\partial x_{is}} = \ddot{x}_i(t + \Delta t) \quad i=1,2,\dots,N \quad (1)$$

donde hemos supuesto N partículas idénticas de masa $m=1$, y

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = 1/2 \sum_i \sum_{j \neq i} V_1(r_{ij}) + \sum_i V_2(r_{is}) \quad (2)$$

donde s representa en general al sustrato. De la expresión

$$\begin{aligned} \ddot{x}_i(t + \Delta t) &= \frac{d}{dt} \left[\frac{x_i(t + \Delta t) - x_i(t)}{\Delta t} \right] = \\ &= \frac{x_i(t + 2\Delta t) - 2x_i(t + \Delta t) + x_i(t)}{\Delta t^2} \end{aligned} \quad (3)$$

se obtienen las coordenadas al tiempo $(t + 2\Delta t)$ y las velocidades al tiempo $(t + \Delta t)$:

$$\begin{aligned} x_i(t + 2\Delta t) &= 2x_i(t + \Delta t) - x_i(t) + f_{x_i}(t + \Delta t)\Delta t^2 \\ & \quad i=1,2,\dots,N \quad (4) \\ \dot{x}_i(t + \Delta t) &= \frac{x_i(t + 2\Delta t) - x_i(t)}{2\Delta t} \end{aligned}$$

En forma análoga se procede para las otras (u otra si tenemos un sistema bidimensional) coordenadas y se deja evolucionar el sistema en el tiempo repitiendo este ciclo de operaciones por un período suficientemente grande como para que el sistema llegue al equilibrio. Luego se continúa por otro período de tiempo con el cual se calculan las propiedades estáticas como promedios en el tiempo y también las propiedades dinámicas que interesen. Suele usarse $\Delta t \approx 10^{-14}$ seg. Para variar el estado del sistema se suelen incrementar todas las velocidades en un cierto valor y se recomienza el ciclo.

Mencionaremos sólo algunas propiedades de interés:

(a) propiedades termodinámicas

(1) la energía cinética por partícula resulta

$$E_c = \frac{1}{2N} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{v}_i^2 \right\rangle \quad (5)$$

donde $\langle \rangle$ indica promedio en el tiempo y la temperatura

$T = \frac{2}{D} E_c$ para un sistema con condiciones periódicas de borde y

$$T = \frac{2 N E_c}{DN - 3(D - 1)} \quad \text{para clusters} \quad (6)$$

(2) la presión se calcula a partir del virial como

$$p = \rho T - \frac{\rho}{2DN} \sum_i \sum_{j=i} r_{ij} \partial V / \partial r_{ij} - \sum_i r_{is} \partial V_s / \partial r_{is} \quad (7)$$

donde hemos tomado la constante de Boltzmann $k_B = 1$.

(3) los calores específicos como por ejemplo el calor específico isostérico (a $A = \text{constante}$) se obtiene de

$$C_A = (1/N) (\partial E / \partial T)_\rho \quad (8)$$

donde E es la energía total del sistema.

(b) propiedades estructurales estáticas y dinámicas

(1) función de distribución radial (o función de distribución de pares)

$$G(r,t) = (1/\rho) (n(r,t) / S_D \Delta r) \quad (9)$$

donde $n(r,t)$ es el número de partículas situadas a una distancia entre r y $r + \Delta r$ al tiempo t y $S_D = 4\pi r^2$ para $D = 3$ y $2\pi r$ para $D = 2$.

(2) desviación promedio con respecto a la configuración de equilibrio a 0K:

$$\Delta = \left[\left\langle \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i - \vec{r}_{i0})^2 / N \right\rangle \right]^{1/2} \quad (10)$$

donde r_{i0} son las coordenadas a 0K.

(3) observación visual a diferentes tiempos, es decir, obtención de "fotografías" del sistema a distintos tiempos.

