

## Ćwiczenie nr 2

# Symulacja Monte Carlo izotermy adsorpcji w układzie ciało stałe-gaz

### I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest określenie wpływu parametrów takich jak temperatura, energia oddziaływania cząsteczka-powierzchnia i energia oddziaływań bocznych na izotermę adsorpcji w modelowym układzie ciało stałe-gaz.

### II. Zagadnienia wprowadzające

1. Adsorpcja fizyczna i chemiczna
2. Adsorpcja mobilna, zlokalizowana, monowarstwowa, wielowarstwowa
3. Powierzchnie jednorodne i niejednorodne energetycznie
4. Izoterma adsorpcji Langmuira
5. Metoda Monte Carlo dla wielkiego zespołu kanonicznego

### Literatura obowiązkowa:

1. J. Ościk, *Adsorpcja*, PWN, Warszawa 1983
2. B. Grzybowska-Świerkosz, *Elementy katalizy heterogenicznej*, PWN, Warszawa 1993
3. A. Patrykiewicz, *Wprowadzenie do metody Monte Carlo*, Wyd. UMCS, Lublin 1993
4. D.W. Heermann, *Podstawy symulacji komputerowych w fizyce*, WNT, Warszawa 1997

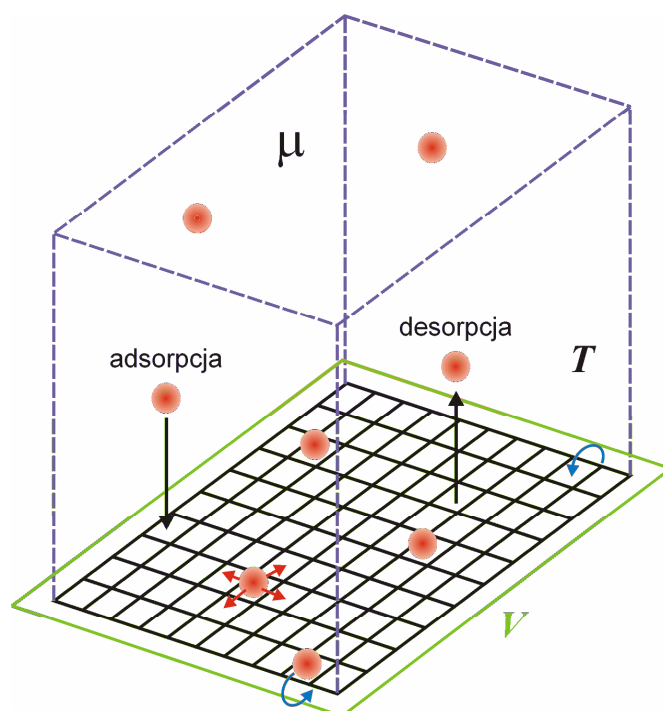
### III. Część teoretyczna

Adsorpcja na granicy faz ciało-stałe gaz jest podstawą nowoczesnych metod separacji składników mieszanin gazowych oraz metod syntezy związków chemicznych na drodze katalitycznych reakcji powierzchniowych (np. produkcja amoniaku). Zautomatyzowana kontrola procesów technologicznych wykorzystujących zjawisko adsorpcji z fazy gazowej wymaga sformułowania równań matematycznych wiążących ciśnienie adsorbowanego gazu z jego ilością znajdującą się wówczas na powierzchni ciała stałego-adsorbentu. Zależność ta, dla ustalonej temperatury, nazywana jest izotermą adsorpcji i ma podstawowe znaczenie w opisie własności układów adsorpcyjnych. Jak dotąd zaproponowano wiele ogólnych równań izoterm adsorpcji, np. Henry'ego, Langmiura, Freundlicha, BET, które w dobry sposób opisują rzeczywiste układy adsorpcyjne spełniające założenia danego modelu. W przypadku gdy badany układ nie spełnia założeń żadnego ze znanych modeli adsorpcji, zachodzące w nim zmiany badać i przewidywać możemy stosując symulacje komputerowe. Zakładając, że modelowy układ adsorpcyjny jest dostatecznie wierną kopią układu rzeczywistego możemy dla niego obliczyć np. izotermę adsorpcji a następnie sformułować przybliżone równanie wiążące ciśnienie gazu z jego ilością zaadsorbowaną.

