



## Análisis Orbital Molecular del Sistema Nanoestructurado Ag(111)/Pb Obtenido Artificialmente.

Autores: *Zalazar, Elba Ruth; Comelli, Nieves Carolina; López, María Beatriz*

Dirección: [mblopez@fcasuser.unca.edu.ar](mailto:mblopez@fcasuser.unca.edu.ar)

CIFTA, Centro de Investigaciones Físico-Químicas, Teóricas y Aplicadas,  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca,  
Av. Belgrano 300. (4700), Catamarca,

### I. Introducción:

En los últimos años la investigación sobre materiales crecidos artificialmente ha incrementado notablemente debido, entre otras, a las aplicaciones tecnológicas de estos films nanoestructurados ( J. T. Lue, 2001).

El particular interés en los sistemas ultradelgados, se basa en la presencia de fenómenos que no tienen equivalente en los materiales gruesos. Estas nuevas propiedades están relacionadas con efectos superficiales o efectos de interfaces en los sistemas magnético, teniendo de este modo una aplicación tecnológica inmediata, por ejemplo, en grabadores magnéticos, magneto electrónica y magnetos permanentes (Fang and de Groot, 2000). Por otro lado, estos sistemas nanoestructurados presentan propiedades electrónicas diferentes que su equivalente a nivel de bulk (Mukherjee and Klein, 1988).

Una de las técnicas de crecimiento artificial de materiales nanoestructurados es la electrodeposición. Esta técnica consiste en la formación electroquímica de monocapas y submoncapas de un adsorbato sobre un sustrato de naturaleza diferente a potenciales más positivos que el potencial reversible de Nernst. Este fenómeno de deposición controlada de átomos ha sido ampliamente estudiado y es conocido como DSuP: Deposición a Subpotencial (Kolb et al, 1978).

En principio el fenómeno de DSuP ha sido generalmente interpretado sobre la base de dos modelos, uno, es la adsorción, en el cual considera la interacción

partícula-sustrato y el otro es el de nucleación y crecimiento, que se basa en la posibilidad de que en la zona de Subpotencial ocurra, con características energéticas, nucleación y transición de fases, dando de esta manera un rol preponderante a las interacciones partícula-partícula. Tomando como base estos dos modelos es posible analizar, mediante un estudio teórico, la estabilidad de un sistema nanoestructurado, obtenido mediante técnicas de DSuP (Staikov et al, 1993).

El objetivo de este trabajo es analizar a nivel estructural, la estabilidad un sistema nanoestructurado obtenido en condiciones de DSuP. Mediante cálculos de tipo semiempíricos y tomando como indicador de estabilidad la energía de unión sustrato-adsorbato es posible determinar las estructuras bimetálicas más estables del sistema Ag(111)/Pb.

## **II. Metodología de Trabajo:**

En este trabajo se usaron técnicas semiempíricas de cálculo basadas en el método ASED-MO (Superposición Atómica y Deslocalización Electrónica) (Calzaferri G, 1989).

Este procedimiento combina las energías atractivas de orbitales monoeléctricos, calculado a través de un método de Hückel modificado, con energías de repulsión átomo-átomo.

Esta técnica de cálculo, ampliamente usada para estudiar adsorción y electroadsorción, ha sido aplicada por su autor para describir la deposición a subpotencial de monocapas metálicas (Mehandru and Anderson, 1989).

Los potenciales de ionización son valores experimentales y los orbitales de valencia son de tipo Slater con exponentes basados en el cálculo SCF (Self Consistent Field).

Inicialmente los átomos metálicos extraños (Pb) ocupan los sitios más reactivos sobre la superficie de Ag(111). En la interfase electroquímica la interacción simultánea de átomos metálicos, moléculas de agua y sitios de Ag, definen un ensamble caracterizado por los valores de VSIP (Valence State Ionization Potencial) característicos. Estos últimos describen el potencial de equilibrio del sistema.

Los potenciales de ionización se obtienen cuando la transferencia de carga a la distancia de equilibrio de cada unión internuclear predice, por diferencia de electronegatividad de las uniones diatómicas, la relación de ionización de Pauling (Pauling L, 1960).