(4) función de desplazamiento medio

$$\overline{r^2(t)} = \sum_{i=1}^N \left[\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0) \right]^2 \quad \text{a partir de la cual se cal-}$$

cula el coeficiente de autodifusión

$$D_f \propto \overline{r^2(t)} / t \quad (11)$$

III. Potenciales de interacción.

Para la interacción entre los átomos de gases nobles se usa el potencial de Lennard - Jones (LJ), es decir, en la ec. (2) $V_1(r) = V_{LJ}(r)$,

$$V_{LJ}(r) = \epsilon \left[(r_0/r)^{12} - 2(r_0/r)^6 \right] \quad (12)$$

donde $-\epsilon$ es el mínimo del potencial correspondiente a la distancia r_0 . Los valores de ϵ y r_0 para los gases nobles que nos interesan se dan en la Tabla 1. Recordemos que el grafito cortado según su plano basal

Tabla 1
Valores de los parámetros del potencial de LJ (ec. (12))

sistema	ϵ (K)	r_0 (Å)
Ar	119	3.80
Kr	158	4.04
Xe	226	4.54
grafito	28	3.80

(0001) exhibe una superficie como la indicada en la Figura 1, donde los átomos de C ocupan los vértices de los hexágonos, de lados $d = 1.42$ Å. El grafito está formado por planos similares a éste separados entre sí por 3.4 Å, distancia grande comparada con d . Las fuerzas de interacción entre planos son muy débiles de tal manera que la interacción entre átomos de C pertenecientes a diferentes planos se representa también por un potencial de LJ cuyos parámetros se dan en la Tabla 1. La interacción de un átomo de gas noble que se acerca a la su-

perficie (0001) del grafito es débil, de tipo de Van der Waals y podrá

representarse por lo tanto el potencial V_2 de la ecuación (2) por

$$V_2 = \sum_j V_{LJ}(r_j) \quad (13)$$

donde la sumatoria es con todos los átomos de la superficie del grafito y de los planos interiores. Existen varias formas aproximadas para este potencial V_2 y, en particular, hay dos expresiones que se han usado mucho y que son adecuadas para encarar problemas bien diferentes. Para entender la motivación de estas dos aproximaciones es necesario recordar que una estructura de átomos adsorbidos sobre una superficie sólida puede presentar las características de una fase gaseosa, líquida o sólida. En este último caso los átomos adsorbidos pueden formar estructuras commensurables o registradas (C o R) o incommensurables o no registradas (I o NR). Una estructura es NR cuando la fase adsorbida adopta la estructura que le es más favorable en 2D y que es la red triangular con lados de longitud aproximadamente r_R a $T = 0K$, independientemente del sustrato sobre el cual se adsorbe. En la fase R los átomos adsorbidos adoptan una configuración gobernada por la interacción lateral con el sustrato y la celda unitaria tiene una relación simple y definida con la del sustrato. En particular la fase R de interés en adsorción de gases nobles sobre grafito es la llamada $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ en la cual los átomos adsorbidos están en uno de cada tres centros de hexágonos formando una red triangular R con distancia de

de primeros vecinos r_R , $3d = 4.26 \text{ \AA}$ (ver Figura 1, puntos S, S', S'', etc.).

Para el estudio de fases NR, la interacción de cada átomo adsorbido con el sustrato dependerá fundamentalmente de la distancia z a la superficie y no de los detalles asociados a la estructura del grafito. Para este caso se suele reemplazar V_2 de ecuación (13) por

$$V_2 \approx V_S(z) = \pi \rho \epsilon r^* \left[\frac{1}{5} \left(\frac{r^*}{z} \right)^{10} - \left(\frac{r^*}{z} \right)^4 - \frac{r^{*4}}{3 z(z + 0.61 \Delta z)} \right] \quad (14)$$

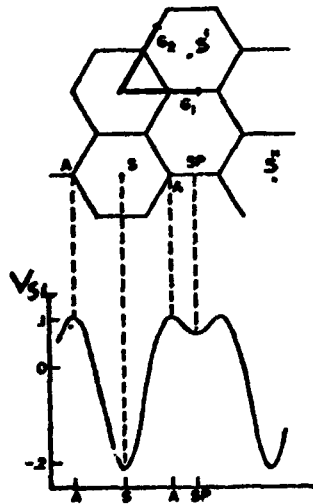


Figura 1. Estructura del plano basal (0001) del grafito y potencial $V_{SL}(R)$ (los valores numéricos corresponden a Ar^*)

donde ξ^* es la media geométrica de los parámetros ξ del potencial de LJ del gas noble ξ_{gn} y del grafito ξ_C y r^* la correspondiente media aritmética de los parámetros r_{ogn} y r_{OC} . $\Delta z = 3.4 \text{ \AA}$ es la distancia entre planos del grafito y $\rho = N/A$ es el número de átomos de C por unidad de área. Consideraremos los parámetros de los átomos adsorbidos como nuestras unidades adimensionales, o sea, usaremos $m_{gn} = \xi_{gn} = r_{ogr} = 1$

