

UCH-FC
DOC-CE
P123
C.1

**ESTUDIO DE LA INTERFASE ALCALI-SUPERFICIE DE COBRE(111)
POTENCIALES DE INTERACCION, PROPIEDADES Y
SIMULACION**

Tesis

Entregada a la

Universidad de Chile

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al grado de

Doctor en Ciencias con Mención en Química

Facultad de Ciencias

por

LUIS ALEJANDRO PADILLA CAMPOS

Mayo de 1997



Director de Tesis: Dr. Alejandro Toro Labbé

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION

TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el Candidato

LUIS ALEJANDRO PADILLA CAMPOS

ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Química, en el exámen de Defensa de Tesis rendida el día.....de Mayo de 1997.

Director de Tesis:

Dr. Alejandro Toro Labbé

Comisión de Evaluación de Tesis

Dr. Carlos Andrade

Dr. Arie Aizman

Dr. Joaquín Cortés

Dr. Miguel Kiwi

Dr. Ricardo Letelier



*Esta tesis está dedicada a todas aquellas
personas que han creído en un ideal y
han luchado por hacerlo realidad.*

L.P.C.

AGRADECIMIENTOS

Reciban mis más sinceros agradecimientos a todos aquellos que hicieron posible la realización de esta Tesis de Doctorado.

- En forma especial al Profesor Dr. Alejandro Toro por su entrega constantes, cuyo interés, dedicación y estímulo fueron fundamentales para el desarrollo de esta Tesis, aportando además con sus valiosos consejos y discusiones sostenidas a contribuir en mi formación científica.
- A los miembros de la comisión de evaluación Profesores Dr. Carlos Andrade, Dr. Arie Aizman, Dr. Joaquín Cortés, Dr. Miguel Kiwi y Dr. Ricardo Letelier, por los comentarios y sugerencias que enriquecieron de manera significativa en el contenido de esta Tesis.
- Al Profesor Dr. Rafael Ramírez, perteneciente al Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, España, por permitirme una estadía de investigación y su valiosa contribución en los cálculos de Simulaciones de Monte Carlo.
- Al grupo del Laboratorio de Química Teórica de la Facultad de Ciencias, académicos y compañeros de estudios, cuya solidaridad permitieron compartir gratos momentos juntos.
- A la Comisión Chilena de Energía Nuclear, institución a la cual pertenezco, por otorgarme un permiso por 4 años (período 1992-1995) para realizar mi estudio de Doctorado.
- A la Comisión Nacional de Ciencias y Tecnología (CONICYT) por otorgarme una Beca que permitió financiar mi estudio de Doctorado en el período 1992-1995.
- Al Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (FONDECYT) por medio del Proyecto N° 2950016 que financió la investigación propuesta en esta Tesis.
- Al Departamento de Postgrado y Postítulo de la Universidad de Chile por medio del Proyecto PG-027/1995 que financió parte de la investigación propuesta en esta Tesis.
- Al Centro de Computación de la Universidad de Chile por proveer tiempo libre de computación que hizo posible realizar gran parte de los cálculos efectuados en esta Tesis.
- Al Centro de Computación IDRIS de Orsay, Francia, por facilidades en el uso del computador Cray 96, que permitieron realizar parte de los cálculos mecano cuánticos de esta Tesis.

INDICE GENERAL

CAPITULO I. INTRODUCCION	1
I.1. NATURALEZA DEL ENLACE ALCALI-SUPERFICIE.....	3
I.2. FUNCION TRABAJO.....	5
I.3. RECONSTRUCCION SUPERFICIAL.....	6
I.4. SITIOS DE ADSORCION PREFERENCIALES.....	7
I.5. DIAGRAMAS DE FASES.....	11
I.6. INVESTIGACION PROPUESTA.....	14
I.6.1. ANTECEDENTES.....	14
I.6.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	18
CAPITULO II. ESTUDIO MECANO CUANTICO DE LA ADSORCION DE LITIO, SODIO Y POTASIO SOBRE LA SUPERFICIE DE COBRE(111)	20
II.1 PROCEDIMIENTO COMPUTACIONAL.....	21
II.1.1. MODELOS DE <i>CLUSTER</i> PARA LOS SITIOS DE ADSORCION.....	21
II.1.2. CALCULOS HARTREE FOCK.....	23
II.1.3. CALCULOS DE FUNCIONAL DE LA DENSIDAD.....	24
II.2. METALES ALCALINOS SOBRE SITIOS ESPECIFICOS DE ADSORCION.....	25
II.2.1. ADSORCION DE LITIO SOBRE COBRE(111).....	28
II.2.2. ADSORCION DE SODIO SOBRE COBRE(111).....	29
II.2.3. ADSORCION DE POTASIO SOBRE COBRE(111).....	30
II.2.4. ANALISIS DE LOS FACTORES ENERGETICOS Y ELECTRONICOS.....	31
II.2.4.1. TRANSFERENCIA DE CARGA ADSORBATO-SUBSTRATO.....	32
II.2.4.2. CONTRIBUCIONES ELECTROSTATICAS Y ORBITALES.....	35
II.3. MODELO DE POTENCIAL.....	38
II.3.1. DETERMINACION DE SUPERFICIES DE CORRUGACION.....	43
II.3.2. REPRESENTACION 3D PARA LA SUPERFICIE DE COBRE(111).....	46
II.3.2.1. DETERMINACION DE SUPERFICIES DE CORRUGACION USANDO UNA REPRESENTACION 3D PARA LA SUPERFICIE DE COBRE(111).....	49

II.3.3. ESTUDIO DE LA DIFUSION SUPERFICIAL.....	53
II.3.3.1. DIFUSION USANDO UNA REPRESENTACION 2D DE LA SUPERFICIE DE COBRE(111).....	55
II.3.3.2. DIFUSION USANDO UNA REPRESENTACION 3D DE LA SUPERFICIE DE COBRE(111).....	57
II.4. RESUMEN.....	60
 CAPITULO III. SIMULACION DE MONTE CARLO DE LA ADSORCION DE POTASIO SOBRE LA SUPERFICIE DE COBRE(111).....	 62
III.1. PROCEDIMIENTO COMPUTACIONAL.....	63
III.2. NATURALEZA DE LA FASE ADSORBIDA.....	65
III.2.1. ASPECTO ESTRUCTURAL.....	65
III.2.2. PARAMETRO DE ORDEN.....	69
III.2.3. DISTRIBUCION-Z DEL ADSORBATO.....	72
III.2.4. ASPECTOS ENERGETICOS.....	76
III.3. DISTRIBUCION DEL ADSORBATO EN SITIOS DE ADSORCION.....	79
III.4. RESUMEN.....	84
 CAPITULO IV. CONCLUSIONES.....	 86
 APENDICE A. METODOS <i>AB INITIO</i> EMPLEADOS EN EL CALCULO DE PROPIEDADES MECANO CUANTICAS.....	 90
EL METODO DE HARTREE FOCK-SCF.....	93
TEORIA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD	98
 APENDICE B. METODO DE SIMULACION DE MONTE CARLO PROCEDIMIENTO DE METROPOLIS.....	 105
 BIBLIOGRAFIA.....	 110
 ANEXO. PUBLICACIONES.....	 115

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Energías relativas y distancias de equilibrio (Z_e) para cálculos RHF y TFD y carga neta (q_N) para Ze sobre el álcali adsorbido sobre una superficie de $Cu(111)$. Las Energías (E) son dadas en $kJ.mol^{-1}$	26
Tabla 2.2. Función Trabajo (ϕ) calculada para los <i>clusters</i> álcali- Cu_7 derivados de cálculos TFD. Los valores de ϕ son dados en eV	34
Tabla 2.3. Parámetros del potencial correspondientes al mejor ajuste desde curvas de energías desde datos de RHF y TFD. Se usa una representación 2D para la superficie de $Cu(111)$	40
Tabla 2.4. Constantes de difusión (D_{ij}^o) y energías de activación (E_a) para la difusión de Li sobre $Cu(111)$ -2D, calculadas a partir del ajuste del potencial desde datos RHF y TFD. Estas últimas son dadas entre paréntesis.....	56
Tabla 2.5. Constantes de difusión (D_{ij}^o) y energías de activación (E_a) para la difusión de Na sobre $Cu(111)$ -2D, calculadas a partir del ajuste del potencial desde datos RHF y TFD. Estas últimas son dadas entre paréntesis.....	56
Tabla 2.6. Constantes de difusión (D_{ij}^o) y energías de activación (E_a) para la difusión de K sobre $Cu(111)$ -2D, calculadas a partir del ajuste del potencial desde datos RHF y TFD. Estas últimas son dadas entre paréntesis.....	57
Tabla 2.7. Constantes de difusión (D_{ij}^o) y energías de activación (E_a) para la difusión de Li sobre $Cu(111)$ -3D, calculadas a partir del ajuste del potencial desde datos RHF y TFD. Estas últimas son dadas entre paréntesis.....	58
Tabla 2.8. Constantes de difusión (D_{ij}^o) y energías de activación (E_a) para la difusión de Na sobre $Cu(111)$ -3D, calculadas a partir del ajuste del potencial desde datos RHF y TFD. Estas últimas son dadas entre paréntesis.....	59
Tabla 2.9. Constantes de difusión (D_{ij}^o) y energías de activación (E_a) para la difusión de K sobre $Cu(111)$ -3D, calculadas a partir del ajuste del potencial desde datos RHF y TFD. Estas últimas son dadas entre paréntesis.....	59

LEYENDA DE FIGURAS

- Figura 2.1.** Modelos de *clusters* usados para representar los sitios de adsorción en una superficie de cobre(111). a) sitio *tf*(1); sitio *br*(2), b) sitio *tp*(3).....23
- Figura 2.2.** Curvas de energías potencial calculadas mediante RHF y TFD para la adsorción de *Li* (a,b), *Na* (a,b) y *K* (e,f) sobre una superficie *Cu*(111). (o): adsorción sobre sitio *tf*; (□): adsorción sobre sitio *br*; (Δ): adsorción sobre sitio *tp*.....27
- Figura 2.3.** Contribuciones electrostática (—) y orbital (.....) calculadas mediante TFD asociadas a la adsorción de: a) *Li*, b) *Na* y c) *K*.....36
- Figura 2.4.** Curvas de energía potencial obtenida usando la Ecuación 2.1 para la superficie de *Cu*(111)-2D para los sistemas: *Li* (a,b), *Na* (c,d), *K* (e,f). Las curvas representan al álcali en los sitios de adsorción: *tf* (—), *br* (-----) y *tp* (.....).....42
- Figura 2.5.** Superficies de corrugación obtenida para la adsorción de *Li* (a,b), *Na*(c,d) y *K*(e,f) sobre una superficie de *Cu*(111) usando una representación 2D.....45
- Figura 2.6.** Curvas de energía potencial obtenida usando la Ecuación 2.1 para la superficie de *Cu*(111)-3D para los sistemas: *Li* (a,b), *Na* (c,d), *K* (e,f). Las curvas representan al álcali en los sitios de adsorción: *tf* (—), *br* (-----) y *tp* (.....).....48
- Figura 2.7.** Superficies de corrugación obtenida para la adsorción de *Li* (a,b), *Na*(c,d) y *K*(e,f) sobre una superficie de *Cu*(111) usando una representación 3D.....51
- Figura 2.8.** Disposición geométricas de los sitios *tf*: a) tetraédrico (T) y b) octaédrico (O). Representación: A) primera capa, B) segunda capa y C) tercera capa.....52
- Figura 3.1.** Relación entre el inverso del cuadrado de la distancia *K-K* (*a*) en función del recubrimiento. Resultados: a) Monte Carlo; b) Experimentales (desde referencia [69]).....66
- Figura 3.2.** Configuraciones promedios a distintos recubrimientos para el sistema *K-Cu*(111) a 80 K.....68

Figura 3.3. Parámetro de orden (P_{orden}) en función del recubrimiento.....	71
Figura 3.4. Distribución (P) en torno a Z (altura adsorbato-superficie de cobre) a distintos recubrimientos.....	74
Figura 3.5. Comportamiento de la fase adsorbato con respecto a la distancia perpendicular a la superficie de cobre.....	75
Figura 3.6. Parámetros energéticos de la fase de potasio sobre una superficie de Cu(111) en función del recubrimiento. a) Para $\theta = 0.13-0.26$; b) Para $\theta = 0.24-0.25$. (■): energía adsorbato-substrato, (◆): energía adsorbato-adsorbato, (●): energía total.....	78
Figura 3.7. Definición de áreas de dominios en torno a los sitios de adsorción sobre una superficie de Cu(111) empleada para el cálculo de la distribución de sitios. A) región de los sitios <i>tf</i> y <i>br</i> , B) región del sitio <i>br</i> , C) región del sitio <i>tp</i>	80
Figura 3.8. Distribución de sitios (P(S)) para el sistema K-Cu(111) a distintos recubrimientos a 80 K.....	82
Figura 3.9. Probabilidad porcentual de potasio en sitios de adsorción en función del recubrimiento. (o): sobre región del sitio <i>tf</i> , (□): sobre región del sitio <i>br</i> , (Δ): sobre región del sitio <i>tp</i>	83

RESUMEN

La adsorción de metales alcalinos sobre superficies metálicas es conocida hace más de un siglo. Pequeñas cantidades de álcali producen modificaciones en las propiedades superficiales conduciendo a aplicaciones en procesos tecnológicos como en catálisis y en electrónica. Con el gran desarrollo de técnicas modernas de superficies han surgido fenómenos que han cambiado el conocimiento general del sistema álcali-superficie metálica. Los factores que gobiernan la reconstrucción superficial, sitio específico de adsorción y el antiguo problema del enlace superficial se presenta hoy en día como un desafío tanto para teóricos como experimentalistas.

En este trabajo se presenta un estudio mecano cuántico, a nivel Hartree-Fock y Funcional de la Densidad, de la adsorción de *Li*, *Na* y *K* sobre la superficie de cobre (111). De este estudio se analizaron los factores energéticos y transferencia de cargas involucrados en el proceso de quimisorción. Se obtuvo además un modelo analítico para la descripción de la interacción álcali-superficie que responde al comportamiento mecano cuántico del sistema. Con el uso de este potencial se construyeron las correspondiente superficies de corrugación para todos los sistemas en estudio usando representaciones 2D y 3D para la superficie de cobre. Además se realizó un estudio de la difusión superficial del álcali, identificando posibles caminos de difusión, obteniéndose las correspondientes constantes de difusión y las energías de activación involucradas en estos procesos.

Para obtener propiedades termodinámicas del sistema, se implementó el potencial analítico antes mencionado dentro del método de simulación de Monte Carlo. En

particular se realizó un estudio específico de la adsorción de potasio sobre la superficie de cobre(111) a la temperatura de 80 K. Se analizó como cambian las propiedades de equilibrio en función del recubrimiento superficial y los resultados se compararon con datos experimentales. Además, se analizaron los factores energéticos, naturaleza de la fase adsorbida y se obtuvo la distribución del álcali en sitios específicos de adsorción. Todos estos resultados están en perfecto acuerdo con los datos experimentales.

ABSTRACT

The adsorption of alkali metals on metal surfaces induces interesting changes in the properties of the naked surface, leads to composite systems with eventual applications as catalytic supports and electronic devices in various technological processes. With the quite fast development of modern experimental techniques of surfaces, new phenomena have been brought to the attention of the scientific community producing changing the general knowledge of the alkali-metal surface system. In this frame, the knowledge of factors determining the reconstruction of the surface induced by the adsorbate, the preference that exhibits the adsorbate for a given specific site and the nature of the alkali-surface bond are important subjects of research on both, theoretical and experimental grounds.

In this work we present a global study of the adsorption of *Li*, *Na* and *K* on a (111) copper surface. Quantum mechanic calculations, based upon Hartree Fock and Density Functional theories, are used to determine the composite alkali-surface structure and to characterize the main features of the adsorbed systems. Energies, geometrical parameters and charge transfer involved in the chemisorption process are obtained. Also, from the calculations we built up an analytic potential energy function that describe correctly the alkali-surface interactions. These potential functions were then used to obtain the 2D and 3D representations of the corrugation of the surface, as seen by the alkali atoms when approaching the surface. The corrugation surfaces were in turn used to

characterize the diffusion of the alkali on the surface, this leading to the identification of diffusional paths and corresponding diffusion constants and activation energies.

Finally, with the aim of characterizing the adsorbed phase of potassium on *Cu*(111) as a function of the coverage, our analytic potentials functions were used within the Monte Carlo simulation method. The adsorbed phase was analyzed in terms of its order with respect to the substrate and the distribution of occupied sites. Overall results are in quite good agreement with the available experimental data.

CAPITULO I

INTRODUCCION

La adsorción de metales alcalinos sobre superficies metálicas es conocida hace más de un siglo. Estos sistemas exhiben un número de interesantes propiedades estructurales y electrónicas que tienen aplicaciones tecnológicas, tales como estados de plasma electrónico a altos recubrimientos (densidad de átomos superficiales adsorbidos) [1], propiedades ópticas diferentes a superficies limpias [2] y promueven reacciones catalíticas [3,4]. Por otra parte, debido a la naturaleza aparentemente simple de su estructura electrónica, el sistema álcali-superficie metálica ha sido estudiado tanto desde el punto de vista teórico como experimental, surgiendo como un buen modelo para el estudio de la quimisorción [5]. Hoy en día con el gran desarrollo de técnicas de superficies se han encontrado fenómenos que han aumentado el conocimiento general del sistema álcali-superficie metálica. Aparte del antiguo problema de establecer la naturaleza del enlace superficial [6], aún no resuelto del todo, se agregan otros fenómenos como la reconstrucción superficial [7], y más recientemente la ocupación del álcali en sitios específicos de adsorción [8], que son en la actualidad temas abiertos en cuanto a establecer los factores que gobiernan un determinado comportamiento.

Para entender todos estos procesos es necesario conocer la estructura electrónica de la interfase adsorbato-superficie, la naturaleza del enlace superficial y la dinámica de la interfase álcali-superficie. Como punto de partida, el conocimiento de la interacción

adsorbato-superficie es de primordial importancia pues nos permite explicar procesos superficiales como la adsorción, desorción, difusión a través de la superficie, disociación y recombinación [9]. La magnitud de esta interacción se puede determinar tanto experimental como teóricamente. Experimentalmente se puede determinar el calor de adsorción, que es la energía media por mol de átomos adsorbidos, por experimentos de adsorción o desorción. Como resultado, el calor de adsorción puede relacionarse con la profundidad del pozo de energía potencial. Sin embargo, la determinación experimental del alcance de la interacción adsorbato-superficie es compleja. Esta se obtiene a través de técnicas de *scattering*, muchas de las cuales carecen de la fundamentación teórica para la interpretación de resultados [9]. Por otra parte, desde el punto de vista teórico se han empleado métodos mecano cuánticos cuya calidad y exactitud dependen del modelo utilizado. Los de mayor exactitud son los llamados métodos Ab-initio, que están basados en la teoría de Hartree-Fock (HF) o Teoría Funcional de la Densidad (TFD) [10]. En estos métodos la superficie es generalmente representada por un conglomerado constituido por un número limitado de átomos (*cluster*) elegido de tal manera que pueda reflejar la propiedad particular (energética, electrónica o estructural) que se desea estudiar [10]. Si a estos métodos teóricos se agregan los métodos de simulaciones computacionales, como Monte Carlo (MC) o Dinámica Molecular (DM) [11,12] que permiten obtener información sobre propiedades termodinámica y cinéticas, entonces tendremos el panorama global que permitirá analizar las propiedades más importantes para el sistema álcali-superficie metálica.

En las secciones siguientes de este capítulo se expondrán los antecedentes más relevantes de la adsorción de metales alcalinos sobre superficies metálicas, algunos de los cuales ya han sido mencionados, y que servirán como base para la formulación de la investigación propuesta en esta tesis. La estructura de este capítulo es la siguiente: en la siguiente sección se presentará una discusión sobre la naturaleza del enlace superficial; en la sección I.2 se discutirá sobre la función trabajo; en la sección I.3. se analizará la reconstrucción superficial; en la sección I.4 se discutirá acerca de la adsorción del álcali sobre sitios específicos; en la sección I.5 se analizarán los diagramas de fases; en la sección final se expondrán los antecedentes y los objetivos específicos que motivaron la presente investigación.

I.1. NATURALEZA DEL ENLACE ALCALI-SUPERFICIE

Uno de los grandes problemas por mucho tiempo ha sido el conocimiento de la naturaleza del enlace entre el álcali y la superficie metálica, y que ha sido discutido en términos tradicionales tales como iónico, covalente o metálico. Uno de los primeros modelos teóricos fue propuesto por Gurney [13], según el cual el álcali transfiere parte de su carga al substrato (superficie metálica), bajando su energía y produciendo un estado iónico para el álcali que es válido para bajo recubrimiento. A alto recubrimiento se ha propuesto que la transferencia de carga disminuye debido a una mutua depolarización entre ellos, y si el recubrimiento es lo suficientemente alto se produciría recubrimiento

orbital entre los átomos alcalinos conduciendo a un enlace metálico de la fase adsorbida [8]. Otro punto de vista, y que ha sido en la actualidad apoyado por evidencias teóricas y experimentales, es que la naturaleza del enlace álcali-substrato no cambia en todo el rango de recubrimiento y que este sería de naturaleza covalente [14]. Debido a estos antecedentes, en la actualidad este viejo problema todavía no ha sido resuelto del todo.

Un enlace iónico, como se ha mencionado más arriba, implica la transferencia de carga desde el átomo de álcali a la superficie metálica, esta carga proviene fundamentalmente desde un orbital *s*. Por otra parte, en un enlace covalente la ocupación de los niveles electrónicos debería permanecer sin cambios, es decir el orbital *s* del álcali debería mantenerse ocupado.

Cálculos realizados por Neugebauer y Scheffler [15,16] y por Pacchioni y Bagus [17], usando procedimientos enteramente diferentes, consistentemente atribuyeron al enlace sólo una pequeña componente covalente a bajo recubrimiento. La imagen de un enlace más bien iónico entre el álcali y la superficie metálica está de acuerdo con el valor de la carga calculada recientemente para el átomo de *Na* adsorbido en la superficie de *Cu(111)* y que correspondería a +0.5 [18].

Evidencias experimentales junto con resultados teóricos sugieren que a partir de un recubrimiento cercano a los 0.30 de una monocapa, la interacción adsorbato-adsorbato (entre álcalis) comienza a favorecerse con respecto a la interacción adsorbato-superficie [15,19]. Esto resulta en la formación de configuraciones tipo "islas" cuya característica es el enlace metálico adsorbato-adsorbato [15].

I.2. FUNCION TRABAJO

Otro aspecto que ha sido de gran interés por mucho tiempo es la disminución de la función trabajo (energía necesaria para extraer un electrón de la superficie metálica) inducido por la adsorción de metales alcalinos en la superficie. Uno de los primeros modelos para explicar este hecho se debe Langmuir y Kingdon en 1923 [6]. Este modelo sugiere que a bajo recubrimiento el álcali transfiere su electrón de valencia al menos parcialmente al metal lo que produce un enlace iónico, lo que produciría que los estados del metal estarían ocupados por una mayor densidad de carga. A más alto recubrimiento la depolarización inducida por los átomos de álcali vecinos produce la formación de una capa adsorbida del álcali que está covalentemente enlazada a los átomos de la superficie metálica. La primera explicación mecano cuántica se debe a Gurney, que como se ha mencionado, en 1935 propuso un modelo de transferencia de carga basado en la idea del modelo de Langmuir y Kingdon [13], donde el álcali dona parte de su carga al sustrato, modelo que es válido esencialmente para bajo recubrimiento.

Lang [20] y más recientemente Ishida [21], usando el modelo del Jellium pero bajo diferentes consideraciones teóricas, interpretaron que la disminución de la función trabajo es un consecuencia de una continua compresión de la capa adsorbida unida con una depolarización de los dipolos inducidos del álcali. Por otra parte, Neugebauer y Scheffler concluyeron que el mínimo de la función trabajo, observado para Na adsorbido en $Al(111)$ a temperatura ambiente es un resultado de un cambio estructural de la capa

adsorbida y no un resultado de una depolarización inducida por la continua reducción de la distancia adsorbato-adsorbato que ocurre al aumentar el recubrimiento [16].

I.3. RECONSTRUCCION SUPERFICIAL

La adsorción de metales alcalinos sobre superficies metálicas produce cambios en las densidades electrónicas e inducen cambios morfológicos que modifican las propiedades superficiales [7,17]. Es bien conocido que átomos alcalinos inducen reconstrucciones superficiales de tipo *missing row* (nueva disposición de los átomos superficiales ordenados formando filas a intervalos regulares) sobre superficies metálicas CCC(110) (Cúbicas de Caras Centradas) tales como *Ni*, *Pd*, *Cu* y *Ag* a temperatura ambiente [22]. Estudios de *STM* (*Scanning Tunneling Microscope*) realizados por Schuster y colb. para el sistema *K/Cu*(110) [23] mostraron que la reconstrucción es de naturaleza local y que un simple átomo de *K* puede remover 2 o 3 átomos del substrato metálico, así crear una vacancia en la primera capa de una superficie *Cu*(110) y crecer como una *missing row* con un aumento del recubrimiento de *K*.

Aunque el mecanismo detallado de la reconstrucción inducida por átomos alcalinos no está resuelto del todo, parece claro que la adsorción de metales alcalinos no siempre resulta en la formación de una simple capa adsorbida. A baja temperaturas la adsorción de metales alcalinos se produce sin reconstrucción superficial. Evidencias experimentales indican que la reconstrucción superficial es un proceso irreversible y

ocurre vía activación térmica [7,8]. Además la reconstrucción ocurre generalmente en superficies de alto contenido energético (energía libre superficial) como un mecanismo de relajación. Más interesante resulta la observación reciente que la adsorción de metales alcalinos puede inducir reconstrucción superficial en superficies de cobre de alta estabilidad, como lo demuestran los estudios de la adsorción de litio en la superficie de cobre (100) [7].

I.4. SITIOS DE ADSORCION PREFERENCIALES

Estudios experimentales en diversos sistemas de adsorción en superficies metálicas han sugerido que en general los metales alcalinos se adsorben en sitios altamente coordinados (sitios de tipo *hollow*, cavidad formada por tres o más átomos del substrato), en particular se ha establecido que en superficies del tipo (100) los metales alcalinos se adsorben en los sitios de mayor coordinación [8,24-26]. Sin embargo, con el gran desarrollo de las técnicas de superficies ha sido posible establecer recientemente que estos mismos metales alcalinos pueden preferir ser adsorbidos en sitios que presentan una coordinación menor al tipo *hollow*. Usando la técnica de *SEXAFS* (*Surface Extended X-ray Adsorption Fine Structure*), se encontró que el *K* se adsorbe en la posición *top* (directamente encima de un átomo del substrato) sobre la superficie de *Cu(111)* entre los 65-70 K, estableciéndose además que la distancia de equilibrio era de 3.05 ± 0.02 Å [27]. Adsorción en sitios no clásicos también ha sido observada en sistemas como *Cs/Rh(111)*

[8], $K/Ni(111)$ [27,28], $Cs/Ru(0001)$ [29], $K/Al(111)$ [30], $Cs/Cu(111)$ [31] y $Rb/Al(111)$ [32]. Más aún, recientemente se ha informado un caso curioso y único hasta la fecha: en el sistema $Rb/Rh(111)$, el Rb ocupa un sitio *bridge* (formado por dos átomos adyacente del sustrato), formando una fase adsorbida de tipo (2×2) [8].

Parece razonable suponer que la preferencia por determinados sitios de adsorción sea dependiente en algún grado del tipo de superficie en cuanto a su simetría y a las interacciones específicas que se establezcan entre el adsorbato y el sustrato. Se ha observado que, sobre superficies metálicas de simetría cuadrada y rectangular, los álcalis se adsorben en sitios altamente coordinados (sitios tipo *hollow* o *fourfold*, este último consiste en una cavidad formada por 4 átomos del sustrato). Todas las evidencias indican que estos son los sitios preferidos en todo el rango de recubrimiento [8,25,26]. La situación en superficies metálicas de tipo hexagonal es un tanto diferente. La adsorción ocurre en términos más aleatorios, en algunos casos se ocupan sitios altamente coordinados como los del tipo *hollow*, mientras que en otros casos la adsorción ocurre en sitios de más baja coordinación como el *top* o *bridge*. Aparentemente la adsorción en determinados sitios depende de factores tales como el recubrimiento superficial, la temperatura, la corrugación de la superficie, y el tamaño del adsorbato, factores que se conjugan para determinar un dado comportamiento y que deben ser estudiados exhaustivamente en esta perspectiva.

Desde un punto de vista teórico, cálculos *Ab initio* basados en la Teoría Funcional de la Densidad (TFD) han sido empleados para estudiar la adsorción de Na y K en

Al(111), en función del recubrimiento [16]. Se encontró que *Na* se adsorbe en un sitio de tipo *threefold* a bajo recubrimiento, y que el sitio *top* es el menos favorable a cualquier recubrimiento. Estos resultados son consistentes con datos experimentales obtenidos a baja temperatura (a alta temperatura una configuración promedio es más favorable) [16]. Para el caso de potasio en *Al(111)*, los cálculos mostraron que, a bajo recubrimiento, la adsorción podía ocurrir indistintamente en cualquier sitio de la superficie. Sin embargo, a recubrimientos cercanos de la saturación de una monocapa, los sitios *top* y *threefold* se ven igualmente favorecidos. Es probable que la repulsión *dipolo-dipolo* de tipo lateral este jugando un rol determinante en la variación del sitio de adsorción en función del recubrimiento. En contraposición a los resultados teóricos, recientes evidencias experimentales sobre el sistema *K/Al(111)*, usando la técnica de *PhD (Photoelectron Diffraction)*, mostraron que *K* también ocupa la posición *top* a recubrimientos relativamente bajos (0.05-0.40) [33], lo que no está de acuerdo con los cálculos TFD. En el caso de la ocupación del álcali sobre un sitio *bridge*, para el único caso informado, no existe hasta la fecha ninguna explicación al respecto. Por lo tanto, se necesitan más datos experimentales para poder establecer en forma concluyente cuales son los factores que están favoreciendo la adsorción de un metal alcalino sobre un determinado sitio en la superficie metálica.

En vista de los antecedentes anteriores, parece interesante iniciar un estudio global para caracterizar el comportamiento de los metales alcalinos adsorbidos en una superficie de cobre (111). Además del interés intrínseco por caracterizar la quimisorción

en sistemas álcali-Cu(111) y que hemos discutido en base a los antecedentes experimentales y teóricos mencionados previamente, es importante señalar otros aspectos de interés que nos permitieron considerar estos sistemas adecuados para nuestros propósitos. Los metales alcalinos son átomos con un único electrón de valencia, lo que eventualmente podría simplificar los cálculos y la descripción de resultados. Por esta razón pueden ser considerados como prototipos adecuados para la caracterización de las interacciones específicas con la superficie. Por otra parte, el estudio de la adsorción de metales alcalinos específicamente en la superficie de cobre (111) puede ser de gran interés en la perspectiva de la investigación en torno a nuevas aplicaciones del cobre, además nos permitirá establecer estrategias de investigación para el estudio futuro de nuevos sistemas. Por una parte, a partir de cálculos mecánico cuánticos pretendemos caracterizar las interacciones específicas que determinan la estabilidad de una microestructura y generar potenciales analíticos que describan adecuadamente la interacción adsorbato superficie. Luego utilizaremos los potenciales obtenidos en estudios de simulación computacional de Monte Carlo para estudiar las características de la fase adsorbida en función del recubrimiento.

I.5. DIAGRAMAS DE FASES

Los diagramas de fases proveen una herramienta útil para entender y comparar la adsorción de metales alcalinos sobre superficies metálicas bajo diferentes condiciones de recubrimiento y temperatura. En los sistemas álcali-superficies metálicas se dispone de pocos diagramas de fases del tipo recubrimiento-temperatura, en comparación con el número de sistemas que han sido estudiados. Esto es debido en parte a que la adsorción de metales alcalinos a menudo inducen reconstrucción superficial del sustrato, además se ha informado que puede haber difusión hacia el interior del sustrato dificultando la caracterización de las estructuras de equilibrio. En los casos donde los diagramas de fases de equilibrio son difíciles de determinar, es útil al menos tener estructura de isothermas de no-equilibrio versus el recubrimiento, como el obtenido para el caso de la adsorción de metales alcalinos sobre superficies de aluminio [34].

A pesar de todas estas dificultades, se ha podido obtener un número de diagramas de fases en sistema que no sufren problemas de reconstrucción u otro tipo de alteraciones. Algunos ejemplos son los siguientes: *K*, *Rb* y *Cs* sobre *Ag*(111) [8], *K* y *Cs* sobre *Cu*(110) [35,36], *Cs/Cu*(111) [37], *K/Au*(111) [38], *K/Pt*(111) [39], *K* y *Cs* sobre *Ni*(111) [40-42], *Na*, *K* y *Cs* sobre *Ru*(0001) [29,43,44].

Los diagramas de fases para la adsorción de metales alcalinos sobre superficies metálicas tienen algunos elementos en común cuyo comportamiento puede analizarse en términos del recubrimiento y la magnitud de la energía de interacción adsorbato-sustrato

(corrugación). En función del recubrimiento presentan las siguientes características: para recubrimientos relativamente bajos en comparación con una monocapa, en general fases ordenadas sólo ocurren a una temperatura por debajo de la temperatura ambiente. A recubrimientos intermedios las fases solidifican, estas pueden ser densas o de baja densidad [8,45]. A recubrimientos altos, las fases se presentan ordenadas y de alta densidad [8].

En función de la corrugación, en primer lugar se puede establecer que sistemas que presentan una baja corrugación, las fases inconmensurables con el sustrato tienden a dominar el diagrama de fase, la estabilidad de la fase adsorbida depende fuertemente de la magnitud de las interacciones laterales de tipo adsorbato-adsorbato. Ejemplo de ello son en general las superficies cúbicas de caras centrada (111). Sistemas con corrugación intermedia dan lugar a la formación de fases, en general inconmensurables, que pueden presentar varias subfases o regiones caracterizadas por conglomerados de átomos de álcalis que presentan su propio comportamiento dentro de la fase global. Altos grados de corrugación generalmente conducen a la formación de fases conmensurables con el sustrato [8].

Es importante señalar que a muy bajo recubrimiento y bajo grado de corrugación, las fases se presentan desordenadas debido a que en estas condiciones las interacciones adsorbato-adsorbato son fuertemente repulsivas, como resultado se tiene que la fase adsorbida esté más dispersa sobre el sustrato. A baja temperatura se observa que esta fase tiene una distancia adsorbato-adsorbato bien definida y no presenta una estructura de

largo alcance, comportándose más bien como un fluido disperso. La alta movilidad del adsorbato en estas fases dispersas ha sido la principal dificultad experimental para determinar sitios de adsorción a bajo recubrimiento. A más alto recubrimiento las interacciones adsorbato-adsorbato tiende a dominar sobre las adsorbato-substrato, conduciendo a fases más ordenadas donde el comportamiento de la fase presenta características propias del adsorbato [8].

Desde este punto de vista, nuestra contribución al estudio de las fases adsorbidas a bajos recubrimientos puede ser de gran importancia fundamentalmente para ampliar el conocimiento limitado que se tiene sobre estas fases y probablemente para guiar nuevos experimentos en esta área. En cuanto a la simetría de la fase adsorbida, se ha encontrado que esta es casi siempre hexagonal o cuasi-hexagonal aún sobre superficies con simetría cuadrada o rectangular, excepto en el caso de sistemas donde la energías de interacción adsorbato-substrato sean excepcionalmente altas. Además se ha observado que las estructuras conmensurables con el substrato son generalmente más estables que las estructuras inconmensurables para una densidad similar de átomos de adsorbato sobre la superficie metálica [8].



I.6. INVESTIGACION PROPUESTA

I.6.1. ANTECEDENTES

Como mencionáramos en la Sección I.4, dada la gran importancia que tienen hoy en día los sistemas de adsorción en superficies metálicas, que a nivel tecnológico pueden ser usados en aplicaciones electrónicas o como soportes catalíticos [46-48], hemos escogido como sujeto fundamental de investigación en la presente Tesis de Doctorado los sistemas *Li*, *Na* y *K* en interacción con la superficie de cobre(111). Hasta ahora, son pocos los estudios realizados en estos sistemas por lo que esperamos que nuestra contribución permita aumentar el interés de la comunidad en ellos. A continuación entregamos los antecedentes más relevantes acerca de estos sistemas, estos servirán como base para la proposición del trabajo de investigación de la presente tesis.

En general para los sistema con *Li* y *Na* no existen datos experimentales que entreguen un panorama detallado del comportamiento del álcali adsorbido sobre la superficie de *Cu*(111). Sin embargo, es posible establecer algunas características de las fase adsorbida. La adsorción de *Li* sobre *Cu*(111) resulta sin reconstrucción superficial a 180 K, mientras que a temperatura ambiente ($T = 300$ K) la adsorción de *Li* modifica la superficie de cobre reconstruyéndola a través de un mecanismo de sustituciones (átomos de *Li* reemplazan a átomos de cobre) conduciendo a un estructura superficial de simetría (2x2) [49]. Aparentemente la agitación térmica provee la energía necesaria para activar el proceso de sustitución ya a que a la temperatura de 180 K este no se observa. Usando

la técnica de *LEED* se determinó que hay tres átomos de *Li* por cada unidad de celda (2x2), uno en un sitio sustitucional y los otros dos en sitios *threefold* rodeando a este último. El radio efectivo de un átomo sustitucional fue calculado como igual a 1.34 Å, muy cercano al radio metálico del *Li*, mientras aquellos en sitios *threefold* fueron algo más pequeños [49]. Sin embargo, no existen datos experimentales suficientes para establecer con certeza el tipo de fase formada para la adsorción de *Li* sobre la superficie de *Cu*(111) a baja temperatura en la zona donde no se produce reconstrucción superficial.

Por otra parte, el sistema formado por *Na* adsorbido en una superficie de *Cu*(111) ha sido estudiado sólo a temperatura ambiente. Usando la técnica de *LEED* se estableció que a bajo recubrimiento la fase adsorbida se presenta desordenada [50]. Con el aumento de recubrimiento pasa por una fase incommensurable más bien espaciada y finalmente a una estructura hexagonal commensurable de simetría 3/2x3/2 cuando se completa una monocapa, la cual está formada por 4 átomos de *Na* por cada celda unidad. Un aspecto importante de destacar de las distintas fases es la observación de una continua compresión de la fase adsorbida, dada a la disminución de la distancia *Na-Na*, a medida que el recubrimiento aumenta. Una primera transición desde una fase desordenada a una fase más bien ordenada se produce a un recubrimiento de aproximadamente 0.33. Una segunda transición se produce a un recubrimiento de 0.44 con la formación de la fase commensurable (3/2x3/2). Además, en esta última fase se pudo establecer una distancia entre átomos de *Na* de 3.78 Å, valor que es muy cercano al diámetro de sodio metálico,

lo que ha sugerido un comportamiento metálico de la fase. En contraste a estas observaciones, otro estudio usando también la técnica de *LEED* estableció una fase del tipo $p(2 \times 2)$ a un recubrimiento de 0.25 [51]. Por otra parte, como ya ha sido mencionado, se estableció para *Na* una carga de +0.5, lo que sugeriría un enlace alcali-superficie medianamente iónico para este sistema [18].

La adsorción de *K* sobre una superficie de *Cu(111)* ha sido estudiado con más detalles que los casos anteriores, existiendo un número mayor de datos experimentales que han hecho posible establecer algunas de las principales características que posee las distintas fases en función del recubrimiento y de la temperatura. Usando la técnica de *LEED* a la temperatura de 80 K a podido identificarse la formación de varias fases a medida que el recubrimiento aumenta [52]. A recubrimiento de 0.09 se observa una fase con característica de fluido, con un orden de enlace orientacional de simetría hexagonal, pero presentado muchas dislocaciones y defectos. A recubrimiento de 0.13 se observó una fase más ordenada, con un orden de enlace orientacional de largo alcance, presentando sólo algunas dislocaciones y defectos. A más alto recubrimiento se forma una fase sólida incommensurable del tipo hexagonal y a un recubrimiento de 0.25, correspondiente a una monocapa, se forma una fase commensurable del tipo (2×2) [27]. Para más altos recubrimiento se observó que la fase comienza a desordenarse, donde la saturación de un monocapa se produce para un recubrimiento de 0.31. Más allá de este recubrimiento se forman multicapas [52].

Por otra parte, para sistema $K-Cu(111)$ se han identificado y caracterizado transiciones de fase inconmensurables orientacionalmente ordenadas que son función de la temperatura [52,53]. Para bajo recubrimiento, menores a una monocapa, a medida que la temperatura aumenta el sistema experimenta tres transiciones de fase: i) hacia una fase hexagonal ordenada, ii) hacia una fase hexagonal más bien desordenada y iii) hacia una fase completamente desordenada. Para recubrimientos mayores a una monocapa (dentro del rango de saturación) la fase adsorbida presenta sólo dos transiciones de fase con el aumento de la temperatura: i) hacia una fase hexagonal bien ordenada y ii) hacia una fase completamente desordenada.

Otra característica del sistema $K-Cu(111)$ al igual que para el sistema con Na , es que se produce una continua compresión de la fase adsorbida a medida que aumenta el recubrimiento, presentado en este caso un comportamiento lineal cuando se gráfica el inverso de la distancia promedio $K-K$ en función del recubrimiento a la temperatura de 80 K, hasta alcanzar una monocapa [52]. Además, como ya se ha mencionado, recientemente se ha establecido mediante la técnica de *SEXAFS* a 67-70 K que el potasio ocupa una sitio *top* sobre la superficie de $Cu(111)$ presentando una distancia de equilibrio de 3.05 ± 0.02 Å [27]. Un estudio cualitativo usando la técnica de difracción fotoelectrónica de rayos X a temperatura ambiente apoyó la identificación de un sitio *top* para la adsorción del potasio [54]. Este último hecho es uno de los más relevantes que ha podido establecerse para este sistema y uno de los primeros donde se ha establecido con

alto grado de exactitud el sitio de ocupación del álcali y algunos de los parámetros estructurales más relevantes que caracterizan la adsorción.

En vista de los antecedentes anteriores, nos pareció interesante iniciar un estudio global para caracterizar el comportamiento de los metales alcalinos adsorbidos en una superficie de cobre (111). Creemos que nuestra contribución al estudio de las fases adsorbidas en función del recubrimiento puede ser de gran importancia fundamentalmente para ampliar el conocimiento limitado que se tiene sobre estas fases y probablemente para guiar nuevos experimentos en esta área.

I.6.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

Los antecedentes expuestos anteriormente motivaron, por una parte, la elección de la superficie de cobre(111) como la superficie de estudio, una de las superficies más atractivas donde el álcali puede ocupar sitios de adsorción distintos a los esperados, (como el caso para potasio), y por otra, la elección de distintos álcalis, permitirá comparar los distintos sistemas y establecer los aspectos más relevantes que caracterizan el proceso de adsorción. Nuestro estudio se abordará a nivel teórico, concentrando nuestro esfuerzo en dos líneas generales:

1.- Se realizarán estudios mecano cuántico de la interacción álcali superficie, donde se usaran modelos de *cluster* para representar los sitios de adsorción. Se analizarán los siguientes aspectos:

a) Naturaleza de la interacción y determinación de propiedades estructurales, electrónicas y energéticas del sistema.

b) Construcción de potenciales parametrizados que den cuenta de la interacción álcali-superficie.

2.- Se realizará un estudio usando Simulaciones Computacionales de Monte Carlo. Se pretende estudiar fundamentalmente propiedades de equilibrio del sistema álcali-superficie de cobre e identificar factores que puedan caracterizar las diferentes fases formadas en función del recubrimiento.

De esta forma nuestro enfoque al estudio de la adsorción de metales alcalinos sobre la superficie de cobre (111) abarca aspectos tanto microscópicos como macroscópicos. Esto nos permitirá obtener un panorama global tanto del proceso de adsorción, de las microestructuras y fases involucradas como de otros procesos dinámicos que ocurren sobre la superficie, en particular la difusión superficial.

CAPITULO II

ESTUDIO MECANO CUANTICO DE LA ADSORCION DE LITIO, SODIO Y POTASIO SOBRE LA SUPERFICIE DE COBRE(111)

Con el objeto de caracterizar el sistema álcali-superficie de cobre desde el punto de vista de la microestructura se realizó un estudio mecano cuántico de la adsorción de *Li*, *Na* y *K* sobre la superficie de cobre(111). Estos estudios se realizaron a nivel *Ab initio* usando dos metodologías de cálculo: Hartree Fock y Teoría Funcional de la Densidad. Nuestro interés se centró en la identificación de los factores que caracterizan al sistema de adsorción y en la determinación de un modelo de potencial para describir la interacción álcali-superficie. En primer lugar se analizó la naturaleza de la interacción para cada uno de los sistemas, considerando las siguientes etapas:

II.1. Se describen los procedimientos de cálculos y los modelos de *cluster* que se usaron para obtener las energías de cada uno de los sistemas con el álcali en sitios específicos de adsorción.

II.2. Se estudian y comparan las energías involucradas en las interacciones del álcali con sitios específicos de adsorción presentes en la superficie de cobre(111), y se analizan los factores energéticos y electrónicos en la región de equilibrio, válidos para un régimen de recubrimiento cero (Ley de Henry).

II.3. En una segunda etapa nuestro esfuerzo se concentró en la búsqueda de un modelo analítico que diera cuenta de la interacción álcali-superficie y la obtención de propiedades que se pudieran derivar de él. De esta manera, en esta sección se presentará el modelo de potencial obtenido y se discutirá acerca de su calidad en base a las propiedades obtenidas como determinación de superficies de corrugación, identificación de posibles caminos de reacción para la difusión del álcali sobre la superficie de cobre(111) y cálculo de las correspondientes constantes de difusión.

II.4. Se resumirán los aspectos más relevante del estudio mecano cuántico realizado para caracterizar al sistema referente a la adsorción de K sobre una superficie de $Cu(111)$.

II.1. PROCEDIMIENTO COMPUTACIONAL

II.1.1. MODELOS DE *CLUSTER* PARA LOS SITIOS DE ADSORCION

Los cálculos fueron realizados usando una representación mínima de los diferentes sitios de adsorción presentes en una superficie de $Cu(111)$. El uso de una representación mínima se debió a que el estudio se concentró en la descripción del proceso de quimisorción de los álcalis en sitios específicos de adsorción, donde una representación de este tipo pareció físicamente adecuada y de un bajo costo computacional. Además, estudios muestran que la preferencia de un dado sitio de adsorción sobre una superficie de $Cu(111)$ es principalmente determinada por interacciones locales, siendo las interacciones de largo alcance menos importante para este propósito. Esto último está de

acuerdo con un estudio reciente usando el modelo del átomo embebido de Finnis y Sinclair de la adsorción un átomo de *Cu* sobre las superficies *Cu*(100) y *Cu*(111) que mostró que en contraste a una superficie (100), en una superficie (111) sólo las interacciones con átomos vecinos más próximos fueron importantes [55].

En una superficie de *Cu*(111) los principales sitios de adsorción son denominados *threefold* (*tf*), *bridge* (*br*) y *top* (*tp*) (por simplicidad se conservaron sus denominaciones en inglés). El *cluster* mínimo para la representación de estos sitios fue uno formado por 7 átomos de *Cu* usando una $d(\text{Cu-Cu})=2.56 \text{ \AA}$, que es igual a la distancia del *bulk* del sólido [56]. Estos 7 átomos se disponen en dos estructuras geométricas: uno de simetría D_{6h} para representar el sitio *tp* y otro de simetría C_{3v} para representar los sitios *tf* y *br*. Los *clusters* usados se muestran en la Figura 2.1. Como podemos ver, el sitio *tp* está formado por un átomo de cobre rodeado de otros 6 ordenados en una simple monocapa (Figura 2.1b), y los sitios *tf* y *br* están representados por un cluster de tres capas, en la cual las dos primeras están formadas por átomos de cobre que se disponen en los vértices de un triángulo, formando capas incommensurables (Figura 2.1a). Las energías de interacción se evaluaron a diferentes distancias permitiendo el movimiento del átomo alcalino en una dirección perpendicular al sitio específico sobre la superficie (dirección *Z*). La energía de tal interacción se tomó como relativa al sistema totalmente disociado ($M^+ + \text{Cu}(111)^-$) [6].

