

ADSORCION DE MONOXIDO DE CARBONO EN SUPERFICIE HIERRO NICKEL: ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA ESTRUCTURA ELECTRONICA Y EL ENLACE QUIMICO

ABSORPTION OF CARBON MONOXIDE ON NICKEL IRON SURFACE: COMPUTATIONAL STUDY OF THE ELECTRONIC STRUCTURE AND THE CHEMICAL BOND

Cesar A Lanz^a, Matías Humberto Sosa Lisarrague^a, Jose Giambartolomei^b, Gabriel Canto^c, Sandra Simonetti^{b,d}

^a *Departamento de Ingeniería, Universidad Nacional del Sur (UNS), CONICET, Av. L. N. Alem 1253, B8000CPB - Bahía Blanca, Argentina.*

^b *Universidad Tecnológica Nacional (UTN), 11 de Abril 461, B8000LMI - Bahía Blanca, Argentina.*

^c *Universidad Autónoma de Campeche, Av. Agustín Melgar s/n Col. Buenavista, 24039 San Francisco de Campeche, México*

^d *Instituto de Física del Sur (IFISUR), Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur (UNS), CONICET, Av. L. N. Alem 1253, B8000CPB - Bahía Blanca, Argentina.*

Palabras clave: Carburización, DFT, dióxido de carbono.

Resumen. En este trabajo se estudiara la adsorción de la molécula de monóxido de carbono (CO) sobre la superficie FeNi (111) mediante cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT). La molécula de CO presenta su geometría más estable en una posición intermedia entre el sitio “bridge” Ni-Ni y el sitio “atop” Fe. Luego de la adsorción, se forman las interacciones Ni-C y Fe-C, con la participación de los orbitales C s-metal p y C p-metal d. Las nuevas interacciones debilitan los enlaces metálicos en un rango del 10% al 20% del valor original.

Keywords: Carburization, DFT, carbon monoxide.

Abstract. In this work, the adsorption of the carbon monoxide (CO) molecule on the FeNi (111) surface will be studied by means of calculations based on the density functional theory (DFT). The CO molecule presents its most stable geometry in an intermediate position between the Ni-Ni “bridge” site and the Fe “atop” site. After adsorption, Ni-C and Fe-C interactions are formed, with the participation of the C s-metal p and C p-metal d orbitals. The new interactions weaken the metallic bonds by a range of 10% to 20% of the original value.

1 INTRODUCCIÓN

Resulta crucial comprender la absorción química de pequeñas moléculas de gases en las superficies de los metales de transición, con el objeto de determinar a nivel molecular el mecanismo de carburización. El monóxido de carbono (CO) está presente en la mayoría de los procesos catalíticos, tanto como un reactante como contaminante, y por otro lado es ampliamente estudiado debido a su simplicidad estructural.

Se han realizado grandes esfuerzos para mejorar el entendimiento de las propiedades sustrato-CO mediante estudios experimentales y teóricos. Por otro lado, las superficies bimetalicas juegan un papel decisivo en la catálisis heterogénea (Wadayama et. al. 2008; Wadayama et. al. 2009). Los materiales usados en procesos industriales generalmente son aleaciones que ofrecen alta resistencia al creep y a la corrosión. Sin embargo cuando el material se expone a gases que contienen carbono, ej. CO, el carbono puede ser adsorbido, se reduce la resistencia al ciclado térmico y pueden desarrollarse fisuras en el material (Grabke 1998).

A pesar de los estudios reportados en la literatura, existe poca información sobre la adsorción de CO en aleaciones de FeNi a nivel atómico. En este trabajo estudiamos la quimisorción de CO sobre una superficie de la aleación FeNi(111) por medio de cálculos realizados con el programa SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms). Se analiza la estructura electrónica y el enlace químico después del fenómeno de adsorción. El modelo computacional y los cálculos se describen en la siguiente sección.

