

Influencia de las interacciones intermoleculares sobre la adsorción y la redistribución de energía vibracional en moléculas adsorbidas en nanoestructuras

Autor Yg principal Yg

Aliezer Martínez Mesa¹, Llinersy Uranga Pina¹.

Otro autor

Gotthard Seifert².

Colaboradores

Prof. Dr. Thomas Heine³, Dr. Serguei Yurchenko⁴, Dr. Sergey Patchkovskii⁵, Dr. Lyuben Zhechkov³, Dr. Jean Christophe Tremblay⁶, Dr.C. Jesús Rubayo Soneira⁷.

Entidad ejecutora principal

¹Departamento de Física Teórica, Facultad de Física, Universidad de la Habana, MES.

Entidades participantes

²Instituto de Química-Física y Electroquímica, Universidad Técnica de Dresden, Alemania.

³Escuela de Ingeniería y Ciencias, Universidad Jacobs, Bremen, Alemania.

⁴Colegio Universitario de Londres, Londres, Reino Unido.

⁵Instituto Steacie para la Ciencia Molecular, Canada.

⁶Universidad Libre de Berlín, Alemania.

⁷Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, La Habana, Cuba.

Autor para correspondencia

Dr.C. Aliezer Martínez Mesa

Departamento de Física Teórica, Facultad de Física, Universidad de la Habana.

San Lázaro y L, Vedado 10400, La Habana, Cuba.

Telef: 878-8959 ext. 104

E-mail: aliezer@fisica.uh.cu

Resumen

El desarrollo de nuevos métodos para la solución del problema cuántico de muchos cuerpos constituye uno de los retos más importantes de la física teórica y la física computacional contemporáneas. El caso de las moléculas ligeras adsorbidas sobre superficies pertenece a esta clase de problemas, debido a la influencia de las interacciones intermoleculares, su pequeña masa y los efectos del confinamiento impuesto por la superficie. La presente investigación se centra en el desarrollo y la implementación de metodologías computacionales novedosas que posibilitan la simulación numérica de las propiedades de equilibrio y los procesos dinámicos que ocurren en sistemas formados por moléculas ligeras adsorbidas sobre nanoestructuras.

Los métodos de simulación desarrollados se aplican a la modelación teórica de problemas de gran interés social, medioambiental y tecnológico, como el estudio del almacenamiento de hidrógeno en nanoestructuras (con vistas a su utilización como combustible) o los efectos de la disipación sobre las vibraciones moleculares (que constituye una de las principales limitantes para el diseño de computadoras cuánticas basadas en los estados vibracionales de las moléculas). Como consecuencia del trabajo desarrollado se cuenta, por primera vez, con una herramienta teórica que posibilita la evaluación rigurosa de las propiedades de adsorción de los materiales con aplicaciones potenciales en el diseño de dispositivos para el almacenamiento eficiente de H₂, dentro de todo el rango de temperaturas y presiones de interés. Adicionalmente, se realizó el análisis de la relación entre las propiedades de adsorción y las características estructurales del medio adsorbente, tales como el tamaño de los poros, el área de la superficie interna y su topología. El carácter predictivo de las simulaciones numéricas llevadas a cabo, las convierte en un complemento importante de las investigaciones experimentales sobre las propiedades energéticas y dinámicas a escala nanométrica, ya que conducen a un ahorro significativo de recursos en esta área, asociado al diseño, síntesis, manipulación, optimización y comprobación de nanocomponentes. Avalan la propuesta 6 publicaciones en revistas del Grupo I del MES, de ellas 4 en revistas de alto factor de impacto y una tesis de Doctorado en Ciencias Físicas.

Comunicación corta

Introducción

Una amplia variedad de fenómenos en física y química involucran la interacción entre moléculas relativamente pequeñas y su entorno. Un ejemplo representativo de este tipo de sistemas lo constituyen las reacciones que tienen lugar sobre sustratos sólidos, las cuales constituyen un ingrediente fundamental en procesos tecnológicos como la

catálisis, la cromatografía y el procesamiento de materiales^{1,2}. Desentrañar los mecanismos microscópicos mediante los cuales ocurren procesos elementales como la adsorción, la formación y ruptura de enlaces, la difusión y la desorción permitiría mejorar ostensiblemente la eficiencia de las aplicaciones prácticas de estos fenómenos.

La información obtenida a través de la modelación teórica de la dinámica de moléculas adsorbidas sobre superficies nanoestructuradas puede ser utilizada en el diseño de dispositivos que contribuyan a la solución de problemas de gran interés social, medioambiental y tecnológico. En este sentido, el presente trabajo se aborda el estudio del almacenamiento de hidrógeno en nanoestructuras (con vistas a su utilización como combustible) y el análisis de los efectos de la disipación sobre las vibraciones moleculares. Este último aspecto constituye una de las principales limitantes para el diseño de computadoras cuánticas basadas en los estados vibracionales de las moléculas. Como consecuencia, un esfuerzo considerable se dedica actualmente a dilucidar estos mecanismos de relajación y su dependencia de factores tales como la disposición geométrica de los átomos en la superficie o la densidad de moléculas adsorbidas.

