



Modelo de Adsorción Gaseosa Aplicado al Estudio de la Estabilidad del Sistema Nanoestructurado Pt/Ag Obtenido en Condiciones de Subpotencial.

Autores: *Vega, M.; López, M. B.*

Dirección: 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.

Introducción:

La deposición a subpotencial (upd) de metales sobre sustratos metálicos extraños, incluyendo Ag sobre Pt, ha sido ampliamente estudiada (1).

En principio el fenómeno de upd ha sido generalmente interpretado sobre la base de dos modelos. Uno, es el de adsorción, 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 energéticamente favorables, nucleación, crecimiento y transiciones de fases, dando de esta manera un rol preponderante a las interacciones partícula-partícula (2).

Cuando existe una fuerte interacción entre el sustrato y el adsorbato se puede esperar, luego del proceso de adsorción reversible, un intercambio entre los átomos de la superficie metálica y el adsorbato. Si el sistema adsorbato-sustrato forma fases intermetálicas termodinámicamente estables es muy probable la formación de una aleación (3). La aleación superficial puede ocurrir tanto en que los dos metales forman una aleación a nivel de volumen como en el caso que no lo hacen (4).

Mediante técnicas XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) se ha determinado que en condiciones de upd se depositan alrededor de dos monocapas de Ag sobre Pt mono y policristalino y que bajo ciertas condiciones es posible la formación de una aleación Pt/Ag (5). Mediciones más recientes, mediante técnicas STM (Scanning Tunneling Microscopy), confirma la formación de islas de átomos de

Ag cuando se depositan, a diferentes temperaturas, sobre Pt(111) y una tendencia posterior al cubrimiento completo del sustrato (6-7).

Como primera aproximación, la adsorción de átomos metálicos, en condiciones de upd, sobre la superficie de un metal diferente puede ser comparada al proceso de adsorción de una fase gaseosa influenciada por la magnetización del sustrato (8). En este caso, M_s , es la magnetización de saturación del sistema, la que se puede expresar aproximadamente como un exceso de espines electrónicos en el metal, S , (9):

$$M_s = S_{\uparrow} - S_{\downarrow}, \quad (1)$$

las flechas indican la dirección del espín.

Es decir, que si la adsorción de átomos puede relacionarse a cambios en la distribución de espines de los átomos superficiales, el cambio en la magnetización puede ser interpretado como la fuerza directora de los reordenamientos superficiales de los dominios adsorbato-sustrato. Este tipo de procesos tiene importancia en adsorbatos cuya configuración electrónica permite espines electrónicos desapareados (10).

El objetivo de este trabajo es analizar, a nivel orbital molecular, las diferentes nanoestructuras obtenidas en condiciones de upd y su posterior reordenamiento superficial. átomos adsorbato-sustrato, considerado esto último el inicio de la formación de una aleación.

Como herramienta de trabajo se usa el método ASED-MO, el cual ha demostrado ser sumamente útil para analizar variaciones en el comportamiento del sistema de adsorción en función de la estructura superficial y de la variación del potencial aplicado al electrodo (11).

Debido a la naturaleza aproximada del método de cálculo, los resultados tienen importancia cualitativa y por lo tanto la interpretación por Orbitales Moleculares tiene capacidad predictiva.

Metodología de Cálculo:

La estabilidad de las distintas estructuras Pt_NAg_L , siendo N =número de átomos de Pt y L =número de átomos de Ag, a diferentes potenciales eléctricos son calculados usando el método semiempírico ASED-MO, el cual ha demostrado ser sumamente eficiente para la descripción de sistemas bimetálicos (11).

A los efectos del cálculo, el proceso de deposición se describe como un mecanismo de adsorción correspondiente a la ocupación de sitios más favorables en la superficie metálica.

La presencia de agua modifica las características electrónicas de la superficie a través de un efecto de transferencia de carga, el cual desplaza la energía

del nivel de Fermi de Pt. La simultánea interacción de átomos de Ag y moléculas de agua definen la condición de equilibrio de acuerdo a la relación de electronegatividad de Pauli (12). Los valores ensamblados en la tabla 1 definen la condición de potencial cero (potencial de referencia) del sistema.