En la tabla 1 figuran los valores de los parámetros que definen las condiciones de potencial cero (Potencial de referencia) del sistema.

**Tabla 1:** Parámetros usados en el cálculo ASED-MO para el sistema [ Ag<sub>n</sub>Pb<sub>m</sub> ]. VSIP, Potenciales de Ionización, Exp. 1 y Exp. 2 , son los Exponentes de Slater, C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub> son los Coeficientes de Slater.

Atomo	Sistema	s			p		
		N	@	VSIP(eV)	n	@	VSIP(eV)
Ag	A	5	1.91	- 7.77	5	1.62	-4.11
	B	5	1.91	- 9.57	5	1.62	-5.91
	C	5	1.91	- 10.07	5	1.62	-6.41
-----							
Pb	A	6	2.35	- 15.54	6	2.06	-7.84
	B	6	3.35	- 17.04	6	3.06	-9.34
	C	6	3.35	- 17.04	6	3.06	-9.34
Atomo	Sistema	d					
		N	@ <sub>1</sub>	VSIP(eV)	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	@ <sub>2</sub>
Ag	A	4	4.98	- 10.69	0.55	0.55	2.58
	B	4	4.98	- 12.49	0.55	0.55	2.58
	C	4	4.98	- 12.99	0.55	0.55	2.58

A : [ Ag<sub>n</sub>Pb<sub>m</sub>] sistema al vacío.

B : [ Ag<sub>n</sub>Pb<sub>m</sub>] sistema en medio acuoso.

C : [ Ag<sub>n</sub>Pb<sub>m</sub>] sistema en medio acuoso en condiciones de DSuP.

La aplicación de un potencial eléctrico puede ser simulado aumentando los potenciales de ionización para un cargado positivo de la superficie de Ag definiendo así las condiciones DSuP (deposición a subpotencial).

El desplazamiento resultante en la banda metálica d reproduce el efecto del cargado eléctrico sobre el metal. Esta aproximación ha sido ampliamente usada en cálculos semiempíricos de varios sistemas electroquímicos (Anderson A ,1990).

El potencial de equilibrio estándar de Pb/Pb<sup>+2</sup> es E (Pb/Pb<sup>+2</sup>) = -0.126 eV (Vs el electrodo estándar de Hidrógeno), teniendo en cuenta la condiciones DSuP de Pb, el nivel de Fermi de Ag se ajusta a estas condiciones según los valores de los parámetros indicados en la Tabla 1, los que describen condiciones de potencial cero. Cambios de ± 1.0 eV en los potenciales de ionización son correlacionados a cambio de ± 1.0 v del potencial cero. Esta aproximación provee una correcta descripción de la variación del potencial de electrodos metálico en un medio electroquímica (Wilde P And Zhang M ,1992).

En todo el cálculo se uso monocapas, ya que se demostró en cálculos anteriores (López, MB et al,1992) , que la ausencia de la capa inferior no cambia los valores de la Energía de Unión Adsorbato-Sustrato (EU: Energía de Unión).

Existen severas críticas al empleo de clusters pequeños, pero se ha demostrado que el empleo de los mismos (aproximadamente cinco átomos) resultan de gran utilidad para una primera corrida comparativa, que permite seleccionar la geometría de adsorción (tipo de sitio y distancia de equilibrio adsorbato-sustrato) (López MB et al, 1990).

Una vez elegido el tamaño de los clusters, estos fueron mantenidos para todos los estudios de Ag(111). ( ver Fig.1).

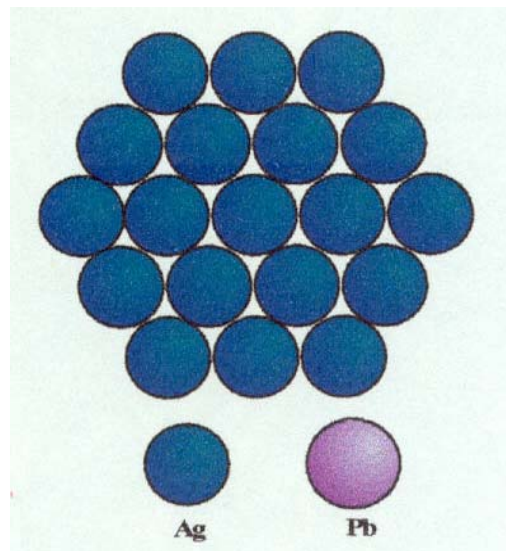
El sitio de adsorción más favorable para una especie dada será aquel asociado con la menor energía del sistema adsorbido.