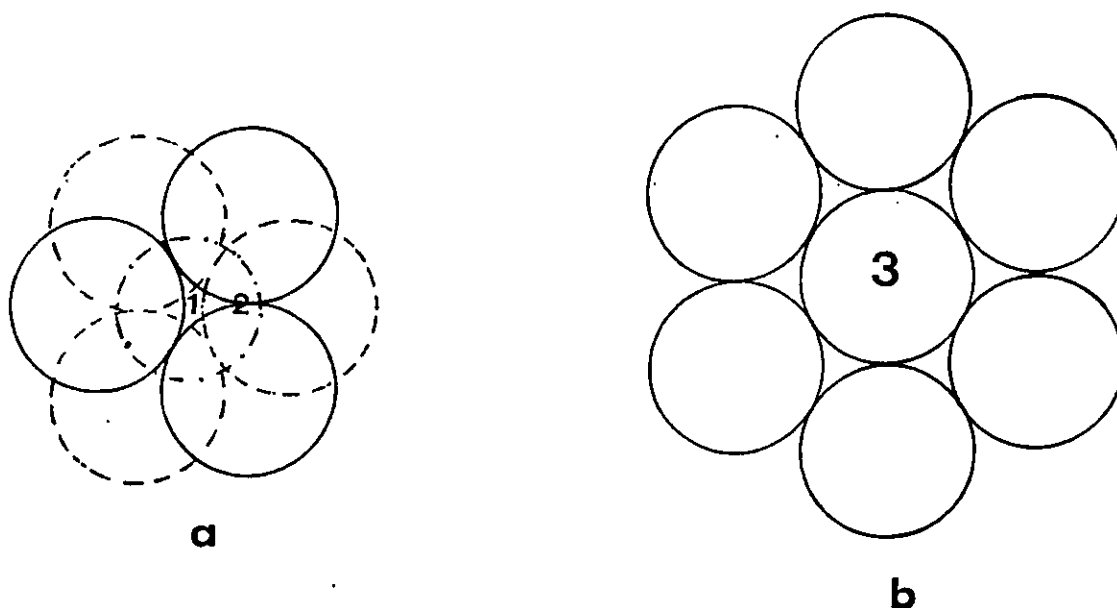


Figura 2.1. Modelos de *clusters* usados para representar los sitios de adsorción en una superficie de cobre(111). a) sitio *tf*(1); sitio *br*(2), b) sitio *tp*(3).

II.1.2. CALCULOS HARTREE FOCK

En esta tesis se presentan cálculos HF (*Hartree Fock*) a nivel *Ab initio* usando bases de orbitales relativamente extendidas, lo que implica un costo computacional no despreciable. Sin embargo, con el objeto de obtener fácilmente una idea global del proceso de adsorción, también realizamos cálculos a nivel semiempíricos, usando la metodología ZINDO (*Zerner Intermediate Neglect of Differential Overlap*) [57], los cuales condujeron a resultados incorrectos y además presentaron problemas técnicos de convergencia de la energía.

Los cálculos *Ab initio* se realizaron a nivel RHF(*Restricted Hartree Fock*) sobre el sistema para el sistema álcali-superficie de cobre sin considerar errores atribuidos a la composición de la base. Para el átomo de cobre se usaron los pseudopotenciales de Hay y Wadt [58] para describir a los 18 electrones de *core*. Los 11 electrones ($4s^1$) fueron descritos a través de un conjunto de funciones gaussianas. Para los alcalinos todos los electrones de valencia fueron explícitamente considerados para describir la estructura electrónica en los cuales también se utilizaron conjuntos de bases gaussianas. Una base extendida 6-31G fue empleada en los cálculos con *Li* y *Na* mientras que para *K* se usó una base mínima STO-3G. Los cálculos *Ab initio* RHF se realizaron usando el programa Gaussian 92 [59] empleando un computador Cray 96 del Centro de Computación IDRIS de Orsay, Francia.

II.1.3. CALCULOS DE FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

Los cálculos *Ab initio* TFD se realizaron sobre los mismos sistemas, usando el programa ADF (*Amsterdam Density Functional*), el cual se caracteriza por usar un procedimiento para ajustar la densidad para obtener una alta precisión en el cálculo de los potenciales de intercambio y correlación en cada ciclo SCF (*Self Consistent Field*) [60]. Además el programa ADF emplea funciones base tipo Slater utilizando la metodología del *core* congelado. Así para el átomo de cobre se usó un *core* congelado compuesto de 18 electrones. Para los átomos de *Li* y *Na* se usó un *core* congelado compuesto por los

electrones 1s y se usó una base triple- ζ , más funciones de polarización para los electrones externos. Para K se utilizó un *core* congelado formado por los electrones hasta 2p y para los 3s3p y 4s se usó una base triple- ζ . Los cálculos TFD se realizaron dentro del marco de la aproximación de la densidad local (ADL) empleando la fórmula dada por Vosko, Wilk y Nusair [61], más correcciones de gradientes según la metodología propuesta por Becker [62] y Perdew [63]. Las correcciones de gradientes se introdujeron para evitar una sobreestimación de la energía de enlace y tener una mejor descripción de las contribuciones a la energía funcional, como lo demuestran los cálculos realizados con TFD en sistemas donde hay involucrados enlaces del tipo *s-d* [64].

II.2. METALES ALCALINOS SOBRE SITIOS ESPECIFICOS DE ADSORCION

Se calcularon las correspondientes curvas de energía potencial para cada uno de los sitios de adsorción para los sistemas de *Li*, *Na* y *K* usando la metodología RHF y TFD. Los resultados se muestran en la Figura 2.2. Para ayudar a la comprensión de los resultados se resumen en la Tabla 2.1 las energías relativas, distancias de equilibrio y la carga neta (obtenida usando TFD) sobre el átomo alcalino adsorbido en cada uno de los sitios de adsorción sobre la superficie de *Cu(111)*. Del análisis de las curvas se observa que los cálculos TFD predicen en general mínimos más anchos y pozos potenciales menos profundos que los correspondientes cálculos RHF. Además los cálculos RHF no predicen variación en las posiciones de equilibrio, hecho que contrasta

con los cálculos TFD los cuales predicen variaciones que parecen depender de las características del sitio. Estas variaciones pueden llegar a ± 0.20 Å dependiendo del sistema.

Tabla 2.1. Energías relativas y distancias de equilibrio (Z_e) para cálculos RHF y TFD y carga neta (q_N) para Z_e sobre el álcali adsorbido sobre una superficie de $Cu(111)$. Las Energías (E) son dadas en $kJ.mol^{-1}$.

<i>adsorbato</i>	<i>Sitio</i>	<i>E</i> (RHF)	<i>E</i> (TFD)	q_N
<i>Li</i>	<i>tf</i>	-807.93 ($Z_e=2.00$)	-477.16 ($Z_e=2.00$)	0.047
<i>Li</i>	<i>br</i>	-787.60 ($Z_e=2.00$)	-471.41 ($Z_e=2.20$)	0.181
<i>Li</i>	<i>tp</i>	-718.23 ($Z_e=2.00$)	-467.42 ($Z_e=2.40$)	0.384
<i>Na</i>	<i>tf</i>	-699.33 ($Z_e=2.40$)	-416.78 ($Z_e=2.40$)	0.410
<i>Na</i>	<i>br</i>	-687.04 ($Z_e=2.40$)	-414.24 ($Z_e=2.40$)	0.417
<i>Na</i>	<i>tp</i>	-617.21 ($Z_e=2.40$)	-431.79 ($Z_e=2.60$)	0.573
<i>K</i>	<i>tf</i>	-354.91 ($Z_e=3.00$)	-334.09 ($Z_e=3.00$)	0.712
<i>K</i>	<i>br</i>	-324.49 ($Z_e=3.00$)	-332.58 ($Z_e=3.00$)	0.705
<i>K</i>	<i>tp</i>	-369.27 ($Z_e=3.00$)	-378.59 ($Z_e=2.90$)	0.841

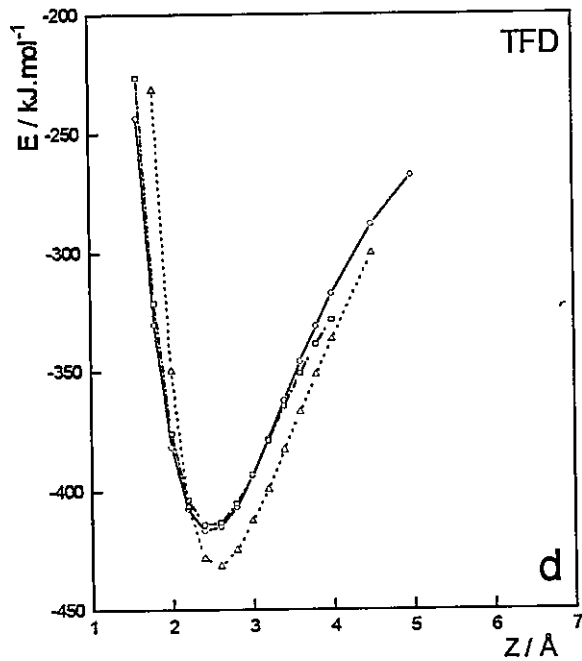
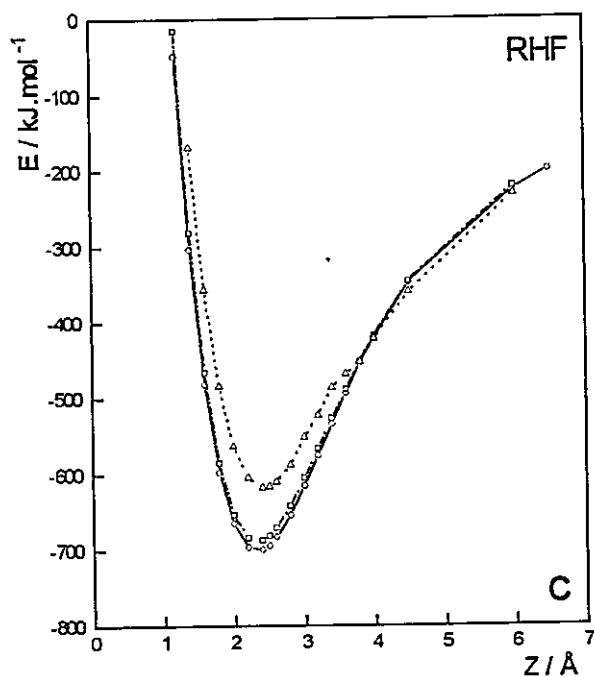
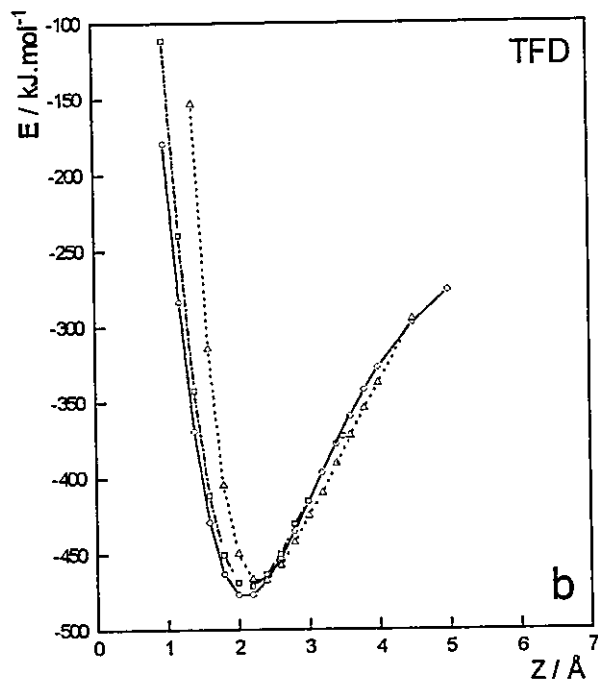
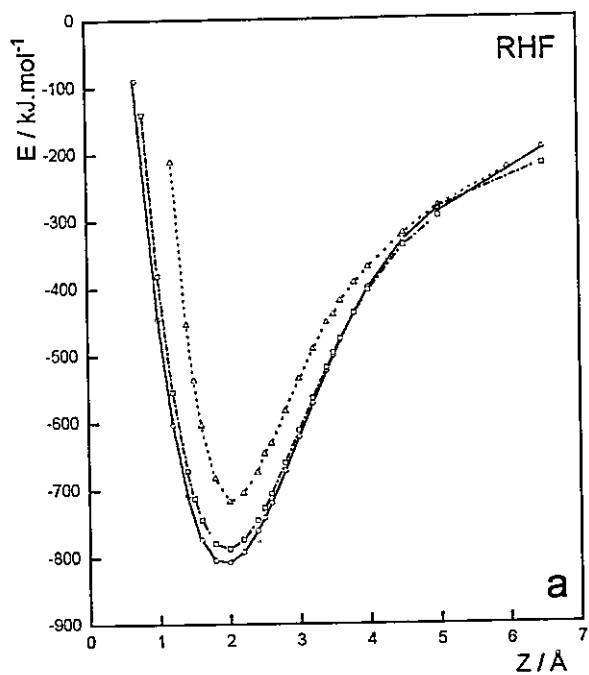


Figura 2.2. Curvas de energías potencial calculadas mediante RHF y TFD para la adsorción de *Li* (a,b), *Na* (a,b) y *K* (e,f) sobre una superficie *Cu*(111). (o): adsorción sobre sitio *tf*; (□): adsorción sobre sitio *br*; (Δ): adsorción sobre sitio *tp*.

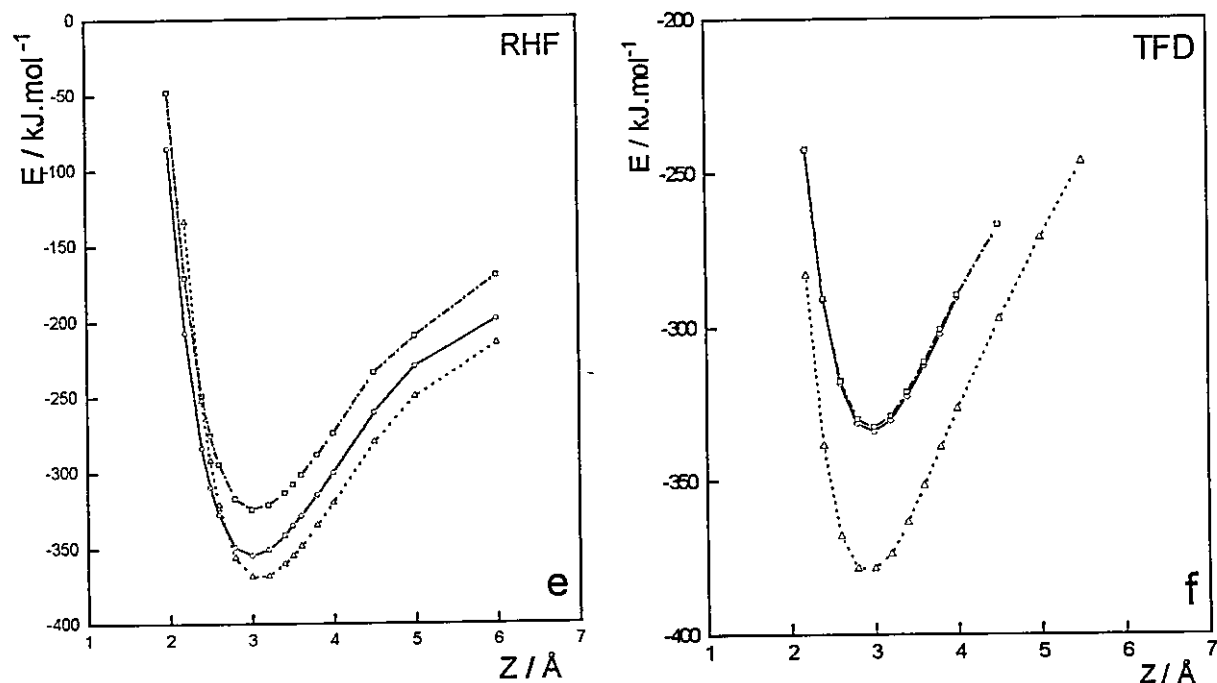


Figura 2.2. Continuación.

II.2.1. ADSORCION DE LITIO SOBRE COBRE(111)

En las Figuras 2.2a y 2.2b se muestran las curvas de energía potencial para la adsorción de un átomo de *Li* de los diferentes sitios sobre la superficie *Cu*(111) obtenidas mediante cálculos RHF y TFD, respectivamente. Globalmente ambos cálculos muestran tendencias similares, prediciendo que el *Li* podría adsorberse en forma preferencial en un sitio *tf* seguido por los sitios *br* y *tp*. Las posiciones de equilibrio se encontrarían entre los $2.20 \pm 0.20 \text{ Å}$. Un análisis comparativo de las curvas en las posiciones de los mínimos muestran que los cálculos TFD permiten un movimiento más amplio alrededor de la

posición de equilibrio, mientras que cálculos RHF muestran una interacción más fuerte en esta misma región para cada uno de los sitios. También se observa que la preferencia por un determinado sitio de adsorción es más pronunciada a nivel RHF que los TFD. Esto último parece sugerir que los cálculos RHF sobreestiman las energías de interacción. Lamentablemente no existen datos experimentales para este sistema ni otros semejantes que permitan comparar estos resultados.

II.2.2. ADSORCIÓN DE SODIO SOBRE COBRE(111)

En las Figuras 2.2c y 2.2d se muestran las curvas de energías potencial para la adsorción de *Na* sobre *Cu*(111). Ambos cálculos predicen comportamientos diferentes para la preferencia de un sitio de adsorción. Cálculo RHF predice, al igual que para *Li*, al sitio *tf* como el sitio más probable para la adsorción seguido del *br* con una diferencia de energía de aproximadamente 12 kJ.mol^{-1} , y en última posición estaría el sitio *tp*. En cambio cálculos TFD predice que es el *tp* el sitio más probable para la adsorción seguido del *tf* con una diferencia de energía de alrededor de 15 kJ.mol^{-1} , estando el sitio *br* en la última preferencia. Las posiciones de equilibrio se encuentran entre los 2.4 a 2.6 Å. La mayor distancia al sitio de adsorción se debería al radio más grande de *Na* respecto al *Li* lo que estaría determinando una distancia de equilibrio mayor. En este sistema al igual que para *Li* no existen datos experimentales que permitan su comparación.

II.2.3. ADSORCION DE POTASIO SOBRE COBRE(111)

En las Figuras 2.2e y 2.2f se muestran las curvas de energía potencial correspondientes a la adsorción de K sobre $Cu(111)$ y en la Tabla 2.1 se pueden apreciar las correspondientes energías a las posiciones de equilibrio. En este caso ambos cálculos, RHF y TFD, predicen al sitio tp como el sitio de adsorción más probable, seguido del tf y el br . Los cálculos TFD predicen que la energética de los sitios tf y br son casi indistinguibles, presentando la posición tp una gran diferencia respecto a los sitios tf y br . Las posiciones de equilibrio se encontraría alrededor de los 3.00 Å. Un estudio reciente utilizando la técnica de *SEXAFS* (*Surface Extended X-ray Adsorption Fine Structure*) muestran que la posición tp es la energéticamente más favorable, con una distancia de equilibrio de 3.05 ± 0.02 Å a 65-70 K [27], que está en excelente acuerdo con los cálculos obtenidos. Un comentario general es que las curvas de potencial presentan para este sistema pozos menos profundos que en los casos anteriores. Además las energías de adsorción calculadas mediante RHF y TFD son comparables en magnitud.

II.2.4. ANALISIS DE LOS FACTORES ENERGETICOS Y ELECTRONICOS

Para poder dar una explicación del comportamiento de los sistemas que estamos estudiando sería conveniente analizar en primer lugar las propiedades de los átomos alcalinos ya sea como elementos o a través de la química de sus compuestos y tratar de inferir algunas de sus propiedades básicas. La química de los metales alcalinos es predominantemente catiónica, pero existen casos en los cuales se presenta algún grado de covalencia. Este es el caso de los compuestos organometálicos de litio los cuales muestran un carácter covalente parcial [65]. Además en algunos casos de subóxidos de rubidio y cesio se han encontrado enlaces metal-metal informados como covalentes [66]. En la forma catiónica, el pequeño tamaño del litio produce una carga excepcionalmente alta produciendo un comportamiento anómalo de muchas de sus propiedades [65]. Además los compuestos de *Li* muestran una apreciable tendencia a la agregación y por lo tanto puede presentar una alta coordinación [66-69]. Esto último está de acuerdo con nuestros resultados, en que el litio prefiere estar adsorbido sobre un sitio *tf* donde puede estar coordinado con un máximo de siete átomos de cobre.

Cuando el tamaño del álcali aumenta su densidad de carga se distribuye en un volumen mayor, produciendo una interacción electrostática más débil con los átomos vecinos. Otras interacciones, tales como las interacciones orbitales, pueden jugar un rol importante en la estabilización del álcali sobre un determinado sitio de adsorción. Esto parece ser el caso para *K*, el cual prefiere un sitio *tp* principalmente dado a las

contribuciones de origen orbital (esto se analizará con más detalle mas adelante). En el caso del Na , los cálculos no son concluyentes. Sin embargo, es interesante notar que la energética de este sistema aparece como intermedia entre los sistemas Li y K . Notamos que para un dado sitio la energía promedio de Li y K reproduce correctamente el orden relativo de los sitios de adsorción para Na . Aunque puede existir incerteza en las energías de enlace de quimisorción obtenida con los diferentes modelos de cluster Cu_7 debido principalmente a su reducido tamaño, estas observaciones muestran consistencias con los cálculos reportados en el presente trabajo.

II.2.4.1. TRANSFERENCIA DE CARGA ADSORBATO-SUBSTRATO

Como se deduce de la Tabla 2.1 las distancias de equilibrio son relativamente insensibles a la elección del *cluster* y por ello pueden ayudarnos a discutir las interacciones que caracterizan la adsorción sobre un determinado sitio. Se puede mencionar que las distancias de equilibrio usando cálculos RHF aumenta en perfecto acuerdo al radio atómico. Esto indica que no se produciría contracción iónica usando RHF, mientras que en los cálculos TFD se observa algún grado de transferencia de carga y posible contracción iónica, como se deduce de los cambios producidos en las posiciones de equilibrio (ver Tabla 2.1). En conexión con lo anterior, se encuentra que para Li los cálculos TFD predicen una pequeña carga neta en el rango de 0.05 a 0.38 cuando se va desde tf a tp (ver Tabla 2.1). Para Na los cálculos mostraron que la carga varía desde

0.41 a 0.57 cuando se pasa desde *tf* a *tp*. Experimentos usando la técnica de *EELS* (*Electron Energy Loss Spectroscopy*) estimaron una transferencia de carga de cerca de 0.5 para este sistema [18], lo que está en perfecto acuerdo con nuestros resultados. Por otro lado, cálculos TFD predicen una importante transferencia de carga desde el álcali a la superficie de cobre para el sistema con *K*, el cual alcanza un valor máximo de 0.84 en la posición *tp* (ver Tabla 2.1). Estos resultados sugieren que *K* es prácticamente iónico cuando se adsorbe sobre la superficie de cobre, *Na* muestra un comportamiento intermedio entre iónico y covalente y por último, *Li* se comportaría más bien como covalente como se ha encontrado en algunos compuestos organometálicos [65].

Estos resultados pueden ser racionalizado también en términos del desplazamiento en la función trabajo dado a la transferencia de carga desde el adsorbato a la superficie. Desde la TFD se puede demostrar que la función trabajo es igual a menos el potencial químico electrónico (μ) que desde un punto de vista operacional puede ser calculado como $-1/2(I + A)$, siendo *I* y *A* el potencial de ionización (energía necesaria para extraer un electrón del sistema) y la electroafinidad (energía liberada cuando se adiciona un electrón al sistema), respectivamente [70,71]. Para el cálculo de *I* y *A* mediante el uso del programa ADF se realizó mediante el procedimiento del estado de transición electrónico, el cual consiste en adicional o quitar cargas fraccionarias al sistema (para nuestro caso fue de un medio electrón). Mediante este procedimiento se consigue tener una configuración promedio del sistema y obtener así un nivel de Fermi mejor representado. Se hace notar que sólo el último nivel ocupado tiene sentido físico

mediante el uso de la TFD. Así al quitar o agregar un medio electrón al sistema la configuración obtenida de este modo nos entrega la información para conocer el nivel de Fermi, que mediante este procedimiento se relaciona directamente con el potencial de ionización y la electroafinidad del sistema en estudio. Usando este procedimiento, en general nosotros hemos encontrado que la función trabajo disminuye proporcionalmente con respecto a la transferencia de carga del metal alcalino adsorbido, hecho que está en perfecto acuerdo con el modelo de Gurney [13] (ver Tabla 2.2).

Tabla 2.2. Función Trabajo (ϕ) calculada para los *clusters* álcali- Cu_7 derivados de cálculos TFD. Los valores de ϕ son dados en eV .

<i>adsorbato</i>	<i>Sitio</i>	ϕ
<i>Li</i>	<i>tf</i>	3.62
<i>Li</i>	<i>br</i>	3.59
<i>Li</i>	<i>tp</i>	2.89
<i>Na</i>	<i>tf</i>	3.50
<i>Na</i>	<i>br</i>	3.50
<i>Na</i>	<i>tp</i>	2.85
<i>K</i>	<i>tf</i>	3.23
<i>K</i>	<i>br</i>	3.22
<i>K</i>	<i>tp</i>	2.71
<i>Referencia</i>	<i>Sitios</i>	ϕ
Cu_7	<i>tf y br</i>	4.14
Cu_7	<i>tp</i>	4.33
$Cu(111)$	Experimental	4.93 [19]

II.2.4.2. CONTRIBUCIONES ELECTROSTATICAS Y ORBITALES

La identificación de factores que determinan la preferencia sobre un determinado sitio de adsorción es un aspecto muy importante y no resuelto que presentan los sistemas álcali-superficies metálicas. En orden a contribuir a caracterizar los factores que determinan la adsorción sobre un dado sitio, haremos un análisis cualitativo de las diferentes contribuciones a la energía de adsorción usando los cálculos TFD.

El programa ADF calcula directamente la energía de enlace del sistema y permite el análisis en base a tres componentes básicas: a) interacciones electrostáticas, b) interacciones orbitales y, c) energías de intercambio o repulsión de Pauli [60]. Para mayores detalles sobre el procedimiento consultar el apéndice A, sección TFD. Nuestros cálculos muestran que la repulsión de Pauli permanece casi constante cuando cambia el adsorbato y la simetría del *cluster* Cu_7 . Por esta razón nos concentramos en las dos componentes restantes (electrostática y orbital), y analizamos las energías de interacción sólo para los casos extremos, es decir *tf* y *tp*, debido a que la curva de energía potencial del sitio *br* siempre aparece entre aquellas del *tf* y del *tp* como se observa en la Figura 2.2. Para facilitar el análisis es conveniente definir los siguientes parámetros: $\varepsilon_{elc} = E_{elc}^{tf} / E_{elc}^{tp}$ y $\varepsilon_{orb} = E_{orb}^{tf} / E_{orb}^{tp}$, donde E_{elc}^x y E_{orb}^x son las contribuciones a la energía electrostática y orbital, respectivamente, para un determinado sitio x ($x = tf$ o tp). De esta manera se pudo analizar el comportamiento en función de la distancia Z (dirección

perpendicular sobre un dado sitio sobre la superficie). Los resultados se muestran en la Figura 2.3.

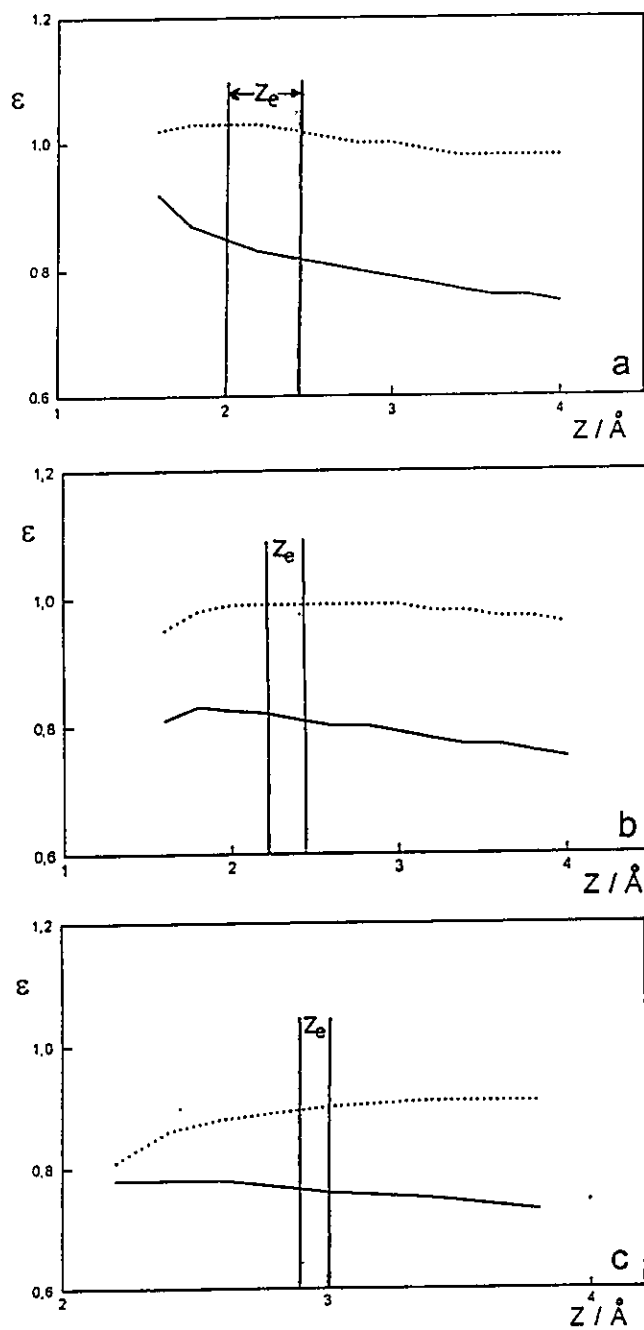


Figura 2.3. Contribuciones electrostática (—) y orbital (.....) calculadas mediante TFD asociadas a la adsorción de: a) *Li*, b) *Na* y c) *K*.

Primero notamos que en todo los casos, dentro de la región de equilibrio, la contribución electrostática es menor a la unidad ($\epsilon_{elc} < 1$), observando que $E_{elc}^{tf} \approx 0.80E_{elc}^{tp}$. Esto indicaría que aunque la contribución electrostática para estabilizar un dado sitio de adsorción es importante, esta no determina la preferencia del metal alcalino por un dado sitio de adsorción. Para el análisis de las energías orbitales, en general podemos escribir $E_{orb}^{tf} = kE_{orb}^{tp}$. Si $k > 1$ entonces tenemos un caso donde el sitio *tf* se ve favorecido, mientras que si $k < 1$ entonces el sitio favorecido será *tp*. Para el caso del litio $\epsilon_{orb} > 1$, con $E_{orb}^{tf} \approx 1.03E_{orb}^{tp}$, por lo tanto *Li* es estabilizado sobre un sitio *tf* principalmente debido a las interacciones orbitales. En el caso de *Na* obtenemos que $E_{orb}^{tf} \leq E_{orb}^{tp}$, con $E_{orb}^{tf} \approx 0.98E_{orb}^{tp}$, lo que sugiere que la energía orbital estaría favoreciendo la posición *tp*. Esta tendencia es confirmada en el caso de *K*, donde el mismo análisis muestra que $E_{orb}^{tf} < E_{orb}^{tp}$, donde $E_{orb}^{tf} \approx 0.90E_{orb}^{tp}$, por lo tanto resulta claro que las interacciones orbitales están estabilizando la adsorción de *K* sobre un sitio *tp*, resultado que es confirmado por los datos de energías informados en la Tabla 2.1.

Estos resultados nos llevan a concluir que aunque las interacciones electrostáticas son importantes, las interacciones orbitales son las que finalmente están condicionando la adsorción sobre un dado sitio de adsorción sobre la superficie de cobre(111), y parece ser que la efectividad de la interacciones orbitales condiciona la estabilización del metal alcalino sobre un dado sitio de adsorción.

II.3. MODELO DE POTENCIAL

Es conveniente usar una forma analítica para representar la energía potencial de la interacción adsorbato-substrato como una función de la distancia a la superficie. Esto permite el desarrollo de modelos de potenciales que pueden ser usados posteriormente en estudios de simulaciones computacionales. Además es deseable contar con una única función que describa la interacción del adsorbato con cualquier sitio de adsorción presente sobre la superficie. Potenciales analíticos pueden ser obtenidos definiendo adecuadamente la posición relativa de los átomos sobre la superficie y la posición del adsorbato. Es importante destacar que estos potenciales podrán ser usados para obtener la descripción global del fenómeno de la adsorción sin estar limitado por el tamaño del *cluster*.

Usando las curvas potenciales obtenidas mediante cálculos RHF y TFD se obtuvieron potenciales analíticos parametrizados que dan cuenta de la interacción álcali-superficie y que responden perfectamente al comportamiento mecano cuántico del sistema [72,73]. El procedimiento que se usó para la obtención del potencial analítico fue el siguiente:

a) se caracterizaron los parámetros de un potencial de pares usando los puntos energéticos calculados para las correspondiente curva de energías mínimas. Esto corresponde a las curvas para *tf* para Li (Figuras 2.2a y 2.2b), y las curvas para *tp* para K

(Figuras 2.2e y 2.2f). Para el caso de Na esta corresponde a la curva tf para los cálculos RHF (Figura 2.2c), y tp para los cálculos TFD (Figura 2.2d). El modelo del potencial utilizado en esta etapa es similar al usado por otros autores para estudiar las interacciones de iones litio y fluoruro con una superficie de platino [74] y viene dado por:

$$E(\bar{R}) = \sum_{i=1}^{N_s} \left(a e^{\alpha(\bar{R}-\bar{r}_i)} + b e^{\beta(\bar{R}-\bar{r}_i)} \right) \quad (2.1)$$

donde \bar{R} corresponde a la posición del átomo de adsorbato, \bar{r}_i la posición i -ésimo átomo sobre la superficie, a , b , α y β son los parámetros del potencial par y N_s es el número de átomos de cobre en la superficie.

b) Conservando los valores numéricos de estos parámetros, un nuevo término es introducido. Este término es necesario para reproducir las otras curvas de potencial que no fueron consideradas en el paso anterior para cada uno de los sistemas (ver Figura 2.2). De esta manera se definió una nueva función potencial la que tiene el significado físico de considerar las interacciones de tres cuerpos. De esta manera el modelo de potencial en su forma final es la siguiente:

$$E(\bar{R}) = \sum_{i=1}^{N_s} \left(a e^{\alpha(\bar{R}-\bar{r}_i)} + b e^{\beta(\bar{R}-\bar{r}_i)} \right) f(\rho_i) \quad (2.2)$$

donde $\rho_i = \sqrt{(\vec{R} - \vec{r}_i)^2 - (Z - z_i)^2}$ es la proyección sobre la superficie de la distancia del adsorbato al i -ésimo átomo de cobre. Aquí se consideró $N_s \rightarrow \infty$ para simular una superficie infinita y modular la inclusión del nuevo factor multiplicativo $f(\rho_i)$, que introduce las interacciones de tres cuerpos. La función $f(\rho_i)$ que permite ajustar correctamente los resultados *Ab initio* RHF y TFD es $f(\rho_i) = (\rho_s / \rho_i)^2$, donde ρ_s es un parámetro el cual ha sido ajustado para dar los valores dados en la Tabla 2.3. Se encontró que ρ_s es válido solo cuando $\rho_i \geq \rho_s$, para otros valores se toma $\rho_s / \rho_i = 1$.

Tabla 2.3. Parámetros del potencial correspondientes al mejor ajuste desde curvas de energías desde datos de RHF y TFD. Se usa una representación 2D para la superficie de Cu(111).

Sistema	$a(kJ.mol^{-1})$	$b(kJ.mol^{-1})$	$\alpha(\text{\AA}^{-1})$	$\beta(\text{\AA}^{-1})$	$\rho_s(\text{\AA})$
Cu(111)-Li	11800	-920	-1.88	-0.50	1.90
Cu(111)-Li	49600	-148	-3.32	-0.20	1.91
Cu(111)-Na	32500	-518	-2.36	-0.39	1.85
Cu(111)-Na	77200	-132	-3.20	-0.20	2.82
Cu(111)-K	69300	-175	-2.50	-0.28	2.85
Cu(111)-K	31200	-128	-2.40	-0.20	2.68

En la Figura 2.4 se muestran las curvas derivadas desde la Ecuación 2.2. Comparándolas con la Figura 2.2, podemos apreciar que las estructuras principales de las curvas originales, como la posición de los mínimos y el orden de aparición de las diferentes curvas, están bien reproducidas. Sin embargo, la Ecuación 2.2 da valores de energías que son un poco más pequeños que los datos originales. Esto es debido al hecho que en la evaluación de la energía potencial se usó $N_s \rightarrow \infty$ mientras las curvas de la Figura 2.2 se obtuvieron desde el modelo de *cluster* original. En particular nosotros encontramos que $N_s > 800$ no produce un mejoramiento significativo a las curvas de energía potencial, y por lo tanto nuestros resultados consideran $N_s = 800$.



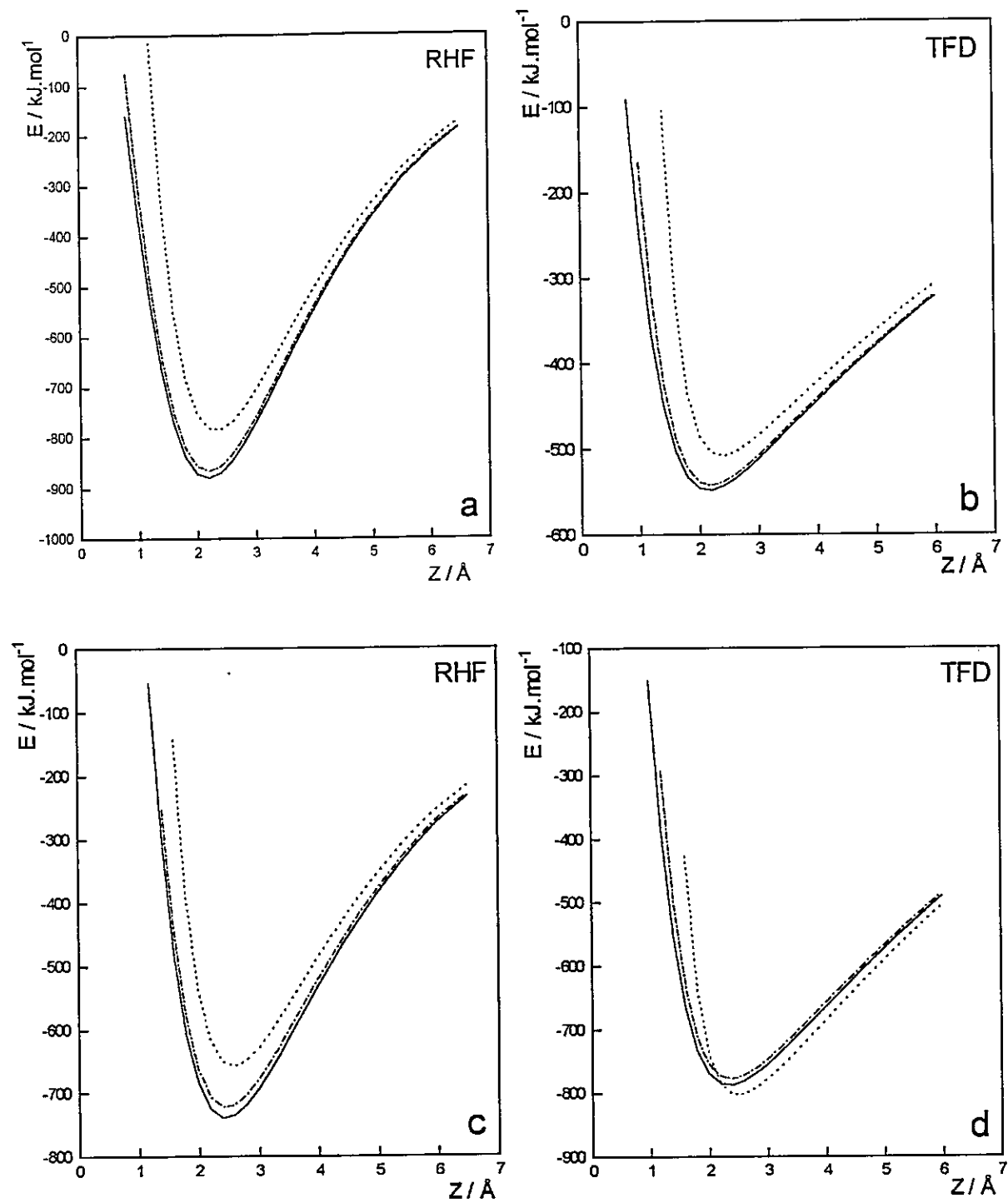


Figura 2.4. Curvas de energía potencial obtenida usando la Ecuación 2.2 para la superficie de $\text{Cu}(111)\text{-}2\text{D}$ para los sistemas: Li (a,b), Na (c,d), K (e,f). Las curvas representan al álcali en los sitios de adsorción: tf (—), br (---) y tp (.....).

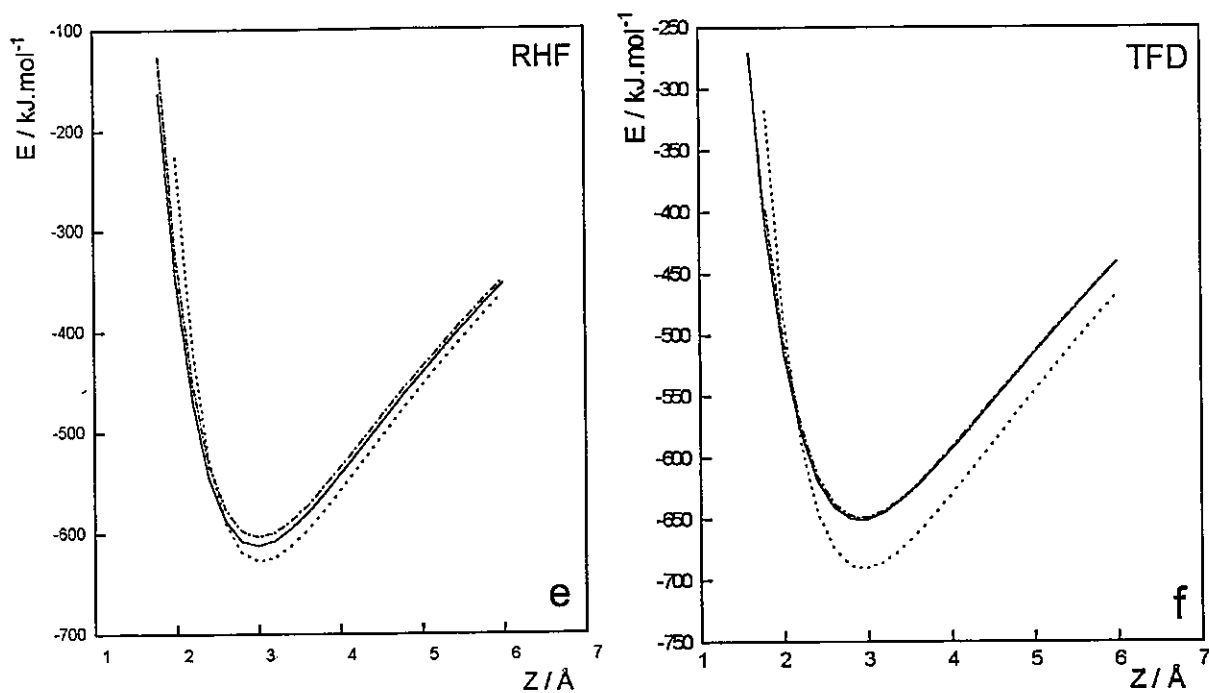


Figura 2.4. Continuación.

II.3.1. DETERMINACION DE SUPERFICIES DE CORRUGACION

La Ecuación 2.2 se usó para calcular la energía asociada a cualquier punto sobre la superficie. En otras palabras, ya que tenemos una función analítica para la energía de adsorción de un adsorbato localizada a cualquier punto sobre la superficie (no sólo sobre los sitios de adsorción), es posible evaluar los mínimos de la energía correspondiente a esa posición. En general para una dada posición del adsorbato se determina la energía mínima evaluándola a diferentes valores de Z . Entonces el adsorbato puede saltar a otra

posición y un nuevo mínimo es determinado. Este procedimiento es repetido hasta conseguir tantos puntos como sean necesarios. La colección de puntos de energía mínima forma la llamada superficie de corrugación [74]. La superficie de corrugación es una superficie de energía potencial donde el adsorbato puede moverse sobre el sustrato siguiendo un camino de mínima energía. Por lo tanto, estas superficies son obtenidas minimizando la energía de interacción cuando el adsorbato se mueve desde un sitio a otro (cambiando ρ_i).

Las correspondientes superficies de corrugación son mostradas en la Figuras 2.5a y 2.5b para *Li*, 2.5c y 2.5d para *Na* y 2.5e y 2.5f para *K*. Como podemos apreciar estas superficies de corrugación reproducen correctamente la simetría de la superficie de cobre. Los cálculos RHF dan superficies de corrugación que tienen una estructura similar para *Li* y *Na*. Los sitios *tf* representan energías mínimas para la quimisorción del álcali. Los otros dos sitios (*br* y *tp*) se comportan como barreras de potencial separando los sitios *tf*. La altura de la barrera a la posición *br* es algo menor que para aquella a la posición *tp*. Los resultados para potasio usando RHF y TFD para la obtención de la correspondiente superficie de corrugación son muy diferentes a los casos anteriores. En este caso la posición *tp* corresponde a un mínimo de energía para la quimisorción. El sitio *tf* es también una posición posible para la quimisorción, pero tiene una probabilidad menor que el sitio *tp*. En este sistema el sitio *br* corresponde a un posición de transición entre dos sitios *tf* o dos sitios *tp*. El caso anterior es también válido para *Na* usando TFD, el cual presenta un comportamiento muy similar a *K* como se puede apreciar al comparar las

correspondientes superficies de corrugación. Debido a que las energías y la simetría de la superficie $Cu(111)$ están bien reproducida por el presente modelo potencial, este último parece ser un potencial confiable para el estudio de simulaciones computacionales.