Por otra parte, la investigación del almacenamiento de hidrógeno se inserta dentro de los esfuerzos globales por desarrollar alternativas a las fuentes de energía tradicionales, ante el agotamiento progresivo de los combustibles fósiles. A pesar de constituir una fuente de energía renovable y no contaminante, la utilización del H₂ en aplicaciones móviles se encuentra limitada en la actualidad por la inexistencia de dispositivos de almacenamiento de hidrógeno eficientes y suficientemente ligeros. En el trabajo se investiga la posibilidad de dar solución a esta problemática a través del uso de las nanotecnologías, en particular, se centra la atención en las nanoestructuras formadas por átomos de carbono. La baja densidad de masa y la alta porosidad de estas formas alotrópicas del carbono, las convierten en candidatos promisorios para el almacenamiento de hidrógeno³.

Aunque las simulaciones computacionales basadas en aproximaciones clásicas o semiclásicas permiten extraer información sobre la dinámica de los sistemas moleculares, frecuentemente es necesario recurrir a una descripción cuántica del movimiento de los átomos para mejorar la comprensión de los fenómenos a escala microscópica o para obtener estimados realistas de las distintas magnitudes físicas.

En la actualidad, las implementaciones numéricas del formalismo de integrales de camino de la mecánica cuántica (basadas en el isomorfismo entre la función de partición de una partícula cuántica y la de un polímero clásico compuesto por P nodos conectados en forma de anillo) constituyen las metodologías estándares para la evaluación de las propiedades de equilibrio de los sistemas cuánticos de muchos cuerpos. Sin embargo, el costo computacional de las simulaciones, asociado a los tiempos de cálculo necesarios y a los requerimientos de memoria para el almacenamiento de los datos, se incrementa considerablemente para valores grandes de P. Por este motivo, en muchas situaciones resulta necesario recurrir a

procedimientos alternativos, que no impliquen una disminución significativa de la precisión con que se calculan las propiedades físicas del sistema. La teoría del funcional de la densidad (TFD) constituye una alternativa a los esquemas mencionados anteriormente, que permite evaluar las propiedades físicas de sistemas en fase condensada en equilibrio termodinámico. A diferencia de la TFD electrónica, la variante de esta teoría para fluidos atómicos o moleculares sólo había sido aplicada exitosamente (con anterioridad) al estudio de fluidos clásicos. En la presente investigación, la TFD ha sido extendida para el estudio de fluidos moleculares cuánticos a temperatura finita, en situaciones en las cuales el nivel de cálculo requerido por las simulaciones mediante los métodos basados en el formalismo de integrales de camino excede las posibilidades de cómputo actuales^{4,5}.

Adicionalmente, se introdujo un modelo para la representación de la dinámica de relajación vibracional de las moléculas adsorbidas, que se basa en las siguientes hipótesis fundamentales:

- (i) el acoplamiento entre el sistema y el baño térmico es débil y puede ser descrito dentro del primer orden de la teoría de perturbaciones,
- (ii) una base contraída, generada mediante la representación de variable discreta optimizada para potenciales específicos (PO-DVR, por sus siglas en inglés), permite describir la mayoría de los efectos del proceso de redistribución de la energía vibracional y
- (iii) los operadores de Lindblad que representan cada uno de los canales disipativos pueden representarse como productos tensoriales de operadores unidimensionales definidos a través del procedimiento PO-DVR.

La introducción de estas hipótesis conduce a una reducción marcada del costo computacional asociado a la solución de la ecuación de Liouville-von Neumann para describir la relajación vibracional. El esfuerzo requerido para la integración numérica de la ecuación de movimiento para la matriz densidad cuántica, utilizando el nuevo algoritmo de simulación, crece linealmente con el aumento del tamaño del sistema (en lugar del incremento exponencial que caracteriza a los algoritmos convencionales). La metodología desarrollada fue aplicada al análisis de la relajación vibracional de moléculas de monóxido de carbono adsorbidas sobre superficies metálicas^{6,7}.

Fundamentos teóricos

En el presente trabajo se considera el movimiento de los átomos sobre una sola superficie de energía potencial (correspondiente al estados electrónicos básico del sistema). Para el cálculo de las propiedades termodinámicas de las moléculas de hidrógeno adsorbidas en nanoestructuras de carbono se desarrolló una variante de la TFD para líquidos cuánticos en el ensemble gran canónico (bajo condiciones de volumen V , temperatura T , y potencial químico μ constantes). La matriz densidad correspondiente al estado de equilibrio termodinámico se calcula utilizando el desarrollo en serie de potencias de la función de distribución de Bose-Einstein^{4,5}:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{e^{\beta(\hat{H}-\mu)} - 1},$$

donde \hat{H} es el Hamiltoniano efectivo del fluido de referencia. La energía de interacción entre los átomos de carbono y las moléculas de hidrógeno se representa mediante una superposición de potenciales por pares.