Para estudiar si una fase se adsorbe en forma R o NR habrá que tener en cuenta la estructura cristalina del sustrato en detalle. Se ha encontrado que una buena aproximación consiste en reemplazar V_2 de la ecuación (13) por el potencial lateral $V_{SL}(R)$:

$$V_2 \approx V_{SL}(\vec{R}) = -V_G \left[\cos(\vec{G}_1 \cdot \vec{R}) + \cos(\vec{G}_2 \cdot \vec{R}) + \cos(\vec{G}_1 - \vec{G}_2) \cdot \vec{R} \right] \quad (15)$$

donde \vec{G}_1 y \vec{G}_2 son los dos vectores unitarios de la red recíproca de la superficie del grafito y \vec{R} es un vector paralelo a la superficie medido desde el centro del hexágono (ver Figura 1).

Debe notarse que el uso del potencial (14) corresponde a estudiar un problema en tres dimensiones (3D) mientras que con la ecuación (15) se lo reduce a 2D.

En la Tabla 2 damos varios parámetros de interés para el análisis de los resultados experimentales y teóricos sobre adsorción de gases nobles en grafito. En particular ΔV_{SL} representa la variación máxima de $V_{SL}(\vec{R})$ y resulta igual a la diferencia entre los potenciales cuando el átomo adsorbido está sobre el centro de un hexágono (registrado) y sobre un vértice. $V_S(z)_{\min}$ es el mínimo del potencial $V_S(z)$.

sustancia	Ar	Kr	Xe
$r_R - r$	+0.121	+0.054	-0.062
$V_{LJ}(r_R) - V_{LJ}(r_0)$	+0.25	+0.07	+0.22
$V_{SL}(r_R) - V_{SL}(r_0)$	-0.08	-0.02	-0.02
ΔV_{SL}	-0.35	-0.28	-0.18
$V_S(z)_{\min}$	-9.0	-7.1	-4.8

Parámetros de interés para la adsorción de gases nobles en grafito. Las unidades son $m_{gn} = r_{ogn} = \epsilon_{gn} = 1$.

Del análisis de la Tabla 2 vemos que el Kr sería el sistema que más fácilmente formaría una capa commensurable, al necesitar una pequeña expansión de la red para registrarse. El Ar requeriría una dilatación demasiado grande para registrarse por lo cual es poco probable que esto suceda y el Xe sería una situación intermedia que quizá podría registrarse por compresión. Este razonamiento

es muy elemental, solo pretende ser orientativo de las diferencias entre las características del Ar, Kr y Xe adsorbidos en grafito. Debe notarse, además que ΔV_{SL} es sólo un 4% de $V_S(z)_{\min}$. Además se ha comprobado que la variación de z para un átomo adsorbido al pasar del centro del hexágono a otros puntos es también muy pequeña, de sólo unas unidades por ciento de $V_S(z)_{\min}$, por lo cual una capa de átomos adsorbida sobre grafito es prácticamente una realización material de un sistema bidimensional (2D).

IV (a). Adsorción de submonocapas de Ar sobre grafito.