Dado que el cluster metálico permanece geoméricamente invariable durante el proceso de adsorción, resulta equivalente comparar energías totales del sistema adsorbido o energías puestas en juego en el proceso de adsorción, energías de unión (EU), calculadas como:

$$EU = E_{me-ad} - E_{me} - E_{ad}$$

Siendo  $E_{me-ad}$  la energía del sistema sustrato-adsorbato,  $E_{me}$  es la energía de la superficie metálica libre de adsorbato o cluster aislado y  $E_{ad}$  es la energía del adsorbato libre.

Las distintas caras cristalinas se construyeron geoméricamente a partir de la representación del plano (111) del sistema cúbico centrado en las caras (fcc), para una distancia Ag-Ag = 2.88Å. Este valor corresponde a la distancia interatómica del metal masivo ( Handbook of Chemistry and Physics ,1991 - 1992).



**Fig 1:** Esquematzación del cluster usado en el cálculo.

### III. Resultados y Discusión:

El depósito inicial de átomos de Pb sobre una superficie monocristalina de Ag(111), puede ser descripta en principio como un proceso de adsorción. Distintos sitios de adsorción pueden ser definidos en la superficie : Top, Bridge y Hollow. Para la superficie Ag(111) la energía de unión Ag-Pb, en valor absoluto, decrece con la disminución del número de coordinación del sitio de adsorción (ver tabla 2 ).

**Tabla 2 :** Valores de E. U. ( Energía de Unión en eV ) de átomos de Pb sobre distintos sitios de una superficie de [ Ag (111) ]<sub>4</sub> en función del potencial eléctrico aplicado .

Sitio de Adsorción	E.U. (eV)	
	- 1 volt	+ 1 volt
TOP	-1.27	-3.29
BRIDGE	-1.59	-3.38
HOLLOW	<b>-1.86</b>	<b>-3.50</b>

La distancia de unión Ag-Pb, incluyendo términos de repulsión, resultó 0.3nm (aproximadamente igual a la suma de radios atómicos).

Una vez determinado los sitios de adsorción óptimos, estos son considerados como equivalentes e indistinguibles. Esta situación se mantiene hasta que un sitio Pb<sub>3</sub> o Pb<sub>4</sub> es formado y en este caso compite con Ag<sub>3</sub> o Ag<sub>4</sub> , por la adsorción del próximo átomo de Pb.

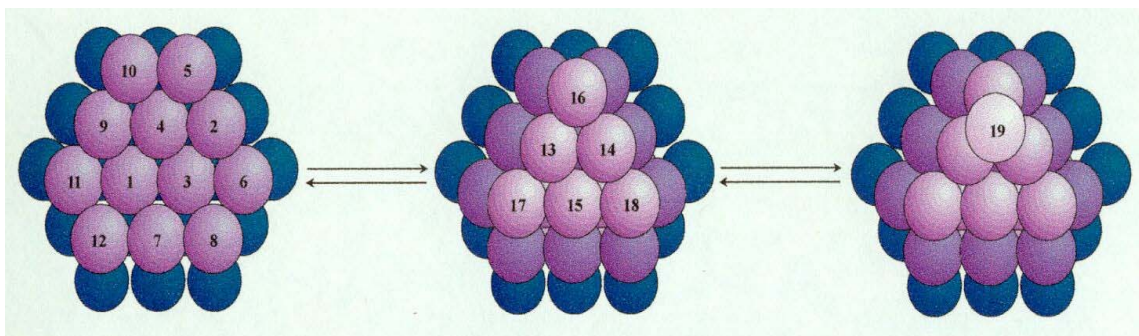
Nuestros cálculos indican que en ambas estructuras cristalinas el proceso de adsorción se realiza hasta completar la primera monocapa de átomos de Pb, momento que inicia el crecimiento la segunda capa, estos resultados son coincidentes con datos experimentales (Stevenson et al, 1996).