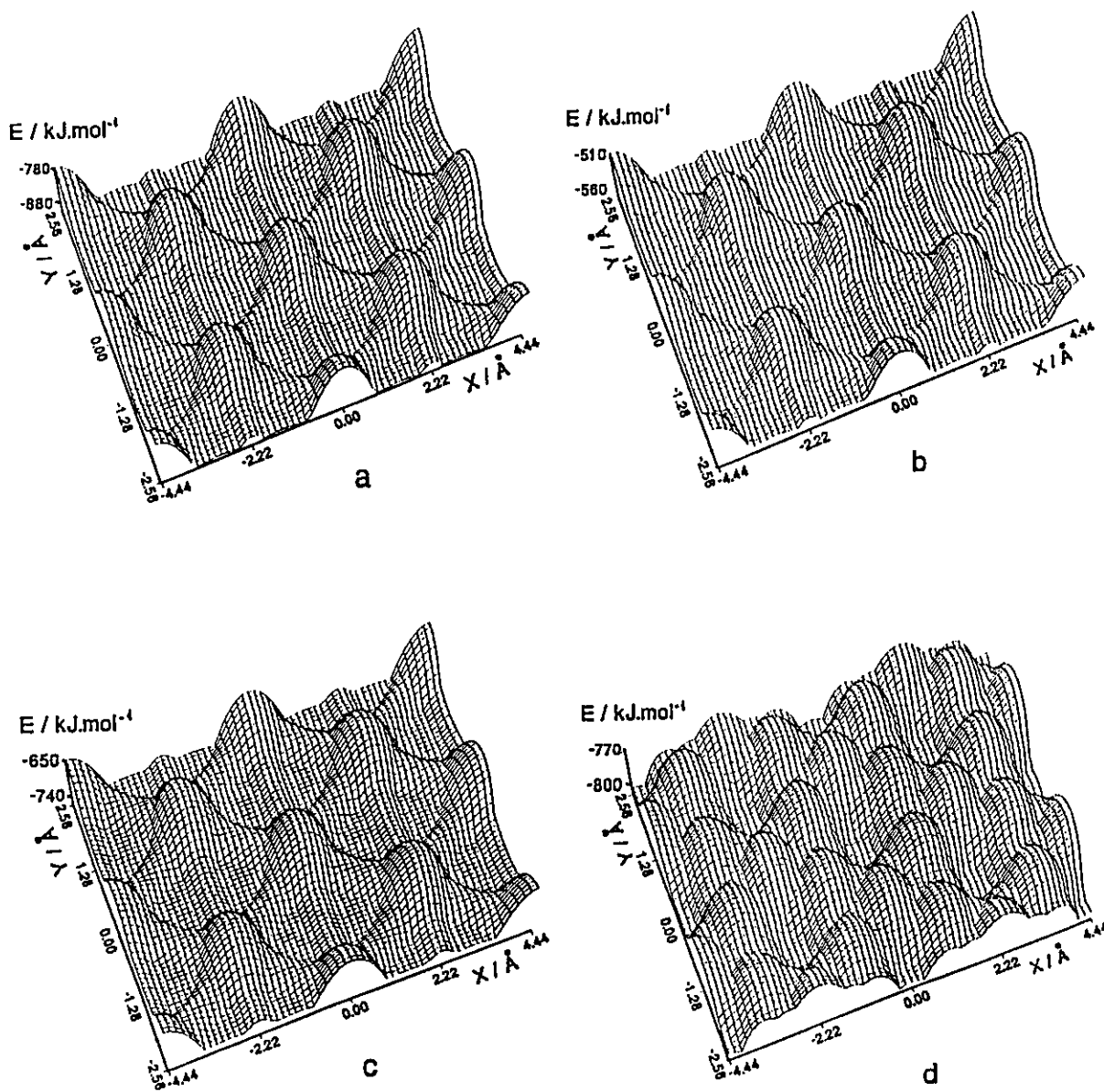


Figura 2.5. Superficies de corrugación obtenida para la adsorción de Li (a,b), Na (c,d) y K (e,f) sobre una superficie de $Cu(111)$ usando una representación 2D.

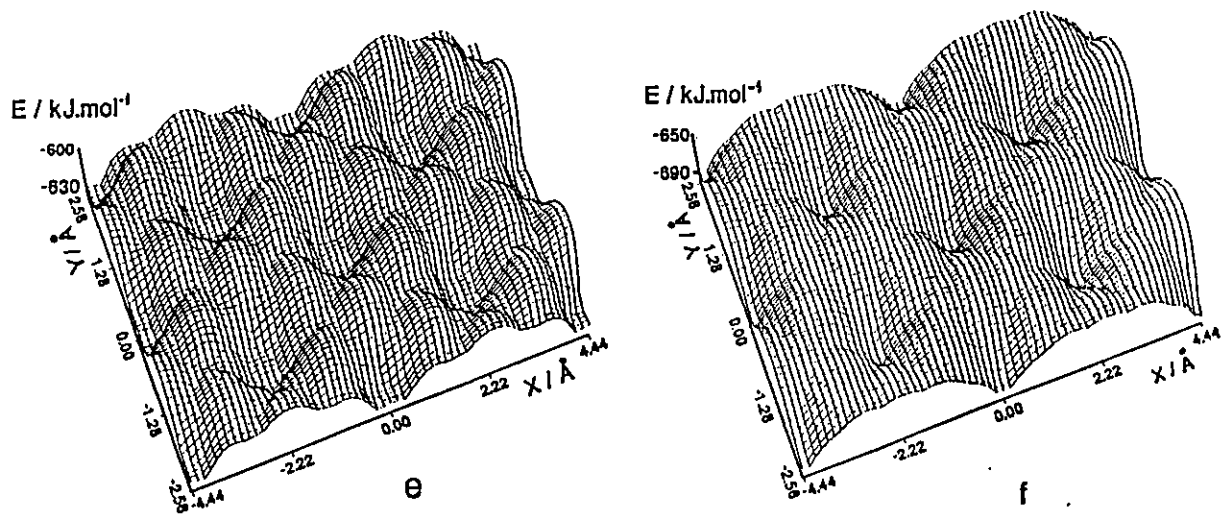


Figura 2.5. Continuación.

II.3.2 REPRESENTACION 3D PARA LA SUPERFICIE DE COBRE(111)

Los resultados de las secciones II.3 y II.3.1 fueron obtenidos considerando una representación 2D para la superficie de cobre(111), es decir formada por una simple monocapa de átomos de cobre. En esta sección exploraremos como se modifican las propiedades del sistema de interacción adsorbato-substrato cuando cambiamos la representación de la superficie. En este caso podemos usar una superficie formada por tres capas dispuestas de tal forma que pueda reproducir la estructura básica de una CCC(111), a la que llamaremos representación 3D de la superficie.

Para la realización de este estudio es necesario la determinación de nuevos parámetros ρ_s para la función analítica dada por la Ecuación 2.2 que puedan ajustarse a esta nueva situación. Los nuevos parámetros óptimos ρ_s que se obtuvieron fueron 2.70 Å, 2.88 Å y 2.56 Å para *Li*, *Na* y *K*, respectivamente, para los resultados RHF y, 2.46 Å para *Li* y 2.56 Å para *Na* y *K* para los resultados TFD.

Es interesante analizar primero como cambian las correspondientes curvas de energía potencial sobre los principales sitios de adsorción, que permitirán la comparación con las correspondientes curvas obtenidas en las secciones anteriores. Estos resultados son mostrados en la Figura 2.6. Podemos ver que la inclusión de otras dos capas producen interesantes cambios en el comportamiento energético de los sistemas en estudio. Un resultado importante es que cuando se pasa de una representación 2D a una 3D las posiciones de equilibrio son desplazadas a más cortas distancias por cerca de 0.4 ± 0.2 Å. Además para todos los casos se produce un desplazamiento de las curvas hacia energías menores. Es interesante notar también que para *Li* y *K* los sitios preferidos de adsorción siguen siendo el *tf* y el *tp*, respectivamente. Para el caso de *Na* usando los resultados RHF el sitio *tf* es otra vez el más probable para la adsorción, en cambio usando los resultados TFD se predice que *Na* se adsorbe con una mayor probabilidad sobre un sitio *tf* (*tp* en una representación 2D). Este último hecho puede deberse a que un adsorbato sobre un sitio *tf* está favorecido por interacciones estabilizantes dada a nuevas capas de átomos de sustratos.

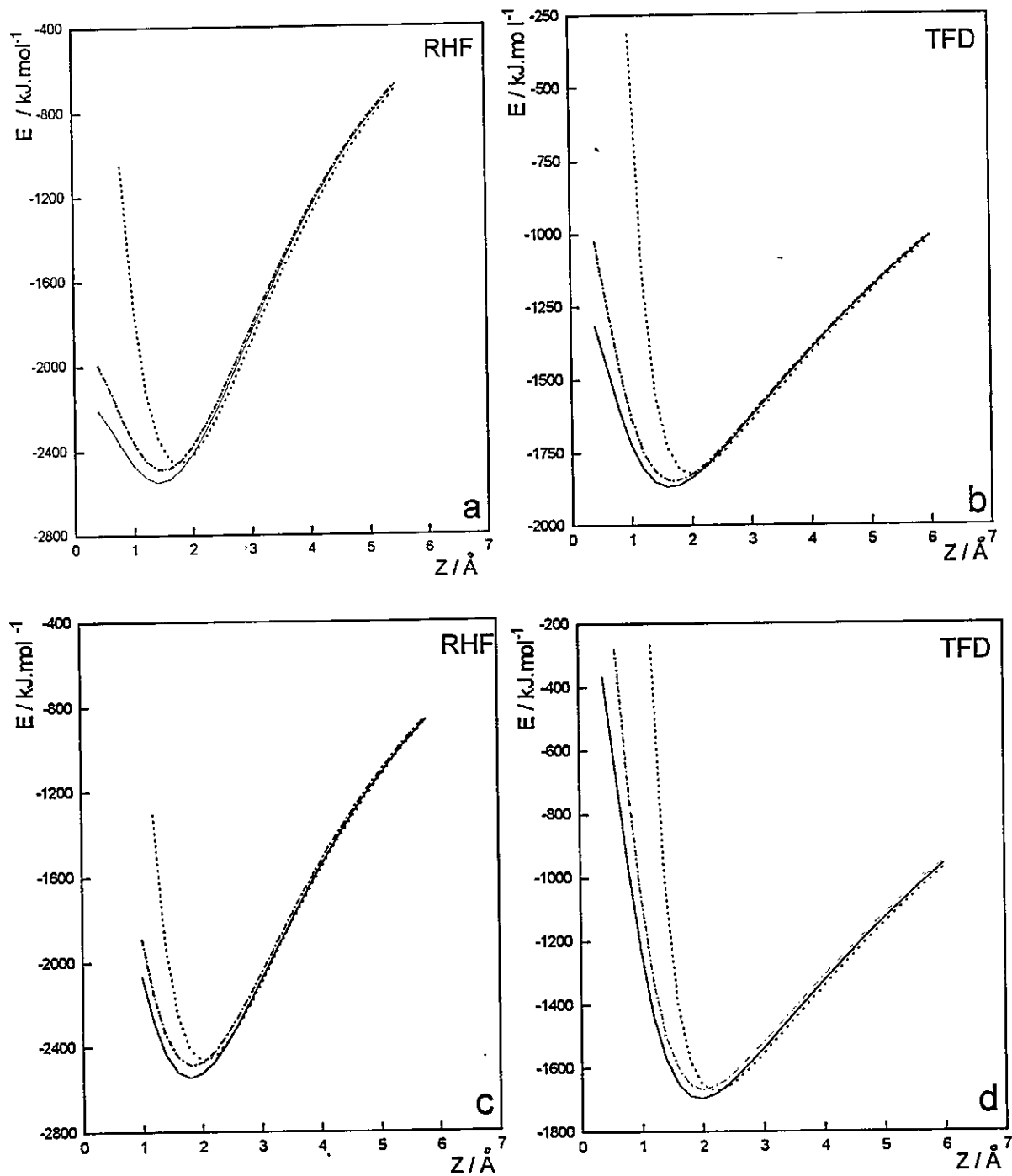


Figura 2.6. Curvas de energía potencial obtenida usando la Ecuación 2.2 para la superficie de $\text{Cu}(111)\text{-3D}$ para los sistemas: Li (a,b), Na (c,d), K (e,f). Las curvas representan al álcali en los sitios de adsorción: tf (—), br (---) y tp (.....).

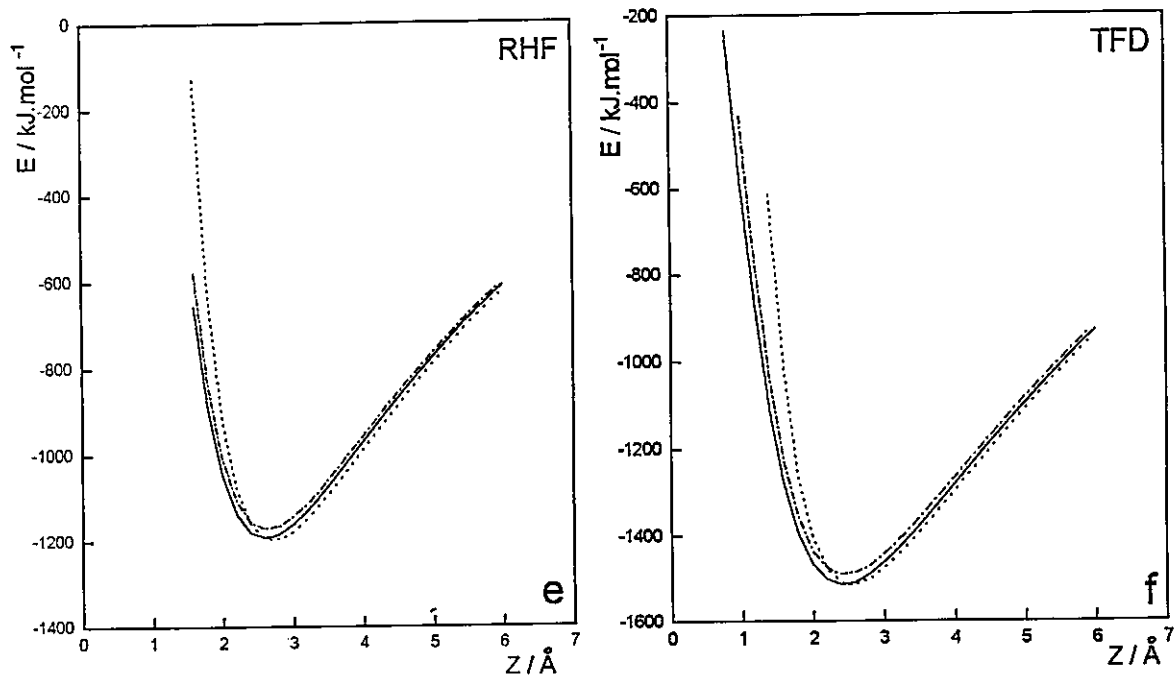


Figura 2.6. Continuación.

II.3.2.1. DETERMINACION DE SUPERFICIES DE CORRUGACION USANDO UNA REPRESENTACION 3D PARA LA SUPERFICIE DE COBRE(111)

El potencial analítico dado por la Ecuación 2.2 se usó en este caso para la determinación de las correspondientes superficies de corrugación empleando una representación 3D del sustrato. Las superficies resultantes se muestran en la Figura 2.7. Se puede observar que estas superficies de corrugación presentan características diferentes a las obtenidas a través de una representación 2D. Quizás lo más notable de la

estructura en un representación 3D es que es posible distinguir dos clases de sitios tf , los cuales presentan diferente simetría, uno tetraédrico (T) y otro octaédrico (O). En un sitio tf tetraédrico un átomo de cobre perteneciente a la segunda capa se sitúa justo debajo del centro del plano formado por los tres átomos de la primera capa. En un sitio tf octaédrico hay tres átomos en la segunda capa en un arreglo de tipo estrellado con respecto a los de la primera capa, semejante a la estructura del *cluster* original. Estos sitios son adyacentes conectados a través de un sitio br como se puede apreciar en la Figura 2.8. Estos resultados muestran también que la adsorción de un adsorbato sobre un sitio $tf(O)$ es más probable que en sitio $tf(T)$, presentando un pozo de potencial más profundo. Otra diferencia que se presenta en comparación con el caso 2D es que el sitio tp se predice para Li también como un posible sitio de adsorción, pero menos probable energéticamente que los sitios tf . Para el caso de Na , los sitios preferenciales de adsorción dependen de los resultados, RHF o TFD, empleados para ajustar el potencial analítico dado por la Ecuación 2.2. Usando los resultados RHF en una representación 3D, se predice para Na un comportamiento semejante al obtenido para Li . En cambio usando los resultados TFD se predice que Na se adsorbería sobre un sitio tf en lugar de un sitio tp (como en el caso de una representación 2D), presentando un pozo de potencial más profundo para los sitios tf . Para K se encuentra que ambos sitios, el tf y el tp , son los sitios más probables para la adsorción. Por último, se notará que para los tres casos nuevamente el sitio br corresponde a puntos de transición conectando diferentes sitios de adsorción.

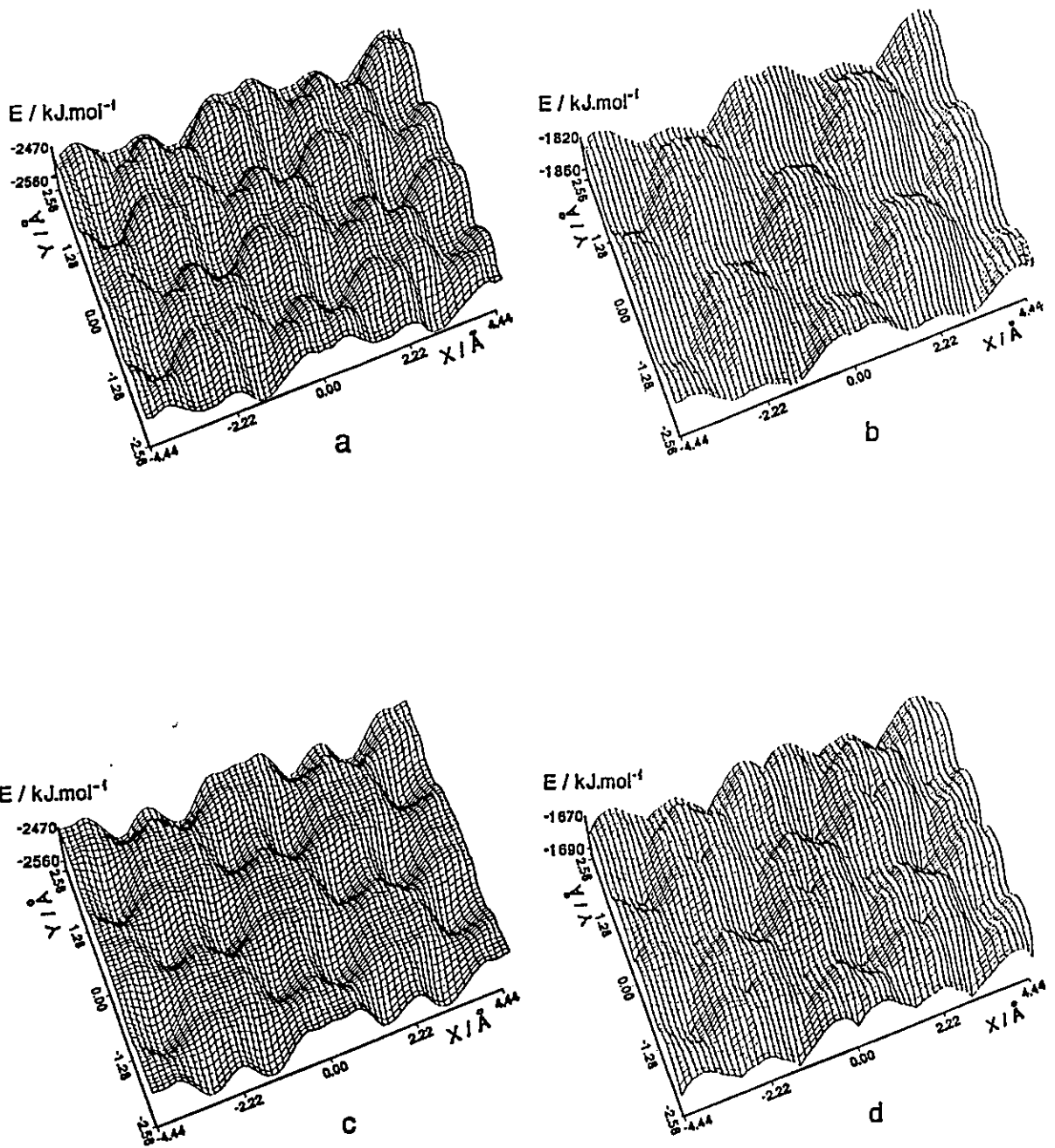


Figura 2.7. Superficies de corrugación obtenida para la adsorción de Li (a,b), Na (c,d) y K (e,f) sobre una superficie de $\text{Cu}(111)$ usando una representación 3D.

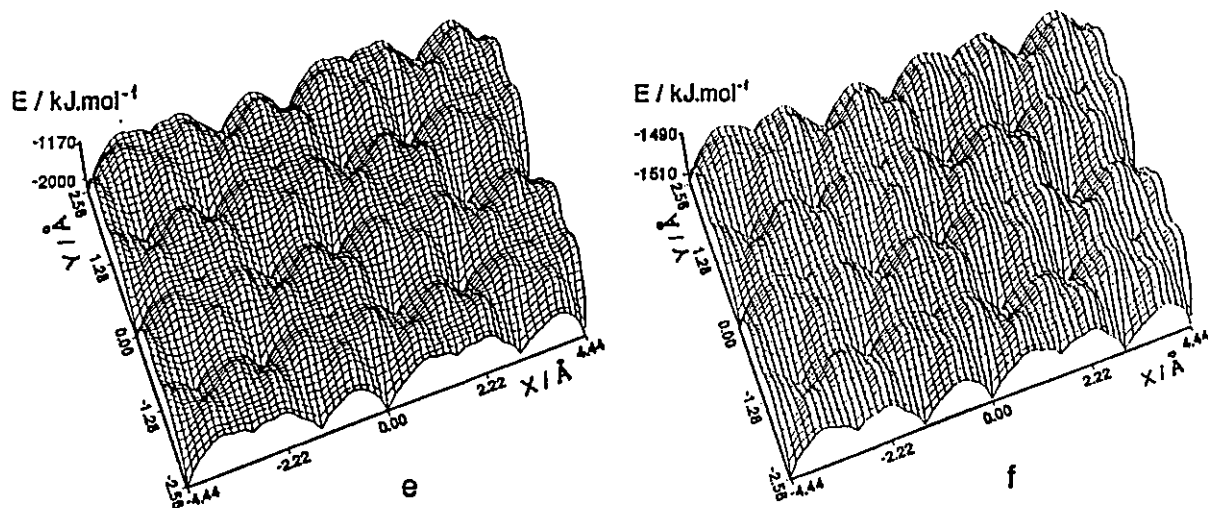


Figura 2.7. Continuación.

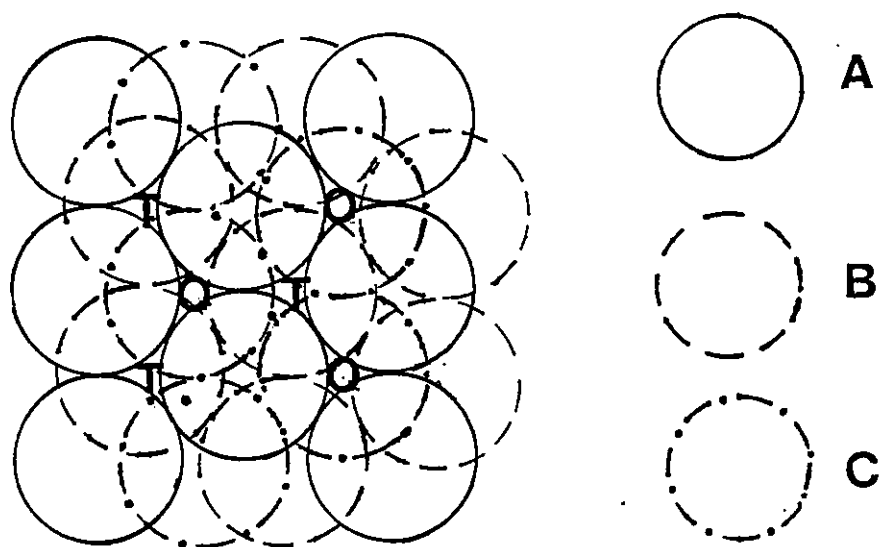


Figura 2.8. Disposición geométrica de los sitios *tf*: a) tetraédrico (T) y b) octaédrico (O). Representación: A) primera capa, B) segunda capa y C) tercera capa.

II.3.3. ESTUDIO DE LA DIFUSION SUPERFICIAL

La superficie de corrugación obtenida a través de la Ecuación 2.2 da la posición global de los mínimos y los estado de transición que los conectan. Estos últimos son caracterizados por las energías de activación medidos desde los mínimos adyacentes. De esta manera, conociendo el estado de transición y las energías de activación para un dado proceso difusional, se puede emplear el modelo del estado de transición clásico para estimar las constantes de difusión. Para un dado camino de difusión $i \rightarrow j$ se puede usar la siguiente expresión [75]:

$$D_{i \rightarrow j} = D_{ij}^0 e^{-E_a/kT} \quad (2.3)$$

con

$$D_{ij}^0 = \frac{nv_i a^2}{2d} \quad (2.4)$$

donde $E_a = E_s - E_i$ es la energía de activación asociada al proceso $i \rightarrow j$ (E_s es la barrera de energía que conecta los sitios i y j y, $E_i \equiv E_i(R_e)$ es la energía potencial a la distancia de equilibrio para el i -ésimo sitio de adsorción); v_i es la frecuencia a la distancia de equilibrio para el i -ésimo sitio de adsorción; a es la distancia mínima entre dos sitios de adsorción adyacentes; d es la dimensionalidad del espacio difusional, y n es el número

de caminos en que el adsorbato puede escapar desde un dado sitio de enlace a otro sitio específico [75].

Para determinar la frecuencia ν_i se puede asumir que el adsorbato está atrapado dentro de un potencial armónico en un sitio específico de la superficie. De esta manera, ν_i se puede calcular empleando la siguiente expresión:

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k_i}{M} \right)^{1/2} \quad (2.5)$$

donde M es la masa del adsorbato y k_i es la constante de fuerza que dentro de la aproximación armónica puede ser calculada como [76]:

$$k_i = \frac{2[E_i(Z_{min} + \Delta Z) - E_i(Z_{min})]}{[(Z_{min} + \Delta Z) - (Z_{min})]^2} \quad (2.6)$$

Las ecuaciones arriba descritas serán utilizadas ahora para caracterizar el movimiento difusional de un adsorbato sobre la superficie de cobre(111), usando las representaciones 2D y 3D.

II.3.3.1. DIFUSION USANDO UNA REPRESENTACION 2D DE LA SUPERFICIE DE COBRE(111)

En esta sección analizaremos las correspondientes procesos de difusión y las constantes que caracterizan a un determinado camino de reacción difusional haciendo uso de las expresiones dadas en la sección anterior para el caso específico cuando tenemos una representación 2D de la superficie de cobre. En las Tablas 2.4-2.6 se muestran las constantes difusionales D_{ij}^o y las correspondientes energías de activación (E_a) calculadas para los sistemas *Li*, *Na* y *K* derivadas de resultados RHF y TFD. Para el caso de *Li* se predice un único posible camino de difusión entre sitios *tf* con energía de activación entre 5 kJ.mol^{-1} y 14 kJ.mol^{-1} . Para el caso de *Na* se pueden dar distintos caminos de difusión siendo los más probables aquellos entre sitios *tf* y aquello entre sitios *tf* y *tp* con energía de activación entre 2 kJ.mol^{-1} y 17 kJ.mol^{-1} . Para *K* se predicen, en forma semejante que para *Na*, distintos caminos de difusión siendo los más probables aquellos que ocurren entre sitios *tf* y *tp* con energía de activación entre 1 kJ.mol^{-1} y 9 kJ.mol^{-1} . Si comparamos los caminos de difusión más probables para cada uno de los sistemas podemos decir en general que para *Na* y *K* se predicen energía de activación más pequeñas que los correspondientes para el caso de *Li*. Además se predicen en algunos casos que estas son significativamente más pequeñas respecto a kT (cerca de 3 kJ.mol^{-1} a $T=300 \text{ K}$). Esta última afirmación se observa claramente para el caso de *K* donde independiente del procedimiento de cálculo (RHF o TFD) se predice que la difusión en el sentido de *tf*→*tp*

tiene una energía de activación que es menor a kT . Esto hace suponer que a temperatura ambiente (300 K) el potasio presentaría una alta movilidad sobre la superficie de cobre. Este hecho esta de acuerdo con datos experimentales en que sólo es posible determinar la posición de K sobre superficies metálicas a bajas temperaturas [8,27].

En cuanto a los coeficientes preexponenciales D_{ij}° estos se predicen del orden de $10.30 \times 10^{-5} \pm 9.00 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para todos los sistemas estudiados. En la literatura no se encuentran datos experimentales de procesos de difusión para los sistemas estudiados en el presente trabajo, por lo tanto los datos calculados pueden servir como referencia para futuras comparaciones con experimentos que puedan realizarse en los sistemas estudiados en esta tesis.

Tabla 2.4. Constantes de difusión (D_{ij}°) y energías de activación (E_a) para la difusión de Li sobre $Cu(111)$ -2D, calculadas a partir del ajuste del potencial desde datos RHF y TFD. Estas últimas son dadas entre paréntesis.

Difusión($i \rightarrow j$)	$D_{ij}^{\circ} (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$	$E_a (\text{kJ.mol}^{-1})$
$tf \rightarrow tf$	7.88×10^{-5} (5.52×10^{-5})	13.66 (5.43)

Tabla 2.5. Constantes de difusión (D_{ij}°) y energías de activación (E_a) para la difusión de Na sobre $Cu(111)$ -2D, calculadas a partir del ajuste del potencial desde datos RHF y TFD. Estas últimas son dadas entre paréntesis.

Difusión($i \rightarrow j$)	$D_{ij}^{\circ} (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$	$E_a (\text{kJ.mol}^{-1})$
$tf \rightarrow tf$	1.40×10^{-5} (1.29×10^{-5})	17.13 (9.86)
$tf \rightarrow tp$	- (1.29×10^{-5})	- (2.38)
$tp \rightarrow tf$	- (6.42×10^{-5})	- (15.25)
$tp \rightarrow tp$	- (1.93×10^{-4})	- (25.51)

Tabla 2.6. Constantes de difusión (D_{ij}^o) y energías de activación (E_a) para la difusión de K sobre $Cu(111)$ -2D, calculadas a partir del ajuste del potencial desde datos RHF y TFD. Estas últimas son dadas entre paréntesis.

Difusión(i→j)	$D_{ij}^o (cm^2 s^{-1})$	$E_a (kJ.mol^{-1})$
$tf \rightarrow tf$	2.39×10^{-5} (1.60×10^{-5})	8.90 (1.68)
$tf \rightarrow tp$	2.39×10^{-5} (1.60×10^{-5})	1.07 (2.54)
$tp \rightarrow tf$	2.86×10^{-5} (1.54×10^{-5})	15.18 (39.16)
$tp \rightarrow tp$	8.59×10^{-5} (4.61×10^{-5})	23.83 (40.83)

II.3.3.2. DIFUSION USANDO UNA REPRESENTACION 3D DE LA SUPERFICIE DE COBRE(111)

En esta sección se hará un análisis semejante al anterior pero ahora considerando una representación 3D de la superficie de cobre. En las Tablas 2.7-2.9 se muestran las constantes difusionales D_{ij}^o y las correspondientes energía de activación (E_a) calculadas para los sistemas Li , Na y K derivadas de resultados RHF y TFD. El uso de una representación 3D para la superficie produce cambios energéticos sobre la superficie de corrugación y por ende en los procesos de difusión. En general se predicen valores para las constantes D_{ij}^o y E_a algo mayores que los encontrados en una representación 2D. Como se ha mencionado en las secciones anteriores, el uso de una representación 3D permite distinguir entre dos sitios de adsorción tf y por lo tanto permite nuevos caminos de difusión. Para Li se predicen distintos caminos de reacción siendo ahora los procesos

más probables aquellos que ocurren entre $tf(T) \rightarrow tf(O)$, $tp \rightarrow tf(T)$ y $tp \rightarrow tf(O)$ con energías de activación que van desde los 4 kJ.mol^{-1} a los 16 kJ.mol^{-1} . De igual forma se predice para *Na* distintos caminos de reacción siendo los más probables los mismos que los predichos para *Li* más los que pueden ocurrir entre sitios *tp*, con energías de activación entre 1 kJ.mol^{-1} y 18 kJ.mol^{-1} . Por último, para *K* se predicen caminos de reacción semejantes a los de *Na* con energías de activación entre 4 kJ.mol^{-1} y 27 kJ.mol^{-1} .

En cuanto a los coeficientes preexponencial D_{ij}^0 en este caso son del orden de $13.94 \times 10^{-5} \pm 12.57 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para todos los sistemas estudiados. Como ya hemos mencionado en vista que en la literatura no se encuentran datos experimentales de procesos de difusión para estos sistemas, los resultados obtenidos incluyendo los obtenidos en la sección anterior, pueden servir como referencia para futuras comparaciones con experimentos que puedan realizarse en los sistemas estudiados en esta tesis.

Tabla 2.7. Constantes de difusión (D_{ij}^0) y energías de activación (E_a) para la difusión de *Li* sobre *Cu(111)*-3D, calculadas a partir del ajuste del potencial desde datos RHF y TFD. Estas últimas son dadas entre paréntesis.

Difusión(i→j)	$D_{ij}^0 (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$	$E_a (\text{kJ.mol}^{-1})$
$tf(O) \rightarrow tf(T)$	7.13×10^{-5} (6.49×10^{-5})	58.53 (19.33)
$tf(T) \rightarrow tf(O)$	5.23×10^{-5} (4.54×10^{-5})	16.68 (5.25)
$tf(O) \rightarrow tp$	7.13×10^{-5} (4.85×10^{-5})	95.49 (50.69)
$tf(O) \rightarrow tp$	5.23×10^{-5} (4.54×10^{-5})	59.96 (36.51)
$tp \rightarrow tf(O)$	1.60×10^{-5} (1.06×10^{-4})	8.98 (4.47)
$tp \rightarrow tf(T)$	1.60×10^{-5} (1.06×10^{-4})	15.30 (4.32)
$tp \rightarrow tp$	9.60×10^{-4} (6.38×10^{-4})	27.98 (26.94)

Tabla 2.8. Constantes de difusión (D_{ij}^o) y energías de activación (E_a) para la difusión de Na sobre Cu(111)-3D, calculadas a partir del ajuste del potencial desde datos RHF y TFD. Estas últimas son dadas entre paréntesis.

Difusión(i→j)	$D_{ij}^o (cm^2 s^{-1})$	$E_a (kJ.mol^{-1})$
<i>tf</i> (O)→ <i>tf</i> (T)	5.69×10^{-5} (5.32×10^{-5})	57.52 (28.57)
<i>tf</i> (T)→ <i>tf</i> (O)	5.48×10^{-5} (5.21×10^{-5})	44.52 (12.70)
<i>tf</i> (O)→ <i>tp</i>	5.69×10^{-5} (5.32×10^{-5})	79.77 (40.84)
<i>tf</i> (O)→ <i>tp</i>	5.48×10^{-5} (5.21×10^{-5})	73.13 (24.72)
<i>tp</i> → <i>tf</i> (O)	3.46×10^{-5} (4.42×10^{-5})	0.96 (18.15)
<i>tp</i> → <i>tf</i> (T)	3.46×10^{-5} (4.42×10^{-5})	5.20 (17.86)
<i>tp</i> → <i>tp</i>	2.07×10^{-4} (2.65×10^{-4})	23.21 (5.88)

Tabla 2.9. Constantes de difusión (D_{ij}^o) y energías de activación (E_a) para la difusión de K sobre Cu(111)-3D, calculadas a partir del ajuste del potencial desde datos RHF y TFD. Estas últimas son dadas entre paréntesis.

Difusión(i→j)	$D_{ij}^o (cm^2 s^{-1})$	$E_a (kJ.mol^{-1})$
<i>tf</i> (O)→ <i>tf</i> (T)	2.79×10^{-5} (2.02×10^{-5})	20.77 (19.33)
<i>tf</i> (T)→ <i>tf</i> (O)	2.77×10^{-5} (1.83×10^{-5})	4.45 (5.25)
<i>tf</i> (O)→ <i>tp</i>	2.79×10^{-5} (2.02×10^{-5})	18.47 (21.71)
<i>tf</i> (O)→ <i>tp</i>	2.77×10^{-5} (1.83×10^{-5})	5.98 (10.17)
<i>tp</i> → <i>tf</i> (O)	2.93×10^{-5} (1.37×10^{-5})	23.11 (21.41)
<i>tp</i> → <i>tf</i> (T)	2.93×10^{-5} (1.37×10^{-5})	26.93 (24.49)
<i>tp</i> → <i>tp</i>	1.76×10^{-4} (8.22×10^{-5})	25.40 (23.18)

II.4. RESUMEN

Los cálculos mecano cuánticos nos permitieron analizar desde un punto de vista estructural y energético algunas de las principales características para la adsorción de Li , Na y K sobre una superficie de cobre (111). Estos cálculos mostraron que la adsorción de Li ocurre en forma preferencial sobre un sitio tf y K sobre un sitio tp . En cambio, para Na cálculos RHF y TFD predicen comportamientos diferentes, no habiendo claridad por la preferencia de Na por un sitio particular. Estos cálculos mostraron también que son las contribuciones orbitales a la energía de enlace las que estarían condicionando la preferencia de un álcali por un dado sitio de adsorción de la superficie de $Cu(111)$, a pesar que las contribuciones electrostáticas son la que estarían contribuyendo en mayor porcentaje a la energía de estabilización del sistema.

En cuanto a la naturaleza del enlace adsorbato-superficie, cálculos TFD mostraron para Li un carácter covalente, mientras que para K se predice un enlace más bien iónico. Para Na , se predice un enlace intermedio entre Li y K , estando de acuerdo con evidencias experimentales [18].

El desarrollo de un potencial analítico para la interacción adsorbato-superficie permitió la obtención de propiedades como superficie de corrugación, las cuales permitieron identificar posibles caminos de difusión y energía de activación involucrados en el proceso, que permitieron obtener los parámetros que caracterizaron al proceso de difusión del álcali sobre la superficie de cobre. Se podría recalcar que el análisis hecho

para la difusión superficial es principalmente cualitativo y es válido para los casos límites donde tenemos bajo recubrimiento. El principal resultado es que validamos la calidad de la función potencial desarrollada en esta tesis (Ecuación 2.2). Esto sugiere que puede ser usada en estudios basados en simulaciones computacionales para caracterizar no sólo los procesos de difusión sino también obtener propiedades termodinámicas de equilibrio. Por último, hay que señalar que los resultados acerca del estudio mecano cuántico y obtención de propiedades como superficies de corrugación y determinación de constantes de difusión superficial están incluidos en la referencias 72 y 73.

CAPITULO III
SIMULACION DE MONTE CARLO DE LA ADSORCION DE POTASIO
SOBRE LA SUPERFICIE DE COBRE(111)

Los estudios mecano cuántico permitieron caracterizar a nivel de la microestructura los sistemas de adsorción de metales alcalinos sobre la superficie de *Cu(111)* y permitió además la construcción de un potencial analítico para describir la interacción entre el álcali y el substrato. En este capítulo se usará dicho potencial para realizar simulaciones computacionales y obtener propiedades que sean complementarias a las obtenidas previamente. Para ello se propone realizar un estudio específico de simulaciones para la adsorción de potasio sobre una superficie *Cu(111)*, ya que de este sistema se poseen algunos datos experimentales que podrán ser confrontados con los resultados surgidos de las simulaciones. Para la realización de este estudio se propone las siguientes etapas:

III.1. Se describirá el procedimiento de cálculo y los parámetros que se usaron en las simulaciones.

III.2. Se estudiará la naturaleza de la fase adsorbida (adsorbato) en función del recubrimiento que permitan identificar sus propiedades de equilibrio más relevantes caracterizándolas a través de sus aspectos energéticos y estructurales.

III.3. Se analizará la distribución del adsorbato en sitio específicos de adsorción sobre la superficie de cobre(111). Nuestro interés es estudiar como cambian dicha distribución en función del recubrimiento, un factor crucial para muchas aplicaciones tecnológicas [27], y obtener de esta manera un panorama global del sistema de adsorción.

III.4. Finalmente se hará un resumen de los aspecto más relevante de los resultados obtenidos mediante simulaciones de Monte Carlo para el sistema de adsorción de *K* sobre una superficie de Cu(111).

III.1. PROCEDIMIENTO COMPUTACIONAL

Para la obtención de propiedades de equilibrio del sistema *K-Cu*(111) se realizaron simulaciones de Monte Carlo usando un colectivo canónico dentro del procedimiento de Metropolis [77] a la temperatura de 80 K. Cada muestra consistió de 100.000 pasos de Monte Carlo. El sistema fue equilibrado a la temperatura deseada realizando un proceso de *annealing* antes de realizar una simulación. Desde una temperatura de cerca 800 K, el sistema fue lentamente enfriado a la temperatura de simulación. En cada simulación los primeros 10.000 pasos de Monte Carlo fueron para equilibrar el sistema y no fueron incluidos en el cálculo de promedios estadísticos. El potencial adsorbato-substrato que se utilizó en las simulaciones fue el desarrollado en el capítulo anterior con los parámetros

para una representación 2D de la superficie de Cobre. Para representar la interacción adsorbato-adsorbato se ajustó un potencial tipo Morse:

$$E(R_{ij}) = \varepsilon \left(e^{-\frac{2C}{\sigma}(R_{ij} - R_o)} - 2e^{-\frac{C}{\sigma}(R_{ij} - R_o)} \right) \quad (3.1)$$

donde R_{ij} es la distancia entre los átomos de adsorbato i y j y ε , R_o , C y σ son parámetros, determinándose para nuestro sistema los valores de 45 kJ.mol⁻¹, 6.0 Å, 3.0 y 4.5 Å, respectivamente.

Cada una de las simulaciones se realizaron utilizando una superficie de cobre con dimensiones aproximadas de 52x52 Å² conteniendo 480 átomos de cobre dispuesto en una simple monocapa. Al recubrimiento de una monocapa sobre esta superficie es completada con 120 átomos de potasio. Esta última corresponde a un recubrimiento con respecto al sustrato de 0.25. Los radios de corte para los potenciales adsorbato-adsorbato y adsorbato-sustrato fueron 20 y 21 Å, respectivamente. Además las simulaciones fueron realizadas usando condiciones de borde continuo y permitiendo que el adsorbato pueda moverse sobre la superficie de cobre restringida a una altura de 3.0 ± 0.5 Å.

III.2. NATURALEZA DE LA FASE ADSORBIDA

III.2.1. ASPECTO ESTRUCTURAL

Con el objeto de obtener las propiedades más relevantes del sistema y dada la gran estabilidad de este, nuestro esfuerzo se concentró en caracterizar el crecimiento sostenido de la fase adsorbida en la región donde el sistema no presentara discontinuidades, es decir, sin la presencia de islas (regiones del sistema formadas por átomos del adsorbato que crecen en forma independiente y que pueden presentar cada una ellas comportamientos diferentes). De esta manera, se hicieron simulaciones a distintos recubrimiento (θ) entre 0.13 a 0.26 asegurándolos que la fase obtenida estuviera libre de islas. Para asegurarnos que las fases presentaran un buen comportamiento, en primer lugar se comparó para cada una de las fases el inverso del cuadrado de la distancia promedio $K-K$ (parámetro a) con los datos experimentales que se disponen del sistema $K-Cu(111)$ [52]. Como podemos observar en la Figura 3.1 los resultados obtenidos correlacionan perfectamente con los datos experimentales dentro del rango de recubrimiento estudiado. Esto puso de manifiesto que existe una continua compresión de la fase a medida que el recubrimiento aumenta, siendo una de las características del sistema $K-Cu(111)$ deducidas por datos experimentales [52] y ahora confirmada por nuestros datos teóricos.

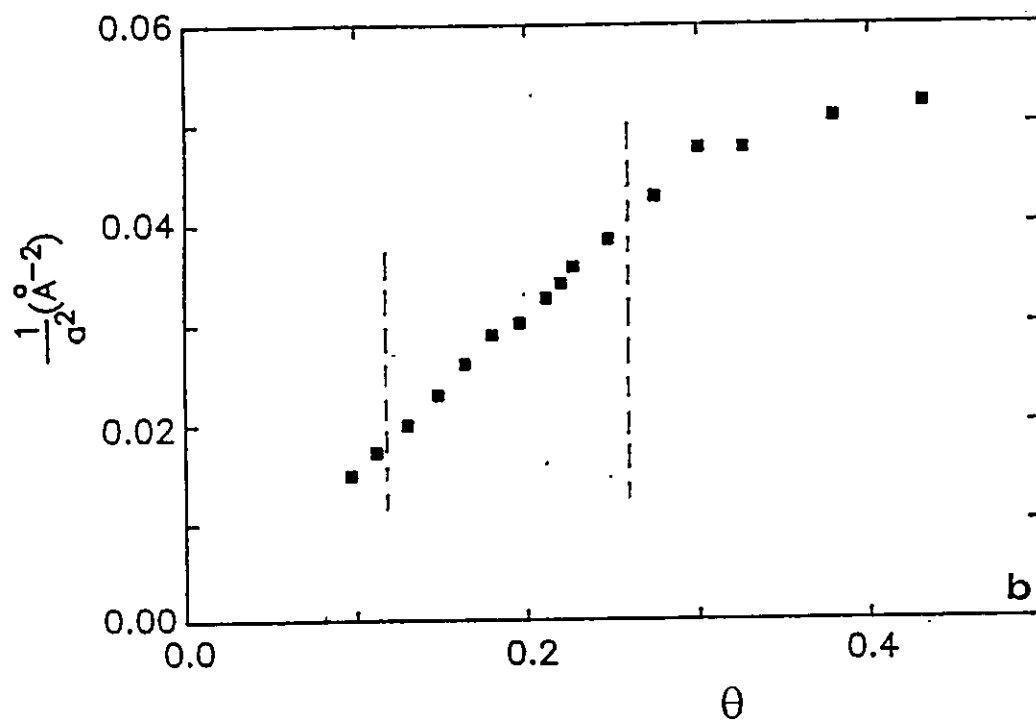
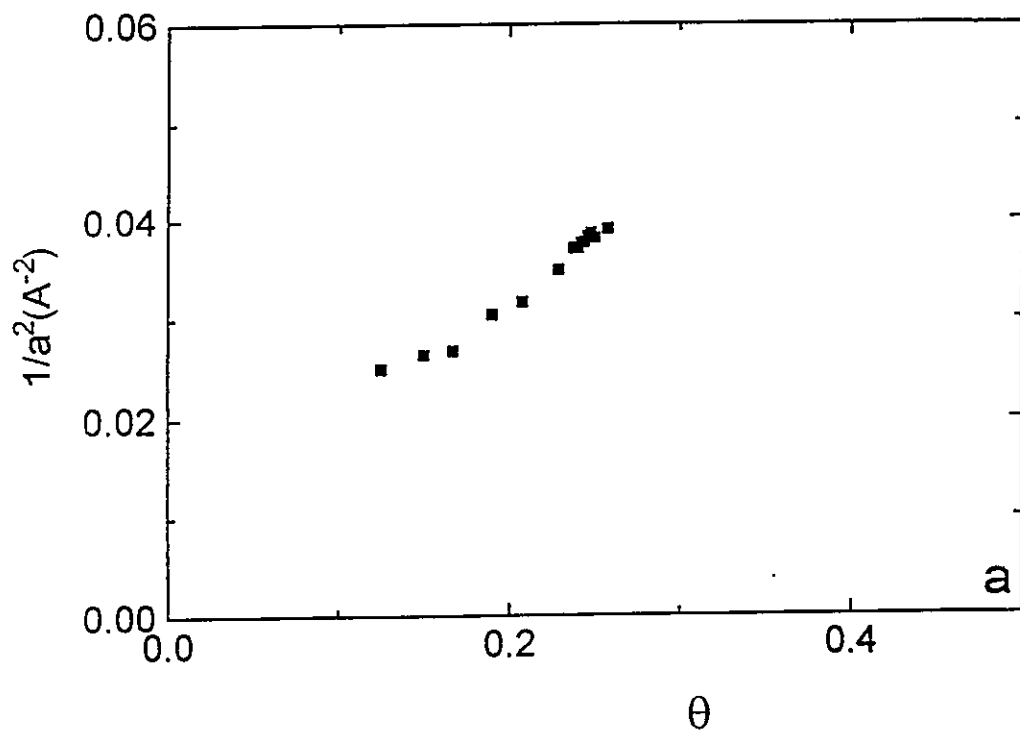


Figura 3.1. Relación entre el inverso del cuadrado de la distancia $K-K$ (a) en función del recubrimiento. Resultados: a) Monte Carlo; b) Experimentales (desde referencia [52]).