Los resultados experimentales de mayor interés³ podemos resumirlos así: a temperaturas bajas se forma una red triangular compacta, incommensurable con constante de red 3.86 Å (ver Tabla 1). A temperatura $T = 50K$ y para un recubrimiento θ entre 0.1 y 0.8 (medido respecto a la estructura triangular compacta) se observa una anomalía en la capacidad calorífica C_A . Esta anomalía separaría una fase sólida compacta (y vapor en coexistencia) a bajas temperaturas de una fase fluida a altas temperaturas. En realidad el diagrama de fases puede ser algo más complicado con una zona angosta, entre los 50K y aproximadamente 60K no bien identificada aun. Veamos⁴ como comparan estos resultados experimentales con los cálculos de MD. Cálculos efectuados para distintos valores de N y de θ con interacción de sustrato lateral

$V_{SL}(R)$, con sustrato $V_S(z)$, es decir, en tres dimensiones, y también en dos dimensiones, dan todos una anomalía alrededor de $T = 0.38$ (o sea 45K) (Figura 2). En ningún caso se observó evidencia de configuración registrada. La capacidad calorífica calculada presenta un máximo ancho alrededor de 45K que coincide satisfactoriamente con las medidas de Chung⁷ que lo ubica en 50K. Para determinar cual es el cambio de fase que experimenta el sistema se calcularon varios parámetros, entre ellos el coeficiente de difusión (ecuación (11)), que confirman que la transición es al estado líquido.



Figura 2. Ar en grafito⁴. $\theta = 0.64$.
 (●) cálculo con $V_{SL}(R)$.
 (○) cálculo sin sustrato (2D)

De manera que en términos generales los resultados de simulación numérica por dinámica molecular confirman los resultados experimentales. Recientemente, cálculos por MD (Toxvaerd⁵) confirmarían que a $T \approx 60K$ hay coexistencia líquido - vapor como sugiere Chung.

IV (b). Fusión en 2D.

Debe destacarse que la inclusión de la tercera dimensión para bajos recubrimientos no es importante en la adsorción de Ar sobre grafito. En efecto el film de Ar a bajas temperaturas se comporta como un sólido en 2D incommensurable y a altas temperaturas como un líquido en 2D y resulta así un ejemplo real de un sistema en 2D. El estudio de la fusión en 2D es un problema de mucho interés actual. Si bien se ha demostrado teóricamente que no existe orden de largo alcance en 2D la diferencia δ entre la distancia entre dos átomos dados y la que tendría si fuera periódico diverge sólo logarítmicamente con N . Se ha estimado⁶ que cerca de la temperatura de fusión $\delta \approx 3 \text{ \AA}$ para un área de 10^2 cm^2 , o sea $\delta \approx 6 \text{ \AA}$ para una superficie con las dimensiones del universo (10^{10} años luz). Por lo tanto para las dimensiones de los cristales de laboratorio puede considerarse que existe periodicidad en 2D, y puede estudiarse la transición sólido - líquido en 2D sobre la base que el sólido es periódico.

Pero aun así el tipo de transición, es decir si es de primer orden o de orden superior, es un tema de controversia muy reciente y han aparecido este año varios trabajos que mencionaré muy brevemente. Nelson y Halperin⁷ predijeron que si la transición no es de primer orden, debe ocurrir a través de dos transiciones de segundo orden, pasando por una fase intermedia, llamada "hexática" para una red triangular, en la cual no existiría periodicidad longitudinal pero sí angular. Los cálculos de Frenkel y McTague⁸ por ME confirmarían la existencia de las dos transiciones de segundo orden con temperaturas de transición $T_1 = 0.36$ y $T_2 = 0.57$. Sin embargo en este año varios trabajos independientes parecen confirmar que la transición es sencillamente de primer orden. En efecto Abraham⁹ en una simulación por Monte Carlo (isobárica e isotérmica) encuentra discontinuidad en la entalpía y en la densidad a $T_c = 0.48$ lo que indicaría que la transición es de primer orden. Toxvaerd⁵ analiza los cálculos de Frenkel y McTague y da una explicación plausible de las dos discontinuidades observadas por aquellos en T_1 y T_2 que no corresponderían a la existencia de la fase hexática. Répète² en parte los cálculos por MD y encuentra que los resul-

tados son compatibles con una transición de primer orden, habiendo coexistencia de sólido y líquido en la zona entre T_1 y T_2 como lo evidencia la Figura 3. F van Swol y colaboradores¹⁰ hacen cálculos por MD