Si bien se analizó la posibilidad de crecimientos de estructuras 3D y la posibilidad de difusión de átomos de Pb al interior del bulk metálico, esto no ocurre en este sistema. Esto último se debe básicamente a la relación de radios atómicos del sustrato y del adsorbato.

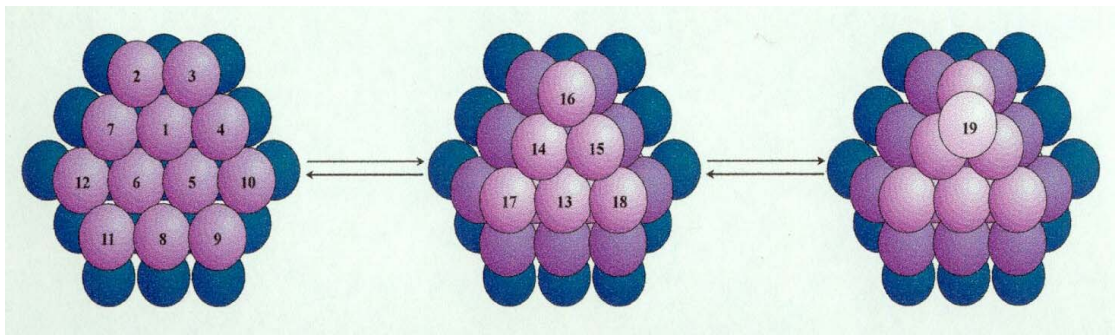
En las figuras (a) y (b) se indica la secuencia de adsorción a diferentes potenciales y las respectivas energías en la tabla 3.

**Tabla 3:** Valores de Energía de Unión ( en eV) de estructuras superficiales de átomos de Pb sobre Ag(111)<sub>19</sub> de acuerdo a la secuencia indicada en las figuras (a) y (b).

Nº de Átomos de Pb	Potencial	
	+ 1 Volt	- 1 Volt
1	-5,66	-2,95
2	-5,19	-2,67
3	-4,12	-2,86
4	-3,20	-2,87
5	-3,28	-2,95
6	-3,31	-2,67
7	-3,02	-2,86
8	-3,24	-2,64
9	-2,84	-2,30
10	-3,15	-2,77
11	-2,74	-2,13
12	-2,85	-2,69
13	-1,99	-1,21
14	-1,94	-1,71
15	-2,16	-2,05
16	-2,23	-2,48
17	-2,45	-1,86
18	-2,30	-2,05
19	-2,29	-1,31



(a) Secuencia de adsorción de átomos de Pb sobre una superficie de Ag(111) en condiciones de DSuP.

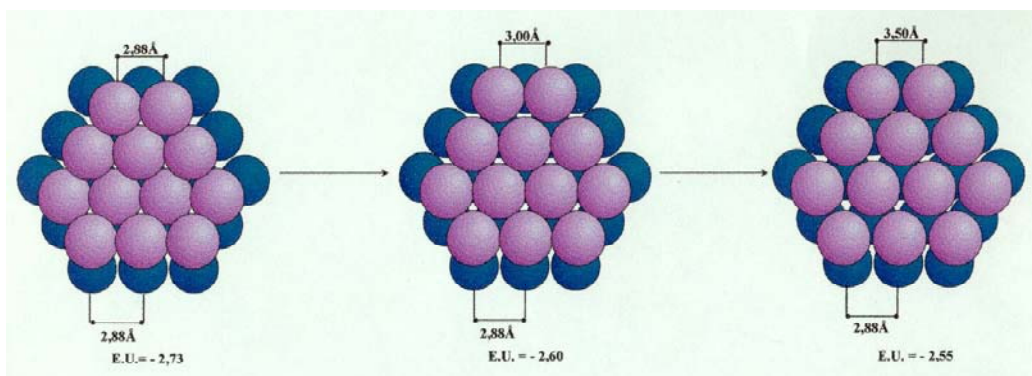


(b) Secuencia de adsorción de átomos de Pb sobre una superficie de Ag(111) en condiciones de DSoP.