2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 Cálculos de la estructura geométrica

Los cálculos se realizaron usando un código SIESTA (Soler et. al. 2002). La interacción entre la molécula de CO y la superficie FeNi(111) se estudió utilizando un slab de espesor de cinco capas como un compromiso entre la economía computacional y una exactitud razonable con la finalidad de simular mejor la naturaleza semi-infinita de una superficie metálica. Se ha corroborado que este slab tiene un espesor suficiente como para ser utilizado en el estudio de los procesos de adsorción (Spencer et. al. 2005; Jiang y Carter 2005). En nuestro caso la diferencia entre los resultados, usando un slab de tres capas y uno de cinco, es menor que 0.02 eV y 0.008 Å para la energía de adsorción y la longitud del enlace respectivamente. La longitud inicial para los enlaces metálicos se tomó en 2.54 Å y la distancia entre los planos de 2.074 Å. La geometría inicial para el CO se tomó de datos de la literatura: en fase gas C-O= 1.13 Å (Huber y Herzberg 1979). Para el presente estudio fueron seleccionados siete sitios de adsorción sobre la superficie FeNi(111), (Ver Figura 1. parte superior).

La molécula de CO se aproximó verticalmente al plano FeNi(111), siendo el átomo de carbono el más cercano a la superficie. Se realizó la optimización de la superficie aplicando cálculos de relajación.

En la Tabla 1 se muestra la distancia del carbono (C) a la superficie y el mínimo relativo de energía correspondiente a la ubicación del CO para cada sitio de adsorción. Los sitios 1, 2, 5 y 6 presentan un mínimo local de energía, mostrando la localización óptima de la molécula en estos sitios. Por otro lado, los sitios 3, 4 y 7 no son estables y corresponden a la transición de los estados, ya que el CO finalmente se relaja hacia otros sitios. La ubicación más estable para el CO sobre la superficie FeNi(111) corresponde a una posición intermedia entre los sitios 1 y 4, donde el átomo de carbono

está ubicado en un sitio “bridge” Ni-Ni y en un sitio “atop” Fe, respectivamente. Una vista esquemática de la ubicación del CO se muestra en la parte inferior de la Figura 1

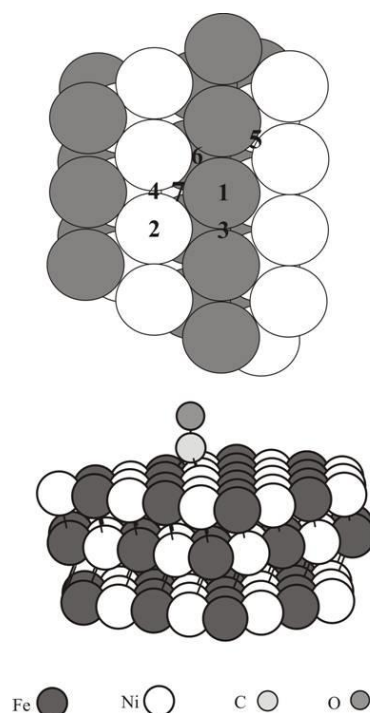


Figura 1: Esquema de los sitios iniciales para la adsorción del CO (arriba) y vista de la ubicación final del CO en la superficie FeNi (111) (debajo).

Sitio de adsorción	Distancia C-superficie (Å)	Energía relativa (eV)
1	1.80	0.580
2	1.84	0.410
3	1.41	0.190
4	1.21	0.000
5	1.44	0.278
6	1.39	0.232
7	1.39	0.069

Tabla 1: Distancias Carbono-superficie y energía relativa para los distintos sitios de adsorción sobre la superficie FeNi (111).

Para la configuración final resulta una distancia C-O de 1.21 Å y una distancia carbono-superficie de 1.36 Å, que esta en acuerdo con los resultados mostrados en la literatura para la adsorción de CO sobre superficies de Fe y Ni puras, respectivamente (Karmazyn et. al. 2003; Gajdos et. al. 2004).

2.2 Cálculos de la estructura electrónica

Se calcularon las curvas de la densidad de estados (DOS) y de población de solapamiento orbital cristalino (COOP) para el sistema CO/FeNi(111), con el objeto de analizar las interacciones entre el adsorbato y la superficie. La Figura 2 (a) muestra las

gráficas de DOS para el sistema CO/ FeNi(111). Los estados d del metal forman una banda de 5 eV de ancho. Un número importante de estados s y p penetran en la banda d, véase la Figura 2 (b) y (c). La dispersión de las bandas s y p es mucho mayor que la de la banda d, reflejando el solapamiento entre los orbitales p y s, y la naturaleza más contraída de los orbitales d. Si comparamos las gráficas de la DOS para el sistema CO/FeNi(111), Figura 3 (b), con la DOS total de la superficie FeNi(111) aislada, Figura 3 (a), la diferencia más notable que se presenta son los tres pequeños picos que aparecen alrededor de -6 eV, -10 eV y -22 eV, respectivamente, que corresponden a los estados del C y el O de la molécula de CO, después de la adsorción. La pequeña contribución del CO a la DOS total es debida a su baja concentración. Para una mejor observación, en la Figura 3 (c) se presenta una gráfica de los estados del CO después de la adsorción. Hemos calculado la ocupación orbital atómica y los valores de la OP para los átomos que participan en la interacción adsorbato-sustrato (ver Tabla 2).