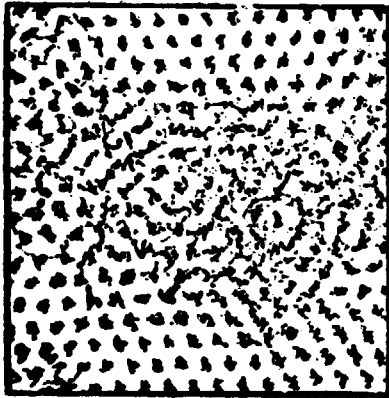


Figura 3. Trayectorias durante 2000 intervalos de tiempo de un sistema en 2D a $T = 0.50$.

con 2688 partículas (un orden de magnitud más que en los cálculos usuales) y llegan a conclusiones similares. Finalmente Tallon¹¹ llega también a la conclusión que la transición es de primer orden basándose en que la teoría de Nelson y Halperin es inadecuada al no considerar en forma explícita la entropía del sistema. También analiza los resultados de Frenkel y McTague y dice que sus dos temperaturas son compatibles con sobrecalentamiento y sobreenfriamiento del sistema, efecto que ha sido encontrado por varios de los autores mencionados.

IV (c). Epitaxia orientacional.

En fases sólidas adsorbidas incommensurables existe un efecto interesante, previsto teóricamente por Novaco y McTague¹²; la creación de ondas de distorsión estáticas causadas por el potencial de interacción con el sustrato. La teoría predice que la monocapa adsorbida se desvía un ángulo α respecto a la dirección registrada $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ y que esta desviación crece al crecer $|r_0 - r_p|$. En la Figura 4 se representa α en función de la constante de la red: la línea llena corresponde

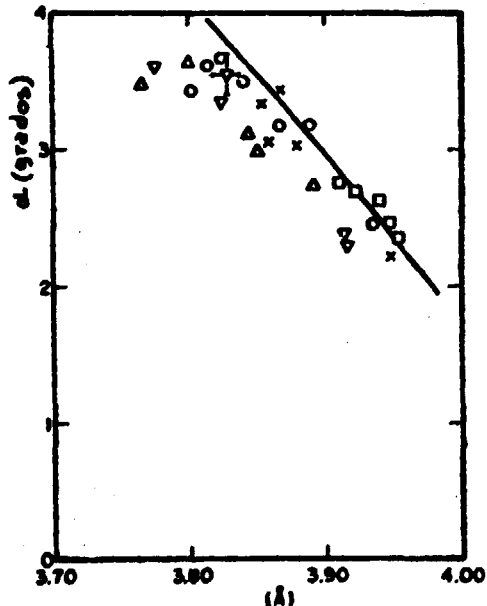


Figura 4. Epitaxia orientacional para Ar en grafito. a diferentes temperaturas¹³ comprendidas entre (Δ) 32 - 34K, (∇) 37-40K, (\circ) 41-44K, (\times) 46-49K, (\square) 50-52K. Línea llena: resultados de referencia¹².

los resultados de Novaco y McTague y los puntos corresponden a datos experimentales de Shaw y colaboradores¹³ para Ar en grafito. Se ve que la concordancia es muy satisfactoria. Los cálculos por MD de Hanson y colaboradores⁴ confirman la existencia de esta epitaxia orientacional al encontrar que si bien la estructura es NR sin embargo los vectores de la red adsorbida del Ar resultan aproximadamente paralelos a las uniones C - C del sustrato, o sea, a la orientación de una estructura registrada $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (lo que equivale al ángulo α aproximadamente nulo).

V. Adsorción de Kr y Xe en grafito.

Uno de los resultados interesantes es que el Kr forma una fase commensurable o R con estructura $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ y que esta fase R pasa a NR si se aumenta la presión. En efecto en la Figura 5 se representa el cociente $(r_p/r)^2$ (donde r es la distancia observada Kr - Kr) en función de la presión. Se ve claramente que para cada temperatura existe una

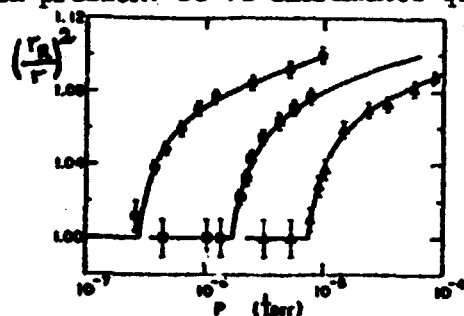


Figura 5: Kr en grafito a tres temperaturas: (●) 54K, (◻) 57K y (Δ) 59K.

presión para la cual el sólido pasa de R a NR. El Kr adsorbido en grafito presenta una transición sólido R - líquido de características algo distintas al Ar, posiblemente por ser la fase sólida registrada. La capacidad calorífica presenta una anomalía para $T \approx 0.5$ para recubrimientos $\theta < 0.6$ (con respecto a la estructura registrada).