W poniższym przykładzie symulacje komputerowe wykorzystamy do opisu równowagi adsorpcyjnej w układzie, dla którego sformułowano już proste przybliżone równanie izoterm adsorpcji. Istotą tego podejścia jest porównanie dokładności przybliżenia z wynikami symulacyjnymi. Na Rys. 1 pokazano schematycznie powierzchnię adsorpcyjną o całkowitym polu  $V$  daną jako kwadratowa sieć ( $L \times L$ ) miejsc o identycznych własnościach energetycznych (powierzchnia homogeniczna). Powierzchnia ta jest w kontakcie z fazą objętościową, w której znajduje się gaz o potencjale chemicznym  $\mu$  i temperaturze  $T$ . Zmiana stanu badanego układu tj. fazy zaadsorbowanej zachodzić może dzięki elementarnym procesom 1) adsorpcji cząsteczki oraz 2) desorpcji cząsteczki. Dyfuzja cząsteczek na powierzchni jest niedozwolona (adsorpcja zlokalizowana). Dalej przyjmujemy, że jedna cząsteczka zajmuje jedno miejsce adsorpcyjne i energia oddziaływania jest wówczas równa  $\varepsilon$ . Kolejne założenia to: adsorpcja jest monowarstwowa, oddziaływania między zaadsorbowanymi cząsteczkami mają krótkozasięgowy charakter i ograniczają się do najbliższych sąsiadów na sieci kwadratowej (czerwone strzałki na Rys.1.). Energia oddziaływania pary zaadsorbowanych cząsteczek określona jest przez parametr  $\omega$ . Przyjmujemy, że na sieci obowiązują periodyczne warunki brzegowe, których działanie zilustrowano na Rys.1.

W celu obliczenia izoterm adsorpcji w omawianym układzie posłużymy się metodą Monte Carlo. Ponieważ rozpatrywany układ (zaznaczony linią zieloną na Rys.1) jest układem otwartym, tzn. takim, w którym zachodzi wymiana masy symulacje przeprowadzimy zgodnie ze schematem właściwym dla wielkiego zespołu kanonicznego (ustalone  $\mu, V, T$ ). W tym wypadku, zmiana stanu układu zachodzić może na 3 sposoby: 1) kreacja cząsteczki, 2) anihilacja cząsteczki oraz 3) zmiana położenia cząsteczki. Zwróćmy uwagę, że jedynie

sposoby 1 i 2 odpowiadają fizycznym elementarnym procesom adsorpcji i desorpcji omawianym wcześniej. Trzeci ze sposobów pełni jedynie rolę pomocniczą i ma na celu



**Rys. 1.** Układ symulacyjny (linia zielona) jako kwadratowa sieć miejsc adsorpcyjnych z zaadsorbowanymi cząsteczkami gazu. Niebieskimi strzałkami pokazano działanie periodycznych warunków brzegowych nałożonych na siatkę. Najbliższym sąsiadem miejsca (pokazanej cząsteczki) położonej na krawędzi układu jest odpowiednie miejsce znajdujące się na krawędzi równoległej.

szybsze doprowadzenie układu do stanu równowagi termodynamicznej. W dalszych rozważaniach zastosujemy uproszczony algorytm obliczeń, w którym sposób 3) został pominięty. Ma on następującą postać:

1) Ustalamy wartości  $\mu$ ,  $T$  i  $V = L^2$ , gdzie  $L$  jest liniowym rozmiarem sieci. Liczba cząsteczek w układzie,  $N$  jest początkowo równa 0.