Ocupación electrónica del orbital	CO/FeNi(111)		FeNi(111)	
	Fe _{nn}	Ni _{nn}	Fe _{nn}	Ni _{nn}
s	0.765	0.831	0.848	0.871
p _x	0.200	0.273	0.212	0.258
p _y	0.186	0.269	0.175	0.262
p _z	0.236	0.258	0.204	0.215
d _{xy}	1.326	1.736	1.329	1.719
d _{yz}	1.232	1.749	1.269	1.758
d _{xz}	1.311	1.724	1.254	1.686
d _{x²-y²}	1.343	1.671	1.362	1.645
d _{z²}	1.324	1.764	1.267	1.688
Carga neta	0.076	-0.147	0.084	-0.100

nn: (nearest neighbor) primer vecino al átomo de carbono

Tabla 2: Ocupación orbital electrónica del orbital y carga neta para la molécula de CO y los átomos de hierro y níquel primeros vecinos.

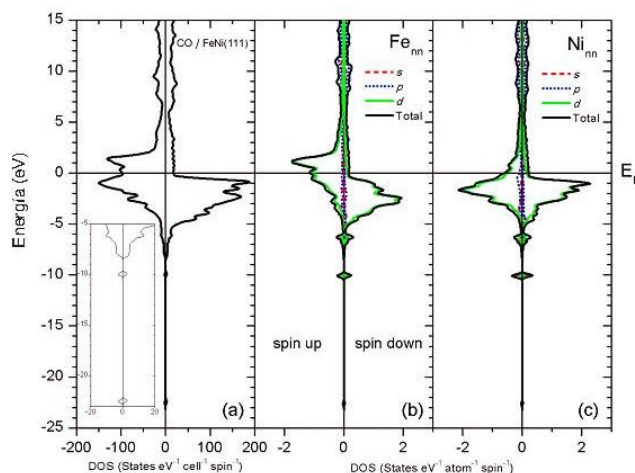


Figura 2: (a) DOS CO/FeNi(111), DOS proyectadas de los átomos primeros vecinos del CO, (b) Fe y (c) Ni.

El carbono se enlaza químicamente con los átomos vecinos más próximos de Fe y Ni de la superficie, obteniéndose una longitud de enlace Ni-C de 1.94 Å y para el enlace Fe-C de 2.09 Å; y los valores de la población de solapamiento (OP) de 0.246 y 0.185 respectivamente.

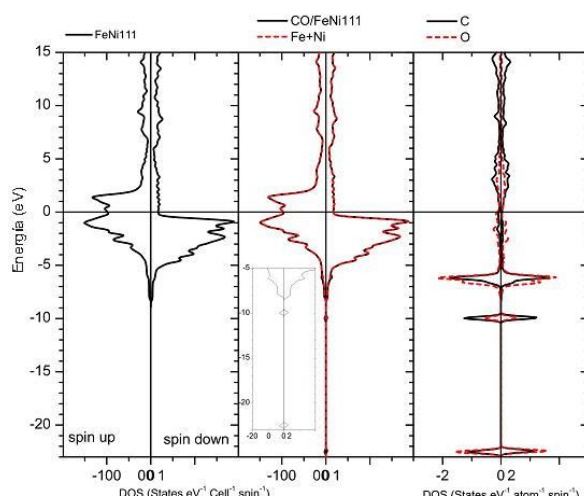


Figura 3: (a) DOS FeNi(111), (b) DOS CO/FeNi(111) y (c) DOS proyectadas de los átomos de C y O.

