

STICKING DE H₂ SOBRE UNA SUPERFICIE DE Ni(111)

V. Bustos^(*), D. Rodriguez Saa⁽¹⁾, M. Rizzotto⁽¹⁾ y G. Zgrablich^(1,2)

⁽¹⁾ Departamento de Física, Universidad Nacional de San Luis
Ejército de los Andes 950, (5700) San Luis - Argentina

⁽²⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas
e-mail: rizzotto@unsl.edu.ar

Se analiza la cinética de adsorción en el sistema H₂/Ni(111), a través del coeficiente de sticking. Mediante simulación de Monte Carlo se estudia el comportamiento en función de la temperatura y cubrimiento superficial. Se tienen en cuenta interacciones laterales entre adsorbatos de primeros y segundos vecinos, y barreras de activación distintas, de acuerdo a un modelo de adsorción propuesto.

The adsorption kinetics for the system H₂/Ni(111) is addressed. The sticking coefficient is analyzed as a relevant kinetic parameter and its temperature and coverage dependence is calculated by Monte Carlo simulation. Effects of nearest-neighbor, next-nearest-neighbor ads-ads interactions, and activation barrier for H₂ dissociation on the sticking coefficient are discussed as well.

I. INTRODUCCION

En el presente trabajo se estudia, mediante simulación de Monte Carlo, la adsorción de moléculas de hidrógeno sobre una superficie de Ni(111) utilizando para ello un modelo de adsorción propuesto por Yang y Whitten [1].

De acuerdo con dicho modelo se permite que al adsorberse el hidrógeno utilice indistintamente dos pares de sitios distintos threefold, disponibles en la superficie, bloqueando simultáneamente los sitios vecinos más próximos. Esto es, debido a la evidencia experimental de que existe una tendencia de las moléculas adsorbidas a bloquear los sitios "threefold" adyacentes, por la existencia de una fuerte energía de repulsión entre ellas [2-5].

Los resultados de la simulación muestran un excelente acuerdo con el comportamiento experimental del coeficiente de sticking inicial S_0 , encontrado por H. P. Steinrück et al [6] para el sistema H₂/Ni. Permite analizar las energías involucradas en el proceso de adsorción, siendo los valores obtenidos superiores a los establecidos en los cálculos teóricos de Yang y Whitten [1].

II. DESCRIPCION DEL SISTEMA

La superficie (111) de Níquel presenta una red de tipo hexagonal caracterizada por la presencia de distintos sitios, los que se grafican en la Fig. 1. De estos sitios, el hidrógeno elige preferentemente para la quimisorción dos tipos de pares de sitios: dos hcp (hollow sites) ó dos fcc (filled sites), Fig. 1a; por tener una barrera de activación menor que otras combinaciones de pares y que no tendremos en cuenta (puente-puente y arriba-arriba), por ejemplo, Fig. 1b. Otro par de sitios será considerado también en la simulación: un hcp con un fcp; Fig. 1a.

Las mediciones experimentales y los cálculos teóricos realizados, para medir la energía de activación de

los dos pares de sitios sobre los cuales se quimisorbe preferentemente el hidrógeno, muestran que no existe diferencia apreciable entre ellos, por lo que se supone en el presente modelo del presente trabajo que ambos pares son equivalentes a los efectos de la adsorción.

Al quimisorberse sobre la superficie, la molécula se disocia en dos átomos de hidrógeno ocupando un sitio hcp y otro fcp (disociación on top), Fig. 2a, o bien ocupando dos sitios equivalentes ya sean hcp o fcp (disociación nearly on-top), como se muestra en la figura 2b.