Para recubrimientos mayores aparece un segundo máximo a temperaturas mayores, que finalmente es el dominante para $\theta = 1$. Por simulación numérica de MD¹⁶ se encuentra a bajas temperaturas un sólido registrado con estructura $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. También se observa la transición sólido - líquido y aunque las temperaturas a las cuales aparece la anomalía son algo más bajas que las experimentales (en función de θ), el comportamiento general coincide. Del estudio del coeficiente de difusión y de la observación visual se infiere que la transición es del estado sólido R al líquido.

Es interesante notar que en este trabajo no se observa una estructura sólida NR. Esto puede deberse a que no se hicieron cálculos a temperaturas suficientemente bajas como para que el sistema pase a NR por contracción. También es probable que sea difícil encontrar una transición sólido - sólido por un método de simulación numérica porque quizá los tiempos requeridos para la distorsión de una red sólida sean demasiado grandes.

El Xe adsorbido en grafito también parece presentar una fase R¹⁷; la transición de una fase NR a la R se produciría a presión constante al disminuir la temperatura, o al aumentar la presión a temperatura constante ya que el parámetro r_p del Xe es mayor que r_p . Pero para este sistema hay menos información experimental y no existen cálculos numéricos.

VI. Dinámica molecular de microclusters.

Es posible que para recubrimientos del sustrato $\theta \rightarrow 0$ los átomos adsorbidos formen microclusters. Resulta, por lo tanto, interesante estudiar el comportamiento de estos sistemas en función del número N de átomos del cluster, de la fuerza de la interacción con el sustrato y de la temperatura. Nosotros hemos estudiado por MD sistemas de $N = 4, 6, 7, 8$ y 19 átomos de gases nobles en 2D (ver Figura 6), adsorbidos en grafito y también en otro gas noble sólido. Todos los sistemas presentan dos fases bien distinguibles: una de bajas temperaturas donde los clusters se comportan como sólidos con estructura triangular y los átomos vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio y otra a altas temperaturas o "líquida" donde los sistemas permanecen

condensados pero los átomos se mueven a través de todo el cluster, de maneras diferentes de acuerdo al número de átomos y forma del cluster.

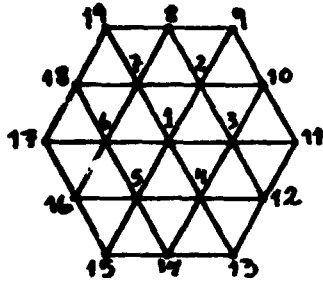


Figura 6. Configuraciones de clusters de N átomos en 2D a OK. El cluster de N átomos ($N=4,6,7,8$ y 19) tiene la configuración dada por los puntos $1,2,\dots,N$.

primeros vecinos permanece constante en función de T (Ver Figuras 9(a) y (b)). A partir de la temperatura en que Δ cambia bruscamente de pendiente el sistema se desplaza entre configuraciones que mantienen todas el número de primeros vecinos constante. Debe notarse que los sistemas con $N=4,6$ y 8 tienen menor simetría que los clusters con $N=7$ y 19 que tienen la simetría de la red triangular (ver Figura 6). Quizá sea éste el origen de la diferencia de comportamiento.

Recientemente Eters y colaboradores¹⁹ estudiaron clusters de 2 a 12 moléculas de O_2 adsorbidas en grafito por técnicas de Monte Carlo y otras. El potencial de interacción entre las moléculas de O_2 usado incluye, aparte del término de LJ, la interacción cuadrupolo - cuadrupolo. Estos autores también encuentran la transición sólido - líquido y otros efectos interesantes provenientes de tener moléculas, y no átomos, adsorbidos físicamente.