Si comparamos estas nuevas interacciones con las interacciones metal-metal de la matriz FeNi(111) aislada, las interacciones Fe-C y Ni-C tienen un valor de OP que corresponden al 20% y 25% de las OP del enlace metálico respectivamente. Las curvas COOP para las nuevas interacciones se muestran en Figura 4, tales curvas corresponden principalmente a interacciones enlazantes. Las interacciones adsorbato -sustrato involucran principalmente a los orbitales s y p del Ni, cuya población disminuye un 9.53% y se incrementa un 16.46% respectivamente, comparado con la superficie limpia; mientras que la población de los orbitales d Ni disminuye alrededor del 0.11% (ver Tabla 2). Por otro lado las ocupaciones orbitales del Fe son modificadas y su cambio mas significativo ocurre en los orbitales atómicos s, p y d, cuyas poblaciones disminuye 9.78%, aumenta 5.24% y disminuye 0.93% respectivamente después de la adsorción del CO. La hibridación de los estados del carbono con la banda FeNi(111), puede observarse a energías de -6 eV, -10 eV y -22 eV (ver Figura 3). Las principales interacciones involucran los orbitales C s-metal p y C p-metal d (ver Tabla 3).

Es razonable que los orbitales d estén involucrados en los enlaces con la superficie, ya que el rol de los estados d es crítico definiendo el sitio de adsorción y la geometría de la adsorción. La unión entre el C y el metal se presenta debido a la cercanía de los niveles de valencia del C con los niveles atómicos de las bandas s-d del Fe y del Ni, y debido a la disponibilidad de orbitales C 2p para formar las mejores interacciones enlazantes con los orbitales d metálicos (Anderson 1977). Esto está de acuerdo con lo esperado para los orbitales p del carbono, los cuales son participantes de importancia en los orbitales moleculares de frontera. Los lóbulos de estos orbitales están bien orientados y tienen la posibilidad de solaparse con los orbitales s y especialmente con los orbitales p del metal.

En general se observa una transferencia de carga desde el CO a los átomos vecinos más cercanos de Fe y Ni, por otro lado, la superficie del slab está cargada negativamente debido a la interacción con el CO (ver Tabla 2). Aparece una gran OP entre el átomo de C y los átomos de Ni y Fe vecinos, mientras que disminuye la OP de los enlaces Ni-Ni, Fe-Fe y Ni-Fe. Después de la adsorción del CO, la fuerza de los enlaces Ni-NN y Fe-NN disminuye alrededor de un 15% (ver Tabla 4) (NN: involucra

hasta los terceros vecinos más próximos). Después de la adsorción del CO sobre la superficie FeNi (111), se observa un debilitamiento de los enlaces metálicos. La Figura 5 muestra una gráfica con los enlaces Fe-NN y Ni-NN antes de la adsorción de CO.

Si comparamos la Figura 5 con la Figura 6, esta última muestra las mismas interacciones pero después de la adsorción del CO, pueden observarse los cambios en las poblaciones de solapamiento de los enlaces Fe-NN y Ni-NN. La integración de las curvas COOP por encima del nivel de Fermi da como resultado una población de solapamiento mas pequeña para el enlace metálico en el sistema de quimisorción comparado con el de la superficie limpia, confirmando así el debilitamiento de los enlaces metal-metal después de la adsorción. Concluimos que las interacciones Ni-C y Fe-C ocurren a expensas del debilitamiento de los enlaces metálicos.

Enlace	OP
C2s-Fe4s	0.034
C2s-Fe4p	0.104
C2s-Fe3d	0.039
C2s-Ni4s	0.045
C2s-Ni4p	0.154
C2s-Ni3d	0.042
C2p-Fe4s	0.034
C2p-Fe4p	0.033
C2p-Fe3d	0.094
C2p-Ni4s	0.039
C2p-Ni3d	0.115
C2p-Ni4p	0.065

Tabla 3: Poblaciones de solapamiento (OP) más importantes entre los orbitales del átomo de carbono y los orbitales de los átomos de hierro y níquel primeros vecinos.

Enlace	OP
Fe _{nn} -NN	0.803 ^a
	0.941 ^b
Ni _{nn} -NN	0.845 ^a
	0.989 ^b
^a en el sistema CO/FeNi(111). ^b en el sistema FeNi(111). nn: primer vecino del C. NN: hasta el 3 ^{er} vecino.	

Tabla 4: Poblaciones de solapamiento (OP) entre la molécula de CO y los átomo de Fe y Ni primeros vecinos.

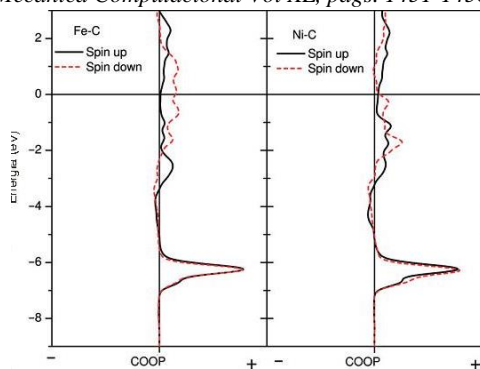


Figura 4: Curvas COOP para las interacciones Fe-C y Ni-C.