La aplicación del potencial eléctrico se simula por el incremento de los VSIP (Tabla 1.) para el cargado anódico o catódico de la superficie de Pt.

TABLA 1. Parámetros atómicos usados en el cálculo ASED-MO, n es el número cuantico principal de los orbitales s, p y d, ξ exponentes de Slater, VSIP potenciales de ionización de los orbitales de valencia y c_1 , c_2 y c_3 coeficientes de Slater.

Atomo	Sistema	s			p			d			C_1	C_2	C_3
		n	ξ	Vsip/ev	n	ξ	Vsip/ev	n	ξ_1	Vsip/ev			
Pt	(A)	6	2.565	-8.907	6	2.770	-4.930	5	6.030	-9.570	0.6567	0.5715	2.405
	(B)	6	2.865	-10.96	6	2.570	-6.920	5	6.330	-11.56	0.6641	0.5779	2.710
	(C)	6	2.865	-11.76	6	2.570	-7.720	5	6.330	-12.36	0.6641	0.5779	2.710
Ag	(A)	5	1.906	-7.610	5	1.620	-3.950	4	4.989	-10.53	0.5576	0.5536	2.584
	(B)	5	1.906	-10.10	5	1.620	-6.450	4	4.989	-13.03	0.5576	0.5536	2.584
	(C)	5	1.906	-10.10	5	1.620	-6.450	4	4.989	-13.03	0.5576	0.5536	2.584

Cambios en 1.0 eV en VSIP son arbitrariamente correlacionados a cambios en 1.0 V de potencial. El potencial de equilibrio estandar del electrodo Ag/Ag⁺ (E°_{Ag/Ag^+}) es igual a 0,79 V(vs. el potencial estandar de Hidrógeno), para definir las condiciones de upd, el nivel de Fermi de Pt ha sido desplazado en 0.8 eV arriba del potencial de referencia.

Las superficies metálicas se modelaron usando clusters de alto espín que reproducen la geometría de caras cristalina las que representan bicapas de Pt(111)_N, fig.1. La distancia metal-metal empleada en el calculo, 0.277nm, corresponde a la distancia interatomica del metal masivo (13).

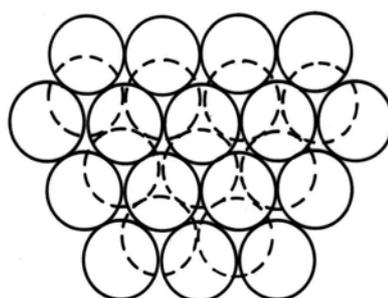


Figura 1. Cluster usado en el cálculo, describe la superficie Pt(111)₂₅

Diferentes sitios de adsorción pueden ser definidos sobre la superficie de Pt(111): top (monocoordinado), bridge (bicoordinado) y hollow (tricoordinado) Estos sitios son considerados como indistinguibles y equivalentes para la adsorción de átomos de Ag. La configuración electrónica de los átomos de Ag, [(Kr)4d¹⁰5s¹] definen un espín desapareado por átomo. En nuestros cálculos consideramos ese espín orientado hacia arriba (up), de modo que la equivalencia en los sitios de adsorción implica la misma orientación de la primera capa de átomos adsorbidos.

El procedimiento inicial de crecimiento de depósitos de Ag sobre una superficie de Pt puede ser descrito como un proceso de adsorción en equilibrio sobre una superficie donde todos los átomos de Pt son representados por una estructura electrónica [(Xe)4f¹⁴5d¹⁰] (capa cerrada).

La configuración de espines desapareados de los átomos de Ag es la de un sistema fermiónico, por lo tanto, todos los fermiones Ag en la primera capa de adsorbato puede estar similarmente orientados. No hay apareamiento posible entre adsorbato-sustrato cuando los átomos de Ag adsorben sobre una estructura de capa cerrada de Pt.

Para L, el número de átomos de Ag adsorbidos, una multiplicidad igual a $m=L+1$, caracteriza la primera capa adsorbida. La máxima multiplicidad de la monocapa de Ag impulsa al espín electrónico del átomo de Ag entrante en una dirección opuesta a la de la monocapa. Posteriormente, las estructuras de agregados de átomos formadas en la superficie, pueden ser reconstruidos mediante el apareamiento de espines, lo que conduce a un sistema cuya energía total es menor.

