

ESTUDIO TEORICO DE LA ADSORCION DE ATOMOS DE Pb Y Au SOBRE SUPERFICIES MONOCRISTALES DE Au:

R.D. Capkob

Facultad de Matemática Astronomía y Física (FAMAF),
Universidad Nacional de Córdoba, Laprida 854, 5000 Córdoba.

M.I. Rojas* y E.P.M. Leiva**.

Unidad Docente de Matemática, INFIQC, Facultad Ciencias Químicas,
Universidad Nacional de Córdoba. C.C. 61, Suc. 16, 5016 Córdoba.

En el presente trabajo se estudia el fenómeno de adsorción de átomos de Pb y Au sobre diferentes superficies monocristalinas de Au. En los cálculos se empleó el método de Hückel extendido modificado para incluir repulsiones de core. El sustrato se representó en la aproximación de conglomerado metálico. Se consideró el problema de la adsorción a bajos cubrimientos ($\theta \rightarrow 0$) y se determinó el sitio de adsorción para cada cara. Finalmente se calculó el coeficiente de difusión superficial para Pb y Au sobre la cara Au(100) empleando la teoría de Eyring de velocidades absolutas. Los resultados teóricos se comparan con datos experimentales.

I. INTRODUCCION

El estudio del fenómeno de adsorción de un átomo metálico sobre una superficie de naturaleza semejante o diferente y su difusión superficial¹ es de gran importancia para la comprensión del crecimiento de cristales y del efecto de deposición a subpotencial (D.S.P.)², de relevancia en la electrocatálisis.

En el presente trabajo se considera la adsorción de átomos de Pb (ver Ref. 3) y Au sobre diferentes superficies monocristalinas de Au y se analiza la difusión superficial en base a la teoría de velocidades de Eyring⁴ para el caso de la superficie más sencilla estudiada aquí: la (100) de la red fcc.

II. METODO DE CALCULO-MODELO

La energía de adsorción se calculó por medio del método de Hückel extendido⁵⁻⁶, considerando interacciones repulsivas core-core.

Esta energía repulsiva se obtuvo de la contribución de orbitales internos en una molécula diatómica, como función de la distancia entre núcleos R_{ab} . Para un sistema poliatómico se tienen en cuenta todas las contribuciones:

$$E_{rep} = \sum_{R_{ab}} \exp(c_1 \cdot R_{ab}^4 + c_2 \cdot R_{ab}^3 + c_3 \cdot R_{ab}^2 + c_4 \cdot R_{ab} + c_5) \quad (1)$$

De forma que la energía total para la adsorción de un átomo en la posición (x, y, z) , es la suma de dos contribuciones:

$$E_{tot(x,y,z)} = E_{val} + E_{rep} \quad (2)$$

donde E_{val} es la energía calculada con el método de Hückel extendido empleando únicamente orbitales de valencia y E_{rep} se obtiene mediante la ecuación (1). Una consideración semejante fue aplicado por Fassaeret⁷ al estudiar la adsorción de H sobre Ni.

El sustrato metálico se representó por un conglomerado metálico para estudiar la adsorción a bajos grados de recubrimiento ($\theta \rightarrow 0$).

Para la cara cristalina (111) se empleó un conglomerado de 22 átomos con dos planos de 14 y 8 átomos respectivamente. Para las caras (100) y (110) el conglomerado fue uno de 25 átomos con capas de 16 y 9 átomos respectivamente.

Los cálculos se realizaron dentro de una celda unidad superficial (\vec{r}_i) y se extendieron a todo el cristal (\vec{R}) mediante los vectores de red de Bravais (\vec{a}_1, \vec{a}_2) asociados con la correspondiente superficie:

$$\vec{R} = \vec{r}_i + n_{\vec{a}_1} + n_{\vec{a}_2}, E(\vec{R}) = E(\vec{r}_i) \quad (3)$$

Para cada $r_i(x,y)$ en la celda unidad se determinó el valor de z que minimiza la energía en la ecuación (2) y con esta información se construyeron las superficies de energía mínima $U_0(x,y)$ para cada cara.