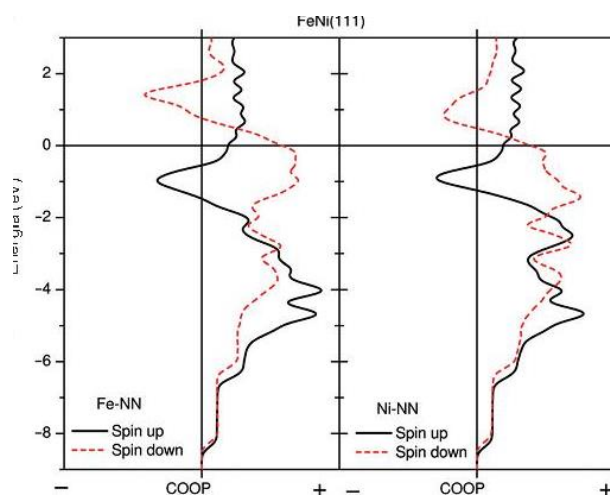


Figura 5: Curvas COOP para las interacciones Fe-NN y Ni-NN antes de la adsorción del CO.

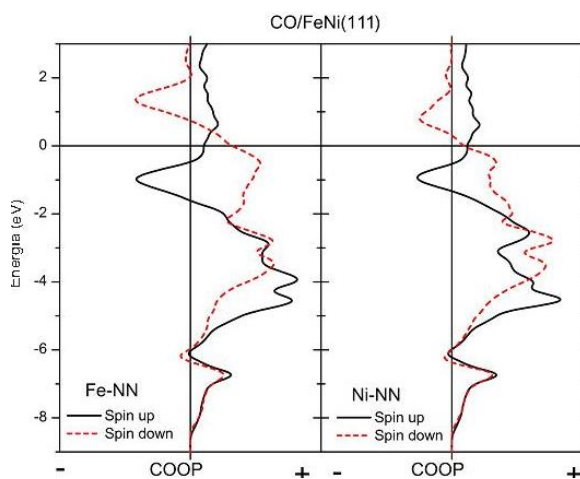


Figura 6: Curvas COOP para las interacciones Fe-NN y Ni-NN después de la adsorción del CO.

3 CONCLUSIONES

En este trabajo hemos analizado teóricamente la adsorción de la molécula de CO sobre una superficie FeNi(111) mediante cálculos efectuados con el programa SIESTA.

Se seleccionaron inicialmente diferentes configuraciones con el objeto de establecer el sitio preferencial de adsorción y la distancia molécula-superficie correspondiente. Las interacciones Ni-C y Fe-C ocurren principalmente con la participación de los orbitales C s-metal p y C p-metal d. Como consecuencia se observa un debilitamiento del 15% en el enlace metálico luego de la adsorción del CO, efecto que podría estar asociado con la fragilización por mecanismos de decohesión de la aleación.

REFERENCIAS

- Anderson A. J. Am. Chem. Soc. 99:696, 1977.
- Grabke H.J. Carburization: A High Temperature Corrosion Phenomenon (Elsevier, Amsterdam, 1998.
- Gajdos M.A., Eichler A. & Hafner J. J. Phys. Condens. Matter 16:1141, 2004.
- Huber K.P. & Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure (Van Nostrand Reinhold, NY, 1979.
- Jiang D.E. & Carter E.A. Surf. Sci. 583: 60, 2005.
- Karmazyn A.D., Fiorin V., Jenkins S.J. & King D.A. Surf. Sci. 538: 171, 2003.
- Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., Garcia A., Junquera J., Ordejon P. & Sanchez-Portal D. J. Phys.: Condens. Matter 14: 2745, 2002.
- Spencer M.J.S., Snook I.K. & Yarovsky I. J. Phys. Chem. B 109: 9604, 2005.
- Wadayama T., Osano H., Murakami K., Maeyama T. & Yoshida H. J. Phys: Conf. Ser. 100: 012007, 2008.
- Wadayama T., Yoshida H., Todoroki N. & Oda S., e-J. Surf. Sci. Nanotech. 7: 230, 2009.