Resultados y Discusión:

La monocapa de átomos de Ag sobre Pt es construida mediante la sucesiva adición de átomos de Ag sobre la superficie de Pt(111)_N. Los átomos de Ag ocupan los sitios más reactivos en la superficie metálica, estos sitios son los de mayor coordinación, CN,, decreciendo la energía de unión BE_{Pt-Ag} con el decrecimiento en el número de coordinación de los sitios de adsorción, Tabla 2. Las energías de unión,

BE_{Pt-Ag} , decrecen cuando se incrementa el número de átomos de Ag (L) sobre la superficie. De esta manera cuando el cubrimiento de átomos de Ag se hace suficientemente grande como para hacer BE_{Pt-Ag} más pequeña que la BE_{Ag-Ag} , la segunda capa comienza a crecer.

TABLA 2. Valores de energía de unión, BE_{Pt-Ag} , en los distintos sitios de adsorción. El cálculo se realiza en monocapas de $N=4$

Energía de unión BE_{Pt-Ag}/Ev			
Sitio de Adsorción	- 0.2 V	0.8 V	1 V
Top	0.9121	1.5116	2.0390
Bridge	1.0890	1.6875	2.2920
Hollow	2.4221	2.0130	2.6490

La inspección de la Tabla 3, muestra la energía de estabilización lograda por estructuras formadas cuando una segunda capa inicia su crecimiento. También se observa que tanto la primera como la segunda capa de átomos de Ag puede crecer simultáneamente sobre $Pt(111)_N$ de modo tal que agregados de diferentes tamaños interactúan con átomos de la superficie produciendo estructuras bimetálicas de similar energía, Fig.2-a y Fig. 2-b.

TABLA 3. Valores de energía de unión de átomos de Ag sobre sitios hollow en la superficie Pt(111)₂₅ de acuerdo a la secuencia indicada por los números de las Fig. 2- a -,b. La diferencia de energía, ΔE corresponde a la diferencia de energía entre la primera y segunda capa de átomos de Ag. Los valores positivos indican que la adsorción de átomos de Ag en la segunda capa es favorecida.

Atomo Ag	Potencial					
	- 0.2 V	ΔE	0.8 V	ΔE	1.0 V	ΔE
1	2.1079		1.9970		3.1960	
2	2.3060		2.4140		3.3120	
3	2.2548		2.3520		3.1700	
4	2.4592	+ 0.48	2.5110	+ 0.43	3.0410	-0.09
5	1.9840		2.0890		3.0100	-0.06
6	2.3390		2.3386		3.0400	+0.32
7	2.5680	+ 0.63	2.7452	+ 0.57	2.4200	-0.74
8	1.9686		2.2020		1.9600	-0.76
9	2.7310	+ 0.78	2.2250	+ 0.72	1.8340	+0.82
10	2.0120		2.2490		3.5800	+0.98
11	2.1200		3.0080		2.7160	
12	2.7160	+ 0.80	2.5400	+ 0.90	3.5470	+0.98
13	1.9740		2.2000	+1.21	2.5610	-0.03
14	2.4770	+ 0.45	2.1480		3.0900	+0.45
15	2.2100				1.9200	

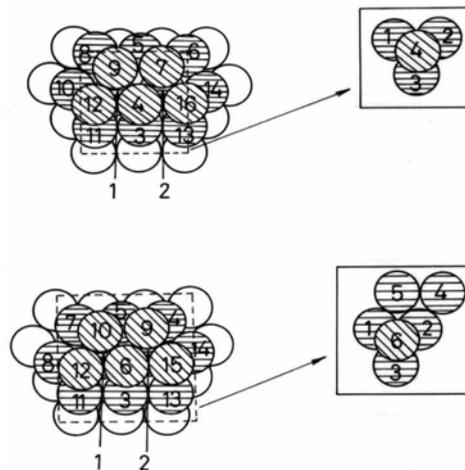


Figura 2 - Estructuras resultantes de la adsorción secuencial de 15 átomos de Ag (círculos numerados) sobre Pt(111)₂₅ a diferentes condiciones de potencial a)0.8 V y (b) 1.0 V. Los círculos con rayas horizontales representan espines con orientación up y los círculos con rayas oblicuas representan espines down.