* Becario de SECyT de la Universidad Nacional de Córdoba

** Investigador del CONICET

III. ESTIMACION DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSION SUPERFICIAL

El fenómeno de difusión está relacionado con el proceso de migración superficial de un átomo desde un nodo localizado en la superficie de mínima energía a otro nodo, para lo cual debe atravesar una barrera de potencial de magnitud V_0 . La velocidad de difusión (V_d) es el número de átomos (N) que atraviesa la barrera por unidad de tiempo en la dirección de migración ($V_d = dN/dt$). Mediante la aplicación de la estadística de Boltzmann se obtiene:

$$V_d = \rho' (m / 2\pi KT)^{1/2} (KT / m) \quad (4)$$

donde ρ' es la cantidad de átomos por unidad de longitud en equilibrio en el máximo de V_0 . En base a la teoría de velocidades de Eyring⁴, ρ' puede ser expresada en función de la cantidad de átomos en equilibrio en los nodos (ρ_A) y las correspondientes funciones de participación (q) en el máximo V_0 ($q_z^\#, q_\eta^\#$) y en el nodo (q_x, q_y, q_z), las que a su vez se consideran en la aproximación del oscilador armónico. De este modo V_d resulta:

$$V_d = \rho_A \frac{kT}{h} \cdot \frac{M^\#}{M} \{q_z^\# q_\eta^\# \exp(-V_0 / KT)\} / \{q_x q_y q_z\} \quad (5)$$

donde $M^\#/M$ es un factor geométrico que en este caso vale 2 (ver Ref. 4). Conociendo V_d se puede determinar el tiempo medio τ entre cada salto ($\tau = \tau_A / V_d$), de manera que para estimar el coeficiente de difusión (D) se emplea la ecuación de Einstein-Smoluchowski:

$$\langle x^2 \rangle = 2D\tau \quad (6)$$

donde $\langle x^2 \rangle$ es el valor medio del cuadro del desplazamiento, el cual se toma como $\langle x^2 \rangle = a^2$ (a : distancia entre nodos).

IV. RESULTADOS Y DISCUSION

La constante de Wolfsberg-Helmholz⁸ se ajustó para obtener la energía de enlace experimental para moléculas diatómicas, obteniéndose los siguientes resultados:

átomo	K	$D_e(\text{exp})[\text{eV}]$	$D_e(\text{calc.})[\text{eV}]$
Au-Au	1.85	2.33	2.35
Au-b	1.84	1.34	1.25

Tabla 1: Constante de Wolfsberg-Helmholz (K), energía de enlace experimental⁹ (D_e) y energía calculada.

Los exponentes de Slater (ξ) y potenciales de ionización (VSIP) empleados se muestran en la tabla 2:

átomo	a[Å]	ξ	VSIP [eV]
Pb	4.950	6s 2.350	-12.094
		6p 2.065	- 5.777
		5d 4.630	-30.733
Au	4.079	5s 5.465	-91.085
		5p 5.034	-60.370
		6s 1.823	- 6.497
		6p 1.823	- 3.501
		5d 4.025	-12.517

Tabla 2: Parámetros del Hückel Extendido

Los coeficientes usados en la función de repulsión E_{rep} de la ec. (1) se muestran en la tabla 3:

C	AU-BP	AU-AU
1	-0.1420	-0.01359
2	2.1235	0.33926
3	-12.1537	-3.30318
4	27.8111	9.76116
5	-20.4446	-8.09885

Tabla 3: Coeficientes de la función repulsión para Au-Pb y Au-Au respectivamente.

Los sitios de adsorción varían dependiendo de la cara cristalina de Au y de la naturaleza del adsorbato (Pb o Au). En la cara cristalina (111) la adsorción de Au o Pb es en un sitio puente ("bridge"), en la cara (100) el Pb se adsorbe encima del átomo de la segunda capa ("hollow") y el Au encima del átomo de la primera capa (top), en la cara (110) la adsorción de Pb y Au es "hollow".

En la tabla 4 se muestran los valores de energía mínima para la adsorción de Pb, junto con valores de energía libre de adsorción experimental para su comparación.

Plano	D_{\min}^c (teor) [e. V.]	$\Delta G_{\text{ads}}^{\text{(exp)}}$ [e. V.]
110	-1.0531	-0.808
100	-0.8182	-0.715
111	-0.3145	-0.591

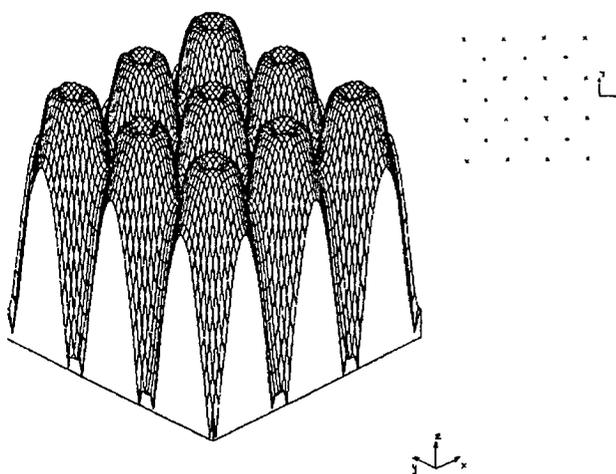
Tabla 4: Energía de enlace calculada y energía libre experimental para la adsorción de Pb sobre Au.