En nuestros cálculos la temperatura de fusión de los clusters de N átomos de Ar en 2D, $T_{f,N}$ resultó $T_{f,7} = 0.19$ y $T_{f,19} = 0.24$ (para los clusters adsorbidos en grafito los valores son ligeramente menores). Como la temperatura de fusión calculada para un sólido, infinito en 2D $T_{f,\infty}$ es del orden de 0.5 ¹⁹ (para el Ar en grafito es del orden de 0.4), se ve que $T_{f,7}/T_{f,\infty} \approx 0.4$ y $T_{f,19}/T_{f,\infty} \approx 0.5$. Los resultados para O_2 dan $T_{f,7}/T_{f,\infty} \approx 0.6$ y $T_{f,12}/T_{f,\infty} \approx 0.7$. Ambos resultados confirman un hecho bien conocido en 3D y confirmado por cálculos de MD²⁰: la temperatura de fusión de un sólido decrece

Los sistemas que tienen capas completas de vecinos del átomo central ($N=7$ y 19) presentan entre la fase sólida y la líquida una zona de transición con grandes fluctuaciones y una disminución del número de primeros vecinos con la temperatura a partir de esta zona. En la Figura 7(a) se muestran resultados para 7 átomos de Ar en 2D donde se ven claramente las tres zonas mencionadas. En la Figura 7(b) el parámetro Δ (ecuación (10)) presenta una variación brusca al comenzar la zona de transición. En la Figura 8 se ven cuatro configuraciones del líquido separadas entre sí por 5000 intervalos de tiempo. Los sistemas que no poseen capas completas de vecinos del átomo central ($N=4,6$ y 8) no presentan la zona de transición y el número de pri-

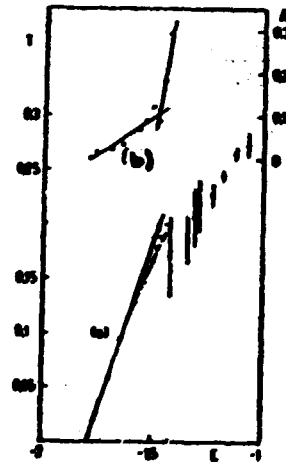


Figura 7. Cluster de 7 átomos en 2D¹⁸. (a) T en función de la energía total E ; (b) en función de E . La recta es la energía de $2N-3$ osciladores armónicos.

cuando el tamaño del cristal se hace muy pequeño. Por otro lado, Hanson y colaboradores obtuvieron $T_{f,100}/T_{f,\infty} = 1$, lo que es sorprendente porque $N = 100$ parecería aún muy pequeño. Los resultados experimentales para Ar en grafito dan una temperatura de fusión para $\theta = 0.1$ igual a $T_{f,\infty}$, lo cual indicaría que para ver el efecto de clusters del orden de una a dos decenas de átomos debe trabajarse a $\theta < 0.1$. En cambio, para O_2 en grafito la temperatura de fusión para $\theta = 0.2$ es igual al valor $T_{f,7}$, lo que indicaría que los clusters pequeños de O_2 predominan para recubrimientos mucho mayores que en Ar.

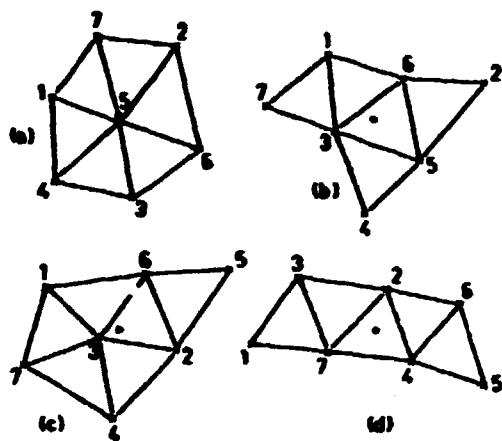


Figura 8. Configuraciones para $N = 7$ en 2D para $T = 0.245$ (estado líquido) tomadas cada 5000 intervalos de tiempo. Las letras indican la secuencia en el tiempo. Las líneas que unen pares de átomos indican primeros vecinos.