La distribución de átomos de Ag sobre Pt(111)_N depende del potencial aplicado. Un potencial positivo tiende a estabilizar la estructura de monocapa, mientras que estructuras 3D son favorecidas cuando el potencial aplicado se acerca al potencial reversible E(Ag/Ag). En este caso, ya desde la definición de una base Ag₃ en el sustrato, comienza el crecimiento de la segunda capa de átomos de Ag por agrupación piramidal Ag₄, (Fig. 2-a). Para condiciones de upd, una base de Ag₅ es necesaria para iniciar el crecimiento de la segunda capa (Fig. 2-b). Las estructuras apiladas no constituyen las estructuras más estables, de acuerdo a la evidencia del cálculo. El inicio de un reordenamiento donde se alternan espines electrónicos up con espines electrónicos down en un ordenamiento 2D estabiliza parcialmente estas estructuras.

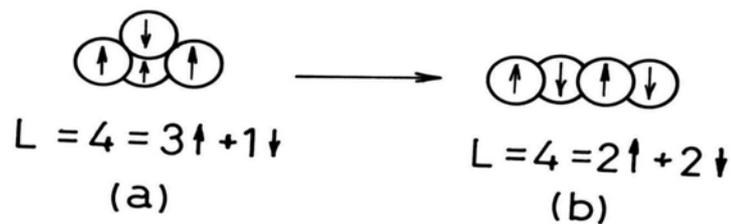


Figura 3. Esquema de un reordenamiento 3D a monocapa 2D que conduce a una configuración de espines de mínima energía. a) $L=4=3\uparrow + 1\downarrow$ b) $L=4=2\uparrow + 2\downarrow$.

La distribución de átomos de Ag sobre Pt(111)_N depende del potencial. El proceso de reorganización en búsqueda de una mayor estabilización lograda por una menor energía de estas configuraciones, culmina cuando se producen intercambio entre átomos del adsorbato y el sustrato. Esto conduce a un arreglo superficial 2D donde los átomos de Ag están aleatoriamente distribuidos en la superficie de Pt, fig. 3a-b. Esto se puede interpretar como la primera etapa de formación de una aleación Pt-Ag, hecho establecido experimentalmente.

La aplicación de un potencial negativo favorece el crecimiento en bicapas. Estas estructuras acumuladas logran una estabilidad parcial por un reordenamiento de espines electrónicos donde la estructura 2D se ve favorecida.

Interpretación Orbital Molecular:

Debido a la configuración electrónica de los átomos de Ag, la adsorción de L átomos de Ag sobre Pt(111)_N da como resultado una monocapa con L espines electrónicos desapareados, orientados todos en la misma dirección.

Cuando L=3, sobre la superficie de Pt(111), diferentes configuraciones de submonocapas pueden ser logradas caracterizadas por (L+1) o (L-1) espines

desapareados Fig. 4, ofreciendo dos posibles estructuras después de la adsorción del cuarto átomo de Ag ($L=4$). Con esto se quiere indicar que la formación de la segunda capa de átomos de Ag implica estructuras de energía mas baja. Pero, cuando los sitios hollow Pt_4 están completamente ocupados por átomos de Ag, se obtiene estructuras más estables mediante la reorganización a monocapa, esta estabilidad se logra porque estas configuraciones involucran una menor multiplicidad debido al llenado de niveles de energía mas alto.