En la Figura 3.2 se muestran configuraciones promedios para un número selecto de recubrimientos del sistema. En primer lugar se puede observar claramente en la Figura 3.2e la formación de una fase conmensurable de tipo $p(2 \times 2)$ del adsorbato al recubrimiento de una monocapa ($\theta = 0.25$), que está en perfecto acuerdo con los datos experimentales [27,54]. Además, como podemos apreciar en la Figura 3.2 que tanto por debajo como por encima de una monocapa se predice inconmensurabilidad de la fase adsorbato, que también está de acuerdo con los datos experimentales [52]. Del análisis de las distintas configuraciones en función del recubrimiento también observamos que las fases presentan una simetría de tipo hexagonal, la cual se ha informado como otra de las características para las fases de este sistema [52]. De este simple análisis podemos concluir en nuestra primera inspección que las características principales de las fases de K sobre una superficie de $Cu(111)$ presenta un comportamiento típico para la adsorción de metales de alcalinos sobre superficie $CCC(111)$, cuyas características más representativas ya fueron expuestas en el capítulo I.

Los resultados anteriores pusieron en evidencia que nuestras simulaciones estaban dando un buen comportamiento del sistema real, y por lo tanto propiedades del sistema $K-Cu(111)$ pueden analizarse por medio de las simulaciones realizadas por el método de Monte Carlo.

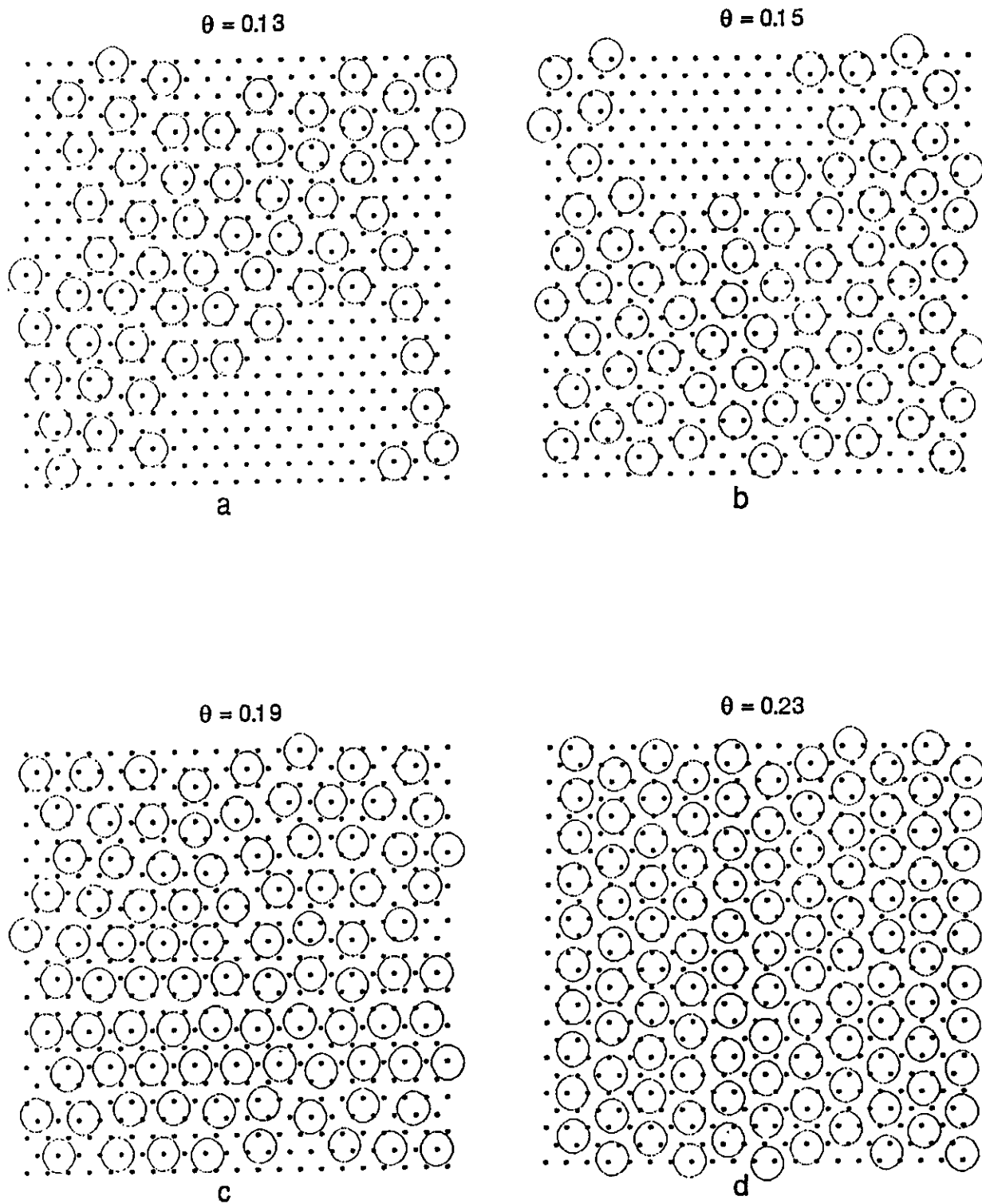


Figura 3.2. Configuraciones promedio a distintos recubrimientos para el sistema *K-Cu(111)* a 80 K.

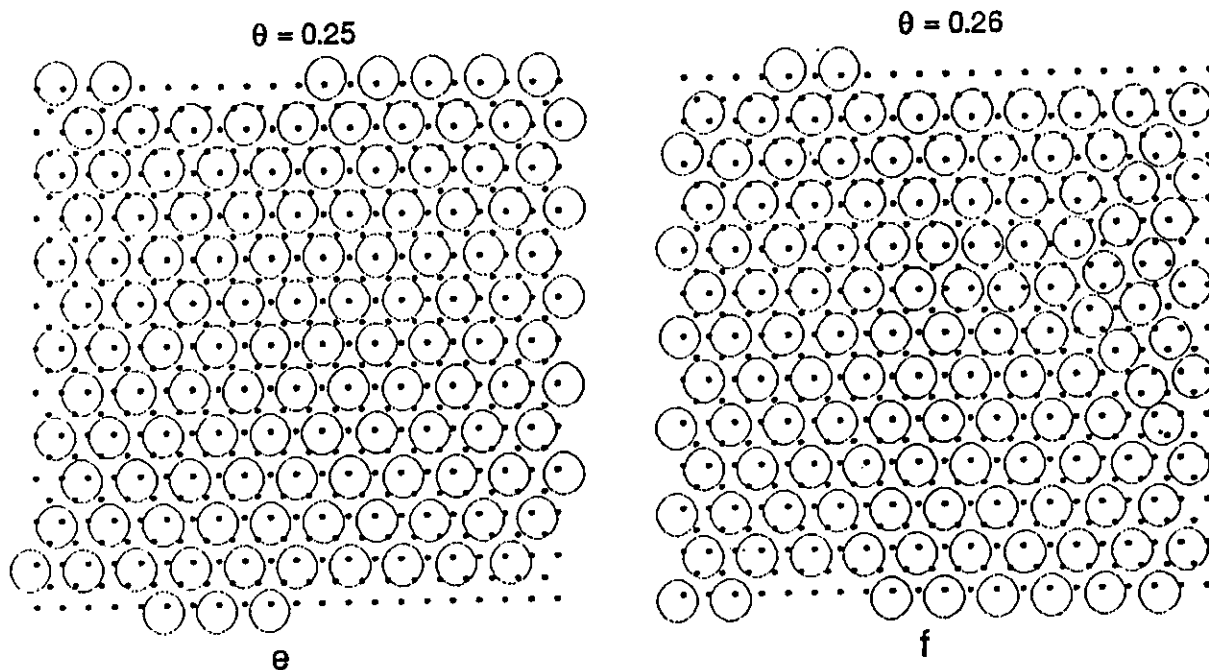


Figura 3.2. Continuación.

III.2.2. PARAMETRO DE ORDEN

Como una manera de caracterizar la fase adsorbida proponemos cuantificar su estado de orden con respecto a una fase idealmente ordenada. Para ello se desarrolló un procedimiento que consistió en definir un parámetro de orden el cual correspondió a la razón entre el área ocupada por la fase adsorbato con respecto a un área ideal. El área ideal fue definida como la suma de áreas de triángulos equiláteros dispuestos de tal forma que el área total ideal sea la óptima. De esta manera el área ideal fue calculada mediante la siguiente expresión:

$$A_{ideal} = \sum_{i=1}^{N_{op}} A_i \quad (3.2)$$

con

$$A_i = \frac{\sqrt{3}}{4} a^2 \quad (3.3)$$

donde N_{op} define el número de áreas que produce el mayor ordenamiento para un recubrimiento dado y a es la distancia $K-K$ promedio calculada desde las simulaciones. Con esta definición se consigue que el área ideal sea particular para cada una de las fases, obteniéndose tantas áreas ideales como fases hayan. El área real (A_{real}) de la fase fue calculada como una suma de triángulos y promediada sobre 2000 trayectorias productos de las simulaciones. Así el parámetro de orden se define como:

$$P_{orden} = \frac{A_{real}}{A_{ideal}} \quad (3.4)$$

La tendencia general del parámetro de orden en función del recubrimiento se puede observar en la Figura 3.3.

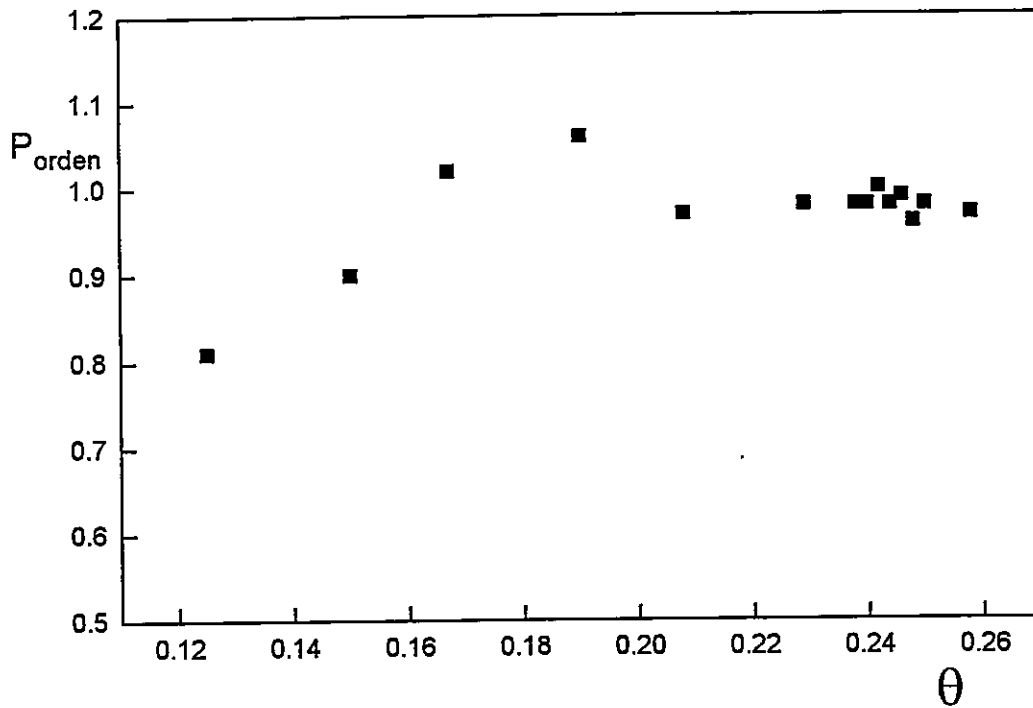


Figura 3.3. Parámetro de orden (P_{orden}) en función del recubrimiento.

Como podemos ver el parámetro de orden muestra que la fase crece en forma bastante ordenada con el recubrimiento para $\theta > 0.13$. Para recubrimiento de 0.13 la fase presenta un orden menor ($P_{orden} = 0.81$), atribuido a la formación de una fase más bien dispersa la cual es confirmada por el análisis de la Figura 3.2a. De esta misma figura notamos que podemos distinguir dos zonas: a) la primera para $0.13 \leq \theta \leq 0.19$, donde el parámetro de orden crece en forma bastante lineal con el recubrimiento, un comportamiento típico para una fase con características de fluido; b) la segunda para $0.19 < \theta \leq 0.26$, donde aquí el

parámetro de orden se mantiene constante con el recubrimiento, indicando la existencia de una fase más bien sólida. De estos resultados se puede decir que dentro del rango de recubrimiento estudiado (0.13-0.26), la fase sufre una transición de fase desde un fluido a una fase sólido, siendo en todo el rango de recubrimiento gobernada por las características del adsorbato, ubicándose la zona de transición en la región comprendida para $0.19 < \theta < 0.21$. La fluctuación experimentada por la fase en torno a la distancia promedio $K-K$ se mantiene alrededor de los $\pm 0.89 \text{ \AA}$ en todo el rango de recubrimiento, siendo menor cuando se forma una monocapa la que se reduce a $\pm 0.30 \text{ \AA}$.

III.2.3. DISTRIBUCION-Z DEL ADSORBATO

Otro factor que podría darnos cuenta del orden de la fase es estudiar la distribución del adsorbato con respecto a la distancia de este a la superficie de cobre (distancia Z). En la Figura 3.4 se presentan las distribuciones para algunos de los recubrimientos más representativos. Como podemos ver la distribución en torno a Z es bastante estrecha en todo en rango de recubrimiento, el cual presenta un valor más probable centrado a los 3 \AA con un ancho de la distribución de $\pm 0.2 \text{ \AA}$. Sin embargo, a recubrimientos cercanos a la formación de una monocapa ($0.24 \leq \theta < 0.25$) esta distribución presenta un ensanchamiento asimétrico en torno al valor más probable cubriendo un rango entre los 2.7 \AA a los 3.5 \AA . Esto último sugeriría que la formación de una monocapa podría estar precedida por una especie de transición de fase orden-

desorden. A recubrimiento mayores a una monocapa la distribución se ensancha aun más presentando gran dispersión, que estaría sugiriendo la tendencia del adsorbato a formar multicapas. Esta última afirmación se observa claramente al comparar el comportamiento de la fase a tres recubrimientos distintos en relación a su altura relativa a la superficie de cobre como se muestra en la Figura 3.5, donde podemos observar que para $\theta \leq 0.25$ el adsorbato se sitúa a una altura más bien fija (alrededor de los 3 Å), en cambio para $\theta = 0.26$ el adsorbato ocupa otras posiciones con respecto a la altura Z (valor de fijo) de las fases para recubrimientos menores a este.

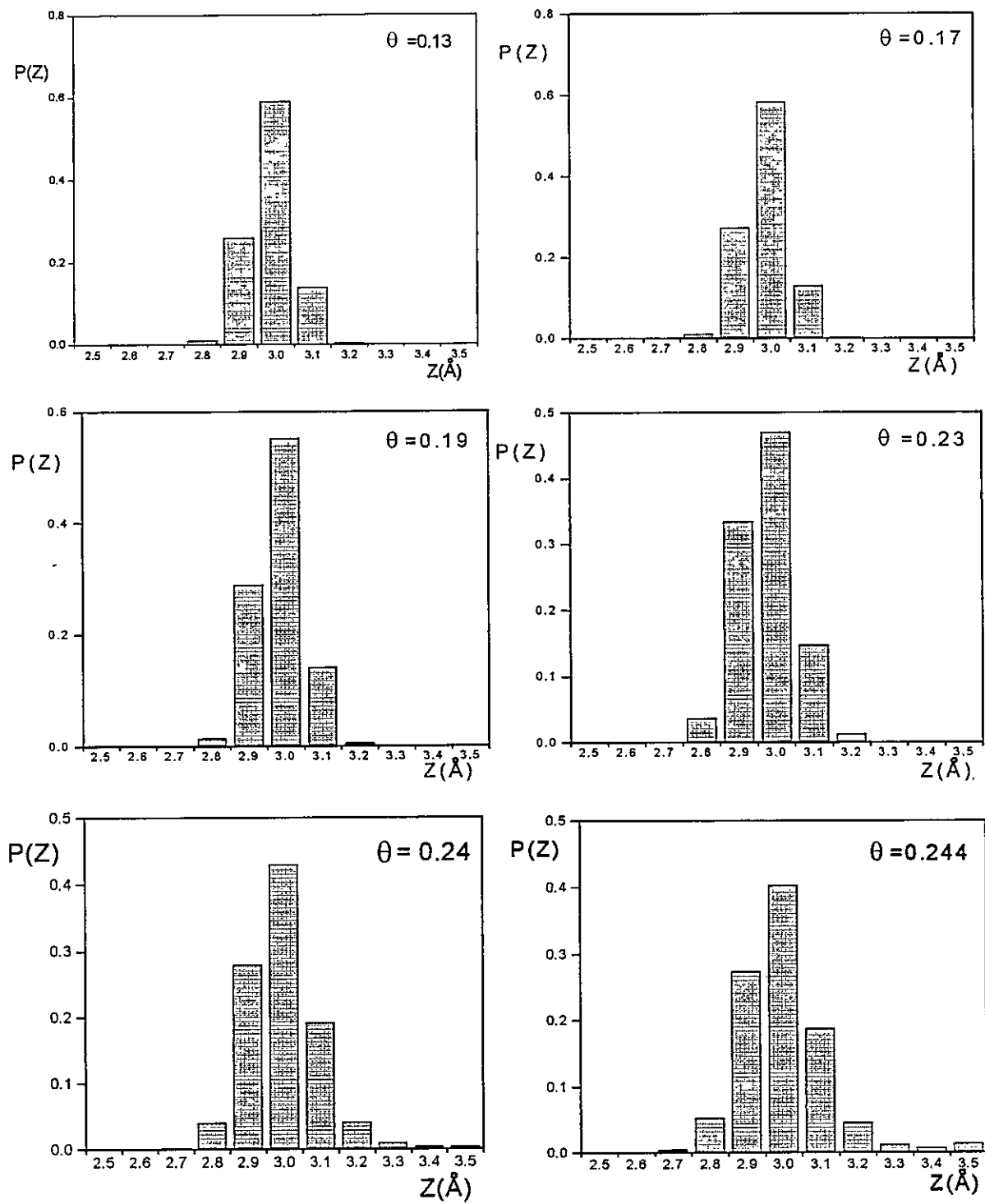


Figura 3.4. Distribución (P) en torno a Z (altura adsorbato-superficie de cobre) a distintos recubrimientos.

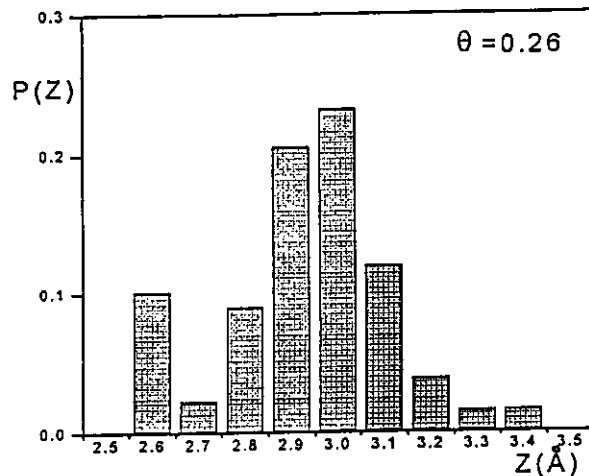
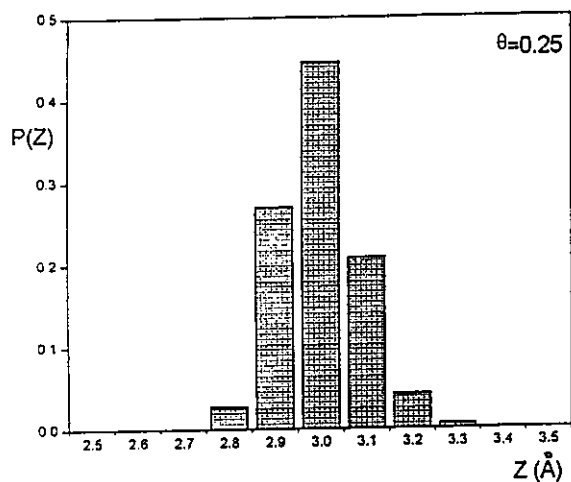


Figura 3.4. Continuación.

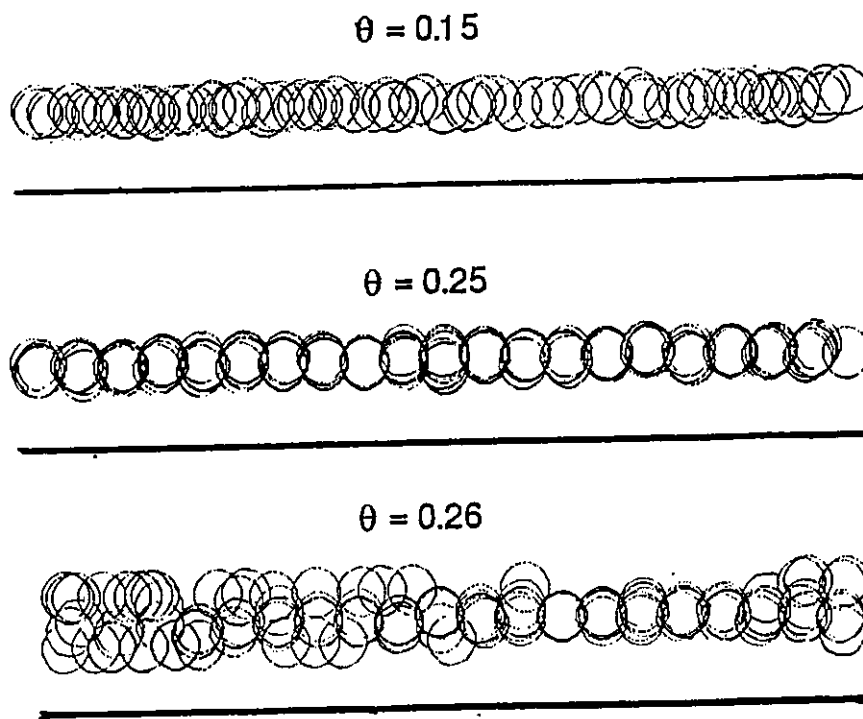


Figura 3.5. Comportamiento de la fase adsorbato con respecto a la distancia perpendicular a la superficie de cobre.

III.2.4. ASPECTOS ENERGETICOS

En la Figura 3.6 se muestran los parámetros energéticos de las distintas fase en función del recubrimiento. En primer lugar observamos que la energía del enlace adsorbato-substrato siempre es menor que la energía adsorbato-adsorbato. Además notamos que la primera energía disminuye y la segunda aumenta a medida que el recubrimiento aumenta hasta alcanzar un valor límite cuando $\theta = 0.21$. A recubrimientos más altos esta tendencia se invierte, manteniéndose no obstante la energía adsorbato-adsorbato siempre mayor que la energía adsorbato-substrato. Por otra parte, la energía total presenta un comportamiento similar a la energía adsorbato-adsorbato pero las variaciones con el recubrimiento son más suaves, presentado una zona donde es casi constante entre $\theta = 0.15-0.21$, a mayor recubrimiento esta disminuye. Antes de llegar a una monocapa y formación de una fase $p(2 \times 2)$ ($0.24 \leq \theta < 0.25$) las contribuciones energéticas son casi constantes (ver Figura 3.6b), y en base a los resultados anteriores nos lleva a postular que la formación de una monocapa podría estar precedida por una transición de fase tipo orden-desorden dada a un continuo ordenamiento configuracional del adsorbato. Además en vista de estos resultados parece ser que la formación de la fase $p(2 \times 2)$ no se debería a la estabilidad relativas entre las distintas fases sino más bien a un delicado balance que existiría entre las interacciones adsorbato-adsorbato y adsorbato-superficie. Por último, para recubrimientos mayores a una monocapa las contribuciones energéticas de las distintas componentes de la fase disminuyen, lo cual puede ser

atribuido a la tendencia del sistema a formar multicapas como ya había sido mencionado más arriba.

Como un intento de interpretar el comportamiento energético de la fase adsorbato se observó que la energía total responde en función del recubrimiento a aproximadamente a la siguiente función analítica:

$$E_{total} = A_0 + A_1 \theta + A_2 \theta^2 \quad (3.5)$$

donde $A_0 = 19.984 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{atom}^{-1}$, $A_1 = -2435.653 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{atom}^{-1}$ y $A_2 = 6771.419 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{atom}^{-1}$. Esta presenta una correlación 0.92 con una desviación estándar de 6.08 $\text{kJ.mol}^{-1}.\text{atom}^{-1}$.

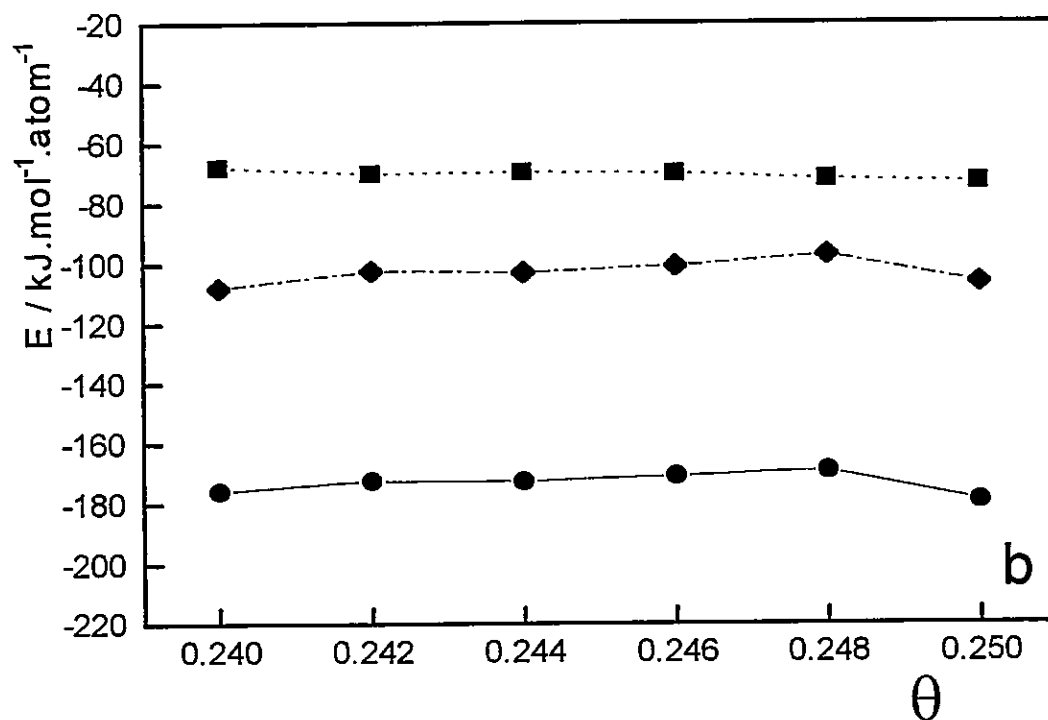
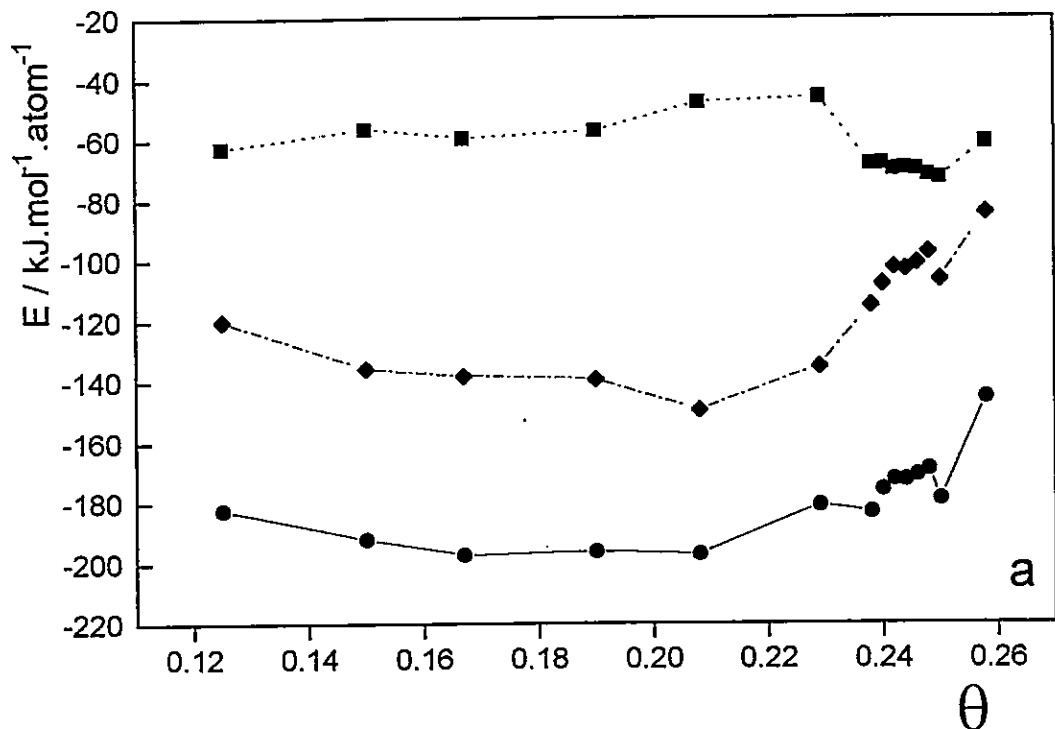


Figura 3.6. Parámetros energéticos de la fase de potasio sobre una superficie de $\text{Cu}(111)$ en función del recubrimiento. a) Para $\theta = 0.13-0.26$; b) Para $\theta = 0.24-0.25$. (■): energía adsorbato-substrato, (◆): energía adsorbato-adsorbato, (●): energía total.

III.3. DISTRIBUCION DEL ADSORBATO EN SITIOS DE ADSORCION

Como una manera de caracterizar al sistema de adsorción con respecto al comportamiento del adsorbato sobre los distintos sitios de adsorción, que en la actualidad se presenta como una característica deseada de conocer del sistema álcali-superficie metálica debido a las implicaciones tecnológicas que ello representa [8,27], en esta sección nos concentraremos en establecer como se distribuye el potasio sobre los distintos sitios de adsorción presentes en un superficie de $Cu(111)$ con el aumento del recubrimiento superficial. Para llevar a cabo esta tarea se desarrolló un procedimiento para estimar la distribución del adsorbato (potasio) en sitios específicos de adsorción. El procedimiento consistió en definir áreas de dominio sobre los principales sitios de adsorción definidas de tal manera de dar el mismo peso estadístico a cada uno de los sitios. Las áreas más convenientes para este propósito resultaron en la definición de áreas circulares en torno a los sitios de adsorción tf y br , con radios igual a la distancia entre estos dos sitio de adsorción (en nuestro caso el radio fue 0.739 \AA), como se observa en la Figura 3.7.

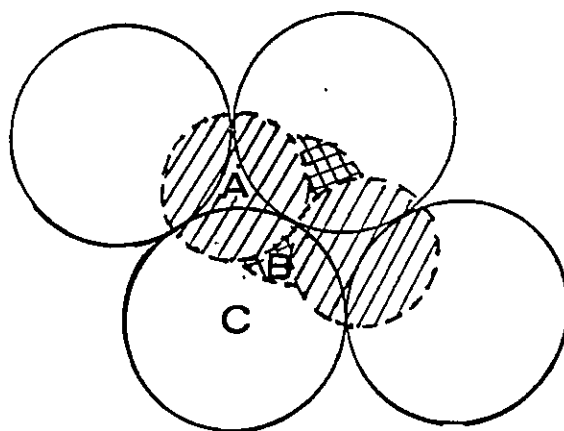


Figura 3.7. Definición de áreas de dominios en torno a los sitios de adsorción sobre una superficie de $Cu(111)$ empleada para el cálculo de la distribución de sitios. A) región de los sitios tf y br , B) región del sitio br , C) región del sitio tp .

Fuera de estas regiones se consideró perteneciente al dominio del sitio tp . Para obtener una estimación más fina de la distribución se procedió a dividir el espacio de configuraciones de sitios en 23 partes iguales, partiendo del origen del sitio tf pasando por la región del sitio br y terminando en el sitio tp . De esta modo se obtuvo las distribuciones promedios de sitios que se pueden observar en la Figura 3.8, donde se muestra solamente para un número selecto de recubrimientos del sistema. En primer lugar, podemos notar que para recubrimientos menores y mayores a una monocapa el

potasio siempre se encuentra distribuido en los tres sitios de adsorción, y para $\theta \leq 0.25$ existe una tendencia del sistema por ocupar la región del sitios tp a medida que el recubrimiento aumenta. En la Figura 3.9 se presentan los porcentajes totales de ocupación del potasio en sitios (regiones) específicos de adsorción en función del recubrimiento. Desde esta figura se deduce que entre $0.13 \leq \theta < 0.21$ existe una probabilidad mayor por ocupar la región del sitio tp , entre $0.21 \leq \theta < 0.23$ esta probabilidad se invierte y el predominio es ocupar sitios tf y para recubrimientos superiores nuevamente la probabilidad es ocupar sitios tp . Para la región entre $0.24 \leq \theta \leq 0.25$, la que hemos identificado como una región de transición, se presenta un aumento progresivo por ocupar la región del sitio tp alcanzando la mayor probabilidad cuando se forma una monocapa. Esto está de acuerdo con datos experimentales donde en la formación de una fase $p(2 \times 2)$ al recubrimiento de una monocapa el potasio se encuentra ocupando sitios tp [27,54].

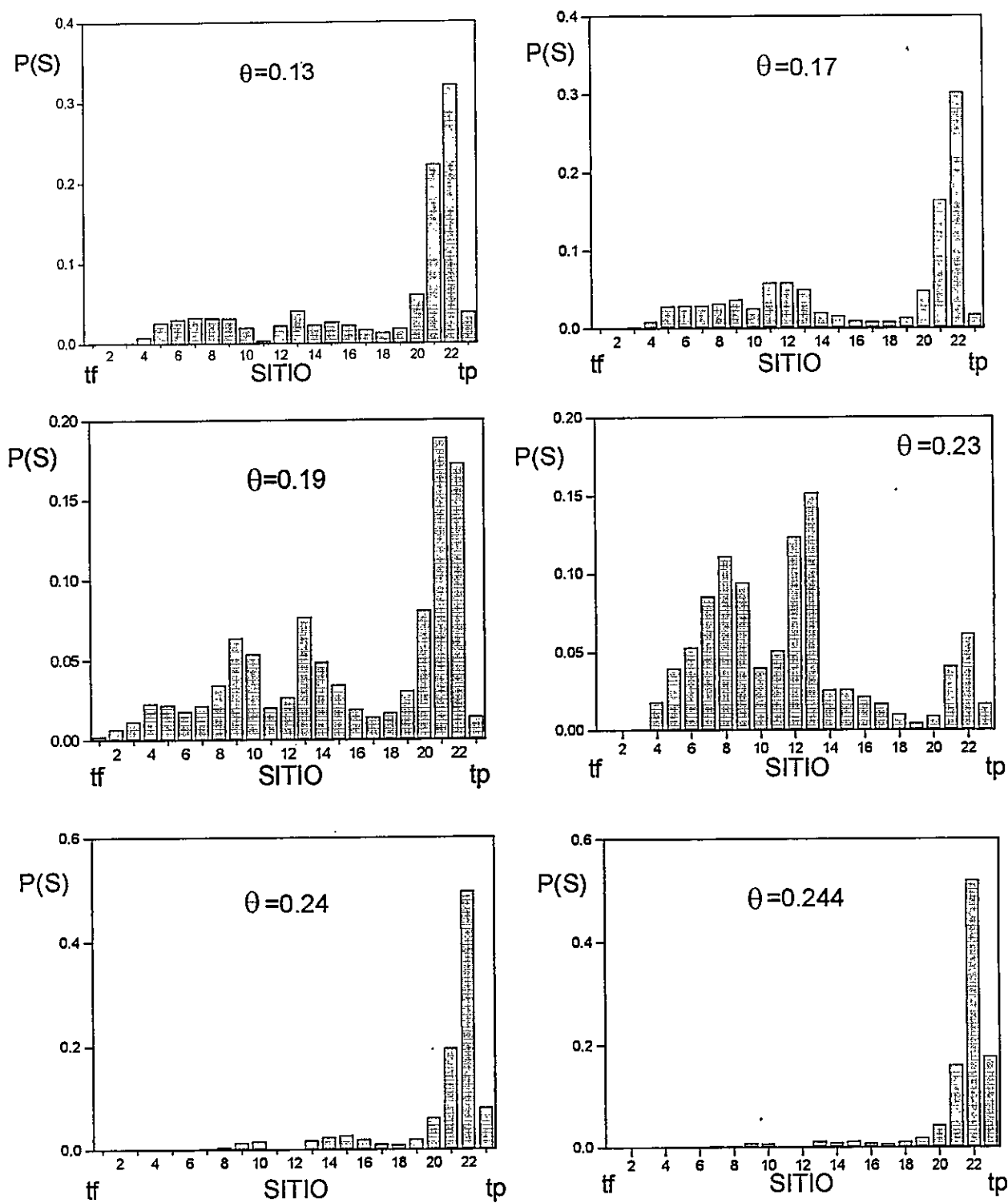


Figura 3.8. Distribución de sitios ($P(S)$) para el sistema $K-Cu(111)$ a distintos recubrimientos a 80 K.

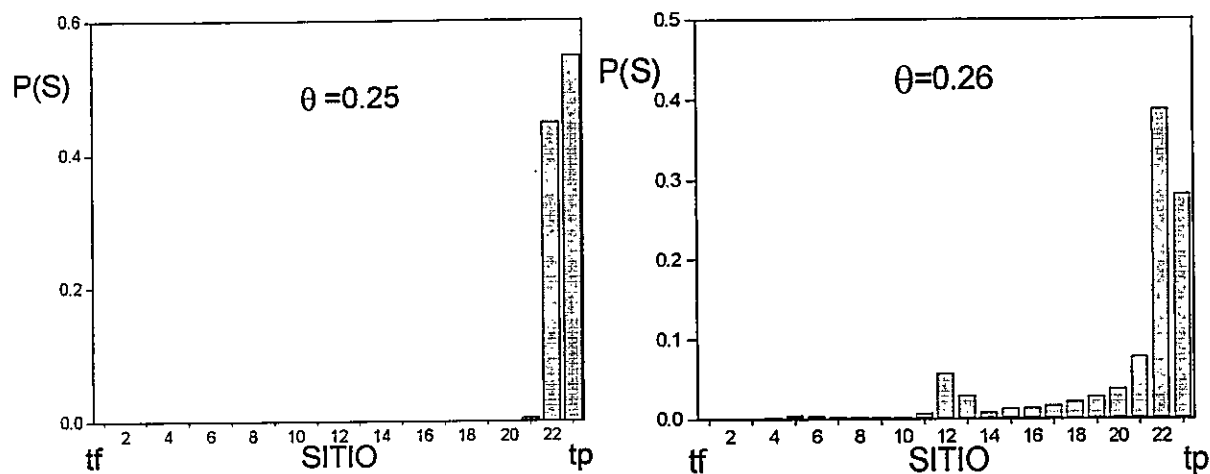


Figura 3.8. Continuación.

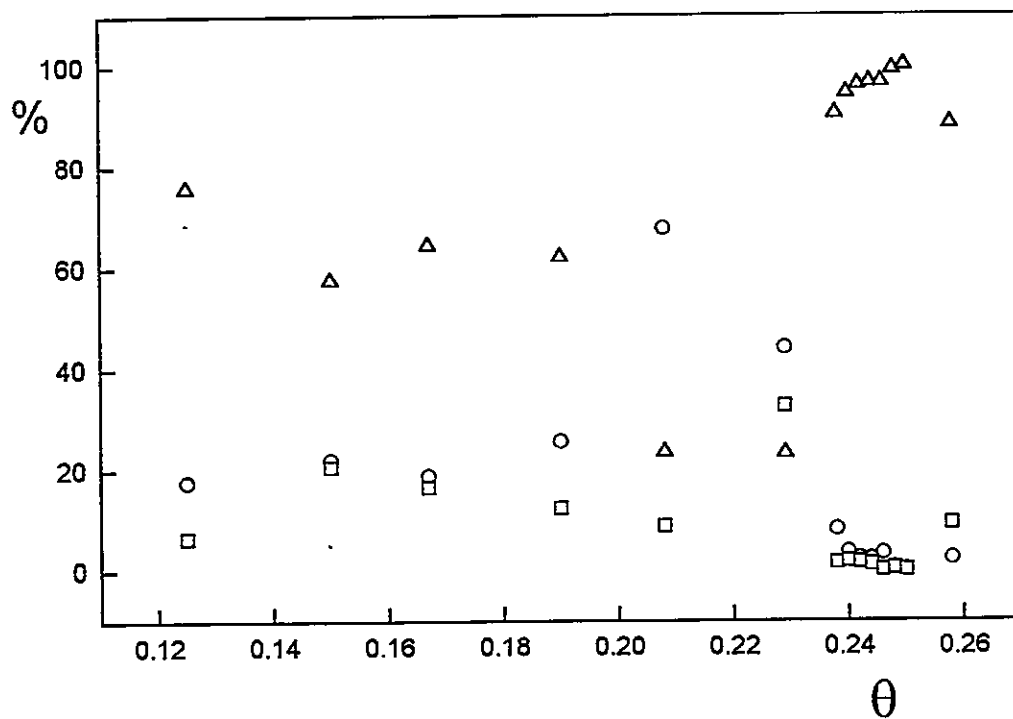


Figura 3.9. Probabilidad porcentual de potasio en sitios de adsorción en función del recubrimiento. (o): sobre región del sitio tf , (□): sobre región del sitio br , (Δ): sobre región del sitio tp .

III.4. RESUMEN

Simulaciones de Monte Carlo realizados en el sistema de adsorción $K-Cu(111)$ a una temperatura de trabajo de 80 K permitieron analizar el comportamiento termodinámico a través de la obtención de propiedades de equilibrio para recubrimiento entre 0.13 y 0.26, que estuvieron en perfecto acuerdo con los datos experimentales. Estas propiedades son aquellas que caracterizan la naturaleza de la fase adsorbida que pusieron de manifiesto en primer lugar, una continua compresión de la fase a medida que el recubrimiento aumenta, la inconmensurabilidad de la fase para recubrimientos por debajo y sobre una monocapa, la obtención de una fase conmensurable para un recubrimiento de una monocapa ($\theta=0.25$) y la predicción de una simetría hexagonal para la fase adsorbida. En segundo lugar, las simulaciones mostraron que las fases crecen en general en forma bastante ordenadas y que las interacciones adsorbato-adsorbato gobiernan el comportamiento de las distintas fases dentro del recubrimiento estudiado. Esta última es una característica informada como típica para el predominio de fases inconmensurables [8]. Finalmente, el análisis de la distribución del adsorbato en sitios específicos de adsorción presentes en una superficie de cobre (111) mostró que átomos de potasio se distribuyen en general en todos los sitios con un predominio claro por ocupar sitios tp en casi todo el rango de recubrimiento, alcanzando la mayor probabilidad de ocupación por sitios tp cuando se forma una monocapa. Esto último está en perfecto acuerdo con los datos experimentales [27,52,54]. Sin embargo, en el rango de recubrimiento entre 0.21 y

0.23 se encontró que los átomos de potasio se sitúan preferentemente en sitios *tf*. Es importante destacar que nuestro cálculo de la distribución del adsorbato en sitios de adsorción es el primero que se realiza, al menos para este sistema.

Todos los resultados de las simulaciones realizadas en el sistema *K-Cu(111)* se encuentran incluidos en la referencia número 78.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

La caracterización del sistema de adsorción desde el punto de vista de la microestructura y la necesidad de contar con potenciales adecuados que den cuenta de la interacción álcali superficie metálica que permitan obtener propiedades termodinámicas del sistema ha quedado de manifiesto en los capítulos anteriores. Con el conocimiento de todas estas propiedades se hace posible la predicción de nuevos comportamientos para así comenzar a entender la naturaleza de la adsorción en el sistema álcali superficie metálica.

De los resultados presentados en los capítulos anteriores para el sistema álcali-superficie de cobre(111) se concluye en general lo siguiente:

1) Cálculos Mecano Cuánticos.

- a) Cálculos RHF y TFD predicen la adsorción de *Li* en sitio *tf* y *K* sobre un *tp*. Para *Na*, que tiene un radio intermedio entre *Li* y *K*, se predice mediante cálculos RHF que éste se adsorbe en forma preferencial sobre un sitio *tf*, mientras cálculos TFD da un sitio *tp* como el más probable.
- b) Se predice mediante cálculos TFD que *Li* tiene un carácter parcialmente covalente, mientras que *K* es prácticamente iónico cuando se adsorbe en la superficie de cobre.

Na presenta un carácter intermedio entre *Li* y *K*, estando en perfecto acuerdo con los datos experimentales [18].

c) Del análisis de las contribuciones a la energía de enlace se concluye que aunque las interacciones electrostáticas son importantes, son las interacciones orbitales las que finalmente condicionan la adsorción sobre un dado sitio sobre la superficie de cobre, y parece ser que la efectividad de las interacciones orbitales explican la estabilización del adsorbato sobre un dado sitio de adsorción.

d) El desarrollo de una expresión analítica del potencial álcali-superficie permitió la obtención de la correspondiente superficie de corrugación, la identificación de caminos de difusión y la obtención de los parámetros para los procesos de difusión superficial, válidos para el régimen de recubrimiento cero (ley de Henry). En todos los casos el sitio *br* se comporta como un estado de transición entre dos sitios *tf*, dos sitios *tp* o entre un sitio *tf* y otro *tp*. Además el desarrollo de este potencial permitió la realización de simulaciones computacionales.

2) Simulaciones de Monte Carlo sobre el sistema *K-Cu(111)*.

a) Simulaciones de Monte Carlo permitieron explorar propiedades de equilibrio del sistema. Estas mostraron un buen comportamiento dentro del rango de recubrimiento estudiado ($\theta = 0.13 - 0.26$), como se dedujo al compararlas con datos experimentales [27,52].

- b) A una monocapa se predice una fase conmensurable del tipo $p(2 \times 2)$ ($\theta = 0.25$) con un espaciamiento $K-K$ promedio de 5.12 \AA . A este recubrimiento el potasio se sitúa en forma preferencial en sitio tp , lo que está de acuerdo con datos experimentales [27,52,54].
- c) A recubrimiento por debajo y sobre una monocapa, la fase es inconmensurable con el substrato como se deduce del análisis de la distribución de potasio en los diferentes sitios de adsorción, resultado que está en perfecto acuerdo con datos experimentales [52].
- d) La fase adsorbato presenta, $\theta > 0.13$, un alto orden creciendo en forma hexagonal con el recubrimiento, pero presentado constantes de celdas (distancia $K-K$) diferente para las distintas fases. Estas variaciones fueron atribuidas a una continua compresión de la fase a medida que el recubrimiento aumenta [52], que ha sido confirmada por nuestros datos teóricos.
- e) Las características energéticas de la fase adsorbida mostraron que las interacciones adsorbato-adsorbato gobiernan en general el comportamiento de las distintas fases dentro del rango de recubrimiento estudiado, reportándose como una de las características para el predominio de las fases inconmensurables [8]. No obstante a bajo recubrimiento parecen gobernar las interacciones adsorbato-substrato las cuales produciría fases más dispersas. Esto último indicaría que es necesario llegar a un recubrimiento crítico para que las interacciones adsorbato-adsorbato puedan predominar sobre las interacciones adsorbato-substrato.

f) La observación que el comportamiento energético a partir de $\theta > 0.21$ sea no regular y la presencia de zonas donde existen estabilización de las componentes a la energías de adsorción parece sugerirnos que en la formación de una monocapa ocurriría través de un delicado equilibrio entre las interacciones adsorbato-adsorbato y adsorbato-substrato, permitiendo el reordenamiento de la fase para encontrar la configuración más estable del sistema.

g) La fase adsorbato presenta en general un predominio por ocupar la región del sitio *tp* en todo el rango de recubrimiento, presentado la mayor probabilidad cuando se forma una monocapa. Sin embargo, en el rango de recubrimiento entre 0.21 y 0.23 la preferencia es ocupar la región del sitio *tf*.