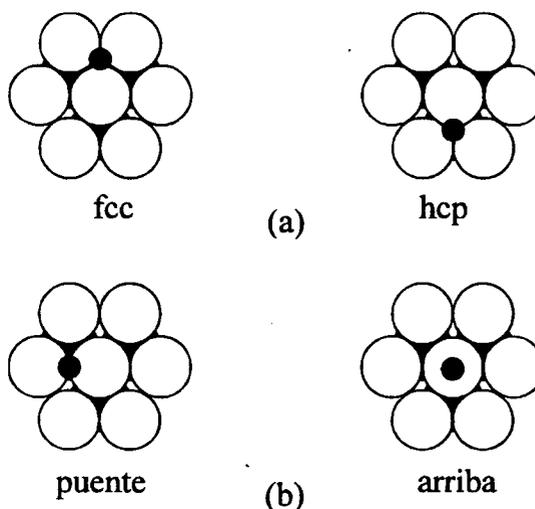


Figura 1

Las energías involucradas en estos dos procesos son E_1 y E_2 . De acuerdo a los cálculos teóricos realizados por Yang y Whitten, la disociación de tipo "de arriba" (energía E_1) es menos favorable que la disociación "de arriba (desplazada)" (energía E_2). La diferencia energética entre ambas configuraciones es del orden de 2 Kcal/mol.

* Autor a quien debe dirigirse la correspondencia.

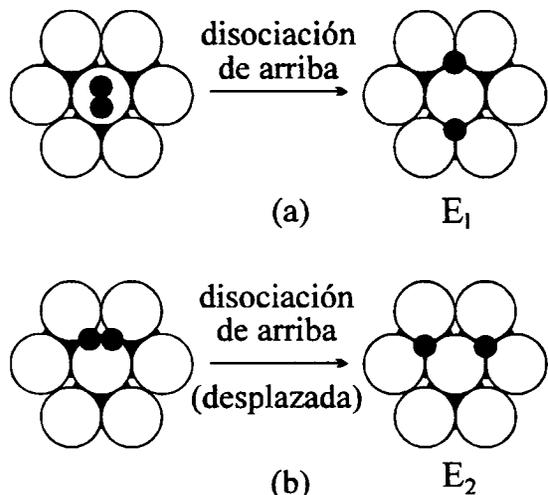


Figura 2

De acuerdo al modelo propuesto, el hidrógeno una vez adsorbido en la superficie, produce el bloqueo de los tres sitios threefold adyacentes al sitio de adsorción elegido, lo que es consistente con lo reportado experimentalmente, y muestra claramente que la energía repulsiva que se genera entre los átomos de hidrógeno adsorbidos en estos sitios adyacentes es tan elevada que impide una adsorción estable.

III. DETALLES DE LA SIMULACION

Para realizar la simulación, se construyó una red hexagonal de (100x100) sitios con condiciones de borde periódicas. Se procedió a inhibir los sitios adyacentes próximos vecinos a los sitios de adsorción. Para cada cubrimiento θ y temperatura T se calculó el sticking. Los resultados surgen de hacer 300 promedios sobre configuraciones que se generan por un procedimiento usual de termalización de Monte Carlo, con probabilidades de transición de Metrópolis [7].

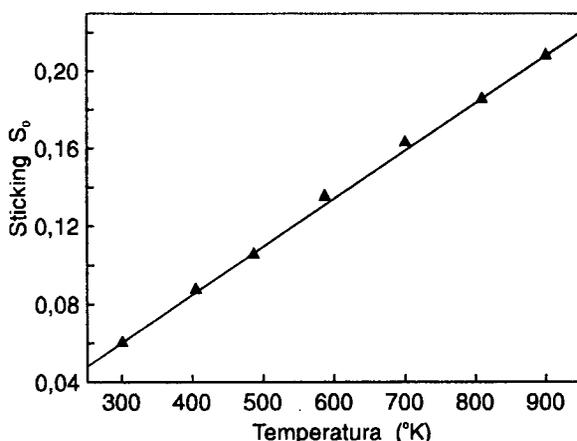


Figura 3: Coeficiente de Sticking inicial ($\theta=0$) en función de la Temperatura. \blacktriangle Resultados experimentales; — Simulación.