Por otra parte, la evolución temporal de la matriz densidad correspondiente a los grados de libertad de las moléculas adsorbidas se describe mediante la ecuación de Liouville-von Neumann:

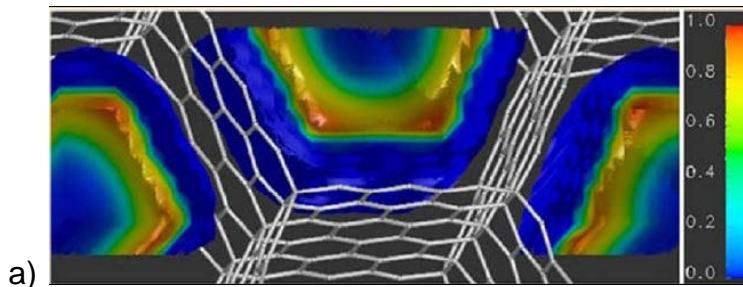
$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{\rho}] + L_D\hat{\rho},$$

Escogemos la forma de Lindblad del operador de disipación L_D , ya que ésta garantiza que la matriz densidad sea definida positiva en todo instante de tiempo. Este operador se descompone en el producto tensorial de operadores unidimensionales, correspondientes a cada uno de los grados de libertad del sistema.

Resultados

Las capacidades de almacenamiento de hidrógeno, calculadas dentro de la TFD, muestran que la inclusión explícita, dentro del tratamiento teórico, de las interacciones entre las partículas conduce a una representación cualitativamente distinta del proceso de adsorción física dentro de las nanoestructuras, comparado con los estudios llevados a cabo dentro de la aproximación del gas ideal⁵.

El fortalecimiento de la repulsión intermolecular, asociada a la reducción del volumen de los nanoporos ocurre más rápidamente que el incremento correspondiente de la atracción de van der Waals entre el H_2 y la superficie. Como consecuencia, sólo los materiales porosos caracterizados por cavidades suficientemente grandes pueden proporcionar un medio para el almacenamiento eficiente de hidrógeno molecular. Las predicciones teóricas reproducen la tendencia general de los datos experimentales disponibles para estructuras de carbono, aunque estos últimos presentan una dispersión apreciable^{8,9}.



a) Fig. 1. a) Densidad de moléculas adsorbidas en espumas de carbono.

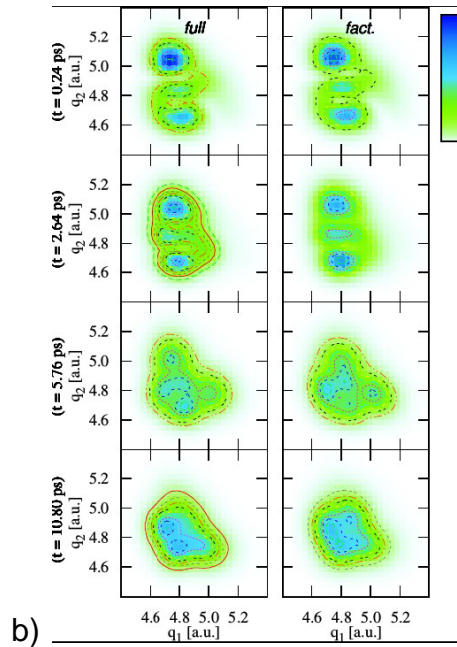


Fig. 1. b) Evolución temporal de la densidad de probabilidad, utilizando los algoritmos multidimensional (izquierda) y factorizado (derecha).

Las capacidades volumétrica y gravimétrica calculadas están íntimamente relacionadas con la distribución molecular a escala microscópica. La distribución de las moléculas adsorbidas está delocalizada a lo largo de los poros de la nanoestructura, por lo que el fenómeno de adsorción en estos sistemas puede considerarse como cuasi-unidimensional. Esta libertad de movimiento lateral de las moléculas representa una ventaja desde el punto de vista de las aplicaciones tecnológicas, ya que facilita los procesos de carga y descarga de los dispositivos de almacenamiento diseñados sobre la base de estos materiales (Fig. 1a)⁵.

La fuerte restricción al movimiento de las moléculas impuesta por las nanoestructuras con poros muy estrechos (de unos pocos nanómetros) condiciona la aparición de efectos cuánticos no despreciables sobre el proceso de adsorción física, notables incluso a temperatura ambiente. Sin embargo, los efectos de la estadística cuántica pueden ser despreciados para todo el rango de condiciones termodinámicas investigado⁴.