APENDICE A

MÉTODOS DE PRIMEROS PRINCIPIOS EMPLEADOS EN EL CÁLCULO DE PROPIEDADES MECANO CUANTICAS

Métodos de primeros principios más empleados en el cálculo de propiedades electrónicas en moléculas y en sistemas extendidos son aquellos basados en la metodologías de Hartree Fock y Teoría Funcional de la Densidad. Ambos son métodos de primeros principios en el sentido que ambos son derivados a partir de un Hamiltoniano completo del sistema [10,48].

Para el cálculo de la estructura electrónica de un sistema es necesario resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Sin embargo, en muchos casos estamos interesados en sistemas en donde las interacciones son independientes del tiempo, y de esta manera se puede emplear la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo[79]. Para un sistema molecular o atómico de N electrones en la aproximación del Born-Oppenheimer no relativista, ésta es dada por la expresión

$$H\psi = E\psi \quad (\text{A.1})$$

siendo E la energía electrónica, $\psi = \psi(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n)$ es la función de onda y H el operador Hamiltoniano que para N electrones y Q núcleos, incluyendo interacciones electrostáticas está dado por:

$$H = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_k^Q -\frac{Z_k}{r_{ik}} \right) + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{A.2})$$

donde el primer termino contiene las contribuciones a la energía cinética y la atracción núcleo-electrón, y el último término representa la repulsión electrón-electrón.

El método *Ab initio* basado en la metodología de Hartree Fock (HF) emplea funciones de onda electrónica dentro de la aproximación del campo autoconsistente SCF (*Self Consistent Field*), que son expresadas por un determinante (producto antisimetrizado) de orbitales,

$$\psi = \det(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n) \quad (\text{A.3})$$

Por otra parte, la Teoría Funcional de la Densidad (TFD) se basa en la existencia del teorema de Hohenberg-Kohn en que la solución del estado basal del sistema (el estado de mínima energía) puede ser expresado como una funcional de la densidad electrónica [80,81]. Usando una representación orbital se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham [82] del tipo monoeléctricas que en su forma general se expresa como:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left(\sum_k^Q -\frac{Z_k}{r_{1k}} \right) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{xc} \right) \phi_i(r_1) = \varepsilon_i \phi_i(r_1) \quad (\text{A.4})$$

donde $V_{XC} = \delta E_{XC} / \delta \rho$ se emplea para determinar los orbitales ϕ_i , la densidad ρ y la energía total. La forma del funcional a la energía de intercambio y correlación E_{XC} es desconocida, y aproximaciones son hechas acerca de su estructura matemática. El formalismo más simple es la aproximación de la densidad local. Correcciones de gradientes a la aproximación local han sido también desarrolladas [80]. De esta manera, al igual que el método de HF-SCF, la ecuaciones dada por la expresión A.4 también se resuelven hasta autoconsistencia en donde aquí ϕ_i son los orbitales de Kohn-Sham.

Ambos métodos *Ab initio* son capaces de dar soluciones cualitativas muy buenas y en algunos casos errores significativos. Errores en el uso del método *Ab initio* basado en la metodología de HF-SCF son dados a las limitaciones en el tamaño de la base y en TFD los errores se presentan usualmente debido a la aproximación del funcional a la energía de intercambio y correlación.

Los cálculos de primeros principios típicamente nos entrega la siguiente información:

- energía total;
- función de onda total;
- distribuciones de carga (densidad de carga);
- potenciales de ionización;
- energía de excitación electrónica;
- frecuencias de vibración, usualmente para pares de átomos;
- momentos dipolares, etc.

El conocimiento de la energía en función de las coordenadas de las especies componentes del sistema permiten calcular la geometría de equilibrio, caminos de energía mínima para reacciones y nos entrega la energía para el estado de transición.

EL METODO DE HARTREE FOCK-SCF

El método HF-SCF es la herramienta más empleada para el cálculo de la función de onda electrónica y resolver de este modo la ecuación de Schrödinger. Aproximadamente el noventa por ciento de los cálculos que se presentan en aplicaciones de la mecánica cuántica a problemas químicos se lleva a cabo mediante programas asociados al método HF-SCF.

El método HF-SCF es básicamente un método iterativo para resolver la ecuación de Schrödinger y obtener las propiedades del sistema. La función de onda electrónica ψ está restringida por el principio de Pauli, por lo que esta debe ser antisimétrica con respecto a un intercambio de electrones. La función de onda que satisface este requisito es un determinante de Slater, construido desde un conjunto de spin-orbitales monoeléctrico como el representado por la ecuación A.3 [79].

Para la elección del determinante de Slater que produce la mejor la función de onda ψ del sistema se realiza usando el procedimiento variacional que debe satisfacer la siguiente ecuación:

$$E(\psi) = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{A.5})$$

donde

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int \psi^* H \psi dr \quad (\text{A.6}).$$

Este genera las llamadas ecuaciones diferenciales de Hartree-Fock:

$$F\psi_i(r) = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \psi_j(r) \quad (\text{A.7})$$

siendo F el operador de Fock definido como

$$F = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_k^Q -\frac{Z_k}{r_{ik}} + g \quad (\text{A.8})$$

en la cual g es el operador que contiene la repulsión electrón-electrón. Este operador presenta la forma de un operador monoeléctrico y describe el potencial medio creado por los electrones del sistema. Este operador esta dado por dos contribuciones, uno clásico de tipo culómbico y otro cuántico denominado de intercambio electrónico. De esta manera el operador g se expresa como:

$$g = j-k \quad (\text{A.9})$$

Aquí

$$j(r_1)f(r_1) = \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(r_2) \psi_k(r_2) \frac{1}{r_{12}} f(r_1) dr_2 \quad (\text{A.10})$$

$$k(r_1)f(r_1) = \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(r_2) f(r_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_k(r_1) dr_2 \quad (\text{A.11})$$

con $f(r_1)$ una función arbitraria (de prueba).

Las energías de los orbitales se puede obtener multiplicando la ecuación A.7 por ψ^* y considerando que $\varepsilon_i \equiv \varepsilon_{ii}$ se obtiene la energía electrónica total del sistema dada por la expresión

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - V_{ee} \quad (\text{A.12})$$

en donde V_{ee} corresponde a la energía total de repulsión electrón-electrón, que se calcula como

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{A.13}).$$

Para la energía total del sistema (W_{HF}) se debe incluir la energía de repulsión núcleo-núcleo (V_{nn}) obteniendo finalmente

$$W_{HF} = E_{HF} + V_{nn} \quad (\text{A.14})$$

con

$$V_{nn} = \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (\text{A.15}).$$

El operador de intercambio y correlación (g) depende de la solución de la ecuación A.7. De esta manera se procede iterativamente hasta que el potencial g halla convergido (campo autoconsistente), obteniéndose de esta manera la mejor función de onda para el sistema.

La calidad de los cálculos dependen fuertemente del tipo de función de prueba (función base) usada. Las funciones bases más utilizadas para un sistema multielectrónico son combinaciones lineales de orbitales atómicos (aproximación CLOA) que se representa como [79]:

$$\psi_i(r_1) = \sum_i \chi_i(r_1) C_i \quad (\text{A.16})$$

donde C_i define el peso estadístico de cada orbital atómico χ_i dentro de la función base ψ_i . Sin duda la mejor función base es cuando tenemos una combinación infinita de orbitales atómicos. En la práctica esto es imposible y los cálculos se realizan usando una combinación finita de ellos.

Los tipos de funciones atómicas más usadas en cálculos mecano cuánticos son el de tipo Slater denominado STO (*Slater Type Orbital*) y el de tipo Gaussiano llamado GTO (*Gaussian Type Orbital*). En el primero cada orbital es representado por una función radial y angular del tipo:

$$\chi_{n,l,m,\zeta} = A(n, \zeta) r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (\text{A.17})$$

siendo $A(n, \zeta)$ una constante que depende del número cuántico n y la carga efectiva ζ , e $Y(\theta, \varphi)$ es un armónico esférico normalizado. El segundo presenta una forma similar a el STO, pero difiere en su parte radial que tiene una forma cuadrática, que es más conveniente ya que permite obtener una reducción importante en el tiempo de cálculo. Su forma general es la siguiente:

$$\chi_{n,l,m,\zeta} = N(n, \zeta) r^{n+1} e^{-\zeta r^2} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (\text{A.18})$$

con $N(n, \zeta)$ una constante que depende de n y ζ . En general este último tipo de orbital es menos preciso que un orbital STO y para representar un STO se requiere de una combinación lineal de orbitales GTO.

Uno de los programas más populares que utilizan esta metodología es el programa Gaussian, que como su nombre lo indica utiliza funciones bases tipo GTO[59].

TEORIA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

La Teoría Funcional de la Densidad (TFD) se basa en el conocimiento de la densidad de carga del estado basal (mínima energía) de un sistema electrónico el cual es suficiente para determinar (al menos en principio) todas las propiedades del sistema (Teorema de Hohenberg- Kohn) [81]. En particular, la energía total (y sus diferentes contribuciones) son funcionales de la densidad de carga del estado basal. Así, la energía electrónica del sistema es expresada como:

$$E[\rho] = \int v(r) \rho(r) d(r) + F[\rho] \quad (\text{A.19})$$

con

$$F[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{A.20})$$

donde el primer término en la ecuación A.19 contiene el potencial externo $v(r)$ dado a los núcleos del sistema, $T[\rho]$ es la energía cinética, $J[\rho]$ corresponde a la energía de

interacción de coulomb entre electrones y por último $E_{xc}[\rho]$ es la energía de intercambio y correlación [83].

Kohn y Sham propusieron introducir orbitales con el objeto de calcular la energía cinética de una manera simple. Bajo este esquema, para un sistema de electrones no

interactuantes de densidad $\rho(r_1) = \sum_i^N \phi_i(r_1)\phi_i(r_1)$ la energía cinética es dada por:

$$T[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \phi_i(r_1) \nabla^2 \phi_i(r_1) dr_1 \quad (\text{A.21}),$$

y la energía de coulomb dada por la expresión:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \rho(r_1) \rho \frac{1}{r_{12}}(r_2) dr_1 dr_2 \quad (\text{A.22}).$$

Asumiendo que $E[\rho]$ es diferenciable y usando el principio variacional, podemos minimizar $E[\rho]$ de tal manera que se satisfaga la condición[71]:

$$\delta \{E(\rho) - \mu[\rho(r)dr - N]\} = 0 \quad (\text{A.23})$$

sujeta a la restricción

$$N = \int \rho(r)dr \quad (\text{A.24}),$$

lo que conduce a la ecuación de Euler-Lagrange para la densidad dada por:

$$\mu = \frac{\partial E(\rho)}{\partial \rho(r)} = v(r) + \frac{\partial F(\rho)}{\partial \rho(r)} \quad (\text{A.25})$$

siendo μ el potencial químico electrónico, que es igual al negativo de la electronegatividad. Finalmente esta expresión conduce a las ecuaciones monoelectrónicas de Kohn-Sham dada por la ecuación A.4, cuyas ecuaciones son similares a las de Hátree-Fock, excepto que contiene el término para V_{XC} [71].

La ecuación A.4 da una exacta descripción del sistema, en el sentido que podríamos darnos la densidad de carga exacta, si el potencial exacto para el intercambio y la correlación V_{XC} fuera usado. Para esto es necesario conocer la función explícita de la dependencia de E_{XC} con ρ y ésta dependencia es desconocida. Así, el problema central en la TFD es encontrar expresiones aproximadas a este funcional.

La aproximación que ha sido usada en muchas aplicaciones de la teoría es la aproximación de la densidad local (ADL), la cual consiste en asumir que la dependencia funcional de E_{XC} con ρ es la misma que para un gas electrónico homogéneo [71]. Así,

$$E_{XC}^{ADL}(\rho) \cong \int \varepsilon_{xc}(\rho) \rho(r) dr \quad (A.26).$$

donde $\varepsilon_{xc}(\rho)$ es la energía de intercambio y correlación por electrón. De esta manera el correspondiente potencial de intercambio y correlación viene dado por:

$$V_{XC}^{ADL}(r) = \frac{\partial E_{XC}^{ADL}}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{xc}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho(r))}{\partial \rho(r)} \quad (A.27),$$

y la ecuaciones orbitales de Kohn-Sham se definen dentro de ADL como:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left(\sum_k \frac{Z_k}{r_{1k}} \right) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}^{ADL} \right) \phi_i(r_1) = \varepsilon_i \phi_i(r_1) \quad (\text{A.28})$$

Partiendo de la ADL se han propuesto varias expresiones para el funcional $E_{XC}(\rho)$ y otras que usan correcciones de gradientes a la densidad local que dan resultados mucho más exactos [71,80].

La función $\varepsilon_{xc}(\rho)$ se puede dividir en una contribución de intercambio y otra de correlación:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{A.29}).$$

La parte de intercambio es conocida a través de la funcional a la energía de intercambio dada por Dirac [71]:

$$\varepsilon_x(\rho) = -C_x \rho(r)^{1/3} \quad (\text{A.30})$$

con

$$C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{A.31})$$

Sin embargo, no existe una forma simple para la funcional de la energía de correlación, aunque se han propuesto un gran número de expresiones analíticas para representarla.

Una de las expresiones más precisa disponible es la dada por Vosko, Wilk y Nursair la cual tiene la forma [61]:

$$\varepsilon_c = \frac{A}{2} \left\{ \ln \frac{x}{X(x)} + \frac{2b}{G} \tan^{-1} \frac{G}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{G} \tan^{-1} \frac{G}{2x+b} \right] \right\} \quad (\text{A.32})$$

donde $x = r_s^{1/2}$, $X(x) = x^2 + bx + c$ y $G = (4c - b^2)^{1/2}$. A , b , c y x_0 son constantes numéricas apropiadas y r_s corresponde al radio del volumen efectivo de la densidad de carga de un electrón.

Unos de los programas que trabaja con esta metodología es el denominado ADF (*Amsterdam Density Functional*) y que fue usado en esta tesis [60]. Este programa usa una densidad de partida construida a partir de la superposición de densidades atómicas para una geometría dada del sistema. Haciendo uso de la ecuación de Poisson se determina el potencial culómbico (V_c) dado por la expresión:

$$\frac{1}{2} \nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{A.33})$$

El cálculo de potencial de intercambio y correlación es entonces efectuado numéricamente y expresado en forma analítica como:

$$V_{xc}(r) = f[\rho(r)] \quad \text{A.34)}$$

Así se puede resolver hasta autoconsistencia las ecuaciones monoeléctricas del tipo Kohn-Sham dada por la expresión A.4.

El programa ADF usa para construir la función base del sistema un conjunto de orbitales tipo Slater, presentando un tratamiento de los electrones más internos con la aproximación del *core congelado*. Además los cálculos se realiza dentro del marco de la aproximación de la densidad local dada por Vosko, Wilk y Nusair (VWN) [61] y permite usar correcciones no locales a través de gradientes para el termino de intercambio y correlación como la dada por Becker y Perdew [62,63].

Por otra parte, el programa ADF tiene incorporado un procedimiento para obtener las contribuciones a la energía de enlace del sistema. Este procedimiento consiste en: a) los fragmentos o parte constituyentes del sistema (átomos, grupos, etc.) son traídos desde el infinito a las posiciones que ocuparán dentro del sistema. Esto conduce a las interacciones electrostáticas, formada por las contribuciones electrón-electrón, electrón-núcleo y núcleo-núcleo. El procedimiento anterior permite que los orbitales ocupados de los diferentes fragmentos puedan recubrirse y b) aplicando el principio de exclusión de Pauli se produce la repulsión de intercambio o repulsión de Pauli. c) Después de la relajación del sistema hasta autoconsistencia, este último término dado por la variación que experimenta la energía del sistema debido a los cambios producidos en su densidad de carga produce las llamadas interacciones orbitales. Hay que tener presente que los

cálculos TFD usando el programa ADF determinan las interacciones electrostáticas que corresponden a la interacciones entre las densidades iniciales no perturbadas de los fragmentos originales. Las contribuciones orbitales corresponden a la interacciones de la densidad de carga actual y por lo tanto también contiene algunas interacciones electrostáticas [60].

APENDICE B
METODO DE SIMULACION DE MONTE CARLO
PROCEDIMIENTO DE METROPOLIS

El método de simulación de Monte Carlo (MC) fue desarrollado por von Neumann, Ulam y Metropolis al término de la segunda guerra mundial para estudiar la difusión de neutrones en materiales fisionables [77,84]. En tales investigaciones los procesos de absorción de neutrones se simularon mediante un conjunto de ruletas graduadas adecuadamente, y de aquí que von Neumann y su grupo bautizaron la técnica con el nombre de Monte Carlo [84]. De esta forma, simulación de MC es en general cualquier simulación que involucre el uso de números *random* (al azar) para generar en términos de cómputos, procesos naturales estocásticos (secuencia de eventos cuya evolución es determinada por eventos al azar). Hoy en día es uno de los métodos de simulación más usado para estudiar propiedades de un sistema fisicoquímico, cuya base teórica se desarrolla dentro del marco de la mecánica estadística.

Los cálculos de MC que se realizan actualmente derivan de la técnica introducida por Metrópolis en 1953, que son un conjunto de algoritmos que llevan al sistema al equilibrio termodinámico, eligiendo sucesivas configuraciones de modo que forme una cadena de Markov (proceso en que el resultado actual depende únicamente del resultado previo, es decir guarda memoria de un paso) [77]. A esta última se le asocia probabilidades de transición de un paso P_{ij} , que corresponde a la probabilidad de que una

configuración i alcance en un sólo paso la configuración j . También se toma que esta cadena sea ergódica, es decir desde cualquier estado del sistema se puede alcanzar otro estado particular.

En teoría, cualquier elección de P_{ij} cumple con las condiciones

$$P_{ij} \geq 0, \quad \forall i, j \quad (\text{B.1})$$

y con la condición de normalización

$$\sum_j P_{ij} = 1 \quad (\text{B.2}).$$

Usando un colectivo canónico (V, T, N) , cualquier propiedad de equilibrio F del sistema se puede calcular mediante la expresión:

$$\langle F \rangle = \frac{\int_{q^N} F(q^N) e^{-E(q^N)/kT} dq^N}{\int_{q^N} e^{-E(q^N)/kT} dq^N} \quad (\text{B.3})$$

siendo q^N (q_1, q_2, \dots, q_N) las coordenadas configuracionales, $E(q^N)$ la energía potencial del sistema, k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. Como la cadena de Markov es una secuencia de configuraciones que cumplen una distribución de Boltzmann

en el equilibrio, el valor medio de cualquier propiedad del sistema, que dependa sólo de las coordenadas del sistema q^N , se reduce simplemente a la suma

$$\langle F \rangle = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M F(q_i^N) \quad (\text{B.4})$$

calculada únicamente sobre las configuraciones obtenidas a partir de la situación de equilibrio estadístico.

Desde un punto de vista operacional el algoritmo propuesto por Metropolis es el siguiente:

a) considerando un sistema formado por N partículas en una configuración inicial cualquiera, cada partícula se puede mover desde una configuración m a otra n , de acuerdo a la expresión

$$q_n = q_m + \alpha \xi \quad (\text{B.5})$$

donde α es el máximo desplazamiento permitido a cada partícula y ξ son número al azar con valores entre -1 y $+1$.

b) Una vez movida la partícula en forma condicional se calcula la diferencia de energía potencial del sistema dada por

$$\Delta E_{mn} = \sum_{j=1}^N \varepsilon(q_{ij}^n) - \sum_{j=1}^N \varepsilon(q_{ij}^m) \quad (\text{B.6})$$

donde la suma es sobre todas las partículas excluida la partícula i .

c) Si $\Delta E_{mn} < 0$ el movimiento es permitido y la partícula es colocada en su nueva posición q_n .

d) Si $\Delta E_{mn} > 0$ el movimiento es permitido con una probabilidad igual a $e^{-\Delta E_{mn}/kT}$. Para esto se genera un nuevo número al azar ξ_k esta vez entre cero y uno, y se compara con $e^{-\Delta E_{mn}/kT}$. Si ξ_k es menor que $e^{-\Delta E_{mn}/kT}$ se acepta el movimiento. En caso contrario se rechaza.

e) Ya sea que el movimiento se acepte o no, se toma la configuración como un nuevo estado con el propósito de evaluar $\langle F \rangle$ mediante la ecuación B.4.

f) Luego se elige una nueva partícula y continua el ciclo.

Para evaluar la energía potencial se suele usar potenciales tipo par del tipo Lennard-Jones, de Morse u otros, y potenciales de más alto orden como de tres cuerpos para una mejor representación del sistema.

Las ventajas de la simulaciones de MC, aparte de la obtención de propiedades termodinámicas, es que permite obtener fotos (configuraciones) del sistema e introducir con gran facilidad propiedades que puedan depender de su topología.

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. Ishida and M. Tsukada, *Surf.Sci.*, **169**,225(1986).
- [2] H.W.K. Tom, C.M. Mate, X.D. Zhu, J.E. Crowell, Y.R. Shen and G.A. Somorjai, *Surf.Sci.*, **172**,466(1986).
- [3] N.D. Lang, S. Holloway and J.K. Norskov, *Surf.Sci.*, **150**, 24(1985).
- [4] P.J. Feibelman and D.R. Hamman, *Surf.Sci.*, **149**,48(1985).
- [5] *Physics and Chemistry of alkali Metal Adsorption*, Eds. H.P. Bonzel, A.M. Brashaw, and G. Ertl, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1989.
- [6] G. Pacchioni and P.S. Bagus, *Surf.Sci.*, **269/270**,669(1992).
- [7] S. Mizuno, H. Tochiara and T. Kawamura, *Surf.Sci.*, **292**,L811(1993).
- [8] R.D. Diehl and R. McGrath, *Surf.Sci.Reports*, **23**,43(1996)
- [9] *Interaction of Atoms and Molecules with Solid Surfaces*, Eds. V. Bortolani, N.H. March and M.P. Tosi , Plenum Press, U.S.A.,1990.
- [10] *Quantum Chemistry Approaches to Chemisorption and Heterogeneous Catalysis*, Ed. F. Ruetter, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1992.
- [11] I.N. Yakovkin, *Surf.Sci.*, **282**,195(1993).
- [12] H. Sellers, *Surf.Sci.*, **310**,281(1994).
- [13] R.W. Gurney, *Phys.Rev.*, **47**,479(1935).
- [14] H. Ishida, *Phys.Rev.B*, **39**,5492(1989).
- [15] J. Neugebauer and M. Scheffler, *Phys.Rev.Letters*, **71**, 577(1993).
- [16] J. Neugebauer and M. Scheffler, *Phys.Rev.B*, **46**,16067(1992).
- [17] G. Pacchioni and P.S. Bagus, *Surf.Sci.*, **286**,317(1993).
- [18] S.A. Lindgreen, C. Svensson and L. Wallden, *Phys.Rev.B*, **42**,1467(1990).

- [19] N. Fisher, S. Schuppler, Th. Fauster and W. Steinmann, *Surf.Sci.*,**314**,89(1994).
- [20] N.D. Lang, *Phys.Rev.B*,**4**,4234(1971).
- [21] H. Ishida, *Phys.Rev.B*,**38**,8006(1988).
- [22] H. Tochihara and S. Mizuno, *Surf.Sci.*,**279**,89(1992).
- [23] R. Schuster, J.V. Bath, G. Erth and J.Behm, *Phys.Rev.B*,**44**,13689(1991).
- [24] C.T. Campbell, *Ann.Rev.Phys.Chem.*,**41**,775(1990).
- [25] H.L. Meyerheim, I.K. Robinson, V. Jahns, P.J. Eng, and W. Moritz, *Z.Krist.*,**208**, 73(1993).
- [26] H. Wedler, M.A. Mendez, P. Bayer, U. Löffler, K. Heinz, V. Fritzsche and J.B. Pendry, *Surf.Sci.*,**293**,47(1993).
- [27] D.L. Adler, I.R. Collins, X. Liang, S.J. Murray, G.S Leatherman, K.D. Tsuei, E.E. Chaban, S. Chandavarkar, R. McGrath, R.D. Diehl and P.H. Citrin, *Phys.Rev.B*, **48**,17445(1993).
- [28] D. Fisher, S. Chandavarkar, I.R. Collins, R.D. Diehl, P. Kaukasoina and M. Lindroos, *Phys.Rev.Lett.*,**68**,2786(1992).
- [29] H. Over, H. Bludan, M. Skottke-Klein, G. Ertl, W. Moritz and C.T. Campbell, *Phys.Rev.B*,**45**,8638(1992).
- [30] C. Stampfl, M. Scheffler, H. Over, J. Burchhardt, M. Nielsen, D.L. Adams and W. Moritz, *Phys.Rev.Lett.*, **69**,1532(1992).
- [31] H.L. Meyerheim, J. Wever, V. Jahns, W. Moritz, P.J. Eng and I.K. Robinson, *Surf.Sci.*,**304**,267(1994).
- [32] M. kerkar, D. Fisher, D.P. Woodruff, R.G. Jones, R.D Diehl and B. Cowie, *Phys.Rev.Lett.*,**68**,3204(1992).
- [33] S.V. Christensen, K.T. Nielsen, J. Nerlov, D.R. Batchelor and D.L. Adams, *Surf.Sci.*, **339**,L919(1995).
- [34] J.N. Andersen, E. Lundgren, R. Nyholm and M. Qvarford, *Surf.Sci.*,**289**, 307(1993)

- [35] W.C. Fan and A Ignatiev, *Phys.Rev.B*, **38**,366(1988)
- [36] W.C. Fan and A Ignatiev, *J.Vac.Sci.Technol.*, **A7**,2115(1989).
- [37] W.C. Fan and A Ignatiev, *J.Vac.Sci.Technol.*, **A6**,735(1988).
- [38] D.K. Flynn-Sanders, K.D. Jamison, J.V. Barth, J.Wintterlin, P.A. Thiel, G. Ertl and R.J. Behm, *Surf.Sci.*,**253**,270(1991)
- [39] G. Pirug and H.P. Bonzel, *Surf.Sci.*,**194**,159(1988).
- [40] S. Chandavarkar and R.D. Diehl, *Phys.Rev.B*,**38**,12112(1988).
- [41] P. Kaukoasoina, M. Lindroos, R.D. Diehl, D. Fisher, S. Chandavarkar and I.R. Collins, *J.Phys.:Condens.Matter*,**5**,2875(1993).
- [42] S. Chandavarkar, R.D. Diehl, A. Faké and J. Jupille, *Surf.Sci.*, **211/212**, 423 (1989).
- [43] D.L. Doering and S. Semancik, *Surf.Sci.*,**129**,177(1983)
- [44] R.A. de Paola, J. Hrbek and F.M. Hoffmann, *J.Chem.Phys.*,**82**,2484(1985).
- [45] C. Stampfl, J. Neugebauer and M. Scheffler, *Surf.Sci.*,**307-309**,8(1994).
- [46] J.A. Rodriguez, W.D. Clendening and C.T. Campbell, *J.Phys.Chem.*,**93**,5238 (1989).
- [47] M. Christiansen, E.V. Thomsen and J.Onsaard, *Surf.Sci.*,**261**,179(1992).
- [48] J.L. Whitten and H.Yang, *Surf.Sci.Reports*,**24**,55(1996).
- [49] S. Mizuno, H.Tochihara, A. Barbieri and M.A. Van Hove, *Phys.Rev.B*, **51**, 7981 (1995).
- [50] D. Tang, D. McIlroy, X. Shi, C. Su and D. Heskett, *Surf.Sci.*, **255**, L497(1991).
- [51] R. Duddle, L.S.O. Johansson and B. Reihl, *Phys.Rev.B*, **44**, 1198(1991).
- [52] W.C. Fan and A. Ignatiev, *Phys.Rev.B*,**37**,5274(1988).
- [53] W.C. Fan, A. Ignatiev and B. Hu, *Phys.Rev.B*, **39**, 6816(1989).

- [54] A.V. Cavalho, D.P. Woodruff and M. Kerkar, *Surf.Sci.*, **320**,315(1994).
- [56] J.A. Rodriguez and C.T. Campbell, *J.Phys.Chem.*, **91**,2161(1987).
- [57] M.C. Zerner, G.H. Loew, R.F. Kirchner and U. T. Muller-Westerhoff, *Am.Chem.Soc.*, **102**, 589(1980).
- [58] P.J. Hay and W.R. Wadt, *J.Chem.Phys.*, **82**,270(1985)
- [59] M.J. Frisch, G.W. Trucks, M. Head--Gordon, P.M.W. Gill, M.W. Wong, J.B. Foresman, B.G. Johnson, H.B. Schlegel, M.A. Robb, E.S. Replogle, R. Gomperts, J.L. Andres, K. Raghavachari, J.S. Binkley, C. González, R.L. Martin, D.J. Fox, D.J. DeFrees, J. Baker, J.J.P. Stewart and J.A. Pople, GAUSSIAN92, Gaussian Inc., Pittsburgh, 1992.
- [60] Amsterdam Density Functional (ADF) Program, Department of Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit Amsterdam, The Netherlands, 1994.
- [61] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can.J.Phys.*, **58**,1200(1980).
- [62] A.D. Becke, *Phys.Rev.A*, **38**,3098(1988).
- [63] J.P. Perdew, *Phys.Rev.B*, **33**,8822(1986).
- [64] V. von Barth in *Lectures on Methods of Electronic Structure Calculations*. B. Kumar, O.K. Andersen and A. Mookerjee (Editors), World Scientific Publishing, Singapore 1994.
- [65] F.A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience Publishers, U.S.A, 1980.
- [66] A. Simon, *Structure & Bonding*, **36**,81(1979).
- [67] R. Zeger, W. Rhine and G.D. Stucky, *J.Am.Chem.Soc.*, **96**,6548(1974).
- [68] H. Koster, D. Thoennes and E. Weiss, *J.Am.Chem.Soc.*, **160**,1(1978).
- [69] B. Schubert and E. Weiss, *Angew.Chem.(Int. Ed.)*, **22**,496(1983).
- [70] N.D. Land, *Solid State Physics*, **28**,225(1973).
- [71] R.G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University press, U.S.A.,1989.

- [72] L. Padilla-Campos, A. Toro-Labbé and J. Maruani, Surf.Sci.,(1997), En prensa.
- [73] L. Padilla-Campos and A. Toro-Labbé, J.Mol.Struct.(Theochem),**390**, 183 (1997).
- [74] J. Seitz-Beywl, M. Poxleitner, M.M. Probst and K.Heinzinger, Int.J.Quantum Chem., **42**,1141(1992).
- [75] Keh-Dong Shiang, J.Chem.Phys.,**99**,9994(1993).
- [76] L. Padilla-Campos and Alejandro Toro-Labbé, J.Mol.Struct.(Theochem),**330**,223 (1995).
- [77] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller and E. Teller., J.Chem.Phys., **21**,1087(1953).
- [78] L. Padilla-Campos and Alejandro Toro-Labbé, J.Chem.Phys. Sometido.
- [79] I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, Fouth Edition, Prentice Hall, U.S.A. 1991.
- [80] *Density Methods in Chemistry*, J.K. Labanouski and J.W. Andzelm editors, Springer-Verlag, U.S.A. 1991.
- [81] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys.Rev.B.,**136**,864(1964).
- [82] W. Kohn and L.J. Sham, Phys.Rev.A, **140**,1133(1965).
- [83] T. Ziegler, Chem.Rev.,**91**,651(1991).
- [84] M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, U.S.A, 1987.

ANEXO

PUBLICACIONES





ELSEVIER

Journal of Molecular Structure (Theochem) 390 (1997) 183–192

THEO
CHEM

Theoretical study of the diffusion of alkali metals on a Cu(111) surface

Luis Padilla-Campos¹, Alejandro Toro-Labbé

Centro de Mecánica Cuántica Aplicada, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago, Chile

Received 19 January 1996; accepted 8 March 1996

Abstract

We present a theoretical study of the diffusion of Li, Na and K on a Cu(111) surface. Various diffusional paths are identified and characterized in terms of kinetic parameters such as diffusion constants and activation energies. We use a model potential parametrized from DFT calculations to determine adsorption energies, surface corrugation and diffusional behaviors. Two representations of the copper surface (2D and 3D) are used to investigate its effect on the adsorption patterns, diffusion constants and activation energies. An interesting result is that the adsorption pattern for Na and K changes when adding layers of substrate (2D → 3D) favouring unusual adsorption sites, which is in agreement with recent theoretical evidence.

Keywords: Alkali–surface interaction; Cu(111) corrugation surface; Diffusion

1. Introduction

The adsorption of alkali metals on metal surfaces is known from the past century. The properties of these systems have been applied to important technological processes such as catalitics and electronics. Alkali metals adsorbed on metal surfaces are among the simplest systems that can be used to understand the basic mechanisms of chemisorption [1]. The nature of the adsorbate–substrate bond [2], the superficial reconstruction due to the presence of the adsorbate [3], and the preference of the alkali for a given specific site [4], are among the most interesting subject studied in these systems.

The alkali adsorbed on the surface is basically a dynamic system whose properties are strongly dependent on external conditions like temperature and

coverage [5,6]. At low and medium coverage, alkali atoms are allowed to move classically from a given adsorption site to another and the available adsorption sites seen by the adsorbate can be identified in the surface corrugation. Therefore, knowledge of the adsorbate–substrate interaction to built up surface corrugation is of interest in explaining not only diffusion through the surface, but also other superficial phenomena like adsorption, desorption, dissociation and recombination [7]. From a microscopic viewpoint, quantum chemistry approaches are good tools to study the specific adsorbate substrate interactions [8]. In these approaches the metal surface may be represented by a limited number of atoms defining a cluster model which are constructed to mimic the different adsorption sites. The properties of the alkali-cluster composite system are then evaluated within the supermolecule model through calculations based on the Hartree–Fock (HF) or density functional (DFT) theories [8].

¹ CONICYT fellowship. On leave from: Comisión Chilena de Energía Nuclear, Casilla 188-D, Santiago, Chile.

In the present work, we present a study of the diffusion of Li, Na and K on a Cu(111) surface. This paper is basically methodological and aimed at validating the use of a three body potential model, that has been proposed recently by ourselves [9], in investigating diffusion processes taking place on the copper surface. Due to the simplicity of the classical model we shall use for describing diffusion and to the approximations involved in obtaining the best parametrized potential energy function describing the adsorbate–surface interaction, our results will be of interest in rationalizing the qualitative behavior of alkali metals when diffusing through the copper surface. We consider the simplest picture in which one adsorbate particle is allowed to diffuse on the surface passing through different adsorption sites, therefore our analysis is valid basically in the limit of low coverage regime. Our study is based on DFT calculations that provide the adsorption energies used to determine analytic potential functions which in turn are used to obtain the surface corrugation on which the alkali moves.

Computationally, the representation of the surface by considering one or more layers of atoms may produce different results concerning diffusional constants and activation energies associated with a given diffusional path. Therefore, it is interesting to identify the effect on the above mentioned diffusional parameters due to the different representations used to describe the substrate. In this paper we study the diffusional motion of alkali metals on (111) copper surfaces that will be represented by one layer (2D representation) and three layers of atoms (3D representation). Characterization of 2D and 3D surface corrugation, estimation of diffusion constants and activation energies are obtained by means of the use of an analytic model potential knowing that it reproduce correctly the calculated adsorbate–surface interactions [9].

2. Methodology

2.1. Calculations

In a recent paper we have shown that although HF and DFT methods yield to similar global trends in the description of adsorption processes of alkali metals on a (111) copper surface, numerically DFT calculations

led to better adsorption energies [9]. Our DFT calculations, using the local density approximation (LDA) have been used to obtain a parametric expression accounting for the adsorbate–substrate interaction energy.

In determining the correct parameters defining the adsorbate surface potential function, cluster models were used to mimic the available adsorption sites on the Cu(111) surface. A (111) surface presents three different adsorption sites which are called threefold (tf), bridge (br) and top (tp). The minimum cluster size representing fairly well these three adsorption sites was built up with seven Cu atoms [9]. The geometrical disposition of the seven atoms generates two types of clusters. Adsorption on a top position has the alkali facing a Cu atom which is surrounded by six other Cu atoms in a planar D_{6h} symmetric hexagonal array. Adsorption on a threefold site has the adsorbate facing three Cu atoms ordered at the vertex of a triangle with two other (incommensurate) layers, defined by three (second layer) and one (third layer) Cu atoms respectively, being also considered. In the adsorption on a bridge position we use the same array of Cu atoms as for the threefold site but the adsorbate now faces two surface atoms. We refer the reader to our previous work for the characterization of model clusters [9].

Although this paper is not devoted to the analysis and discussion of the DFT adsorption energies, let us give some indication of how the calculations were carried out. Ab initio LDA–DFT calculations were performed on the composite alkali atom (adsorbate) copper cluster (surface) systems using the ADF package that uses Slater-type basis functions and performs highly optimized numerical integration in the evaluation of matrix elements of the Fock operator [10]. For the Cu atoms a frozen core of up to 18 electrons was considered, and a triple- ζ basis set was used for valence electrons [10]. For the Li and Na atoms the 1s electrons were modelled as frozen cores whereas the outershell electrons were considered through triple- ζ plus polarization basis sets. In the case of potassium a frozen core involving the 1s, 2s and 2p electrons was employed, the 3s, 3p and 4s electrons being considered through a triple- ζ basis set. The LDA used in our calculations employs the formulas given by Vosko et al [11]. The gradient corrections, given by Becker [12] and Perdew [13], were also used in order to get a better approximation for the exchange

and correlation contributions to the energy functional. Again, we refer the reader to [9] for technical details on the calculations.

2.2. Potential model

We have shown that the following analytic potential leads to quite reliable results for the interaction of alkali metals (Li, Na, K) with a Cu(111) surface [9]:

$$E(\vec{R}) = \sum_{i=1}^{N_s} \left(a e^{\alpha(\vec{R}-\vec{r}_i)} + b e^{\beta(\vec{R}-\vec{r}_i)} \right) \left[\frac{\rho_s}{\rho_i} \right]^2 \quad (1)$$

where $\vec{r}_i \equiv \{x_i, y_i, z_i\}$ is the position of atom i on the surface and $\vec{R} \equiv \{X, Y, Z\}$ is that of the adsorbate atom. N_s is the number of Cu atoms (for obtaining a quasi-infinite representation of the surface we set $N_s = 800$); a , b , α and β are adjustable parameters obtained by fitting the DFT adsorption energies; ρ_s is an empirical parameter that has been adjusted to obtain simultaneously a reliable representation of the interaction energy on all three sites; ρ_i defines the position of any copper atoms with respect to a new origin defined by the projection of adsorbate on the surface. Therefore, the multiplicative factor ρ_s/ρ_i in Eq. (1) is allowing three body interactions. The resulting potential parameters are given in Table 1.

For any position of the adsorbate we determine the energy minimum by evaluating E at different values of Z keeping X and Y fixed in such a way that the adsorbate is always facing one of the adsorption sites. Then we allow the adsorbate to jump to another position and evaluate its corresponding energy minimum. The procedure is repeated for as many points as needed. The set of minimum energy points gives rise to the so-called surface corrugation [9]. Physically, surface corrugation is the potential surfaces seen by the adsorbate as it moves on the substrate following minimum energy paths. Surface corrugation will be used to characterize the diffusional motion of the adsorbate on the copper surface.

Table 1
Potential parameters of Eq. (1)

System	a	b	α	β
Li-Cu(111)	49.600	-148	-3.32	-0.20
Na-Cu(111)	77.200	-132	-3.20	-0.20
K-Cu(111)	31.200	-128	-2.40	-0.20

2.3. Diffusion on the surface

Surface corrugation obtained through Eq. (1) gives the position of global minima and saddle points connecting them. Saddle points are transition states energetically characterized by activation energies measured from the adjacent minimum. After identifying the transition state for a given diffusional process and the activation energy estimated, it can be used into the classical transition state model to estimate the diffusion constants. For a given $i \rightarrow j$ diffusion path we can write [14]:

$$D_{i \rightarrow j} = D_{ij}^0 e^{-E_a/kT} \quad (2)$$

with

$$D_{ij}^0 = \frac{m_i a^2}{2d} \nu_i \quad (3)$$

where $E_a = E_j - E_i$ is the activation energy associated with process $i \rightarrow j$ (E_a is the energy barrier connecting sites i and j and $E_i \equiv E_i(R_e)$ is the potential energy at the equilibrium distance for the i th adsorption site); ν_i is the frequency at the equilibrium distance for the i th adsorption site; a is the minimum distance among two adjacent adsorption sites; d is the dimensionality of the diffusional space and n is the number of ways the alkali can escape from a given binding site to another specific site [14].

To determine the frequency ν_i we assume that the adsorbate is trapped into an harmonic potential at the surface site. Therefore ν_i can be calculated through the following expression:

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k_i}{M} \right)^{1/2} \quad (4)$$

where M is the mass of the adsorbate and k_i is the strength constant that within the harmonic approximation can be defined as [15]:

$$k_i = \frac{2[E_i(Z_{\min} + \Delta Z) - E_i(Z_{\min})]}{[(Z_{\min} + \Delta Z) - (Z_{\min})]^2} \quad (5)$$

The above equations shall be used to characterize the diffusional motion of the adsorbate on the copper surface.

3. Results and discussion

The analytic potential given in Eq. (1) allows one to

compare the changes produced in the adsorbate–surface interactions for different representations of the surface. The morphology of a (111) surface tells us that a detailed description of adsorption on these surfaces must consider at least three layers of atoms. One of the advantages of using the analytic potential given in Eq. (1) is that it allows us to consider as many layers as needed, only by adding layers of atoms defined at a distance z_i from the first layer, with z_i being a multiple of 2.09 Å, the experimental distance between the copper layers. Note that a monolayer of copper atoms is defined by the positions $r_i \equiv \{x_i, y_i, 0\}$. The most relevant representations of a Cu(111) surface corresponds to surfaces having one layer (2D) and three layers (3D) of atoms. A monolayer representation is expected to give a good description of the adsorption especially on a top site. The other adsorption sites (tf and br), although correctly described, may present some inaccuracy in the evaluation of the associated energies. A 3D representation (with three copper layers) is therefore necessary

basically to improve the representation of threefold and bridge sites. In the following sections we will analyse our results for these two representations of the surface.

3.1. 2D representation of Cu(111)

For a quasi infinite surface we have obtained that our potential reproduces correctly the DFT interaction energies of the system [9]. In this case, the ρ_i values that best fit the DFT calculations are 1.91 Å for Li, 2.82 Å for Na and 2.68 Å for K. The adsorbate–(2D)surface interaction energy curves produced by Eq. (1) are shown in Figs. 1–3 for Li, Na and K systems, respectively. In each figure we display the curves associated with the different adsorption sites. It should be mentioned that the minimum energy positions are in perfect agreement with DFT calculations although the total potential energies obtained by using Eq. (1) are somewhat smaller than the DFT reference values. This latter is a consequence of the quasi

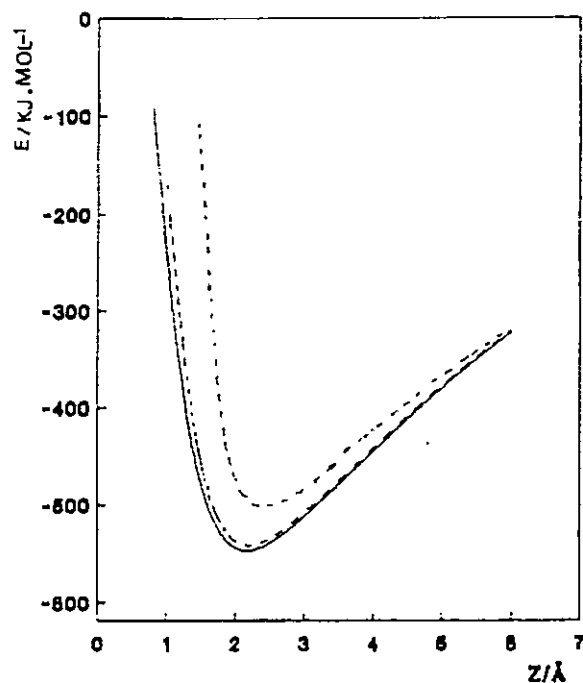


Fig. 1. Representation of the adsorption energy of Li on a (111) copper (2D) surface obtained by using Eq. (1). (—): adsorption on threefold site; (---): adsorption on bridge site; (···): adsorption on top site

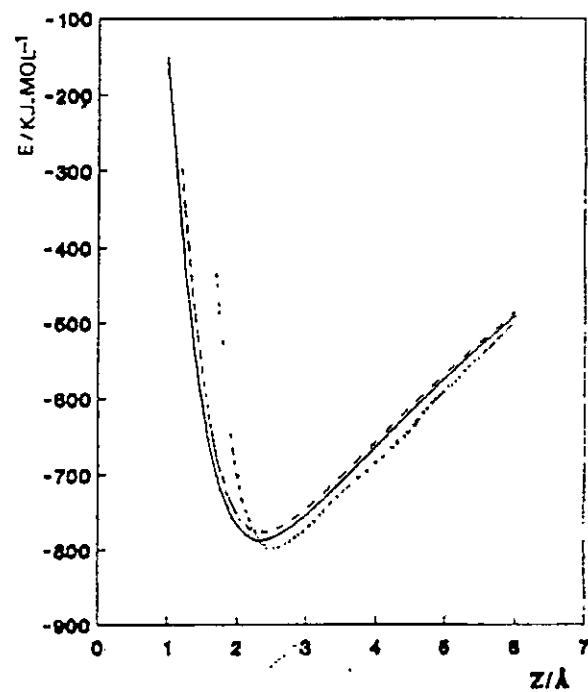


Fig. 2. Representation of the adsorption energy of Na on a (111) copper (2D) surface obtained by using Eq. (1). (—): adsorption on threefold site; (---): adsorption on bridge site; (···): adsorption on top site.

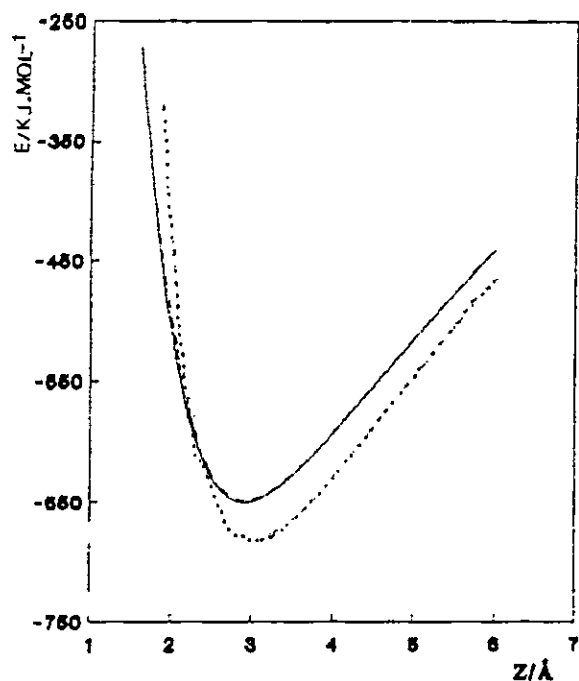


Fig. 3. Representation of the adsorption energy of K on a (111) copper (2D) surface obtained by using Eq. (1). (—): adsorption on threefold site; (---): adsorption on bridge site; (· · ·): adsorption on top site.

infinite representation of the surface (see [9] for comparison) but it does not affect the global relative energies. The only available experimental data concerning the position of K adsorbed on a Cu(111) surface is based on surface-extended X-ray adsorption fine structure (SEXAFS) measurements at 70 K [16]. This study showed that potassium is adsorbed on a top site with an equilibrium distance of 3.05 ± 0.02 Å, a result that is in very good agreement with our calculations, as shown in Fig. 3.