Los gráficos correspondientes a las superficies de mínima energía y sus mapas respectivos se muestran en la figura 1 (a-b).

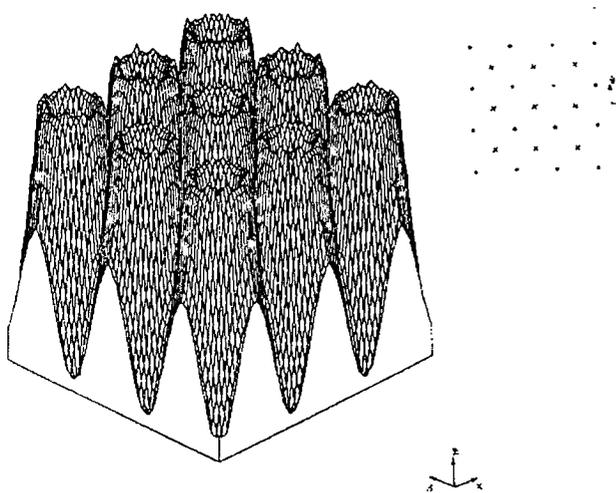
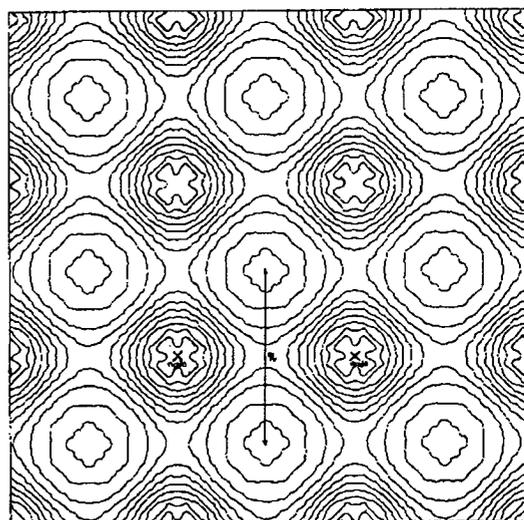
En la tabla 5 se encuentran los valores de temperatura (T), la barrera V_0 de potencial, la masa de cada uno de los átomos adsorbidos y los correspondientes coeficientes de difusión teóricos:

	T°[K°]	V_0 [eV]	$M_{\text{[kg]}}$ ($\times 10^{-25}$)	D [cm ² /s]
Pb (-Au)	298	0.395629	3.44018	3.44018
Au (-Au)	298	0.068902	3.27044	3.27044

TABLA 5: Los ordenes de magnitud de los coeficientes de difusión calculados concuerdan con los observados experimentalmente para sistemas semejantes¹.



(a)



(b)

Fig. 1: Superficies y mapas correspondientes a la energía potencial $U_0(x,y)$ para: (a) Adsorción de un átomo de Pb sobre la superficie Au (100). En el mapa se indica la coordenada η y los nodos de adsorción. (b) Au sobre Au (100). En este caso también se muestran la coordenada η y los nodos de adsorción.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado con ayuda económica del CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas), CONICOR (Consejo de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la Provincia de Córdoba), SECyT (Secretaría de Ciencia y Tecnología de la Universidad Nacional de Córdoba) y Fundación Antorchas.

REFERENCIAS

1. G.Ehrlich, Surf. Sci. **246** 1-12 (1991).
2. D.M.Kolb in Gerischer and C.W.Tobias (Eds.), "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Vol. 11, John Wiley and Sons, New York, 1978, p 127.
3. A.Hamelin and J.Lipkowski, J.Electroanal. Chem. **171** (1984) 317-330.
4. T.L.Hill, "Introducción a la Termodinámica Estadística", Paraninfo, Madrid, 1970, Cap. 5,6,7, 9, 11.
5. R. Hoffmann, J.Chem. Phys., **39**, 1397-1412, (1963).
6. I.N. Levine, Química Cuántica, AC, Madrid, 1977, p. 346-351.
7. D.J.M. Fassaert and A. Van der Avoird, Surf sci. **55**, 291-312, 313-323 (1976).
8. S.P.McGlynn, L.G. Vanquickenborne, M.Kinoshita, D.G.Carroll, "Introduction to Applied Quantum Chemistry", HYolt, Rinehart and Winston Inc., New York, 1972, Cap.4.
9. R.C.Weast, M.J.Astle, W.H.Beyer, "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, Inc., Boca Raton-Florida 1987/88.