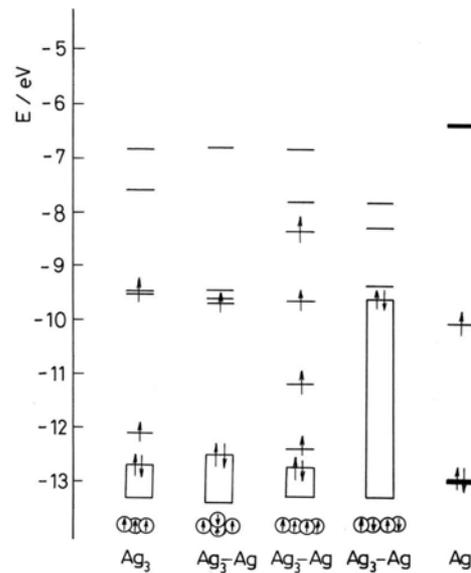


Figura 4 Diagrama de niveles de energía caracterizando diferentes configuraciones electrónicas asociadas con agregados de Ag sobre $Pt(111)_{25}$.

Si se aplica un potencial positivo, este produce un desplazamiento de la banda metálica hacia abajo (Fig.5), dando así una estabilización extra a estructuras de mayor multiplicidad. El efecto opuesto, resulta del cargado negativo del electrodo, este desplazamiento hacia arriba de la banda disminuye la estabilidad del ensamble de mayor multiplicidad, el cual recupera su estabilidad parcial mediante la formación del cúmulo 3D.

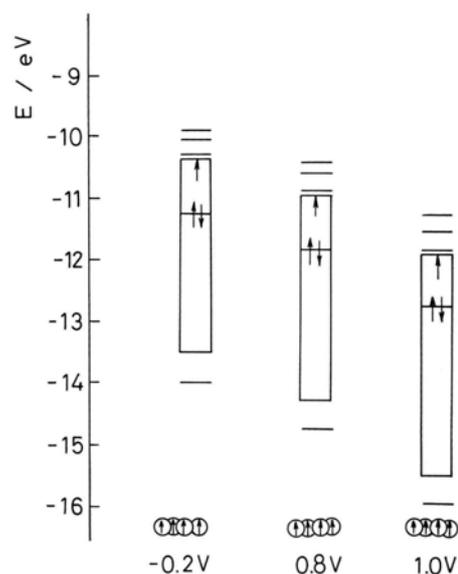


Figura 5. Diagrama de niveles de energía para sitios hollow sobre Pt(111)₂₅ a diferentes potenciales eléctricos.

La estabilidad de los átomos de Ag en distintos sitios hollow de la superficie puede ser interpretada a la luz de las interacciones de los orbitales moleculares interactuantes. Los orbitales d de cada átomo de Ag son similarmente estabilizados mediante interacciones enlazantes para las diferentes estructuras: Pt₃, Pt₂Ag y PtAg₂. Por otro lado, los orbitales s de los átomos de Ag participan en interacciones enlazantes y antienlazantes. La interacción antienlazante de los orbitales s de Ag con los orbitales desocupados Pt₃ es mas baja que la de Pt₂Ag y PtAg₂. Esto ofrece una explicación a la estabilización preferencial de átomos de Ag sobre sitios Pt₂Ag y PtAg₂.

Conclusiones:

El análisis precedente indica que las orientaciones de espines desapareados de átomos de Ag juegan un rol preponderante en la etapa de reestructuración superficial de los ad-átomos sobre la superficie de Pt.

La adsorción sobre una superficie de Pt(111) se inicia en sitios hollow Pt₃, los cuales son equivalentes e indistinguibles para los átomos de Ag. La incorporación sucesiva de átomos de Ag conduce a dos tipos de sitios de adsorción, distinguibles y no equivalentes. Uno es Ag₃, donde los tres átomos de Ag tienen los espines electrónicos orientados hacia arriba, por lo tanto multiplicidad m=4. El otro sitio Pt₃ definido por átomos de capa cerrada. Estos dos sitios compiten por el cuarto átomo de

Ag, cuando éste último se adsorbe sobre un sitio Ag_3 se produce un ensamble cuya multiplicidad resultante es $m=3$ (dos espines electrónicos paralelos y dos antiparalelos) (Fig. 3).

Por otro lado, si el átomo de Ag se adsorbe sobre el sitio Pt_3 da como resultado un ensamble de multiplicidad $m=5$ (cuatro espines electrónico paralelos).

La estabilidad de estos sistemas incrementa por el llenado progresivo de orbitales de energía mas bajo, por lo tanto la energía disminuye con la disminución de la multiplicidad.