Por otro lado, es importante destacar que la estructura 2D constituida por átomos de Pb mantiene el parámetro de red de Ag (2.88 Å) y no intenta reconstruir su propio parámetro de red (3.5 Å), esto también lo podemos justificar por el tamaño del átomo de Pb, mucho mayor que de Ag.(ver figura c y tabla 4). .

**Tabla 4:** Valores de energía de unión para diferentes parámetros de red de Pb.

Distancia ( Å )	2,88	3	3,5
Energía de Unión (eV)	<b>-2,73</b>	-2,60	-2,55



© Esquema de la secuencia de cambios de parámetros de red de Pb (111).

#### **IV. Conclusiones:**

El análisis semiempírico de las estructuras que representan depósitos estables de Pb sobre Ag(111) depositados en condiciones de Subpotencial, permite las siguientes conclusiones:

- ❖ La deposición de átomos de Pb en condiciones de DSuP define una monocapa completa sobre la superficie de Ag(111), esto consiste básicamente de un proceso de adsorción hasta cubrir la superficie metálica para posteriormente continuar el crecimiento a una segunda capa.
- ❖ El depósito de átomos de Pb se realiza respetando el parámetro de red de Ag ( $d = 2,88 \text{ \AA}$ ).
- ❖ El cargado en condiciones de DSoP disminuye la diferencia de energía de interacción antienlazante Pb-Pb favoreciendo el depósito masivo.
- ❖ Debido a la naturaleza aproximada del método de cálculo, los resultados tienen importancia cualitativa y por lo tanto la interpretación por Orbitales Moleculares tienen capacidad predictiva.



## V. Bibliografía:

- J. T. Lue, 2001, A review of characterization and physical property studies of metallic nanoparticles, *Journal of Phys. and Chem. of Solids*, 62, 1599-1612.
- C. M. Fang, R.A. de Groot, 2000, The Electronic Structure and Magnetism of the Al/Fe interfaces, *Journal of Phy. And Chem. Of Solids*, 61, 1-7
- S.P.Mukherjee, 1988, Technology for Thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes, ed. I.C. Klein New York
- D.M. Kolb, H. Gerischer, C.W. Tobias, 1978, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Wiley, N.Y.
- G. Staikov, K. Juttner, W. J. Lorenz, E. Budevski, 1993, Metal Deposition in the Nanometer Range, *Electrochimica Acta*, 39, 1019-1029.
- Calzaferri G. , Fors L. And Kamber I. 1989. Molecular Geometries by the Extended Huckel Molecular Orbital Method. *J. Phys. Chem.* 93 : 5366-5371.
- Mehandru S. y Anderson A.. 1989. Binding and orientations of O<sub>2</sub> on Ag(100) and Pb/Ag(100). *Surface Science*. 216 : 105-124.
- Pauling L. 1960. *The Nature of Chemical Bond*. 3rd. Ed. Oxford University Press. New York, pp 40-95.
- Anderson A.B. 1990. The Influence of electrochemical potential on chemistry at electrode surfaces modeled by MO Theory. *J. Electroanal. Chem.* 280: 37-48.
- P. Wilde, M. Zhang, 1992, Adsorption and underpotential deposition of lead at electrodeposited platinum electrodes. , *J.Electroanal.Chem.* 327 : 307-320.
- López M.B., Estiú G.L., Castro E.A. ,Arvía A.J. 1992. A semiempirical quantum approach to posible structures of copper electrodeposits at submonolayer and monolayer levels on Pt(100) and Pt(111) clusters. *Surface Science* 277 : 184-192.
- López, M.B., Estiú G.L., Castro E.A., Arvía A.J. 1990. Theoretical Study of underpotential deposition of foreign metal atoms on Pt(111) single crystal cluster surface-Part. I. *Journal of Molec. Estruc. Theochem.* 210 : 353-364.
- *Handbook of Chemistry and Physics* . 1991-1992 . 72<sup>nd</sup> Edition , Ed. Lide R.D, pág. 173.
- Stevenson, Keith, Hatchett, David, White, Henry, 1996, Influence of surface Structure on the Underpotential Deposition of Pb Monolayer at Ag(111), *Langmuir*, 12, 494-499.