3.2. 2D surface corrugation

Using Eq. (1) for a 2D representation (one layer of copper atoms), the corresponding surface corrugations were obtained. Results are shown in Figs. 4–6. It is worth noting that the symmetry of the actual copper surface is correctly reflected on the surface corrugation. This confirms the reliability of our model potential and helps in assessing the quality of Eq. (1) in describing the adsorption phenomena.

We note in Fig. 4 that Li sees a quite structured surface where adsorption sites are clearly distinguishable from one another. For this system, barriers to diffusion appear to be narrower than in the cases of Na and K. Clearly the *tf* sites present the minimum energy for chemisorption, the remaining sites can be seen as potential barriers separating the *tf* sites. The behavior of Na and K systems are quite different, their

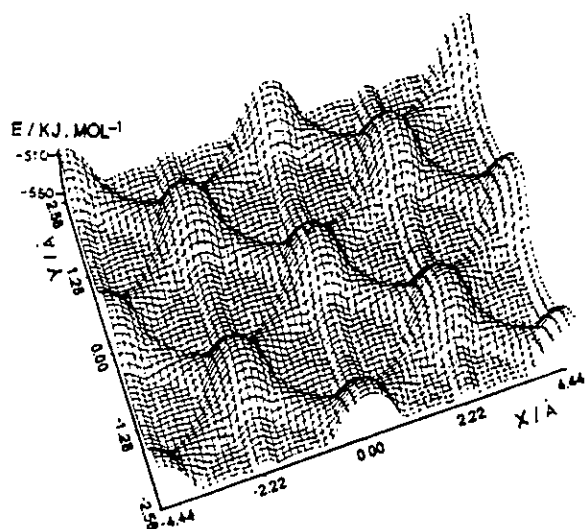


Fig. 4. Cu(111) surface corrugation obtained for the adsorption of Li using a 2D representation.

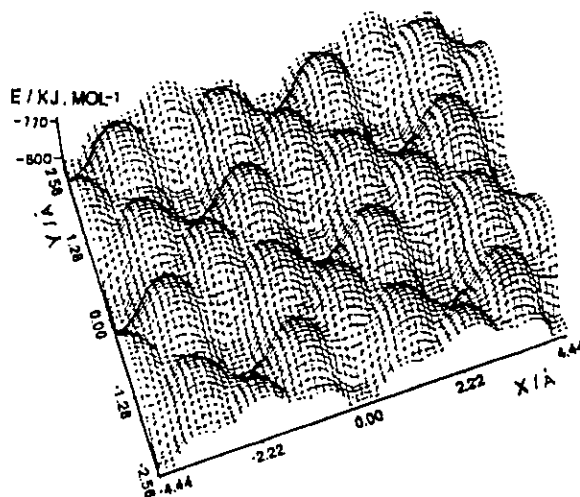


Fig. 5. Cu(111) surface corrugation obtained for the adsorption of Na using a 2D representation.

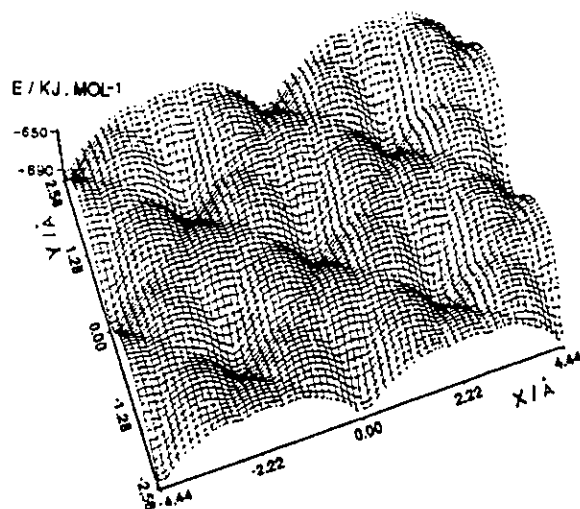


Fig. 6. Cu(111) surface corrugation obtained for the adsorption of K using a 2D representation

surface corrugations are less structured than that of the Li atom. In Fig. 5, we see that for Na the tp position corresponds to a minimum energy for chemisorption. In this case the tf sites are also available for adsorption but they are energetically less probable than the tp sites. The br sites could be considered as a transition positions connecting two tf or two tp sites. For the K-Cu(111) system the most probable position for chemisorption is the tp, the tf sites are energetically less probable whereas again the br sites behave as transition positions separating two tp or two tf sites.

3.3. Diffusion on the 2D surface

The adsorbate is expected to occupy a minimum energy site so that the diffusional process will start only when the energy of the system is higher than the potential barrier associated to it. In this section we analyse the different diffusional paths in terms of the activation energies connecting two adsorption sites. Activation energies are used to characterize

Table 2
Diffusion constants (D_{ij}^0) and activation energies (E_a) for the diffusion of Li on Cu(111)-2D

Path (i → j)	D_{ij}^0 (cm ² seg ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)
tf → tf	5.52×10^{-15}	5.43

Table 3
Diffusion constants (D_{ij}^0) and activation energies (E_a) for diffusion of Na on Cu(111)-2D

Path (i → j)	D_{ij}^0 (cm ² seg ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)
tf → tf	1.29×10^{-14}	9.86
tf → tp	1.29×10^{-14}	2.38
tp → tf	6.42×10^{-14}	15.25
tp → tp	1.93×10^{-14}	25.51

the most probable diffusional path between two available adsorption sites. In Tables 2-4 we show the resulting diffusional constants D_{ij}^0 and activation energies (E_a) for Li, Na and K systems, respectively. In general, the activation energy is smaller for diffusion between two tf sites than for diffusion between two tp sites. Corrugation surfaces show that the most probable paths are the ones passing through the br sites. In Table 2 we display the data associated with this diffusional path for Li. Lithium is expected to be adsorbed on a threefold site from which diffusion is considered. The activation energy for the tf → tf process is quite small but significant with respect to kT (about 3 kJ mol⁻¹ at $T = 300$ K) being 5.43 kJ mol⁻¹. Na and K are adsorbed on top sites. Figs. 5 and 6 show that starting from tp sites, these atoms may choose between different diffusional paths (tp → tf and tp → tp), the most probable being the one presenting the smaller activation energy. Diffusion of Na and K from tf sites are favoured by low activation energies. At 300 K, barriers for the tf → tp and for tf → tf (in the case of potassium) processes, are not significant (see Tables 3 and 4) allowing free diffusion among these sites. From a tf site Na may go to another tf site with activation energy of 9.86 kJ mol⁻¹, significantly higher than the reference kT value.

Table 4
Diffusion constants (D_{ij}^0) and activation energies (E_a) for diffusion of K on Cu(111)-2D

Path (i → j)	D_{ij}^0 (cm ² seg ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)
tf → tf	1.60×10^{-14}	1.68
tf → tp	1.60×10^{-14}	2.54
tp → tf	1.54×10^{-14}	39.16
tp → tp	4.61×10^{-14}	40.83

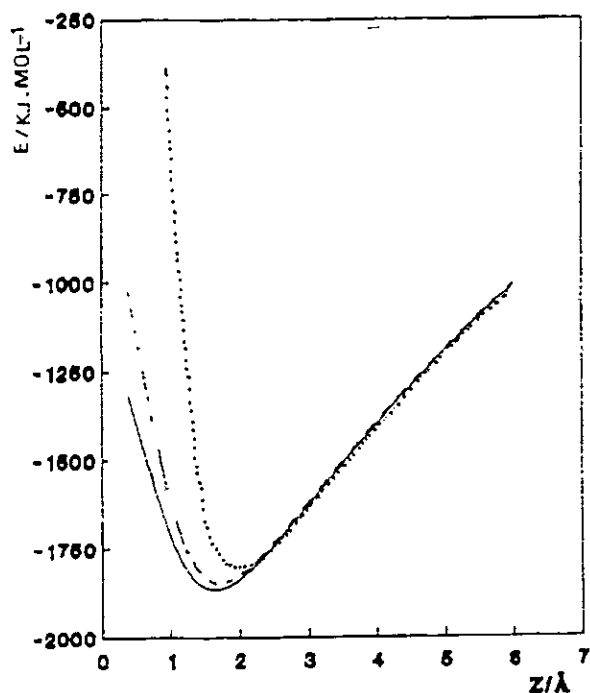


Fig. 7. Representation of the adsorption energy of Li on a (111) copper (3D) surface obtained by using Eq. (1). (—): adsorption on threefold site; (---): adsorption on bridge site; (···): adsorption on top site.

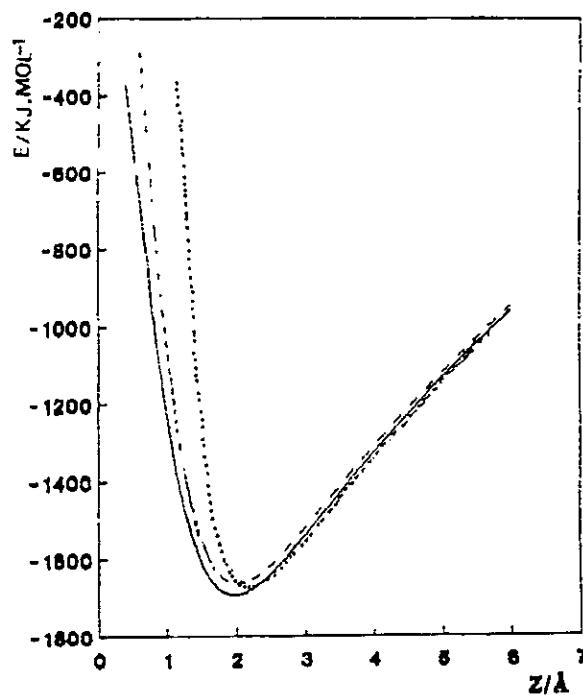


Fig. 8. Representation of the adsorption energy of Na on a (111) copper (3D) surface obtained by using Eq. (1). (—): adsorption on threefold site; (---): adsorption on bridge site; (···): adsorption on top site.

3.4. 3D representation of Cu(111).

In this section we consider the copper substrate built up of three layers. In this case the best values for the parameters ρ_i are 2.46 Å, 2.56 Å and 2.56 Å for Li, Na and K systems, respectively. The adsorption curves obtained from Eq. (1) for these systems are displayed in Figs. 7–9. In comparison with the 2D systems, we note that inclusion of the other two layers changes the adsorption patterns found in the 2D cases. One important result found when going from a 2D to a 3D representation is that equilibrium positions are shifted to smaller distances by about 0.5 ± 0.1 Å. This is due to the fact that an adsorbate on a threefold or on a bridge position is favoured by the stabilizing interactions due to the new layers of substrate atoms. It is interesting to note that for Li, the tf sites are still the preferred adsorption sites. However, we find that Na now adsorb on a tf site (tp in a 2D representation) whereas K is adsorbed on either a tf or a tp sites, in

agreement with recent theoretical evidence in that K may adsorb on unusual sites [6].

3.5. 3D surface Corrugation

Our three body potential given in Eq. (1) is now used to generate the surface corrugations for the 3D representations of the substrate. The resulting surface corrugation are shown in Figs. 10–12. We note that 3D surface corrugations are quite different to the ones obtained through a 2D representation. Perhaps the most remarkable feature in a 3D representation is that it is possible to distinguish two kinds of tf sites, which present different symmetry. These are of tetrahedral (T) and octahedral (O) symmetry. In a T threefold site one copper atom belonging to the second layer is just below the center of the plane formed by three atoms of the first layer. In an O threefold site there are three atoms of the second layer in a staggered arrangement with respect to the first layer. These two sites are adjacent and connected through

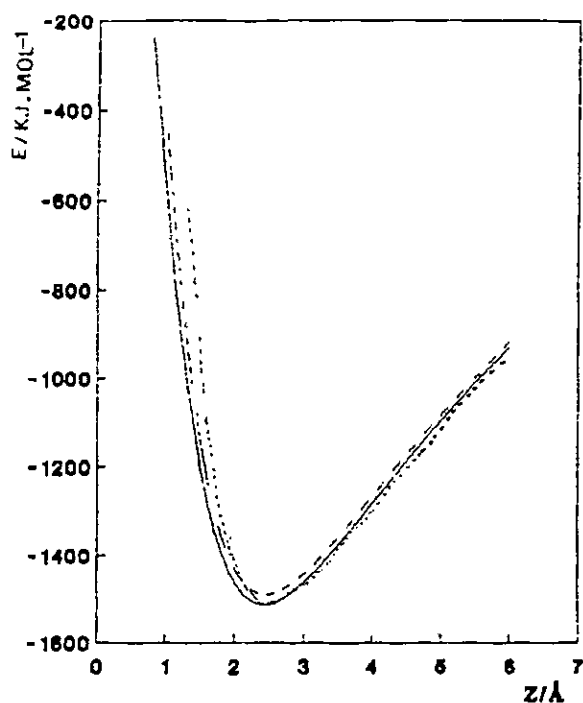


Fig. 9. Representation of the adsorption energy of K on a (111) copper (3D) surface obtained by using Eq. (1). (—): adsorption on threefold site; (---): adsorption on bridge site; (· · ·): adsorption on top site.

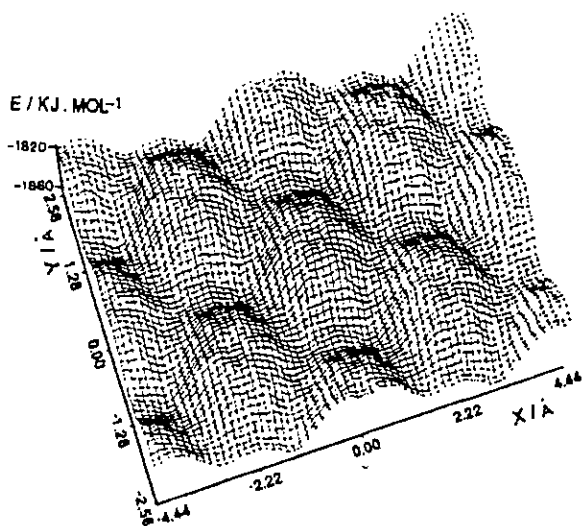


Fig. 10. Cu(111) surface corrugation obtained for the adsorption of Li using a 3D representation

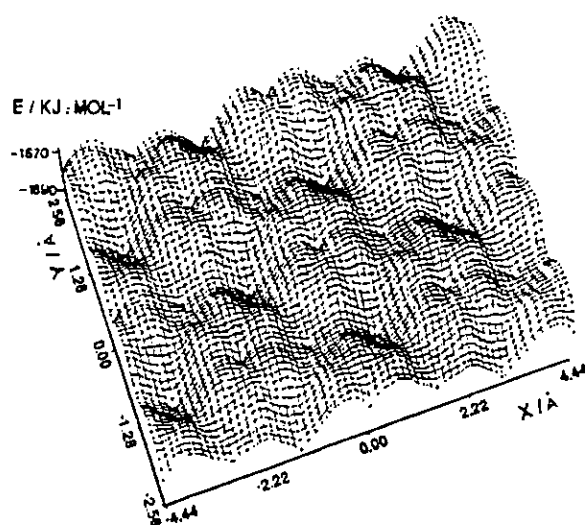


Fig. 11. Cu(111) surface corrugation obtained for the adsorption of Na using a 3D representation.

a bridge site. No matter the adsorbate is, our results show that an O site is the most probable adsorption site presenting quite a narrow potential well. In the case of Li our results show that in a 3D representation the tp is not the most probable adsorption site. In contrast to the 2D results, Na is expected to be adsorbed on a tf site rather than on a tp site, its surface corrugation shows quite deep potential wells for the tf sites. For K we find that both tf and tp sites are

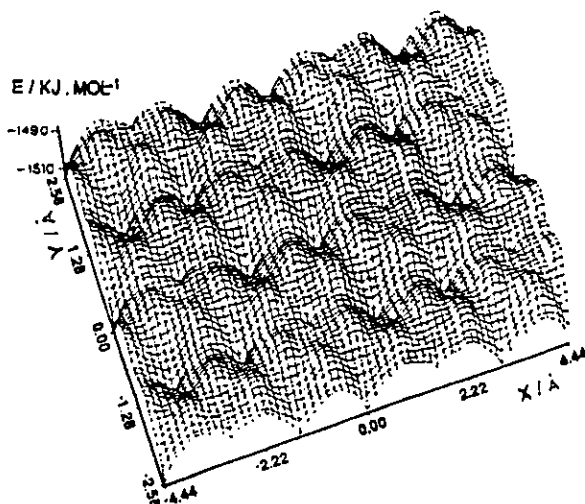


Fig. 12. Cu(111) surface corrugation obtained for the adsorption of K using a 3D representation.

Table 5
Diffusion constants (D_{ij}) and activation energies (E_a) for diffusion of Li on Cu(111)-3D

Path (i → j)	D_{ij} (cm ² seg ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)
tt(O) → tt(T)	6.49×10^{-7}	19.33
tt(T) → tt(O)	4.54×10^{-7}	5.25
tt(O) → tp	4.85×10^{-7}	50.69
tt(T) → tp	4.54×10^{-7}	36.51
tp → tt(O)	1.06×10^{-7}	4.47
tp → tt(T)	1.06×10^{-7}	4.32
tp → tp	6.38×10^{-7}	26.94

preferred sites for adsorption. It should be noted that in all cases the bridge site corresponds to saddle points connecting the different adsorption sites.

3.6. Diffusion on the 3D surface

Using Eq. (2) we have computed diffusion constants for various diffusional paths. In Tables 5–7 we display the corresponding numerical results of D_{ij} and E_a . In all cases the D_{ij} values are higher than the ones found for the 2D representation. As shown by the corresponding surface corrugation (Fig. 10), Li is expected to be adsorbed on a tetrahedral tt site from which it can diffuse to a top site or to an octahedral tt site, being this latter the most probable process according to the activation energy associated. Note that for this process the activation barrier is quite similar to the one obtained in the 2D representation. Sodium is expected to be adsorbed on a tt(O) site from which it can diffuse to a top site or, most probably, to an octahedral tt' site. For the K case we found activation energies going from 5 to 23 kJ mol⁻¹, which are considerably lowered with respect to the ones found in

Table 6
Diffusion constants (D_{ij}) and activation energies (E_a) for diffusion of Na on Cu(111)-3D

Path (i → j)	D_{ij} (cm ² seg ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)
tt(O) → tt(T)	5.32×10^{-7}	28.57
tt(T) → tt(O)	5.21×10^{-7}	12.70
tt(O) → tp	5.32×10^{-7}	40.84
tt(T) → tp	5.21×10^{-7}	24.72
tp → tt(O)	4.42×10^{-7}	18.15
tp → tt(T)	4.42×10^{-7}	17.86
tp → tp	2.65×10^{-7}	5.88

Table 7
Diffusion constants (D_{ij}) and activation energies (E_a) for diffusion of K on Cu(111)-3D

Path (i → j)	D_{ij} (cm ² seg ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)
tt(O) → tt(T)	2.03×10^{-6}	19.33
tt(T) → tt(O)	1.83×10^{-6}	5.25
tt(O) → tp	2.02×10^{-6}	21.71
tt(T) → tp	1.83×10^{-6}	10.17
tp → tt(O)	1.37×10^{-6}	21.41
tp → tt(T)	1.37×10^{-6}	24.49
tp → tp	8.22×10^{-6}	23.18

the 2D representation. In this system we found that the most probable diffusion path is that occurring between a tt(T) site and a tt(O) site with an activation energy of 5.25 kJ mol⁻¹.

Finally, it is interesting to note that 3D surface corrugations present quite sharp maxima and minima, in contrast to the 2D corrugation surfaces. Therefore force constants associated with the preferred adsorption sites are expected to be higher than the ones in the 2D representation leading to higher barriers to diffusion. Comparison of activation energies obtained from a 2D and a 3D representation of the substrate suggests that addition of layers of copper atoms produces a stabilizing effect on the threefold sites and a destabilizing effect on the top sites. This effect is quite pronounced in the case of both Na and K, showing that a 3D representation is recommended for these systems.

4. Summary and conclusions

This paper was concerned with the study of different diffusional paths followed by alkali metals adsorbed on a (111) copper surface. We used a model potential to determine the adsorption energies and to characterize two different representations of the copper surface. We studied the effect on the diffusional parameters of these representation and gave theoretical evidence that a three layer representation of the substrate led to better results.

From the potential model used in this paper we were able to obtain surface corrugation for both, 2D and 3D representation of Cu(111). It was found that these surfaces present the correct symmetry of the substrate and greatly help rationalize the diffusion

mechanism of alkali metals on copper surface. It was shown that the use of a 3D representation for the copper surface produced quite important changes in the adsorption and diffusion patterns. In a 2D representation Li was adsorbed on a *tf* site whereas Na and K preferred *tp* sites. This situation changed in a 3D representation. Li was still adsorbed on a threefold site strongly stabilized by the presence of a copper atom of the second layer. An interesting result was that the adsorption pattern for Na and K changed when adding layers of substrate favouring unusual adsorption sites, in agreement with recent theoretical evidence [6]. Furthermore, a 3D representation gave a more detailed description of the adsorption sites, for instance, it distinguished energetically and structurally between two kinds of threefold sites.

It should be noted that our analysis was mainly qualitative and was valid in the limit of low coverage regime. The main result is that we have validated the quality of the potential function used. This suggests that it might be used in studies based on computer simulations to characterize not only the diffusional paths but also equilibrium thermodynamic properties.

Acknowledgements

The authors wish to thank for financial support projects No. 2950016/1995 (FONDECYT) and PG-027/1995 (Universidad de Chile). One of us (ATL) wishes to thank Ministerio de Educación y Ciencia (Spain) for an Academic Fellowship (reference SAB95-0018) at CSIC (Madrid) where part of this work was performed. The kind hospitality of Professor Yves G. Smeyers (CSIC, Madrid) is very much appreciated.

Helpful discussions with Professor Yves G. Smeyers and J. Maruani (CNRS, Paris) are gratefully acknowledged.

References

- [1] H.P. Bonzel, A.M. Brashaw and G. Ertl (Eds.), *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [2] G. Pacchioni and P.S. Bagus, *Surf. Sci.*, 269/270 (1992) 669.
- [3] S. Mizuno, H. Tochihara and T. Kawamura, *Surf. Sci.*, 292 (1993) L811.
- [4] H.L. Mayerheim, J. Wever, V. Jahns, W. Moritz, P.J. Eng and I.K. Robinson, *Surf. Sci.*, 304 (1994) 267.
- [5] J. Neugebauer and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, 71 (1993) 577.
- [6] J. Neugebauer and M. Scheffler, *Phys. Rev. B*, 46 (1992) 16067.
- [7] V. Bortolani, N.H. March and M.P. Tosi (Eds.), *Interaction of Atoms and Molecules with Solid Surfaces*, Plenum Press, New York, 1990.
- [8] F. Ruette (Ed.), *Quantum Chemistry Approaches to Chemisorption and Heterogeneous Catalysis*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1992.
- [9] L. Padilla-Campos, A. Toro-Labbé and J. Maruani, *Surf. Sci.*, (1996) in press.
- [10] Amsterdam Density Functional (ADF) Program, Department of Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit Amsterdam, Netherlands (1994).
- [11] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58 (1980) 1203.
- [12] A.L. Jeeke, *Phys. Rev. A*, 38 (1988) 3098.
- [13] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 33 (1986) 8820.
- [14] Keh-Dong Shiung, *J. Chem. Phys.*, 99 (1993) 9994.
- [15] L. Padilla-Campos and A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 330 (1995) 223.
- [16] D.L. Adler, I.R. Collins, X. Liang, S.J. Murray, G.S. Leatherman, K.D. Tsuei, E.E. Chaban, S. Chandavarkar, R. McGrath, R.D. Diehl and P.H. Citrin, *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 17445.

Theoretical Investigation of the Adsorption of Alkali Metals on a Cu(111) Surface

Luis Padilla-Campos^{†† 1}, Alejandro Toro-Labbé[†], Jean Maruani[≠]

[†] Comisión Chilena de Energía Nuclear, Casilla 188-D, Santiago, Chile.

^{††} Centro de Mecánica Cuántica Aplicada, Departamento de Química,
Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago, Chile

[≠] Laboratoire de Chimie Physique, UPMC and CNRS
11, rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

Abstract

We present a theoretical investigation, based on *ab initio* Hartree Fock (HF) and Density Functional Theory (DFT) methods and Cu_7 cluster models, of the adsorption of alkali metals (*Li*, *Na* and *K*) on a (111) copper surface. Results show that both methods agrees in that Lithium adsorbs on a three-fold hollow site and Potassium is adsorbed on a top site. For Sodium both calculations differs, DFT leads to adsorption on a top site whereas HF calculations predicts adsorption on a threefold site. Local specific interactions responsible for the stabilization of the alkalis on the different adsorption sites are identified and discussed in the frame of DFT. On the other hand, starting from a simple analytic function representing pairwise interactions, we present a procedure to obtain the surface corrugations obtaining good descriptions of its characteristic features like symmetry, position of the minima and saddle points.

¹CONICYT fellowship

1. Introduction

Alkali metals adsorbed on metal surfaces are among the simplest systems that can be used to understand the basic mechanisms of chemisorption. This is one of the reasons why they have been the subject of experimental and theoretical research for several years [1]. The knowledge of specific adatom-surface interactions is important for understanding a large number of phenomena taking place on metal surfaces. The availability of analytic potential functions representing such interactions helps give insights on such dynamical processes as adsorption, desorption, diffusion through the surface, dissociation and recombination. At a microscopic level, the study of such interactions can be made using quantum chemical calculations, the metal surface being represented by a limited-size cluster. The properties of the adatom-cluster composite system can then be analyzed in terms of chemical concepts that are usually used for molecular systems [2,3].

In general, the distribution of adsorption sites depends on temperature and coverage conditions [4]. In several cases, experimental evidence has shown that alkali adsorbates occupy top sites, where the adsorbate faces one surface atom [5-8]. However, a recent study based on DFT calculations of *Na* and *K* on an *Al*(111) surface suggested that at low coverage the threefold site, where the adsorbate is facing three surface atoms, is preferred [4,5]. At high coverage, the same study showed that the top and threefold sites become energetically undistinguishable for the adatoms. Besides temperature and coverage, other factors like corrugation of the surface and size of the adatom are important in determining the distribution of adatoms on different sites [4,5,7,9].

Coadsorption of alkali metals along with the reactive species on a catalytic metal surface produces local field effects that may increase significantly the molecular dissociation rates by activating specific molecular bonds. Copper is extensively used in heterogeneous catalysis processes usually as an alloy with other transition metals or metal oxides. In this context, the interaction of alkali metals with copper surfaces is of considerable interest in determining the catalytic mechanisms involved. In particular, since the experimental evidence of equilibrium positions and activation energies for the alkali-*Cu*(111) systems is meager [6-8] and quantum chemical studies have not been per-

formed so far, this investigation may stimulate new measurements and more refined calculations.

The present work deals with the adsorption of alkali metals (*Li*, *Na* and *K*) on a *Cu*(111) surface to provide preliminary information, we use small cluster models (*Cu*₇) chosen to represent the adsorption sites of the copper surface, on the relative stability and equilibrium distances of alkalis chemisorbed at selected sites. We use in this paper two *ab initio* methods for calculation of chemisorption bond energies: Restricted Hartree Fock Self Consistent Field (RHF) and Density Functional Theory (DFT) in the local density approximation (LDA) [3,10]. The results are used to fit analytic potential functions that characterize the adsorbate-surface interactions and to determine pair potentials which lead in turn, to corrugation potentials for an infinite surface.

The aim of this paper is mainly methodological. On one side we want to test the validity of different methodologies to compute adsorption energies. On the other hand, we propose a procedure to obtain surface corrugation from few calculated energy points. Although the results are necessarily subject to the uncertainties imposed by the size of the cluster models, our goal is to obtain preliminary information about the behavior of the alkali atoms as a function of the distance to the metal surface, in order to characterize the adsorption sites preferred by the adatom.

2. Computational Procedures

2.1 Cluster Models for the Adsorption Sites. The nature of the adsorbate-surface interaction has been successfully described by means of cluster models [1,11,12]. In our calculations two *Cu*₇ clusters were used to represent three specific adsorption sites on the *Cu*(111) surface. These are called threefold (*tf*), bridge (*br*) and top (*tp*). A *Cu*-*Cu* distance of 2.56 Å (the distance in the bulk solid) was used to built up the clusters shown in Figure 1. Adsorption on a threefold site has the adsorbate facing three *Cu* atoms ordered at the vertex of a triangle. Two other (incommensurate) layers, defined by three (second layer) and one (third layer) *Cu* atoms respectively, being also considered (Figure 1a). In the adsorption on a bridge position we use the same array of *Cu* atoms as for the threefold site but the adsorbate now faces two surface atoms. For adsorption on a top site

only the first nearest neighbors in the first layer are represented. Therefore, adsorption on a top position presents the alkali facing a *Cu* atom which is surrounded by six other *Cu* atoms in a planar monolayer D_{6h} symmetric hexagonal array (Figure 1b). The adsorbate-surface interaction energies were computed at different values of the distance Z , by moving the alkali atom along a direction perpendicular to the considered site on the copper surface. Throughout this paper, interaction energies are taken relative to the energy of the fully dissociated system ($M^+ + Cu(111)^-$) [1].

2.2 Hartree-Fock Calculations. *Ab initio* RHF-SCF calculations were performed on the composite alkali atom (adsorbate) copper cluster (surface) system without considering the basis set superposition error. For copper atoms pseudopotentials were used to mimic the repulsion, exchange and orthogonality effects due to the inner core electrons, the valence pseudo-orbitals being derived by least-square fits [13]. 18 core electrons and 11 electrons in valence orbitals ($3d^{10}4s^1$) were employed to generate the total configuration of the *Cu* atoms. The valence orbitals were described by a primitive $3d4s4p$ Gaussian basis set. The $3d$ and $4s$ Hartree-Fock orbitals were taken from the lowest energy multiplet of the $3d^{10}4s^1$ configuration whereas the $4p$ orbitals were taken from the lowest energy multiplet of the $3d^{10}4p^1$ configuration. For alkali atoms all electrons were explicitly considered to describe the electronic structure and gaussian basis sets were used. An extended 6-31G basis set was employed in the calculations with *Li* and *Na* whereas for *K* a minimum STO-3G basis set was used. The calculations were performed using the Gaussian 92 package [14] on a Cray 96 computer.

2.3 Density Functional Calculations. *Ab initio* DFT calculations, in the local density approximation (LDA), were performed on the same systems, using the ADF (Amsterdam Density Functional) package which is characterized by the use of a density fitting procedure to obtain accurate Coulomb and exchange potentials in the SCF cycles [15]. ADF uses Slater-type basis functions and performs highly optimized numerical integration in the evaluation of matrix elements of the Fock operator. For the *Cu* atoms a frozen core of up to 18 electrons was considered, and a triple- ζ basis set was used for valence electrons [15]. For the *Li* and *Na* atoms the $1s$ electrons were modelled as frozen cores whereas the outershell electrons were considered through triple- ζ plus polarization basis sets. In the case of potassium a frozen core in-

volving the 1s, 2s and 2p electrons was employed, the 3s, 3p and 4s electrons being considered through a triple- ζ basis set. The LDA used in our calculations employs the formulas given by Vosko, Wilk and Nusair [16]. Since it has been observed that in *s-d* bonded systems LDA results overestimate systematically binding energies [17], it is necessary to introduce gradient corrections not only to avoid overbinding but also to obtain good descriptions of electronic structures. It is important to mention that in our systems results using LDA without nonlocal corrections, although qualitatively similar to the ones including gradient corrections, systematically overestimate the adsorption energies by about 20 to 30 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. For this reason we consider more adequate to show here only the DFT results that include the gradient corrections. To avoid overbinding and to have a better description of the exchange and correlation contributions to the energy functional, we have used the nonlocal corrections given by Becker [18] and Perdew [19].

3. Results and Discussion

3.1 Cluster Models. In our study we use two different Cu_7 clusters to model the different adsorption sites, Figure 1. To validate this choice we have performed test calculations using two different Cu_{11} clusters. Results showed the same trends concerning the preferred adsorption sites as found with the Cu_7 clusters although adsorption energies on Cu_{11} clusters were different from the ones obtained with Cu_7 clusters (about 2-8% difference). This result suggest that the preference for a given adsorption site on a $\text{Cu}(111)$ surface is primarily determined by local interactions, long range interactions appear to be less important at this respect. This is in agreement with a recent study using the atom-embedding model of Finnis and Sinclair of *Cu*-adatom clusters on $\text{Cu}(100)$ and $\text{Cu}(111)$ [20]. In contrast to the (100) surface, results show that on the (111) surface only the interaction with nearest-neighbours atoms were important.

On the other hand, the most important one-electron energy produced by any Kohn-Sham calculation is the Fermi energy, or equivalently the work function. The work function we obtain from the naked Cu_7 clusters of Figure 1 are 4.14 eV (a) and 4.33 eV (b). The alkali-induced work function shift is about 0.50 eV to 1.0 eV depending on the adsorbate and cluster symmetry. These results compares qualitatively well with the available experimental re-

sults that predict a work function values of 4.93 eV for the clean copper surface and shifts induced by the alkali at low coverage quite similar to our estimations [21–23]. These results show that although our clusters do not intent to mimic the whole surface, they give the correct qualitative trends and may be used as a first approximation to study adsorption processes in these systems.

3.2 Adsorption of Li on Cu(111). In Figures 2a and 2b we display the potential energy curves for the adsorption of an *Li* atom on the different sites of the Cu(111) surface, obtained by means of RHF and DFT calculations, respectively. Globally the DFT and RHF calculations yield similar trends: both indicate *Li* would be adsorbed preferentially on a threefold site, followed by bridge and top sites, although the DFT curves show that these latter sites are practically undistinguishable at the equilibrium region. It is interesting to note that the RHF calculations lead to an equilibrium distances of 2.0 Å, nearly independent of the adsorption site, whereas the DFT equilibrium distances vary from site to site, by about 0.2 Å. A comparative analysis of the curvatures at the minima shows that DFT results allow a wide librational motion of the adatom around the equilibrium position, whereas RHF calculations show a tighter adatom–surface interaction in all three sites. In Table 1 we give the relative energies at the equilibrium distances. We note that the preference for a given adsorption site is more pronounced at the RHF than at the DFT level even though the RHF calculations seem to overestimate the interaction energy. However, let us emphasize that both calculations point to *Li* preferring the threefold site; the next preferred site would be the bridge site, which is energetically closer to the threefold site probably due to the fact that their geometrical nature are somewhat similar.

3.3 Adsorption of Na on Cu(111). In Figures 2c and 2d we display the potential energy curves for the adsorption of *Na* on *Cu*(111) and in Table 1 we give the corresponding energies at the equilibrium positions. We note that RHF calculations still give the threefold site as the most probable adsorption site for *Na*, followed by the bridge site with an energy difference, $\Delta E \approx 12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. In contrast to this, DFT calculations give the top site preceding the threefold site by $\Delta E \approx 15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ as the most probable adsorption site. Again DFT gives some dispersion of the equilibrium distances whereas RHF gives an equilibrium distance that is about the same for all adsorption

sites. Due to the larger radius of Na, this distance is slightly larger than that determined for *Li*. As for the adsorption of *Li*, DFT calculations allow quite large librational modes around the equilibrium positions.

3.4 Adsorption of K on Cu(111). In Figures 2e and 2f we display the potential energy curves for the adsorption of *K* on *Cu*(111) and in Table 1 we give the corresponding energies at the equilibrium positions. In this case both calculations predict the top site as being the most probable adsorption site, followed by the threefold site in the RHF calculations. In the DFT calculations the threefold and bridge sites are energetically indistinguishable, and a rather large splitting spaces the curve for the top site from those for the threefold and bridge sites. Now both calculations show the same equilibrium distances for the different adsorption sites. Recently a surface-extended X-ray-adsorption fine-structure (SEXAFS) study of *K/Cu*(111) has shown the top position as being energetically more favorable, with an equilibrium distance of 3.05 ± 0.02 Å at 65-70 K [7], in very good agreement with the Z_e results given in Table 1. Finally it should be mentioned that the minima are broader than in the previous cases.

3.5 Comparative Analysis. Properties of isolated alkali atoms and of their chemical compounds may help understand the composite systems we are dealing with in this paper. The chemistry of alkali metals is predominantly cationic, but there are cases which present some degree of covalency. For example, lithium organometallic compounds show a partially covalent character [24]. Furthermore, in some types of suboxides of rubidium and cesium metal-metal covalent bonds have been noticed [25]. In the cationic form, the small size of *Li* produces a charge-radius ratio exceptionally high, leading to anomalous behavior of many of its properties [24]. Lithium compounds show an appreciable tendency to aggregation and may involve high coordination numbers [26-28]. This is in agreement with our results, in that lithium prefers to be adsorbed on a threefold site where it is surrounded by three *Cu* atoms.

When the size of the alkali atom increases its charge density is more distributed in space, this leading to a weaker electrostatic interaction with the neighbouring charges. Other specific interactions, such as *orbital interaction*, can play an important role in the stabilization of the alkali metal on an ad-

sorption site. This seems to be the case for K , which prefers a top site mainly due to orbital contributions. In the case of Na , calculations are not so conclusive. However, it is interesting to note that energetically the Na system appears as being intermediate between the Li and K systems. We note that for a given site the averaged energy of Li and K correctly reproduces the order of appearance of that adsorption sites in the Na system. Although there is an uncertainty in the chemisorption bond energies obtained with different Cu_7 cluster models, the above observation shows consistency in the reported calculations.

On the other hand, since bond distances are relatively insensitive to the choice of the cluster, our results concerning chemisorption bond distances should be quite reliable and may help discussing the specific interactions that characterize adsorption on a given site. At this respect, it is interesting to point out that equilibrium distances obtained from the RHF calculations increases in perfect proportionality to the atomic radius. This should be indicating that in the RHF description no ionic contraction is present to indicate some degree of charge transfer as found in the analysis of DFT equilibrium distances. At the corresponding energy minimum, we have found that for the Li systems our DFT results predict a small net charge in the range of 0.05 to 0.38 when going from tf to tp . The Na systems show a charge varying from 0.41 to 0.57 when going from tf to tp . Experiments based on electron energy loss spectroscopy (EELS) estimate a charge transfer of about 0.5 for this system [29]. DFT calculations predict an important charge transfer from adsorbate to substrate for the K system, which reaches a maximum value of 0.84 for the top site (Table 1). These results suggests that K is practically ionic when adsorbed on a Cu surface, sodium shows a intermediate ionic-covalent behavior whereas, in contrast to what is expected for the Li system, lithium present a covalent behavior, as found in some organometallic compounds [24]. This finding should be verified by means of more refined calculations and experiments. On the other hand, these results might be rationalized in terms of the shifts in the work function due to the charge transfer from the adsorbate to the surface. Roughly, we have found that the work function decreases proportionally with respect to the charge transferred by the adatom.

3.6 Electrostatic and Orbital Contributions. It has been found ex-

perimentally that alkalis adsorbed on substrates of square and rectangular symmetry are in high coordination 4-fold hollow sites. However, in hexagonal substrates the equilibrium adsorption site corresponds to the highest-coordination adsorption hollow site and for others systems, the alkali occupies the lowest-coordination top site. The identification of factors determining the preferred adsorption site is therefore an open question. In order to contribute to characterize the factors that determine adsorption on a given site, in this section we analyze qualitatively the different contributions to the adsorption energy arising from the DFT calculations.

The ADF program calculates directly the binding energy of the system without substrating the total energies of the components. The total binding energy comes out from the following procedure: *a)* bring together the undisturbed fragments from infinity (separate atoms) to their actual position in the system. This leads to the electrostatic interactions, that involves electron-electron, electron-nucleus and nucleus-nucleus contributions. The above *putting together* procedure yields to overlapping occupied orbitals of the different fragments. *b)* The Pauli exclusion principle is now applied to these occupied orbitals, yielding the so-called exchange repulsion or Pauli repulsion. *c)* After relaxing to self consistency, this latter term is split up according to the energy changes associated with the density components in the different symmetry representations, this giving rise to the so-called orbital interactions. Note that in the DFT calculations the electrostatic interaction corresponds to the interactions among the initial undisturbed densities associated with the original fragments. The orbital contributions correspond to the interactions of the actual charge densities and therefore it contains some electrostatic interaction.

In order to analyze the alkali- Cu_7 interaction we are going to use the above energy decomposition, but restricted to the electrostatic and orbital interactions. We have found that the Pauli repulsion remains quite constant when changing the adsorbate and the cluster symmetry. Let us study the DFT adsorption energy on a threefold site with respect to that on a top site. These correspond to extremum behaviors since the energy curves of adsorption on a bridge site lie between those of top and threefold, as seen in Figure 2. Let us define $\varepsilon_{elc} = E_{elc}^{tf}/E_{elc}^{tp}$ and $\varepsilon_{orb} = E_{orb}^{tf}/E_{orb}^{tp}$, and analyse their behavior as a function of the distance Z . Results are shown in Figure 3.

We note in Figure 3 that in all three cases, at the equilibrium region, $\epsilon_{elc} < 1$ leading to $E_{elc}^{tf} \approx 0.80E_{elc}^{tp}$. This is indicating that although the electrostatic contribution to stabilization of a given adsorption site is important, it is not determining the preference of the adsorbate for a given site. When analyzing the orbital contribution at the equilibrium region, we note that for *Li* $\epsilon_{orb} > 1$ leading to $E_{orb}^{tf} > E_{orb}^{tp}$. This result suggest that in the case of *Li* it is stabilized on a threefold site mainly due to the orbital interactions. In *Na* we obtain that $E_{orb}^{tf} \leq E_{orb}^{tp}$. If we analyze this results in relation with the above results for *Li*, it is possible to conclude that the orbital energy is favouring the the top position in the *Na* systems. This trend will be confirmed in the case of the *K* systems where same analysis show that $E_{orb}^{tf} < E_{orb}^{tp}$ and therefore it becomes clear that the orbital interactions are stabilizing adsorption on a top site, result that is confirmed by the DFT energetic data given in Table 1. The above analysis lead to the conclusion that although the electrostatic interactions are important, it is the orbital interaction the one that finally is conditioning adsorption on a given site on the surface, it seems that the effectiveness of the orbital interactions is at the origin of stabilization of the adsorbate on a given site.

4. Potential Models and Surface Corrugation

4.1 Potential Model. It is convenient to use an analytic form to represent the potential energy of the adsorbate-substrate interaction as a function of Z . Furthermore, aiming at the development of potential models for use in simulation studies, a single potential function describing the interaction of the adsorbate with all three adsorption sites is desirable. Pair potentials defining the interaction between an adsorbate and a single substrate atoms can be obtained by defining adequately the position of this latter on the surface and its relative position with respect to the adsorbate atom. Pair potentials may be used to obtain a global description of adsorption phenomena without being limited by the size of the clusters.

Let \vec{r}_i be the position of atom i on the surface and \vec{R} that of the adsorbate atom. Our *ab initio* RHF and DFT results as a function of $\vec{R} = (X, Y, Z)$ with X, Y fixed for each site, have been used to fit the minimum energy curves. For RHF calculations these correspond to *tf* for *Li* (Figure 2a) and

for Na (Figure 2c) and to tp for K (Figure 2e). For DFT calculations these are the same with the exception of Na which prefers the top position (Figs. 2b,2d,2f). The following analytic form was considered:

$$E(\vec{R}) = \sum_{i=1}^N \left(ae^{\alpha(\vec{R}-\vec{r}_i)} + be^{\beta(\vec{R}-\vec{r}_i)} \right), \quad (1)$$

which is similar to that used by other authors to study the interaction of lithium and fluorine ions with a platinum metal surface [9]. The above potential is meant to reproduce just the minimum energy curves displayed in Figs. 2. In equation (1), N is the number of Cu atoms in the cluster and a , b , α and β are adjustable parameters. These parameters are given in Table 2 together with the average deviation (δ_{av}) of the adsorption energy obtained through Eqn.(1) with respect to the computed values. It can be noted that the δ_{av} values are rather small in both, RHF and DFT calculations showing a quite acceptable fit of the reference values, especially at RHF level.

Now, for each system (Li , Na or K) we keep the parameters obtained in the fitting of the minimum energy curve and try to fit the remaining curves of Figs. 2. To do so, a new parameter is necessary, this is added through a scaling function defining a new potential function in which three-body interactions are implicitly involved:

$$E(\vec{R}) = \sum_{i=1}^{N_s} \left(ae^{\alpha(\vec{R}-\vec{r}_i)} + be^{\beta(\vec{R}-\vec{r}_i)} \right) f(\rho_i) \quad (2)$$

with $\rho_i = \sqrt{(\vec{R} - \vec{r}_i)^2 - (Z - z_i)^2}$ being the projection on the surface of the distance of the adsorbate atom to the i -th copper atom. At this point we set $N_s \rightarrow \infty$ to mimic an infinite surface and modulate the inclusion of the new multiplicative factor. We thus expect Eqn.(2) to represent adequately the global behavior of the adatom adsorption on any site of the infinite surface. We found that the $f(\rho_i)$ that fits correctly the *ab initio* RHF and DFT results is $f(\rho_i) = (\rho_s/\rho_i)^2$, where ρ_s is a parameter which has been adjusted to yield the values given in Table 2. We have found that ρ_s is valid only where $\rho_i \geq \rho_s$, otherwise we take $\rho_s/\rho_i = 1$.

In Figure 4 we show the adsorption curves derived from Eqn.(2). When compared with Fig. 2, the main features of the original curves, like the position

of the minima and the order of appearance of the different curves, are well reproduced. However, Eqn.(2) gives energy values that are a little smaller than the original ones. This is due to the fact that, in evaluating the potential energy, we used $N_s \rightarrow \infty$ whereas the curves of Figs. 2 were obtained from the original cluster models. In particular, we found that $N_s > 800$ does not provide significant improvements to the energy curves.

4.2 Surface Corrugation. Equation (2) can now be used to compute the minimum energy associated to any point on the surface. In other words, since we have an analytic form for the adsorption energy of an adsorbate located at any position on the surface (not only the available adsorption sites), it is possible to evaluate the minimum energy corresponding to that position. In general, for a given position of the adsorbate we determine the energy minimum by evaluating E at different values of Z . Then we allow the adsorbate to jump to another position and evaluate its corresponding energy minimum. The procedure is repeated for as many points as needed. The set of minimum energy points gives rise to the so-called surface corrugation [9]. Surface corrugation are potential surfaces seen by the adsorbate as it moves along the substrate following a minimum energy path. These surfaces were obtained by minimizing the interaction energy when the adsorbate moves from one site to another (changing ρ_i).

Resulting surface corrugation are shown in Figures 5(a,b) for *Li*, 5(c,d) for *Na* and 5(e,f) for *K*. The consistency of our surface corrugation is first assessed by the fact that in our systems the symmetry of the copper surface is correctly reproduced. For RHF calculation the corrugation surfaces seen by *Li* and *Na* are quite similar. The threefold site presents a minimum energy of chemisorption for the alkali. The other two sites are potential barriers separating the threefold sites. At the bridge position, the barrier is somewhat smaller than that at the top position. The results for potassium are quite different. Here the top position corresponds to a minimum of energy for chemisorption. The threefold site is also a position available for chemisorptions, but with a lower adsorption probability than the top site. In this system the bridge site corresponds to a transition position between two threefold or two top sites. Since both the energy and symmetry of the *Cu*(111)-surface are well reproduced by the present model potential, this latter could be used as a reliable potential for simulation studies. Other con-

sequences of these potential model will be discussed in other works.