2) Spośród miejsc adsorpcyjnych sieci wybieramy losowo jedno miejsce

2a) Jeżeli miejsce jest puste to próbujemy wstawić tam cząsteczkę. W tym celu obliczamy całkowitą energię potencjalną oddziaływania cząsteczki z otoczeniem, to jest z powierzchnią i cząsteczkami zaadsorbowanymi na sąsiednich miejscach adsorpcyjnych (patrz czerwone strzałki na Rys. 1). Energia ta równa jest:

$$U = \varepsilon + \omega \sum_{i=1}^4 s_i \quad (1)$$

gdzie  $i=1..4$  numeruje sąsiednie miejsca adsorpcyjne na sieci kwadratowej (prawo, lewo, góra, dół) oraz  $s_i=1$  w przypadku miejsca zajętego i  $s_i=0$  w przypadku miejsca pustego. Dalej obliczamy prawdopodobieństwo kreacji cząsteczki:

$$p = \min\{1, \exp[(\mu - U) / kT]\} \quad (2)$$

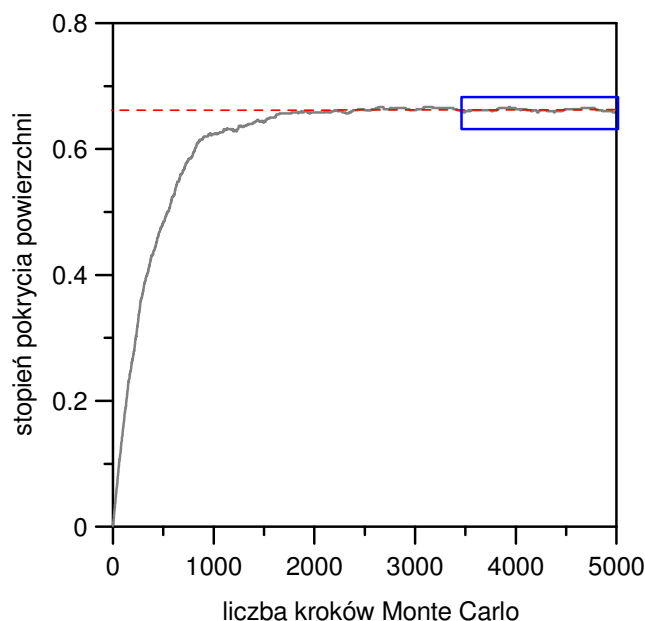
gdzie  $k$  jest stałą Boltzmana, której wartość przyjmujemy w obliczeniach jako równą 1. Następnie generujemy liczbę losową  $r$  z przedziału  $(0,1)$  i porównujemy ją z prawdopodobieństwem  $p$ . Jeśli  $r < p$  to wstawiamy cząsteczkę i zwiększamy  $N$  o 1. W przeciwnym wypadku wracamy do punktu 2.

2b) Jeżeli miejsce jest zajęte to próbujemy usunąć cząsteczkę. W tym celu, tak jak w punkcie 2a obliczamy całkowitą energię potencjalną oddziaływania cząsteczki z otoczeniem i odpowiednie prawdopodobieństwo anihilacji:

$$p = \min\{1, \exp[(U - \mu) / kT]\} \quad (3)$$

Dalej, generujemy liczbę losową  $r$  z przedziału  $(0,1)$  i porównujemy z prawdopodobieństwem  $p$ . Jeśli  $r < p$  to usuwamy cząsteczkę i zmniejszamy  $N$  o 1. W przeciwnym wypadku wracamy do punktu 2.

Powyższą sekwencję nazywamy pojedynczym krokiem Monte Carlo, który powtarzamy dostatecznie wiele razy, tak by układ osiągnął stan równowagi termodynamicznej. W oszacowaniu momentu zbliżania się układu do tego stanu pomaga obserwacja zmian mierzonych wielkość wraz z upływem czasu symulacji. Umowną miarą czasu symulacji jest liczba kroków Monte Carlo a mierzoną wielkością stopień pokrycia powierzchni  $\theta = N / L^2$ . Rysunek 2 pokazuje przykładową zależność  $\theta$  od liczby kroków MC obliczona dla naszego układu.