Adicionalmente se desarrolló un modelo teórico y computacional, más eficiente que las alternativas existentes en la actualidad, para la resolución numérica de la ecuación de movimiento para la matriz reducida de un sistema cuántico abierto (ecuación de Liouville-von Neumann)⁷. El nuevo esquema de simulación se basa en la introducción de una representación que reemplaza el requisito de diagonalización de la matriz Hamiltoniana en un espacio de Hilbert de muchas dimensiones por la diagonalización de Hamiltonianos unidimensionales (tantos como grados de libertad tiene el sistema).

El método es robusto, continua siendo válido en presencia de fuertes acoplamientos entre los distintos modos (Fig. 1b) y permite el tratamiento puramente cuántico de la dinámica disipativa en sistemas con varios grados de libertad (el costo computacional aumenta linealmente con el incremento del tamaño del sistema). Esto es particularmente importante para los sistemas moleculares que no pueden describirse mediante extensiones semiclásicas de las simulaciones con Dinámica Molecular Clásica, como es usualmente el caso de moléculas adsorbidas sobre superficies. Los resultados del análisis de la relajación vibracional de dos moléculas de CO adsorbidas sobre una superficie de cobre concuerdan con las observaciones realizadas para este sistema, dentro de las limitaciones del sistema modelo empleado (reducción de la dimensionalidad del sistema a dos grados de libertad).

Conclusiones

En el presente trabajo se ha llevado a cabo el estudio teórico de la influencia de las interacciones intermoleculares, entre moléculas adsorbidas, sobre las capacidades de almacenamiento de hidrógeno de distintos materiales nanoestructurados y la redistribución de energía entre moléculas excitadas vibracionalmente.

Como consecuencia del trabajo desarrollado se cuenta, por primera vez, con una herramienta teórica que posibilita la evaluación rigurosa de las propiedades de adsorción de los materiales con aplicaciones potenciales en el diseño de dispositivos para el almacenamiento eficiente de esta sustancia, dentro de todo el rango de temperaturas y presiones de interés. Adicionalmente, se realizó el análisis de la relación entre las propiedades de adsorción y las características estructurales del medio adsorbente, tales como el tamaño de los poros, el área de la superficie interna y su topología. El carácter predictivo de las simulaciones numéricas llevadas a cabo, las convierte en un complemento importante de las investigaciones experimentales sobre las propiedades energéticas y dinámicas a escala nanométrica, ya que conducen a un ahorro significativo de recursos en esta área, asociado al diseño, síntesis, manipulación, optimización y comprobación de nanocomponentes.

Se reporta un alto volumen de resultados novedosos, tanto desde el punto de vista fundamental (por ejemplo, la evaluación de la influencia de los efectos cuánticos y de las interacciones intermoleculares sobre las isothermas de adsorción) como tecnológico (las capacidades volumétrica y gravimétrica de almacenamiento de hidrógeno en un conjunto específico de nanomateriales, así como su relación con las dimensiones de los poros). Los métodos de simulación desarrollados han sido aplicados al estudio de otros fenómenos a escala atómica, como la redistribución de la energía vibracional entre moléculas adsorbidas. Los resultados han aportado una mejor comprensión de la influencia de las interacciones intermoleculares sobre las propiedades estructurales y dinámicas de estos sistemas.

Referencias Bibliográficas

- [1] J. Greeley, J. K. Norskov, M. Mavrikakis, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 53, 319 (2002).
- [2] K. Mayrhofer, V. Juhart, K. Hartl, M. Hanzlik, M. Arenz, *Angew. Chem., Int. Ed.* 48, 3529 (2009).
- [3] A. Kuc, G. Seifert, *Phys. Rev. B* 74, 214104 (2006).
- [4] A. Martínez-Mesa, S. N. Yurchenko, S. Patchkovskii, T. Heine, G. Seifert, *J. Chem. Phys.* 135, 214701 (2011).
- [5] A. Martínez-Mesa, L. Zhechkov, S. N. Yurchenko, T. Heine, G. Seifert, J. Rubayo-Soneira, *J. Phys. Chem. C* 116, 19543 (2012).
- [6] L. Uranga-Piña, J. C. Tremblay, *Rev. Cub. Fis.* 31, 41 (2014).
- [7] L. Uranga-Piña, J. C. Tremblay, *J. Chem. Phys.* 141, 074703 (2014).
- [8] G. Seifert, A. Martínez-Mesa, S. Yurchenko, L. Zhechkov, T. Heine, S. Patchkovskii, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* 237 (2009).
- [9] A. Martínez-Mesa, G. Seifert, *Rev. Cub. Fis.* 31, 32 (2014).