Se realiza un número grande de termalizaciones iniciales antes de calcular el primer valor de sticking, con el fin de que el sistema pierda la memoria de la configuración

inicial y alcance el equilibrio termodinámico. Después de un valor calculado de sticking se hace un número ($N=1000$) de termalizaciones intermedias a efectos de independizar estadísticamente un promedio de otro. El sticking se calcula en cada configuración sobre todos los pares de sitios vacíos, sin repetición, evaluando en cada par la probabilidad de adsorción, que está dada en función de las energías E_1 o E_2 y las interacciones laterales de primeros y segundos vecinos.

IV. COMPARACION DEL MODELO CON DATOS EXPERIMENTALES

El modelo propuesto se contrastó con los resultados de H. P. Steinrück et al [6] del coeficiente de sticking inicial S_0 , para la adsorción de hidrógeno sobre superficies de nickel (1,1,1) para temperaturas que cubren el rango existente entre los 300 °K y los 900 °K, y con los de Rendulic et al, para el sticking en función del cubrimiento superficial [6].

El acuerdo entre el modelo y los datos experimentales, que se muestra en las figuras 3 y 4, resultó bueno, mostrando las bondades del modelo de Yang y Whitten para representar este tipo cinética.

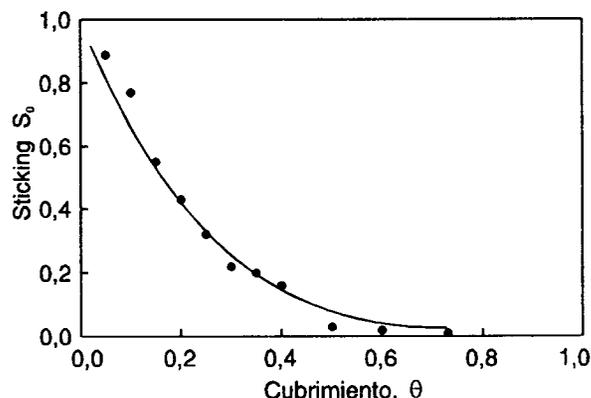


Figura 4: Variación del coeficiente de sticking con el cubrimiento superficial a $T=300K$. \bullet Resultados experimentales; — Simulación.

De acuerdo a los valores calculados por Yang y Whitten, la energía E_1 para la adsorción de los átomos de hidrógeno luego de la quimisorción de tipo "de arriba (desplazada)" debería ser 2.3 Kcal/mol menor que la energía E_2 para la disociación de tipo "de arriba".

Sin embargo, con esta diferencia energética calculada, los resultados de la simulación difieren considerablemente de los experimentales realizados por Steinrück et al. Fue entonces necesario tomar valores de energía $E_1 = 1.5$ Kcal/mol para la disociación de arriba (desplazada) y $E_2 = 5.5$ Kcal/mol para la disociación de arriba, para que los resultados tuvieran un comportamiento comparable a los datos experimentales. Las interacciones a primeros vecinos y segundos vecinos son de 0.5 y 0.2 Kcal/mol respectivamente.

Agradecimientos: los autores agradecen a la Universidad Nacional de San Luis por brindar el apoyo económico para la realización de este trabajo.

V. REFERENCIAS

1. H. Yang and L. Whitten, *J.Chem Phys.* **98** (6), 5039 (1993).
2. J.P. Muscat and D. Newns, *Surf. Sci.* **105**, 570 (1981).
3. J.P. Muscat, *Surf. Sci.* **110**, 85 (1981).
4. J.P. Muscat, *Surf. Sci.* **152/153**, 684 (1982).
5. L.D. Roefolds, T.L. Einstein, N.C. Bartelt and J. Shore, *Surf. Sci.*, **176**, 295 (1986).
6. H.P. Steinrück, M.Luger, A. Winkler and K.D. Rendulic, *Phys. Rev. B*, **32**, 8, 5032 (1985).
K. D. Rendulic, A. Winkler and H. P. Steinrück. *Surf. Sci.* **185** (1987) 469.
7. Binder K. And Hermann D. W.: *Monte Carlo simulation in Statistical Physics*. Springer Ser. Solid State Phys. Vol 80 (Springer-Berlin 1988).