Cuando los sitios Pt hollow adyacentes están ocupados por átomos de Ag, en una monocapa con todos los espines orientados en la misma dirección, la suposición que todos los sitios de adsorción son equivalentes e indistinguibles, ya no es válido, debido a la fuerte interacción entre partículas adsorbidas y dominios superficiales distinguibles. En este caso la estructura inicial de agregados de átomos de Ag se reorganizan por el apareamiento de espines electrónicos logrando así una mayor estabilización.

La formación de una estructura 2D donde se alternan espines electrónicos up con espines electrónicos down, no resulta ser la estructura más estable, de acuerdo al cálculo.

El contacto de átomos de Pt (sustrato) con los átomos de Ag (adsorbatos), de radio atómico similar, favorece el intercambio entre ambos. Este hecho es conocido experimentalmente y se sabe que es el inicio de una aleación metálica de tipo sustitucional. Este tipo de aleación no ocurre en todo tipo de metales sino en aquellos que cumplen una cierta relación entre sus radios atómicos. En otros sistemas este tipo de reconstrucción superficial conlleva a una transición de fase, este fenómeno ha sido estudiado anteriormente en el par bimetálicos Pt-Cu.

Si bien, aún es tema de discusión, a nivel experimental, el momento en que se inicia la aleación, desde el calculo se desprende que tanto a upd como a potenciales cercanos al reversible $E(Ag/Ag)$, una vez iniciada la reconstrucción 3D-2D, las interacciones de los átomos de Ag en los sitios hollow Pt_2Ag y $PtAg_2$ son mas fuertes que en Pt_3 .

Referencias:

- 1-G.Staikov, K. Juttner, W. Lorentz, E.Budevski, Metal deposition in the nanometer range, *Electrochem. Acta*, 39(1994)1019-1029.
- 2. R.G.Barradas, F.C. Benson, S. Fletcher, J.D. Porter, Overpotential on the transiente response of a three dimensional progressive nucleation and growth mechanism, *J. Electroanal. Chem.* 85(1977)67-76
- 3. J.Benard (ed) Adsorption on Metal Surfaces. An integrated approach. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 13, Elsevier, Amsterdam, 1983.
- 4. A.Christensen, A.V.Ruban, P.Stolze, K.W.Jacobsen, H.L.Skriver, J.K.Nørskov,
• Phase diagrams for surface alloys, *Phys. Rev B*, 56(1997)5822-5834.
- 5. J.S. Hammond, N.Winogrand, X-Ray Photoelectron spectroscopy evidence of distinctive underpotential deposition states of Ag and Cu on Pt substrates, *J. Electroanal. Chem.* 80(1977)123-127.
- 6-H.Brune, H.Röder, C.Boragno. K.Kern, Microscopic View of Nucleation on Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 73(1994)1955-1958.
- 7-H.Brune, H. Röder, K.Bromann, K.Kern, J.Jacobsen, P.Stoltze, K.Jacobsen, J. Nørskov, anisotropic corner diffusion as origin for dendritic growth on hexagonal substrates, *Suf. Sci.* 349(1996)L115-L122.
- 8. R.Fournier, D.R.Salahub, Chemisorption and magnetization: a bond order-rigid band model, *Surf. Science* 238(1990)330-340.
- 9. M.R. Chudova, U. Memmert, D.Fick, Nuclear spin relaxation as a tool to study surface diffusion, *Surf. Science* 245(1991)180-190.
- 10. Y. Teraoka, Chemisorption-induced surface segregation and order-disorder transition, *Surf. Science* 244(1991)135-148.
- 11. M.B.López, G.L:Estiú, E.A.Castro, A.J.Aravía, A semiempirical quantum approach to possible structures of copper electrodeposits at submonolayer levels on Pt(100) and Pt(111) clusters, *Surf. Science* 277(1992)184-192.
- 12.L.Pauling, *The nature of the Chemical bond*, Third ED., Cornell University Press, 1959.
- 13.*Handbook of Chemistry and Physics*, 55th ed., CRC Press, Cleveland, Ohio, 1993.