5. Summary and Conclusions

This paper has been concerned with the *ab initio* RHF and DFT study on the adsorption of alkali metals on a (111) copper surface. It has been shown that both calculations agree in describing adsorption of *Li* on a threefold hollow site and *K* on a top site. For *Na*, which has an intermediate ionic radius between *Li* and *K*, the RHF calculations give a threefold site as preferred while the DFT calculations give the top site as the most probable. It has been found that alkali metals behave in different ways when adsorbed on the copper surface. While *Li* shows a partial covalent character, *K* is practically ionic.

Since there is an uncertainty in the reported chemisorption bond energies obtained with different Cu_7 cluster models, we expect this investigation be the starting point for more refined calculations. More accurate description of chemisorption bond energies can be obtained through the use of embedding schemes where boundary conditions taking into account the effects of the rest of the crystal are introduced. However, despite the uncertainty of the bond energies, bond distances are relatively insensitive to the choice of the cluster. At this respect, our results are in agreement with the available experimental data for these systems.

In connection with the identification of factors determining the preferred adsorption site on a (111) copper surface, we have found that although the electrostatic interactions are important, it is the orbital interaction the one that finally is conditioning adsorption on a given site on the surface. Our results suggest that the effectiveness of the orbital interactions is at the origin of stabilization of the adsorbate on a given site.

One central point of this work has been concerned with a procedure aimed at obtaining analytic functions representing the surface corrugation. The procedure can be summarized as follows: (a) characterize pairwise potential parameters from a few computed energy points; (b) keeping these parameters, a new term (having the physical meaning of adding three-body interactions) is introduced; (c) evaluate the minimum energy points at any position of the

adsorbate on the surface, ensuring that the adsorbate will move following a minimum energy path. The general procedure depicted above allows rationalization of energy data of any adsorbate-substrate system. For the specific systems studied in this paper, the resulting surface corrugation led to identification of the positions of energy barriers hindering diffusional motion. In most cases a bridge site can be regarded as a transition site between two threefold or two top sites. This will be important in determining the barrier heights separating adsorption sites, which are key properties for obtaining diffusional parameters [30,31].

Note added in proof. We have used Eqn.(2) with the parameters reported in this paper to perform Monte Carlo (MC) simulations of the K-Cu(111) system at 80K. To check the quality of our potential we compared our MC results concerning the inverse square of the average nearest-neighbor spacing at different potassium coverages ($0.15 \leq \rho \leq 0.25$) obtaining an excellent agreement with the available experimental data. Also in agreement with experimental data are the MC results predicting a commensurate adlayer at one monolayer coverage ($\rho = 0.25$) and an incommensurate one for $\rho \neq 0.25$. These results will be published elsewhere [32].

Acknowledgments: Support from FONDECYT (project 2950016/95), Universidad de Chile (project PG-27/95) and IDRIS (Orsay) (computing grant) are acknowledged. One of us (A.T.L.) thanks Fundación Andes (Chile) and Université Pierre et Marie Curie (Paris) for an Academic Fellowship in Paris. The authors wish to thank Dr. Bert te Velde (Vrije Universiteit, Amsterdam) for guidelines on the ADF package; Dr. G. Berthier (CNRS, Paris) for stimulating discussions; Pr. M. Tronc (UPMC, Paris) for his interest in this work; and Dr. Salvador Miret-Artes (CSIC, Madrid) for critical review of the manuscript.

References

1. G. Pacchioni and P.S. Bagus, *Surf. Sci.*, **269/270** (1992) 669.
2. *Interaction of Atoms and Molecules with Solid Surfaces*. V. Bortolani, N.H. March and M.P. Tosi (Editors), Plenum Press, New York, 1990.
3. *Quantum Chemistry Approaches to Chemisorption and Heterogeneous Catalysis*. F. Ruette (Editor), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.
4. J. Neugebauer and M. Scheffler, *Phys. Rev. Letters*, **71** (1993) 577.
5. J. Neugebauer and M. Scheffler, *Phys. Rev. B*, **46** (1992) 16067.
6. S.Å. Lindgren, L. Walldén, J. Rundgren, P. Westrin and J. Neve, *Phys. Rev. B*, **28** (1983) 6707.
7. D.L. Adler, I.R. Collins, X. Liang, S.J. Murray, G.S. Leatherman, K.D. Tsuei, E.E. Chaban, S. Chandavarkar, R. McGrath, R.D. Diehl and P.H. Citrin, *Phys. Rev. B*, **48** (1993) 17445.
8. X. Shi, C. Su, D. Heskett, L. Berman, C. Kao and M.J. Bedzyk, *Phys. Rev. B*, **49** (1994) 14638; D. Heskett, P. Xu, L. Berman, C.-C. Kao and M.J. Bedzyk, *Surf. Sci.* **344** (1995) 267.
9. J. Seitz-Beywl, M. Poxleitner, M.M. Probst and K. Heinzinger, *Int. J. Quantum Chem.*, **42** (1992) 1141.
10. *Local Density Approximations in Quantum Chemistry and Solid State Physics*. J.P. Dahl and J. Avery (Editors), Plenum Press, New York, 1984.
11. *Cluster Models for Surface and Bulk Phenomena*, NATO ASI Series Vol. 283. G. Pacchioni, P.S. Bagus and F. Parmigiani (Editors), Plenum Press, New York, 1992.
12. P.S. Bagus and G. Pacchioni, *J. Chem. Phys.*, **102** (1995) 879.
13. P.J. Hay and W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82** (1985) 270.

14. M.J. Frisch, G.W. Trucks, M. Head-Gordon, P.M.W. Gill, M.W. Wong, J.B. Foresman, B.G. Johnson, H.B. Schlegel, M.A. Robb, E.S. Replogle, R. Gomperts, J.L. Andres, K. Raghavachari, J.S. Binkley, C. González, R.L. Martin, D.J. Fox, D.J. DeFrees, J. Baker, J.J.P. Stewart and J.A. Pople, *GAUSSIAN92*, Gaussian Inc., Pittsburgh, 1992.
15. Amsterdam Density Functional (ADF) Program. Department of Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands.
16. S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58** (1980) 1200.
17. V. von Barth in *Lectures on Methods of Electronic Structure Calculations*. B. Kumar, O.K. Andersen and A. Mookerjee (Editors), World Scientific Publishing, Singapore 1994, pp 21-62.
18. A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38** (1988) 3098.
19. J.P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **33** (1986) 8820.
20. M. Breeman, G.T. Barkema and D.O. Boerma, *Surf. Sci.*, **323** (1995) 71.
21. R. Dudde, K.H. Frank and B. Reihl, *Phys. Rev. B*, **41** (1990) 4897.
22. R. Dudde, L.S.O. Johansson and B. Reihl, *Phys. Rev. B*, **44** (1991) 1198.
23. D. Tang, D. McIlroy, X. Shi, C. Su and D. Heskett, *Surf. Sci.* **255** (1991) L497.
24. F.A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*. Interscience Publishers, USA, 1980.
25. A. Simon, *Structure & Bonding*, **36** (1979) 81.
26. R. Zeger, W. Rhine and G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (1974) 6548.
27. H. Koster, D. Thoennes and E. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **160** (1978) 1.

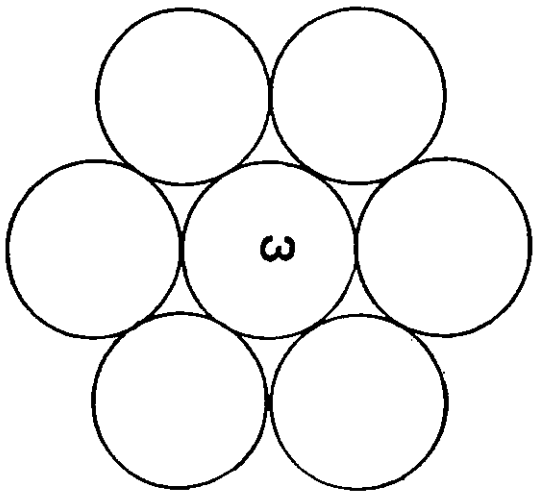
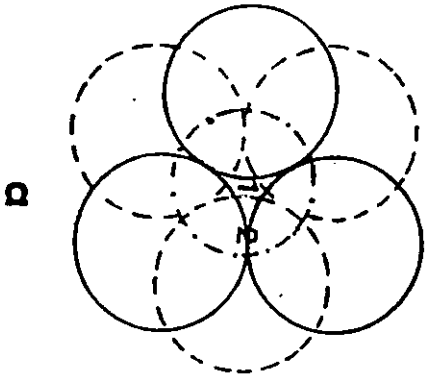
28. B. Schubert and E. Weiss, *Angew. Chem. (Int. Ed.)*, **22** (1983) 496.
29. S.Å. Lindgren, C. Svensson and L. Wallden, *Phys. Rev. B*, **42** (1990) 1467.
30. J.M. Cohen and A.F. Voter, *Surf. Sci.*, **313** (1994) 439.
31. L. Padilla-Campos and A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, (1996) in press.
32. L. Padilla-Campos and A. Toro-Labbé, to be published.

Table 1. Relative energies, equilibrium distances (Z_e) and DFT gross charges (ρ_g) at Z_e of alkali atoms adsorbed on a $Cu(111)$ surface. Energies are given in $kJ \cdot mol^{-1}$.

Atom	Site	E(RHF)	E(DFT)	ρ_g
<i>Li</i>	<i>tf</i>	-807.93 ($Z_e=2.00$)	-477.16 ($Z_e=2.00$)	0.047
<i>Li</i>	<i>br</i>	-787.60 ($Z_e=2.00$)	-471.41 ($Z_e=2.20$)	0.181
<i>Li</i>	<i>tp</i>	-718.23 ($Z_e=2.00$)	-467.42 ($Z_e=2.40$)	0.384
<i>Na</i>	<i>tf</i>	-699.33 ($Z_e=2.40$)	-416.78 ($Z_e=2.40$)	0.410
<i>Na</i>	<i>br</i>	-687.04 ($Z_e=2.40$)	-414.24 ($Z_e=2.40$)	0.417
<i>Na</i>	<i>tp</i>	-617.21 ($Z_e=2.40$)	-431.79 ($Z_e=2.60$)	0.573
<i>K</i>	<i>tf</i>	-354.91 ($Z_e=3.00$)	-334.09 ($Z_e=3.00$)	0.712
<i>K</i>	<i>br</i>	-324.49 ($Z_e=3.00$)	-332.58 ($Z_e=3.00$)	0.705
<i>K</i>	<i>tp</i>	-369.27 ($Z_e=3.00$)	-378.59 ($Z_e=2.90$)	0.841

Table 2. Potential parameters corresponding to the best fit of the energy curves from RHF and DFT data.

System	$a(kJ/mol)$	$b(kJ/mol)$	$\alpha(\text{\AA}^{-1})$	$\beta(\text{\AA}^{-1})$	δ_{av} (%)	$\rho_s(\text{\AA})$
$Cu(111) - Li$	11800	-920	-1.88	-0.50	0.31	1.90
$Cu(111) - Li$	49600	-148	-3.32	-0.20	2.96	1.91
$Cu(111) - Na$	32500	-518	-2.36	-0.39	0.16	1.85
$Cu(111) - Na$	77200	-132	-3.20	-0.20	4.43	2.82
$Cu(111) - K$	69300	-175	-2.50	-0.28	0.16	2.85
$Cu(111) - K$	31200	-128	-2.40	-0.20	5.04	2.68



PADILLA-CAMPOS *et al*

FIGURE 1

FIG. 1.

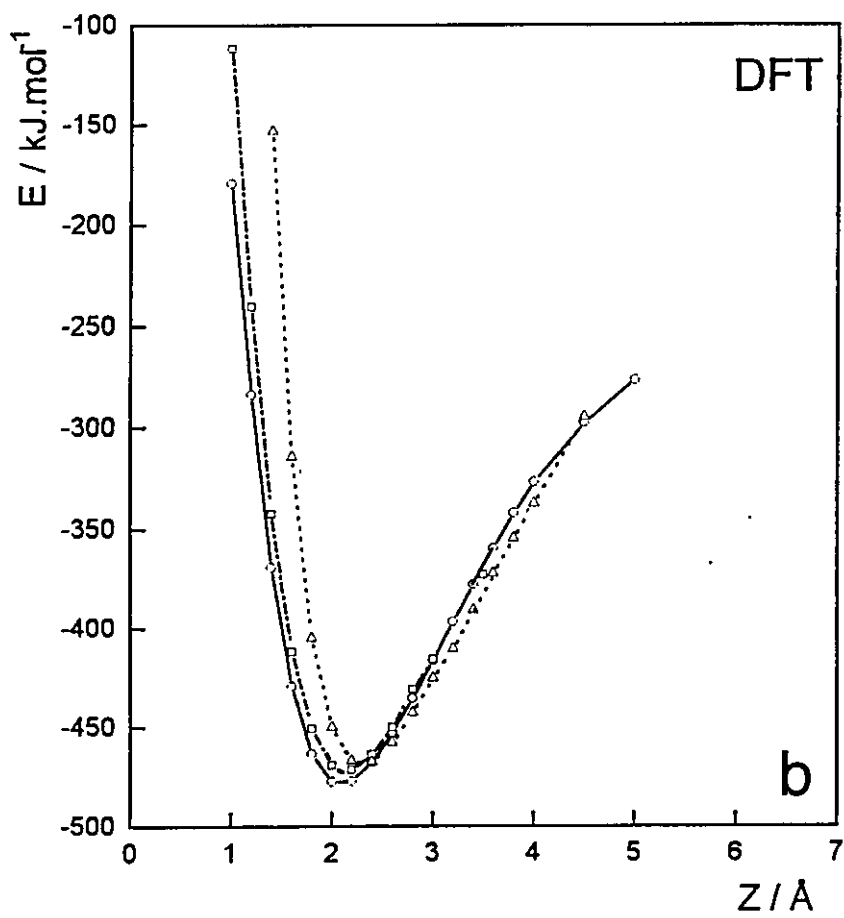
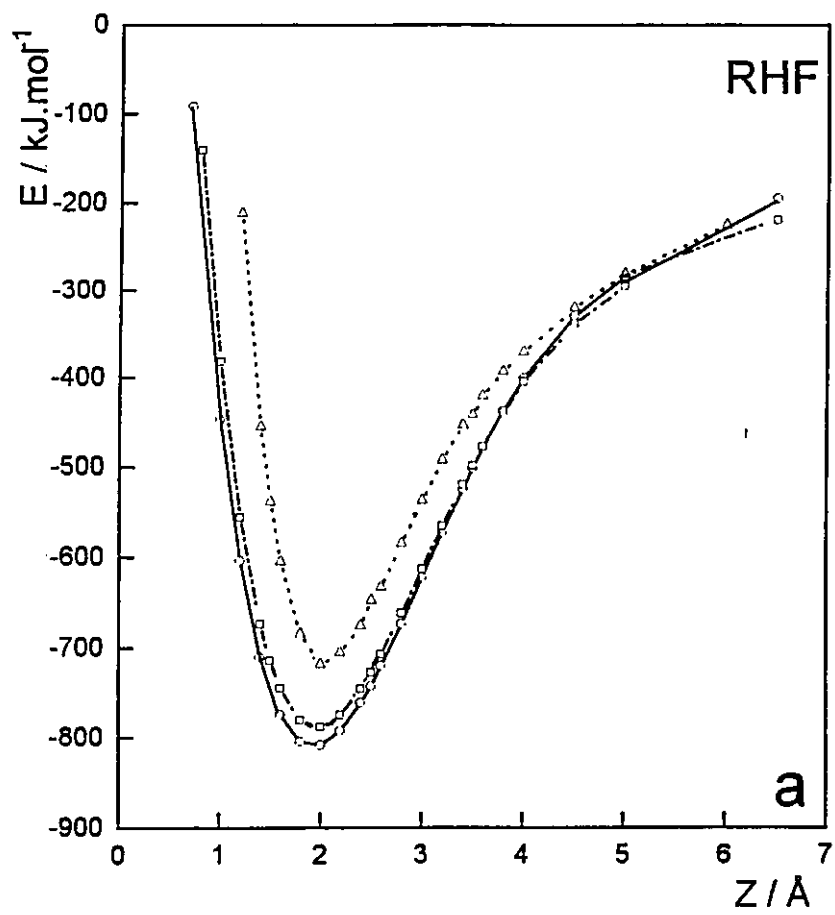
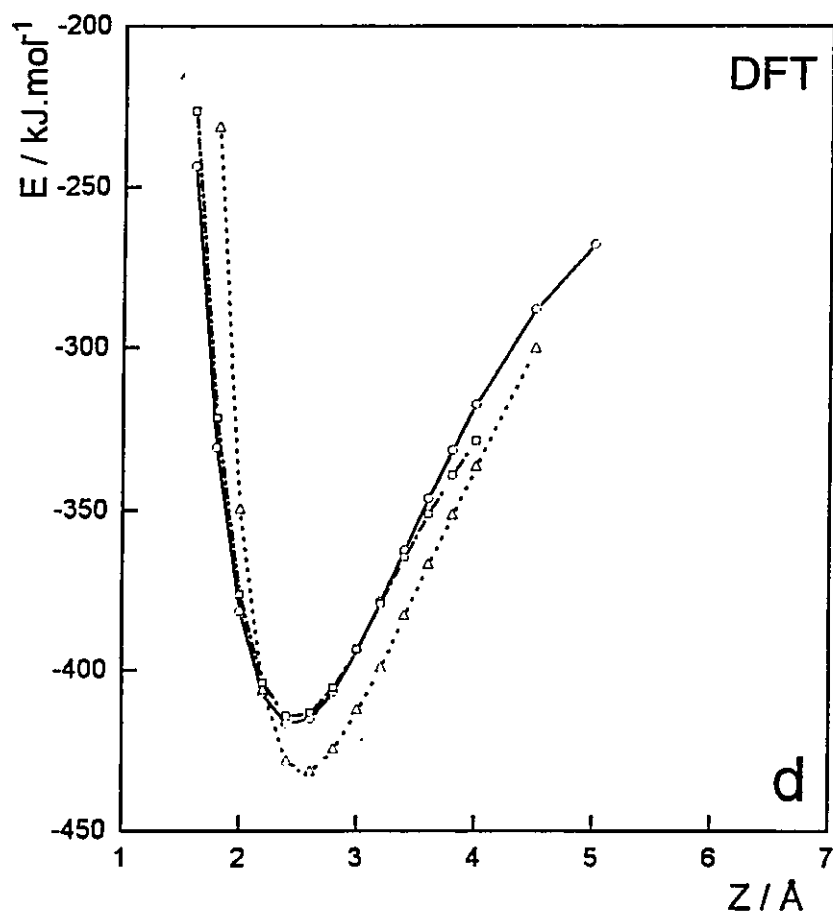
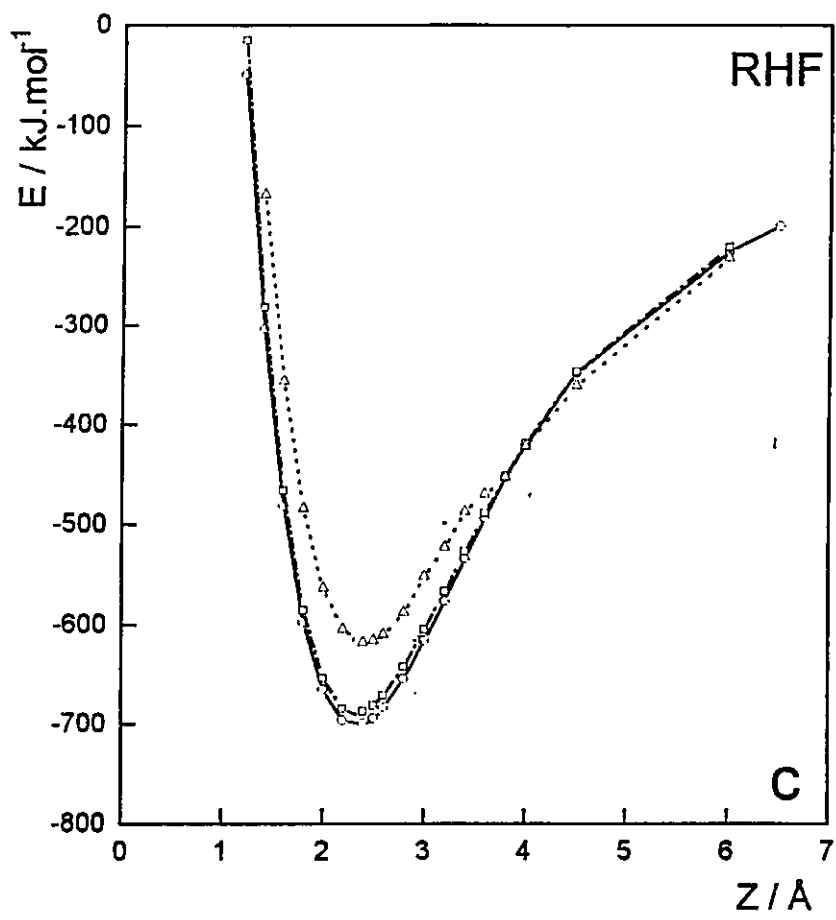


FIGURE 2



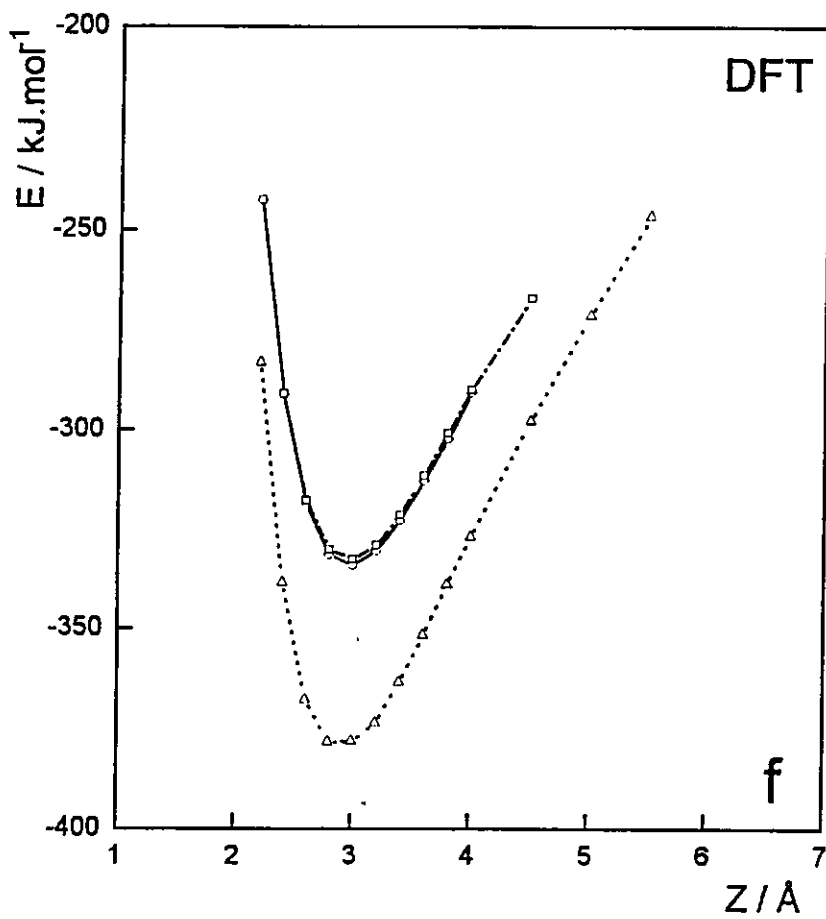
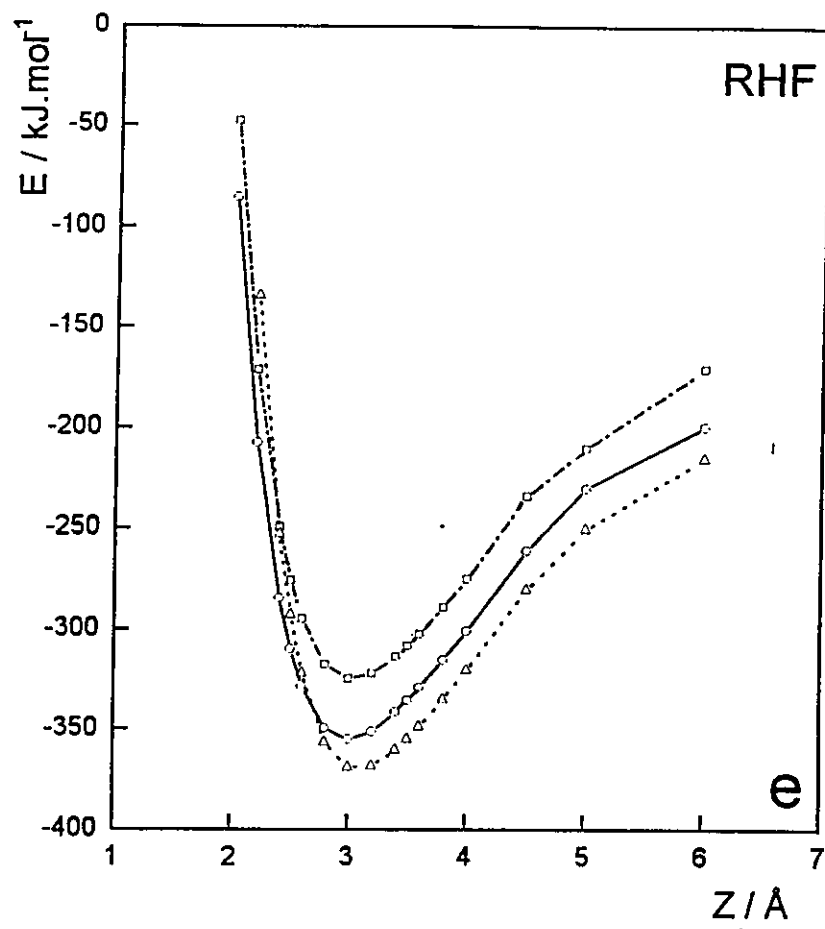


FIGURE 2

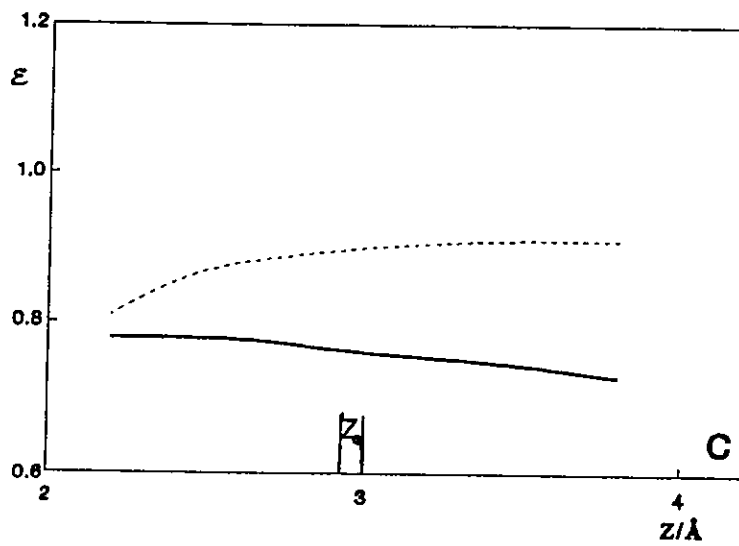
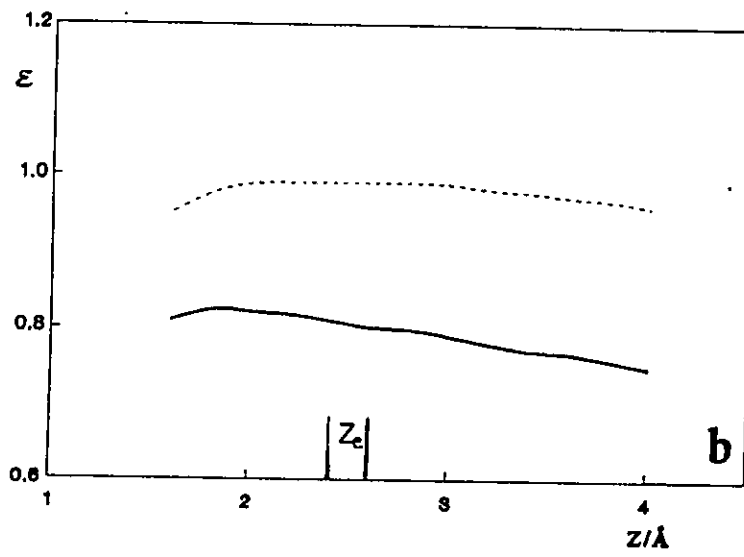
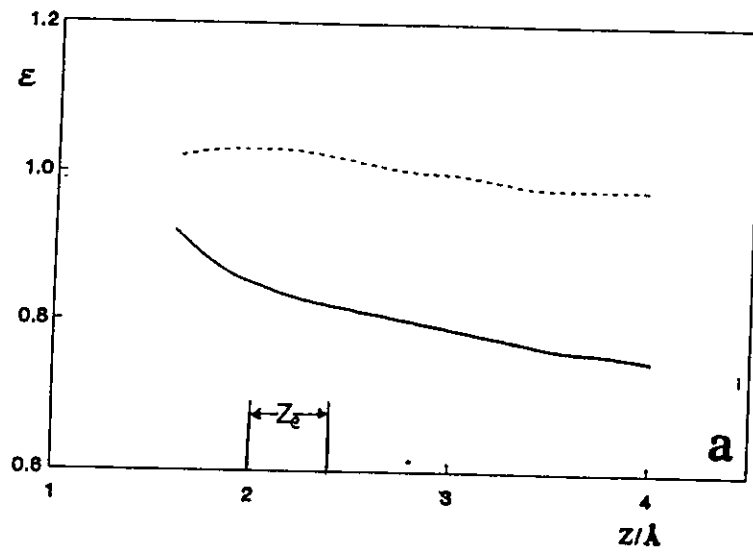
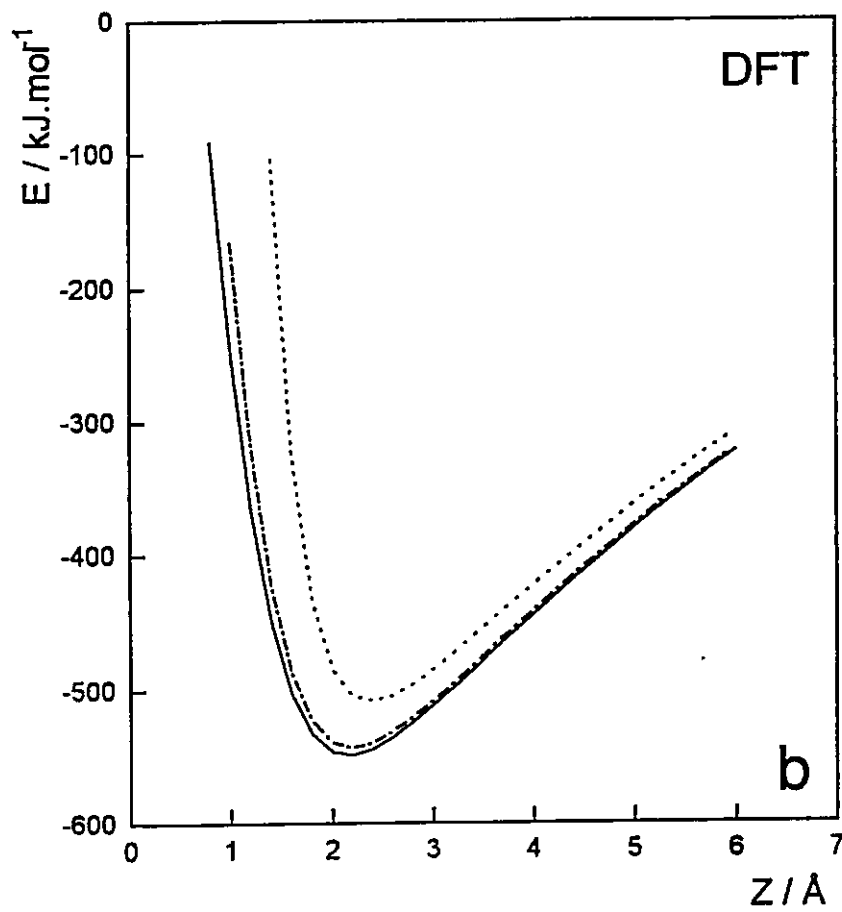
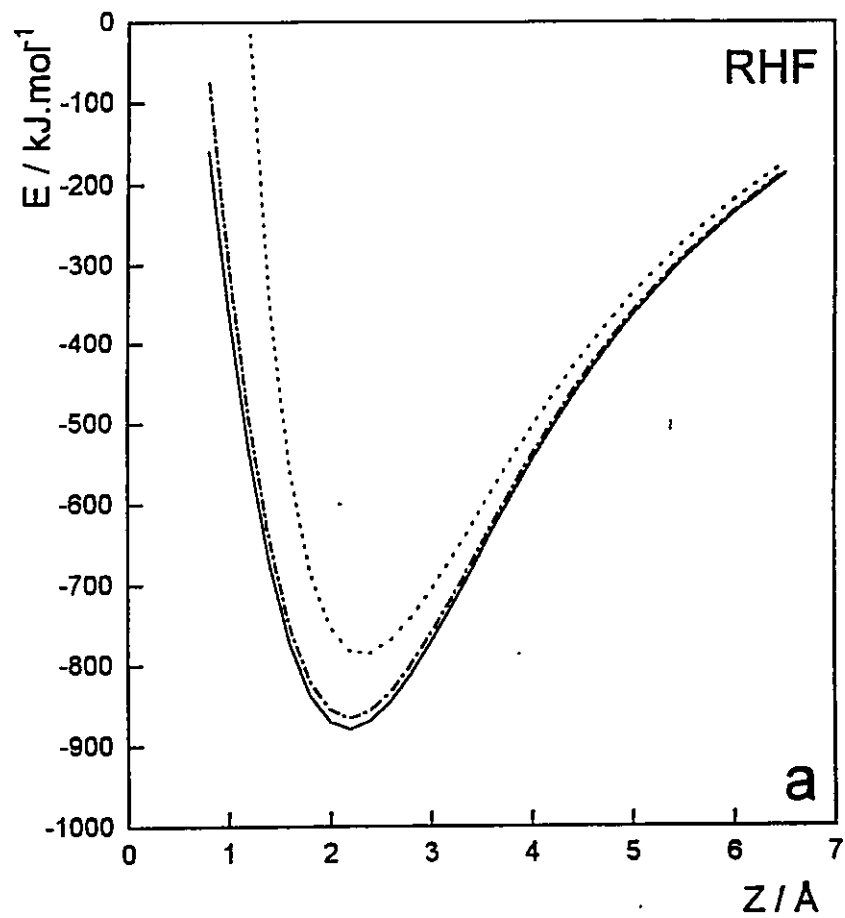
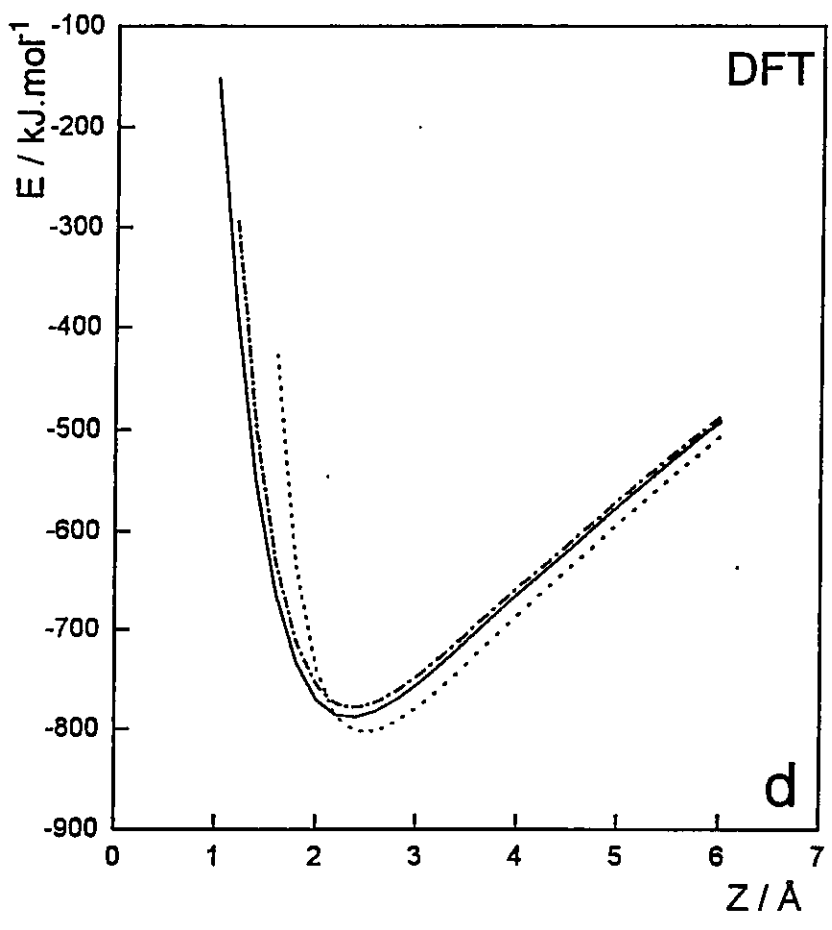
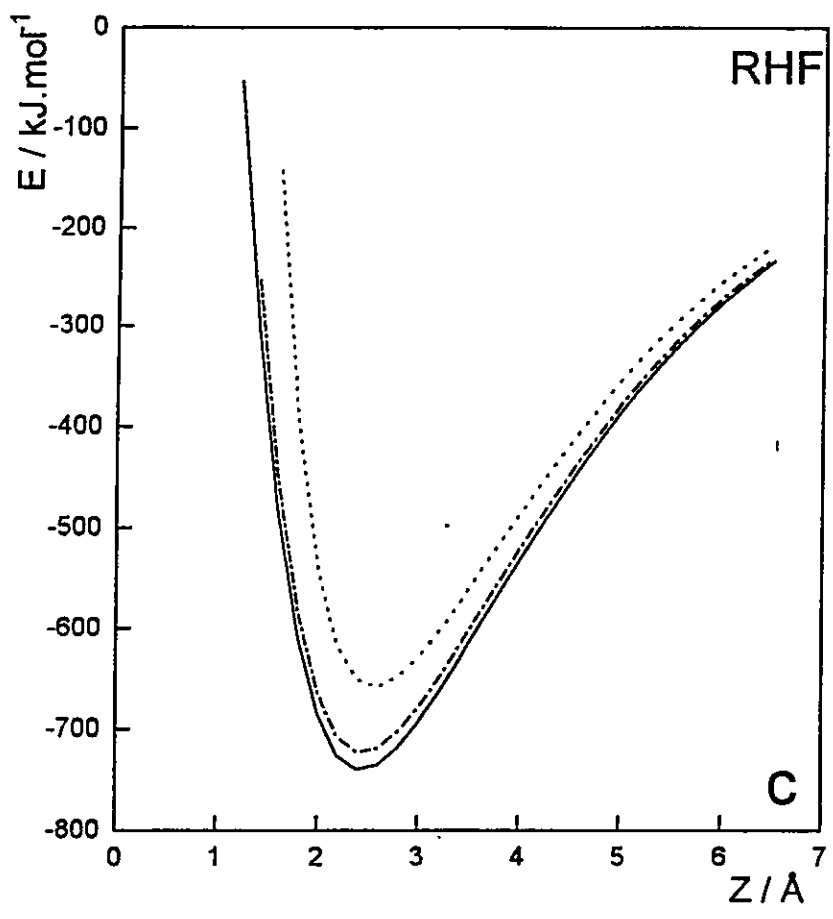
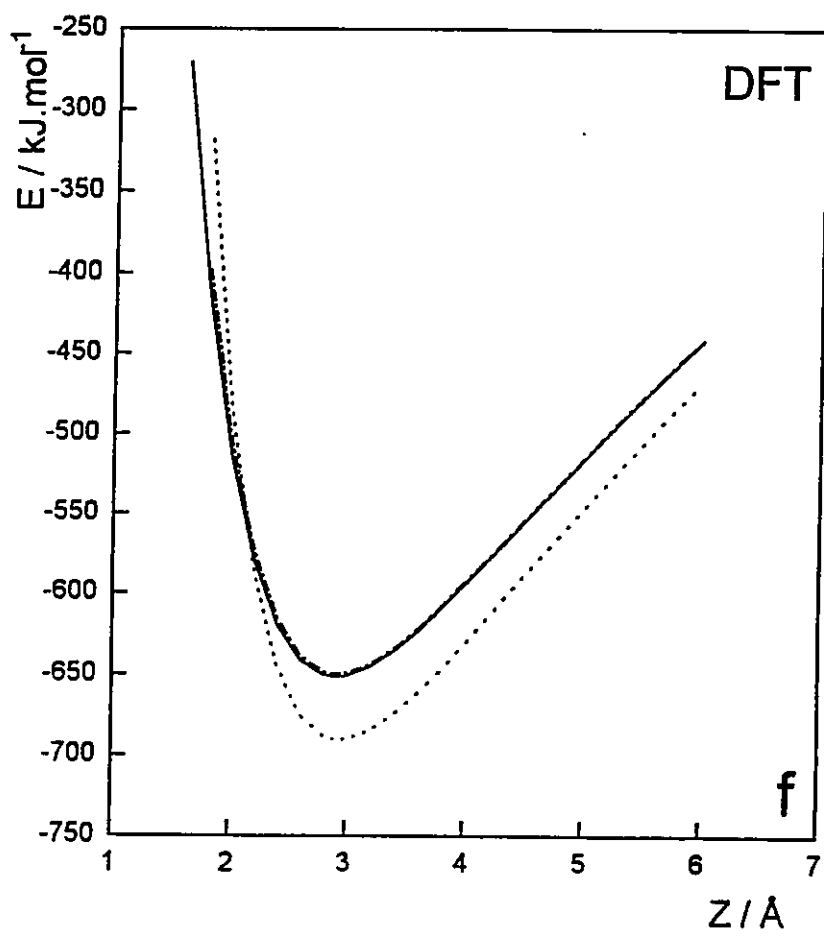
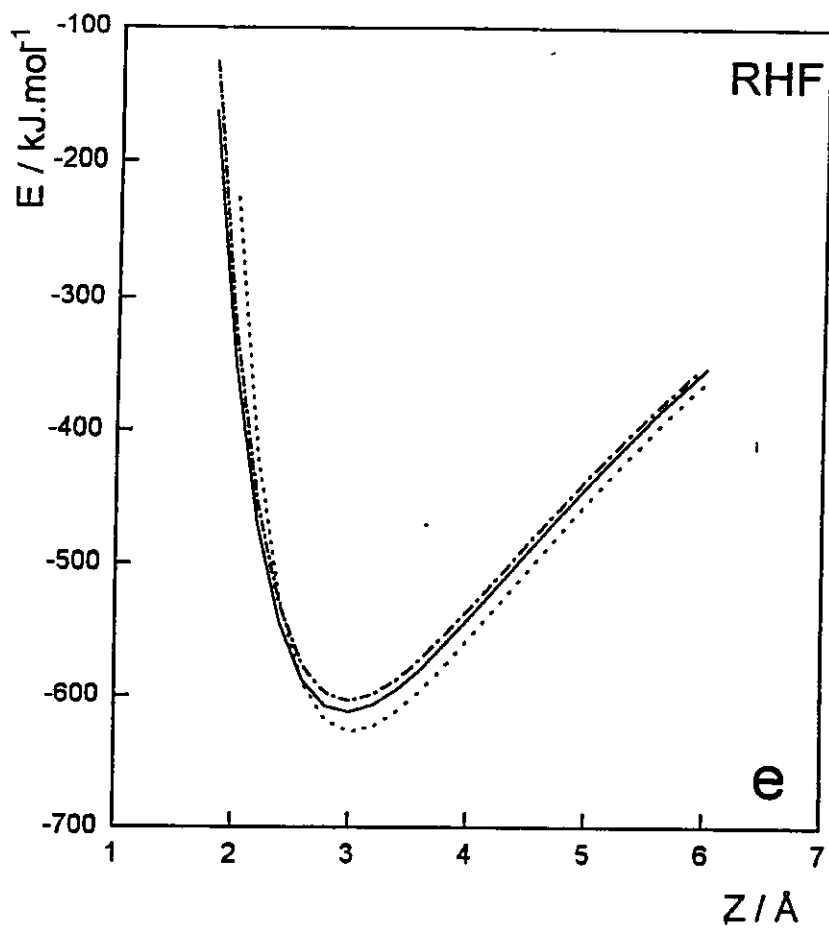


Figure 7







E/KJ.MOL-1

-780

-850

Y/Å

1.28

0.00

-1.28

-2.56

-4.44

-2.22

0.00

2.22

X/Å

4.44

FIG. 5a

E/KJ.MOL-1

-650

-750

Y/Å

1.28

0.00

-1.28

-2.56

-4.44

-2.22

0.00

2.22

X/Å

4.44

FIG. 5c.