**Rys. 2.** Przykładowa zależność stopnia pokrycia powierzchni od liczby kroków Monte Carlo zastosowanych w obliczeniach. Gdy układ zbliża się do stanu równowagi stopień pokrycia fluktuuje wokół wartości średniej zaznaczonej czerwoną przerywaną linią. Niebieski prostokąt pokazuje przedział „czasu”, w którym obliczana jest średnia wartość pokrycia.

W celu obliczenia wartości średniej stopnia pokrycia, odpowiadającej danym wartościom  $\mu$  i  $T$  musimy upewnić się czy liczba kroków MC użyta w naszym programie jest dostatecznie duża, tak by  $\theta$  osiągnęła plateau, tak jak na Rys.2. Jeśli tak jest, ostatnie kilka % całkowitej liczby punktów wykresu używamy do obliczenia średniej. Procedura ta odpowiada obliczeniu jednego punktu na izotermie adsorpcji. Dla danego  $\mu$  mamy wówczas odpowiadające mu  $\theta$ .

W celu obliczenia kompletnej izotermie adsorpcji procedurę opisaną wyżej powtarzamy wiele razy zmieniając stopniowo wartość potencjału chemicznego, np. od wartości najniższej do wartości najwyższej.

## IV. Część obliczeniowa

### A. Określenie liczby kroków Monte Carlo wystarczających do obliczenia średniej wartości pokrycia

Uruchom program STEP wprowadzając dane modelu podane przez prowadzącego ( $\mu, T, \omega, \varepsilon$ ). Wykonaj obliczenia dla kilku wartości  $\mu$ , zwiększając stopniowo liczbę kroków MC. Zaczynij od 500. Za każdym razem wykreśl zależność  $\theta$  od liczby kroków MC. Określ wspólną liczbę kroków MC wystarczającą do osiągnięcia stanu równowagi dla badanych wartości  $\mu$ .

## B. Obliczenie izotermy adsorpcji

Uruchom program FG. Wprowadź dane z części A. Wykonaj, kilka próbnych symulacji podając różne wartości  $\mu$  początkowego i końcowego. Wartości te dobierz tak, by zakres zmian stopnia pokrycia zawierał się w przedziale (0.1, 0.9) lub szerszym. Wykreśl obliczoną izotermę adsorpcji.

## C. Porównanie z wynikiem przybliżonym

Zależność stopnia pokrycia powierzchni od potencjału chemicznego dla rozważanego modelu opisuje przybliżone równanie, zwane równaniem izotermy Fowlera-Guggenheima:

$$\mu = \varepsilon + 4\omega\theta + kT \ln \left[ \frac{\theta}{1-\theta} \right] \quad (4)$$

Używając równania (4) oblicz  $\mu$  jako funkcję  $\theta \in (0.001, 0.999)$  dla wartości parametrów używanych poprzednio w symulacjach. Narysuj oba wyniki, to jest zależność  $\theta$  od  $\mu$  otrzymaną z symulacji i przewidzianą równaniem (4) na jednym wykresie.

## V. Opracowanie wyników

Opracowanie powinno zawierać krótki opis przeprowadzonych symulacji wraz z wykresami ilustrującymi wyniki. Do każdego wykresu należy dołączyć kompletny zestaw wartości parametrów użytych w symulacjach. Opracowanie powinno zawierać wykres typu Rys. 2 – wykazujący, że użyta liczba kroków MC jest wystarczająco duża. Powinny się w nim także znaleźć wykresy izoterm obliczonych dla zadanych parametrów wraz z odpowiednimi wynikami otrzymanymi za pomocą równania (4). Na podstawie otrzymanych wyników należy odpowiedzieć na pytanie: W jaki sposób wybrany przez prowadzącego parametr wpływa na kształt i położenie izotermy adsorpcji w badanym układzie?