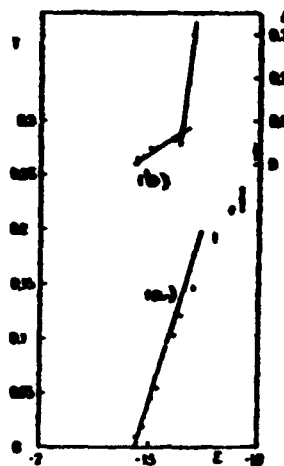


Figura 9. Cluster de 6 átomos en 2D. (a) y (b) tienen el mismo significado que en la Figura 7.

VII. Conclusiones.

Hemos visto que en términos generales la adsorción de gases nobles en grafito puede interpretarse satisfactoriamente utilizando simplemente potenciales de Lennard Jones para todas las interacciones. En particular la existencia de varias fases sólidas y del estado fluido de la materia en 2D y aún de clusters sólidos y líquidos en 2D parece confirmado. Antes de terminar quiero simplemente enumerar, dentro del campo de la adsorción física, varios problemas de interés que no he mencionado en esta revisión, como el estudio de la estructura y diagrama de fases para recubrimientos mayores que una monocapa, la adsorción física de moléculas diatómicas y más complejas, la probable adsorción física, según un trabajo experimental reciente²¹, de H atómico en grafito, la adsorción de He, las teorías de las transiciones de fase entre sistemas sólidos commensurables entre sí y entre éstos y los no commensurables, etc.

Referencias.

1. L. Verlet, Phys. Rev. 159 98 (1967).
2. W. A. Steele, Surf. Sci. 36 317 (1973)
3. Ver por ejemplo: K. Carneiro, J. de Phys. 38 C4-2 (1977), T. Chung, Surf. Sci., 87 348 (1979), F. Millot, J. de Phys. Lettr. 40, L9 (1979).
4. F. E. Hanson, M. J. Mandell y J. P. McTague, J. de Phys. 38 C4-76 (1977).
5. S. Toxvaerd, Phys. Rev. Letters 44 1002 (1980).
6. N. D. Mermin, Phys. Rev. 176 250 (1968).
7. F. F. Abraham, Phys. Rev. Letters 44 463 (1980).
8. B. I. Halperin y D. R. Nelson, Phys. Rev. Letters 41 121 (1978) y D. R. Nelson y B. I. Halperin, Phys. Rev. B 19 2457 (1979).
9. D. Frenkel y J. P. McTague, Phys. Rev. Letters 42 1632 (1979).
10. F. van Swol, L. V. Woodcock y J. N. Cape, J. Chem. Phys. 73 913 (1980).
11. J. L. Tallon, Phys. Rev. B 22 453 (1980).
12. A. D. Novaco y J. P. McTague, J. de Phys. 38 C4-116 (1977) y Phys. Rev. B 19 5299 (1979).
13. C. G. Shaw, S. C. Fain y M. D. Chinn, Phys. Rev. Letters 41 955 (1978).
14. Ver por ejemplo: S. C. Fain y M. D. Chinn, J. de Phys. 38 C4-99 (1977).
15. D. M. Butler, J. A. Litzinger, G. A. Stewart y R. B. Griffiths, Phys. Rev. Letters 42 1289 (1978)
16. F. Hanson y J. P. McTague, J. Chem. Phys. 72 6363 (1980).
17. J. A. Venables y P. S. Schabes-Retchkinan, J. de Phys. 38 C4-105 (1977) y J. Suzanne y M. Bienfait, íd. 38 C4-93 (1977).
18. M. Weissmann y N. V. Cohan, J. Chem. Phys. 72 4562 (1980).
19. R. D. Etters, Ru-Pin Pan y V. Chandrasekharan, Phys. Rev. Letters 45 645 (1980).
20. Ver por ejemplo: W. D. Kristensen, E. J. Jensen y R. M. J. Cotterill, J. Chem. Phys. 60 4161 (1974) y C. L. Briant y J. J. Burton, J. Chem. Phys. 63 2045 (1975).
21. E. Ghio, L. Mattera, C. Salvo, F. Tommasini y U. Valbusa, J. Chem. Phys. 73 556 (1980).