E / KJ.MOL⁻¹

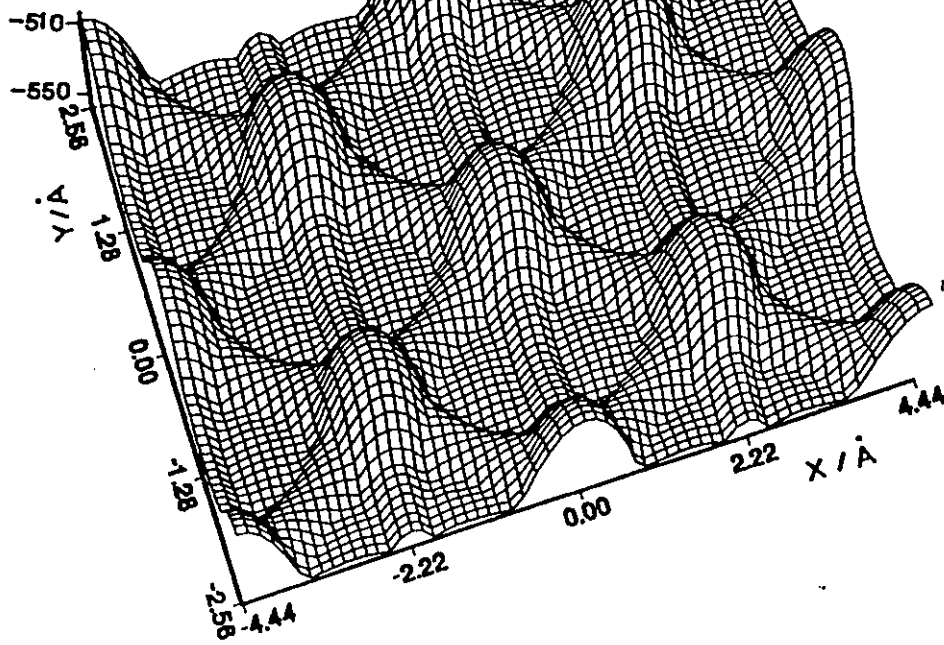


FIG. 5b

E / KJ.MOL⁻¹

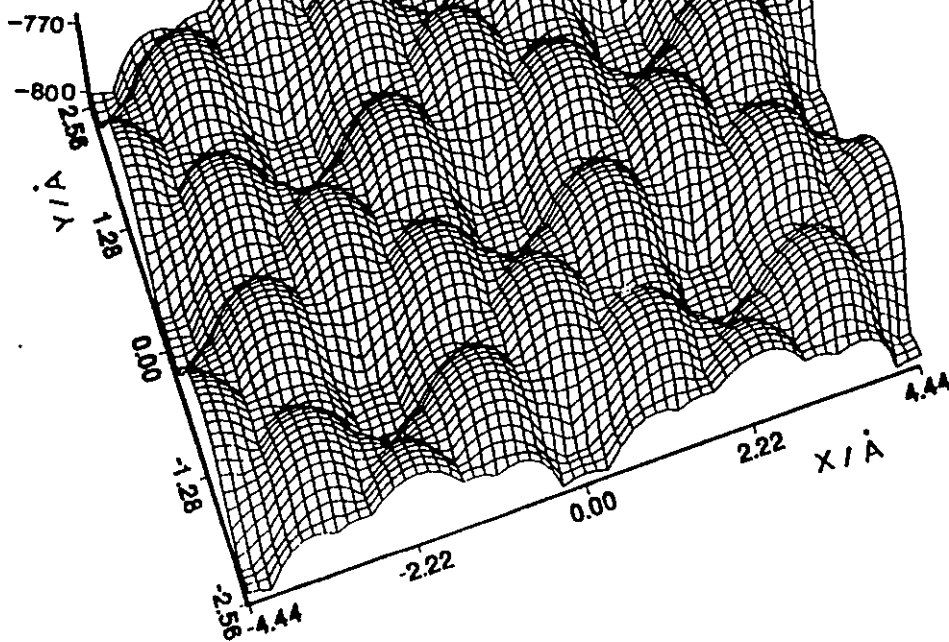


FIG. 5d

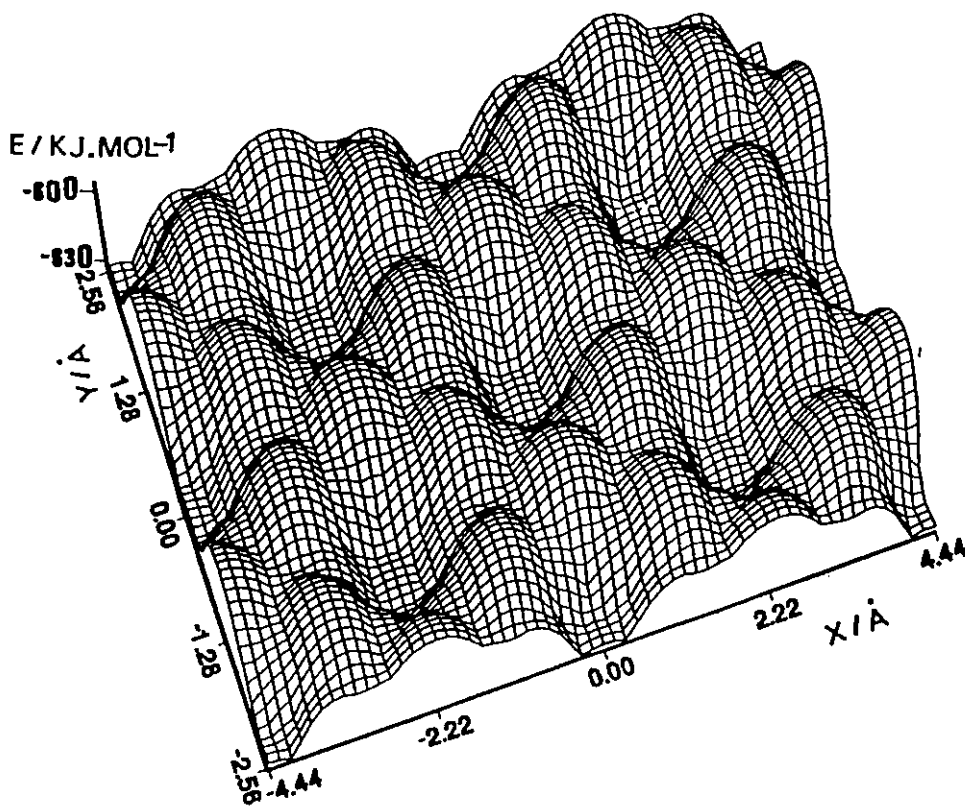


Fig. 5e

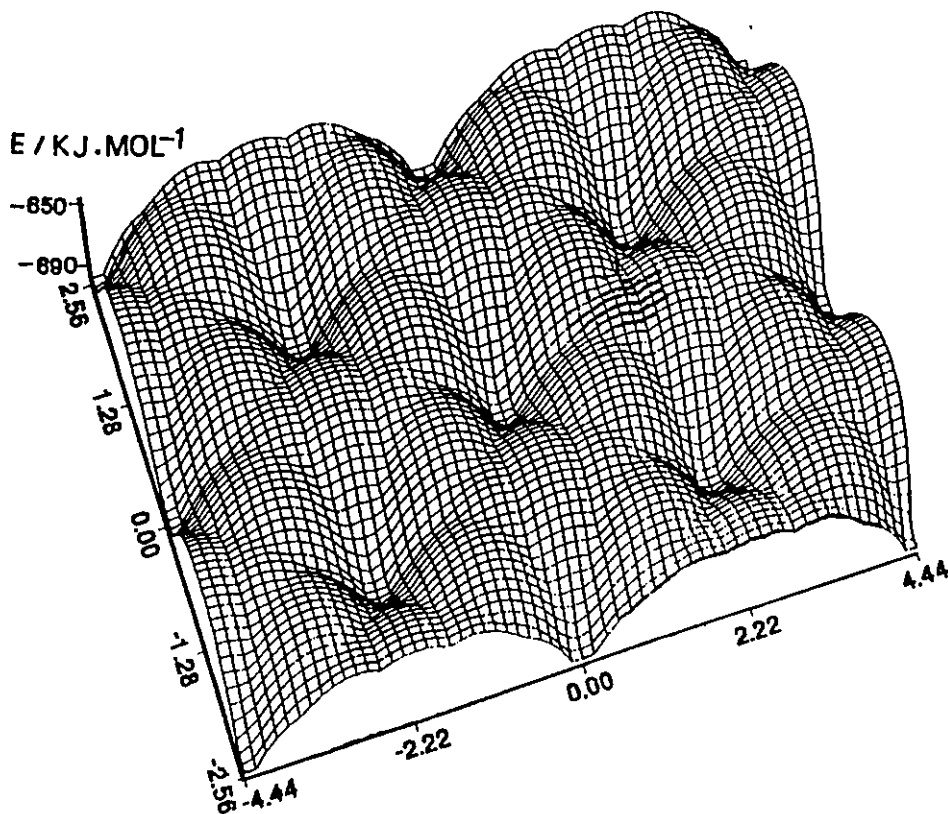


Fig. 5f

CAPTIONS FOR THE FIGURES

Figure 1. Model clusters used to mimic the the adsorption sites of a (111) copper surface. a (1) threefold site; (2) bridge site. b (3) top site.

Figure 2. Calculated energies for the adsorption of *Li* (a,b), *Na* (c,d) and *K* (e,f) on a (111) copper surface. (○): adsorption on threefold site; (□): adsorption on bridge site; (△): adsorption on top site.

Figure 3. Relative electrostatic and orbital contributions associated to the adsorption of: *Li* (a), *Na* (b) and *K* (c).

Figure 4. Representation of the adsorption energy of *Li* (a,b), *Na* (c,d) and *K* (e,f) on a (111) copper surface obtained by using Eqn. (1).

Figure 5. (RHF,DFT) Cu(111) surface corrugation obtained for the adsorption of *Li* (a,b), *Na* (c,d) and *K* (e,f).

Monte Carlo Simulations of the Adsorption of Potassium on a Cu(111) Surface

Luis Padilla-Campos^{†‡} and Alejandro Toro-Labbé[‡]

[†] Comisión Chilena de Energía Nuclear, Casilla 188-D, Santiago, Chile.

[‡] Centro de Mecánica Cuántica Aplicada, Departamento de Química,
Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago, Chile

Abstract

Monte Carlo (MC) simulations on the adsorption of potassium on a *Cu*(111) surface at 80 K and coverages going from $\theta = 0.13$ to $\theta = 0.26$ monolayer are reported. The particles interact through an adsorbate-substrate potential previously derived and an adsorbate-adsorbate Morse type potential. The MC results give important insights on the nature of the adsorbed phase and the distribution of adsorbate on the different adsorption sites. We have found that the adlayer is incommensurate but at one monolayer coverage ($\theta = 0.25$) it becomes commensurate forming a $p(2 \times 2)$ phase with the *Cu* substrate. On the other hand, we present a procedure to characterize the distribution of potassium on different adsorption sites in terms of θ . Results show that adatoms are distributed in all adsorption sites although they favor the top sites. Indeed at one monolayer coverage only the top sites are occupied. MC simulations give a quite complete characterization of the adsorbed phase that shows an overall good agreement with the available experimental data.

1. Introduction

The adsorption of alkali metals on metal surfaces is known from the past century. One important issue concerning these systems has been to establish the structural nature of the adsorbed phase and, at a molecular level, the type of the chemical bond between the alkali and the metal surface. At present these are still open research subjects, although few attempts to rationalize the above mentioned aspects of chemisorption have led to important insights [1-6]. In addition, other phenomenon has received much attention in the last few years, it concerns the occupation site of the adsorbate on metal surfaces with different types of adsorption sites. In particular, it has been observed that alkali metals can be adsorbed on a top [7-12] or on a bridge site [13] instead of hollow sites, as expected on the basis of other chemisorption systems [14].

In previous works we have studied the adsorption of alkali metals on a $Cu(111)$ surface using both, Hartree-Fock and Density Functional theories [15]. Quantum chemical calculations have provided qualitative explanations for the adsorption pattern of Li , Na and K , they help identify the main factors that are at the origin of the preference for a given adsorption site on the substrate [15]. In addition, we have proposed an analytic potential for the alkali-substrate interaction that was used to characterize the adsorption sites and determine the corrugation surfaces [15], these were used to characterize diffusional paths on the surface [16]. The quality of the above mentioned model potential will now be tested through their use in computer simulations that produce results that will be compared with the available experimental data on the real adsorption system.

In the last years, computer simulations have assumed an important role that complements both theoretical and experimental studies. Monte Carlo (MC) or Molecular Dynamics (MD) simulations are highly attractive tools to test model potentials and to study the behavior of matter under conditions that are difficult or impossible to attain experimentally. In this paper, we reports MC computer simulations on the adsorption of potassium on a $Cu(111)$ surface at 80 K and coverages going from $\theta = 0.13$ to $\theta = 0.26$ monolayer. Our goal is to characterize the adsorption process and obtain

insights about the nature of the adsorbed phase.

The paper is organized as follows: in Section 2 we present the methodology and technical details, Section 3 is devoted to the discussion of the MC results and in the last section we summarize the main conclusions of this study.

2. Methodology

The MC computer simulations were performed using a canonical ensemble within the Metropolis procedure [17] at the temperature of 80 K. The sampling consisted of $1 \cdot 10^5$ steps. To equilibrate the system at the desired temperature an annealing procedure was carried out before each simulation run. From an initial temperature of about 800 K, the system was slowly cooled down to the simulation temperature. In each simulation the first $1 \cdot 10^4$ steps were to equilibrate the system and were not included in the calculation of statistical averages.

The adsorbate-substrate potential used in the simulations is the one we developed recently [15,16]:

$$E(\vec{R}) = \sum_{i=1}^{N_s} \left(a e^{\alpha(\vec{R}-\vec{r}_i)} + b e^{\beta(\vec{R}-\vec{r}_i)} \right) \left[\frac{\rho_s}{\rho_i} \right]^2, \quad (1)$$

where $\vec{r}_i \equiv \{x_i, y_i, z_i\}$ is the position of atom i on the surface and $\vec{R} \equiv \{X, Y, Z\}$ is the position of an adsorbate atom, N_s is the number of Cu atoms on the surface; a , b , α and β are parameters that for $K-Cu(111)$ system was found to be $31,200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-128 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, -2.40 \AA^{-1} and -0.20 \AA^{-1} , respectively; $\rho_i = \sqrt{(\vec{R} - \vec{r}_i)^2 - (Z - z_i)^2}$ being the projection on the surface of the distance of the adsorbate atom to the i -th copper atom; ρ_s is a cutoff parameter which is valid only where $\rho_i \geq \rho_s$, otherwise we take $\rho_s/\rho_i = 1$. Physically the multiplicative factor ρ_s/ρ_i in Eqn.(1) is accounting for three body interactions [15,16].

To represent the adsorbate-adsorbate interaction we have adjusted a Morse type potential:

$$E(R_{ij}) = \epsilon \left(e^{-2\frac{\epsilon}{\sigma}(R_{ij}-R_0)} - 2e^{-\frac{\epsilon}{\sigma}(R_{ij}-R_0)} \right) \quad (2)$$

where R_{ij} is the distance between atoms of adsorbate i and j , and ϵ , R_0 , c and σ are parameters that for our system were found to be to 45 kJ.mol^{-1} , 6.0 \AA , 3.0 and 4.51 \AA , respectively. The radius of effective interactions we considered for the adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate potentials were 20 \AA and 21 \AA , respectively. Afterwards the energy variation was found to be negligible.

The numerical values of the parameters of Eqn.(1) came out from previous DFT quantum chemical calculations, using the local density approximation (LDA) with gradient corrections, on different cluster models to mimic the adsorption sites on the surface [15]. The adsorbate-adsorbate potential parameters were obtained by adjusting Eqn.(2) to the MC results that reproduce correctly the $p(2 \times 2)$ symmetry of the adlayer at $\theta = 0.25$. Note that during this procedure the parameters of Eqn.(1) were not allowed to move and the simulations were performed using periodic boundary conditions with the adsorbate restricted to fly at a distance of $3.0 \pm 0.5 \text{ \AA}$ from the surface.

3. Results and Discussion

3.1. Nature of the Adsorbed Phase

Structural aspect of the adsorbate phase. We have performed MC simulations at different potassium coverages going from $\theta = 0.13$ to $\theta = 0.26$. We first note that in all range of coverage the formed adlayers are quite stable in the sense that they do not evolved toward different phases. To be sure that the simulations presented a good behavior in terms of obtaining quite homogeneous phases and preventing the formation of island, we have checked the average potassium nearest-neighbor distance (a) as a function of the coverage. More precisely, for the same system we are studying here there is available an experimental based study of $1/a^2$ as a

function of θ , therefore it is interesting to compare our results to those previously reported. Data points of $1/a^2$ versus θ are displayed in Figure 1. We first note that the linear behavior we obtained is in agreement with the experimental result [18], this is assessing the quality of the potential functions used in the simulations. From Figure 1 it follows that:

$$\frac{1}{a^2} \sim m\theta + b, \quad (3)$$

with $m = 0.1184$ and $b = 0.0085$. The correlation factor was found to be $r = 0.9859$. This result is showing that there is a compression process of the potassium phase as the coverage increases, the attractive contribution to the adsorbate-adsorbate potential should be playing an important role in this process.

In Figure 2 we show the average configurations of the system at different representative coverages. We can see the progressive formation of a commensurate phase, at one monolayer coverage ($\theta = 0.25$) a $p(2 \times 2)$ phase is attained. In contrast to this, just below and high one monolayer incommensurate phases are obtained. Concerning the structural order of the adlayer, we note that phases present an hexagonal symmetry, a well known characteristic of the $K-Cu(111)$ system [18]. To close this section, it is worth to mention that the above mentioned results are in very good agreement with experimental data [18,19].

Order Parameters. To characterize the potassium adlayer in terms of its ordering with respect to an ideally ordered phase, we introduce an order parameter that corresponds to the ratio between the area occupied by the adlayer with respect to some ideal area. Since the phase symmetry is hexagonal, its minimal geometrical unit correspond to an equilateral triangle. So, the ideal area is defined as a sum of equilateral triangles areas, it was calculated using the following expression for N_{opt} adatoms arranged in such a way that A_{ideal} be a maximum:

$$A_{ideal}(\theta) = \sum_{i=1}^{N_{opt}} A_i(\theta) \quad (4)$$

with

$$A_i(\theta) = \frac{\sqrt{3}}{4}a^2(\theta), \quad (5)$$

where a is the average K-K distance obtained from simulations. With this definition we obtain ideal areas for each phase, these correspond to closed-packed phases mimicing a quasi solid phase at the corresponding coverage. The adlayer's real area (A_{real}) is determined by summing the areas of triangles generated by the simulations and averaged over 2000 configurations. We define the order parameter as:

$$P_0 = \frac{A_{real}(\theta)}{A_{ideal}(\theta)} \quad (6)$$

The general trend of the order parameter as function of the coverage is displayed in Figure 3. We note that the order parameter exhibits a linear behavior in the interval $0.13 \leq 0.19$. For higher value of θ , when a monolayer is approaching, the order parameter is estabilized about $P_0 = 1.0$. At $\theta = 0.13$ the phase present a order parameter of 0.81 due to the formation of a disperse phase, as indicated in Figure 2a. The results displayed in Figure 3 are indicating that at low coverage we may have disperse phases that evolve towards close packed phases as coverage increases, at $\theta \geq 0.19$ the phases are quite ordered and present the expected symmetry. On the other hand, these results suggest a high stability of phases in the range of coverage studied, they seem to show an intermediate behavior between a fluid and a solid phase. Note that although the adsorbed phase presents its own characteristics properties, its hexagonal geometrical structure seems to be imposed by the substrate. This point is confirmed by the analysis of the fluctuation of the average K-K distance ($5 \leq a \leq 6.3$), this fluctuation is about $\pm 0.89 \text{ \AA}$ in all the range of coverage, however, surprisingly at one monolayer coverage this value goes sharply down to $\pm 0.30 \text{ \AA}$, reflecting a typical rigidity of a solid phase.

Z-Distribution of the Adsorbate. In Figure 4 are shown the distribution of the adsorbate with respect to the distance from the copper surface

(Z distance) for four of the most representative coverages. In this figure we note that the distribution around of the Z distance is very narrow in all range of coverage, with a most probable value of 3.0 \AA with a dispersion of $\pm 0.2 \text{ \AA}$. However, at coverages near a monolayer ($0.24 \leq \theta < 0.25$) the distribution present an asymmetric widening around the most probable value in the range between 2.7 \AA to 3.5 \AA . These results show a transition phase of orden-disorder type. For coverages higher than one monolayer the distribution is more dispersed, suggesting a tendency of the adsorbate to form multilayers, as we can see in the Figure 5 where it is shown the behavior of the phase with respect to the Z distance.

Energetic Aspects. The total energy splitted out in adsorbate-adsorbate and adsorbate-surface contributions, for the different phases in terms of the coverage is displayed in Figure 6. We note that the adsorbate-substrate energy is always smaller than the adsorbate-adsorbate energy. In addition, we note that the first one decreases and the second one increases as the coverage goes up until it reaches a limit value of about $\theta = 0.21$. At higher coverage this tendency is inverted mantaining however, the adsorbate-adsorbate always greater than the adsorbate-substrate energy. The total energy behaves similarly to the adsorbate-adsorbate energy, but here the variations are quite smooth with the coverage, presenting a region where it is almost constant (between $\theta = 0.15$ - 0.21). Before to reach one monolayer and formation of a $p(2 \times 2)$ phase ($0.24 \leq \theta \leq 0.25$) the energetic contributions are almost constants and, in basis to this result, we suggest that the formation of the monolayer could be preceded by a incommensurate-commensurate transition due to a continual configurational ordering of the adsorbate. Therefore, these results suggest that the formation of the $p(2 \times 2)$ phase should not be due to the relative stabilization between different phases, but to a delicate balance between adsorbate-adsorbate and adsorbate-substrate interactions. For coverages higher than one monolayer the energetical contributions tends to increase their values, this can be attributed to the tendency of the system to form multilayers as we have already suggested.

As an attempt rationalize the energetical behavior of the adlayer, we found that the total energy can be described with the use of following expression:

$$E_{total} = A_0 + A_1\theta + A_2\theta^2 \quad (7)$$

with $A_0 = 19.980 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{atom}^{-1}$, $A_1 = -2435.653 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{atom}^{-1}$ and $A_2 = 6771.419 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{atom}^{-1}$. These results correspond to a correlation of the 0.92 with a standard deviation of $6.08 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{atom}^{-1}$.

Using the equation 6 it is predicted a minimum energy at $\theta = 0.18$, result is agreement with general behavior of total energy as we can see in Figure 6. From Eqn.(7), the maximum stability of the system is found at $\theta = 0.18$.

3.2. Distribution of the Adsorbate in Adsorption Sites

To characterize our system in terms of the behavior of the adsorbate in different adsorption sites, we have developed a procedure to estimate the distribution of the adsorbate on the different adsorption sites. The procedure consists in to define circular regions around the adsorption sites, then we give the same statistical weight to each site. The regions around the *tf* and *br* sites are defined by circles of radius 0.739 \AA , which corresponds to the distance between these two sites as shown in Figure 7. Outside these regions we lie within the top (*tp*) region. Next, to have a quasi-continuum variable describing simultaneously the distribution of adsorbate atoms on the three available adsorption sites, we proceeded to divide the above defined regions in 23 parts as shown in Figure 8. The scan of these regions allows one to visit the sites to check the number of adatoms occupying them. The result of this procedure is the average distribution (over 2000 MC configurations) of adatoms on the different sites and is displayed in Figure 8. In this figure we note that potassium is well distributed in the three adsorption sites with a marked preference for occupying the region of the *tp* sites. In contrast to this, at one monolayer the potassium atoms are occupying only top sites.

In Figure 9 we show the total percentages of occupation of the potassium in specific adsorption sites (regions) with the coverage. We note that in the range $0.13 \leq \theta < 0.21$ exist a high probability to occupy the *tp* region,

between $0.21 \leq \theta < 0.23$ the higher probability is to occupy the tf site and for even high coverages, the tendency is to occupy the tp sites. For $0.24 \leq \theta \leq 0.25$, already identified as a possible transition phase region, there is a progressive increase to occupy the region of the tp sites reaching the major probability at one monolayer. This is agreement with experimental data where in the formation of a $p(2 \times 2)$ phase at one monolayer the potassium is found occupying the tp sites [7,19].

4. Summary and Concluding Remarks

In the present work we have analysed MC results of the potassium adsorbed on the $Cu(111)$ surface. Results are in good agreement with available experimental data and allows one to conclude that the potential functions describing the interaction among the particules are correct. This allowed us to be confident in the study of equilibrium properties of the system, they showed a good behavior within of range of coverage studied ($\theta = 0.13-0.26$), as deduced when compared with experimental data [18]. At one monolayer a commensurate phase with an average $K-K$ distance of 5.12 \AA is predicted, where the potassium is adsorbed on tp site which it is agreement with experimental data [7,18,19]. At higher and lower coverages than a monolayer the phases are predicted to be incommensurate surface, result that also is in perfect agreement with experimental data [18].

On the other hand, the adlayer have in general a high order growing as a hexagonal phase with the coverage, but presenting a different cell constant ($K-K$ distance) for different phases. This variation has been attributed to a continual compression of the phase with an increase of the coverage [18], that it has been confirmed by our theoretical data. The energetical characteristics of the adlayer showed that the adsorbate-adsorbate interactions governs the behavior of the phase within the range studied, which it is a characteristics for the predomination of an incommensurate phase [13]. However, at low coverage it appears that the adsorbate-substrate potential predominates the interactions which should produce more disperse phases. This indicates that it is necessary to reach a critical coverage to have the adsorbate-adsorbate interactions to predominate over the adsorbate-substrate interactions.

From the analysis of energetic results for $\theta > 0.21$, the energy of the system changes on a no regular basis and the existence of the region with high stabilization of the components of the adsorption energy, suggest that the formation of a monolayer should occurs through a delicate equilibrium between the adsorbate-adsorbate and adsorbate-substrate interactions, allowing the reordering of the phase to find the most stable configurations of the system.

The estimation of the distributions of potassium atoms showed a predomination to occupy *tp* sites. However, this behavior is not general, there is a range (from $\theta = 0.21$ to $\theta = 0.23$) where the potassium atoms prefer to occupy *tf* sites.

Acknowledgments: Support from FONDECYT, through projects 2950016/95 and 1961021, is acknowledged. The authors wish to thank Dr. Rafael Ramirez (CSIC, Madrid) for stimulating discussions and interesting guidelines in the Monte Carlo simulations.

References

1. H. Ishida. Phys. Rev. B, **39**(1989), 5492.
2. J. Neugebauer and M. Scheffler, Phys. Rev. Letters, **71** (1993) 577.
3. J. Neugebauer and M. Scheffler, Phys. Rev. B, **46** (1992) 16067.
4. G. Pacchioni and P.S. Bagus, Surf. Sci., **286** (1993) 317.
5. P.S. Bagus and G. Pacchioni, J. Chem. Phys., **102** (1995) 879.
6. N. Fisher, S. Schuppler, Th. Fauster and W. Steinmann, Surf. Sci., **314** (1994) 89.

7. D.L. Adler, I.R. Collins, X. Liang, S.J. Murray, G.S Leatherman, K.D. Tsuei, E.E. Chaban, S. Chandavarkar, R. McGrath, R.D. Diehl and P.H. Citrin, *Phys. Rev. B*, **48** (1993) 17445.
8. D. Fisher, S. Chandavarkar, I.R. Collins, R.D. Diehl, P. Kaukasoina and M. Lindroos, *Phys. Rev. B*, **68** (1992) 2786.
9. H. Over, H. Bludan, M. Skottke-Klein, G. Ertl, W. Moritz and C.T. Campbell, *Phys. Rev. B*, **45** (1992) 8638.
10. C. Stampfl, M. Scheffler, H. Over, J. Burchhardt, M. Nielsen, D.L. Adams and W. Moritz, *Phys. Rev. Lett.*, **69** (1992) 1532
11. H.L. Mayerheim, J. Wever, V. Jahns, W. Moritz, P.J. Eng and I.K. Robinson, *Surf. Sci.*, **304** (1994) 267.
12. M. Kerkar, D. Fisher, D.P. Woodruff, R.G. Jones, R.D. Diehl and B. Cowie, *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992) 3204.
13. R.D. Diehl and R. McGrath, *Surf. Sci. Reports*, **23** (1996) 43.
14. C.T. Campbell, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **41** (1990) 775.
15. L. Padilla-Campos and A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **390** (1997) 183.
16. L. Padilla-Campos, A. Toro-Labbé and J. Maruani, *Surf. Sci.* (1997). In press.
17. N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller and E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **21** (1953) 1087.
18. W.C. Fan and A. Ignatiev, *Phys. Rev. B*, **37** (1988) 5274.
19. A.V. Cavalho, D.P. Woodruff and M. Kerkar, *Surf. Sci.*, **320** (1994) 315.

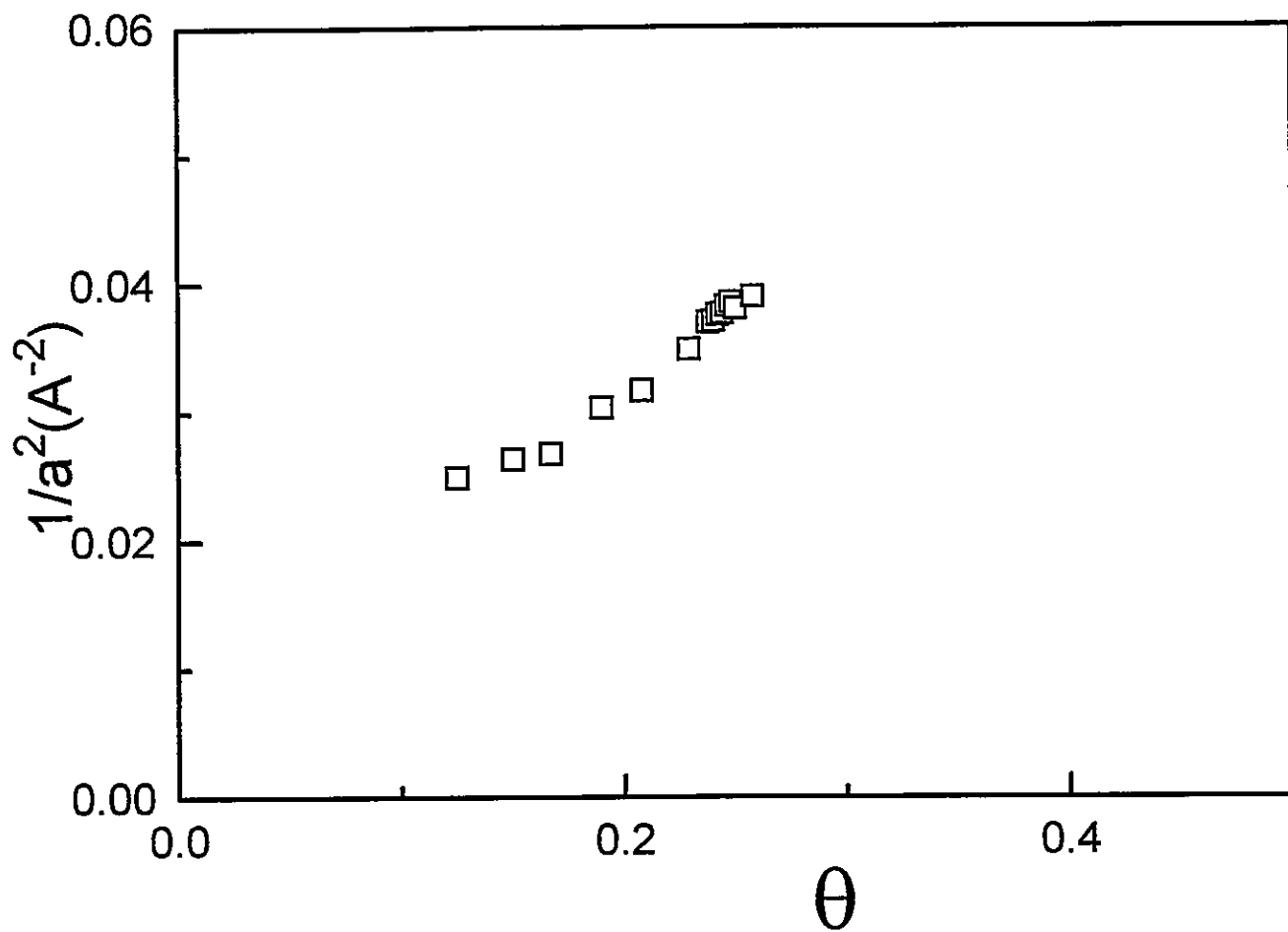


Figure 1

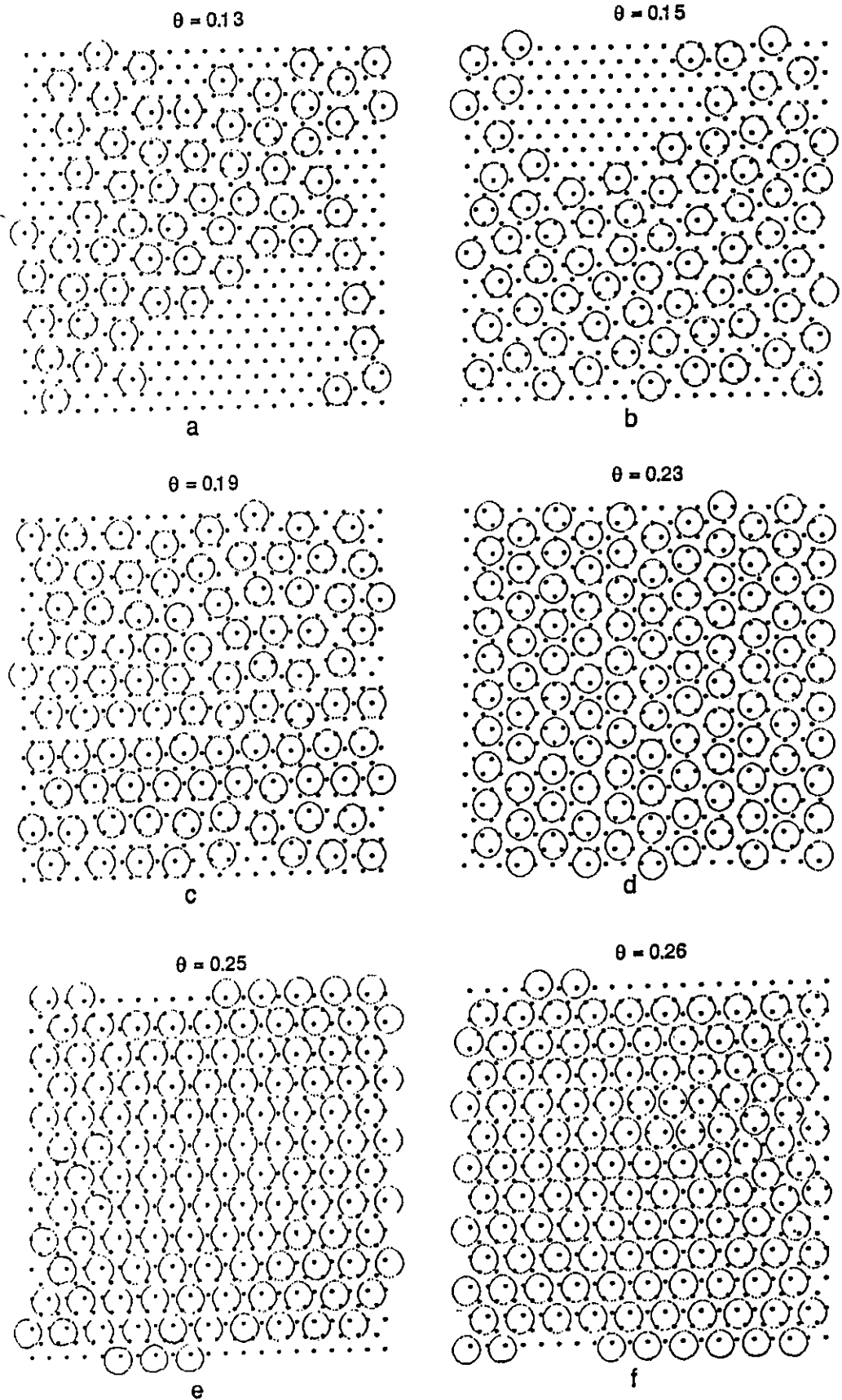


FIGURE 2

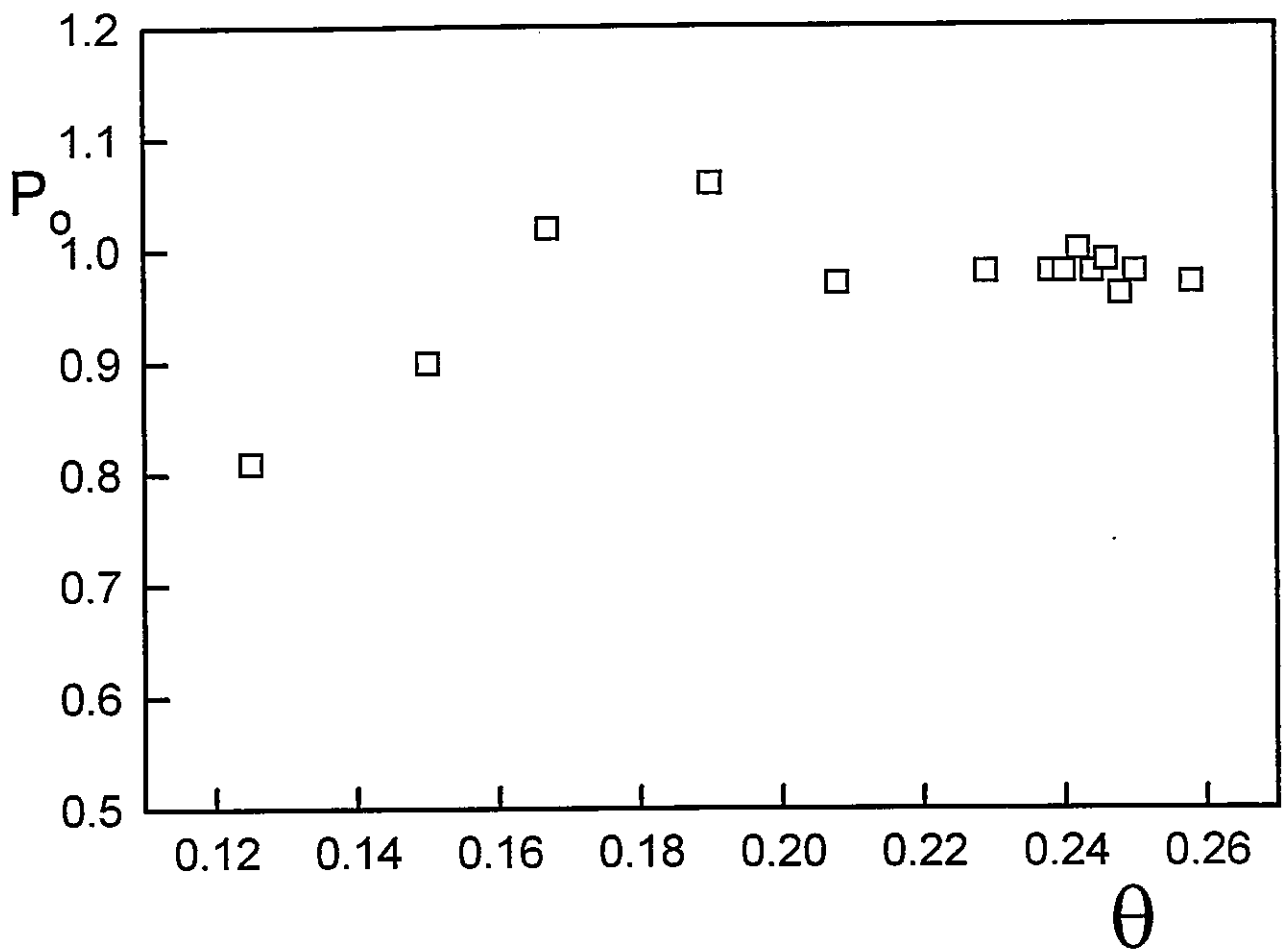


Figure 3.

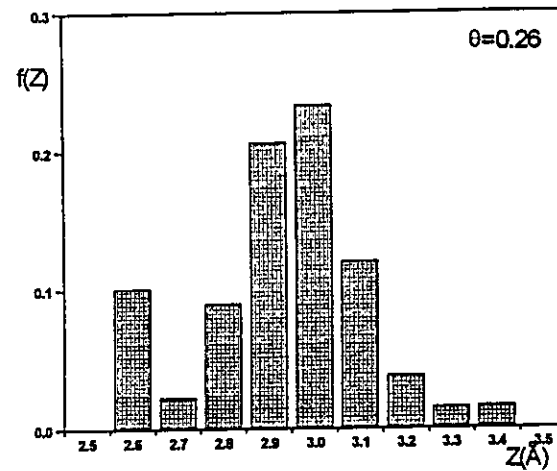
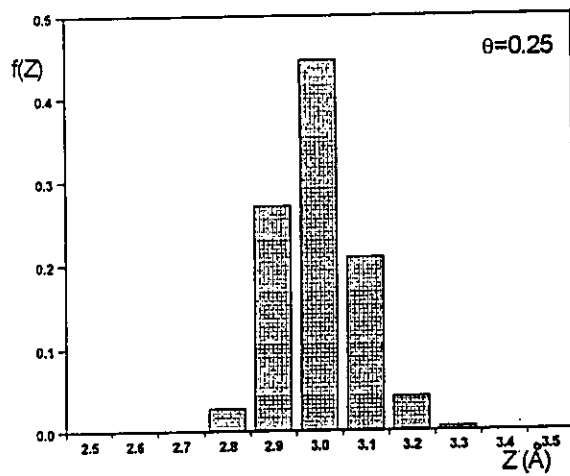
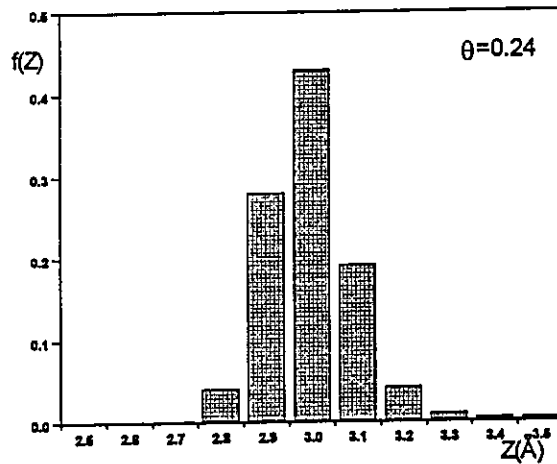
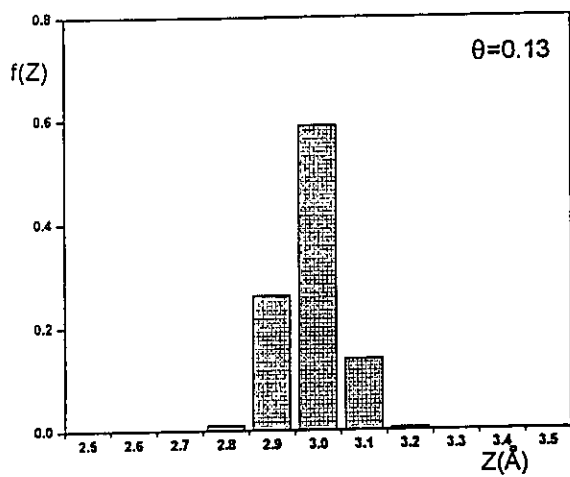


Figure 4

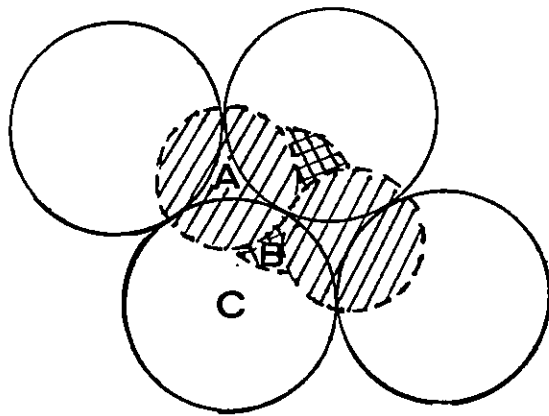


FIGURE 7

$$\theta = 0.26$$

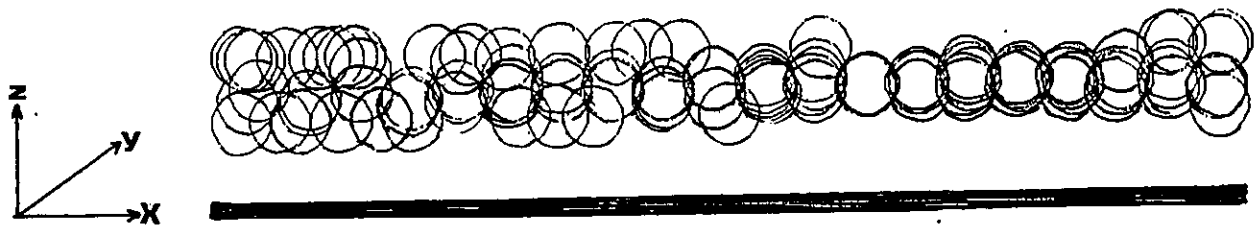


FIGURE 5

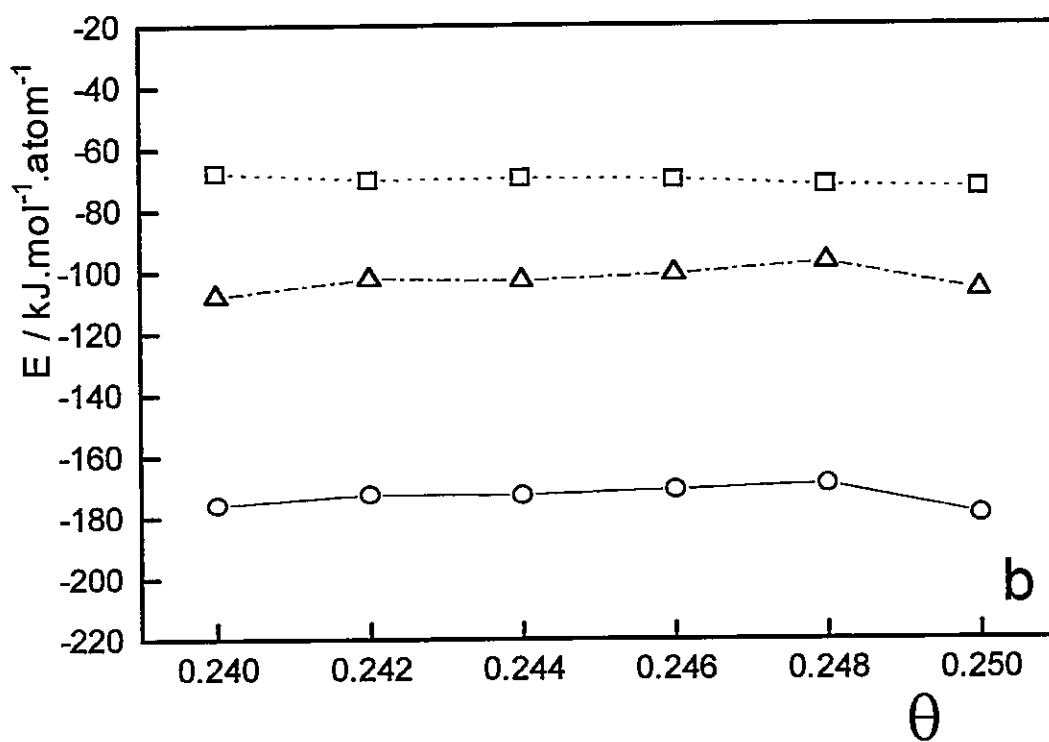
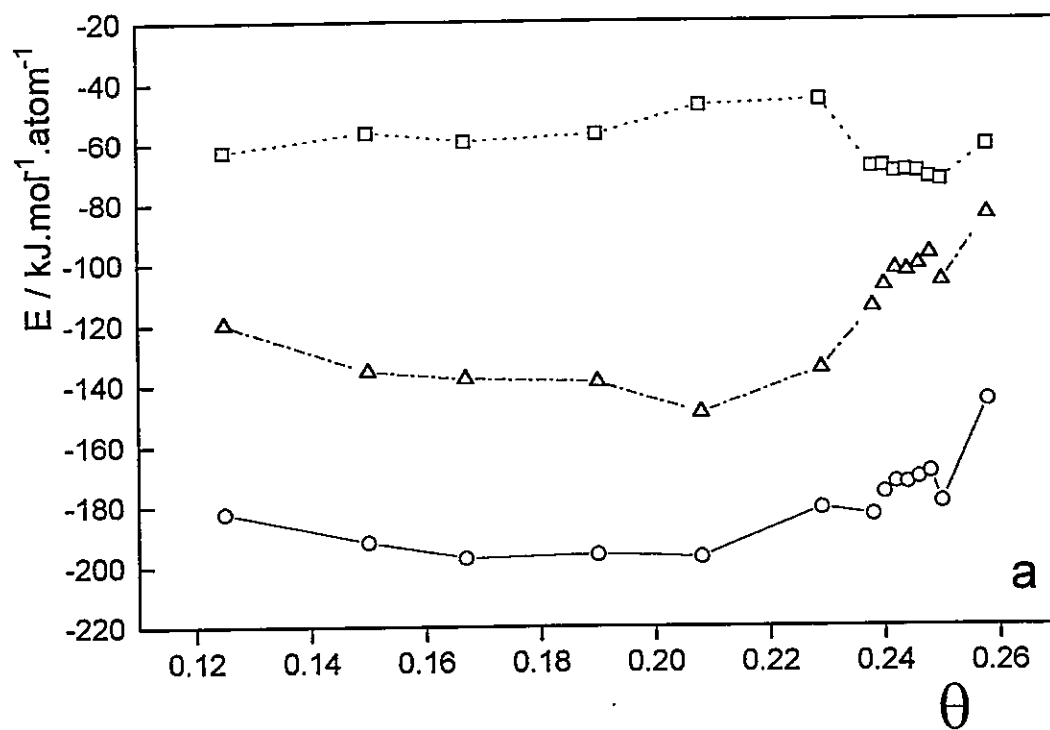


Figure 6

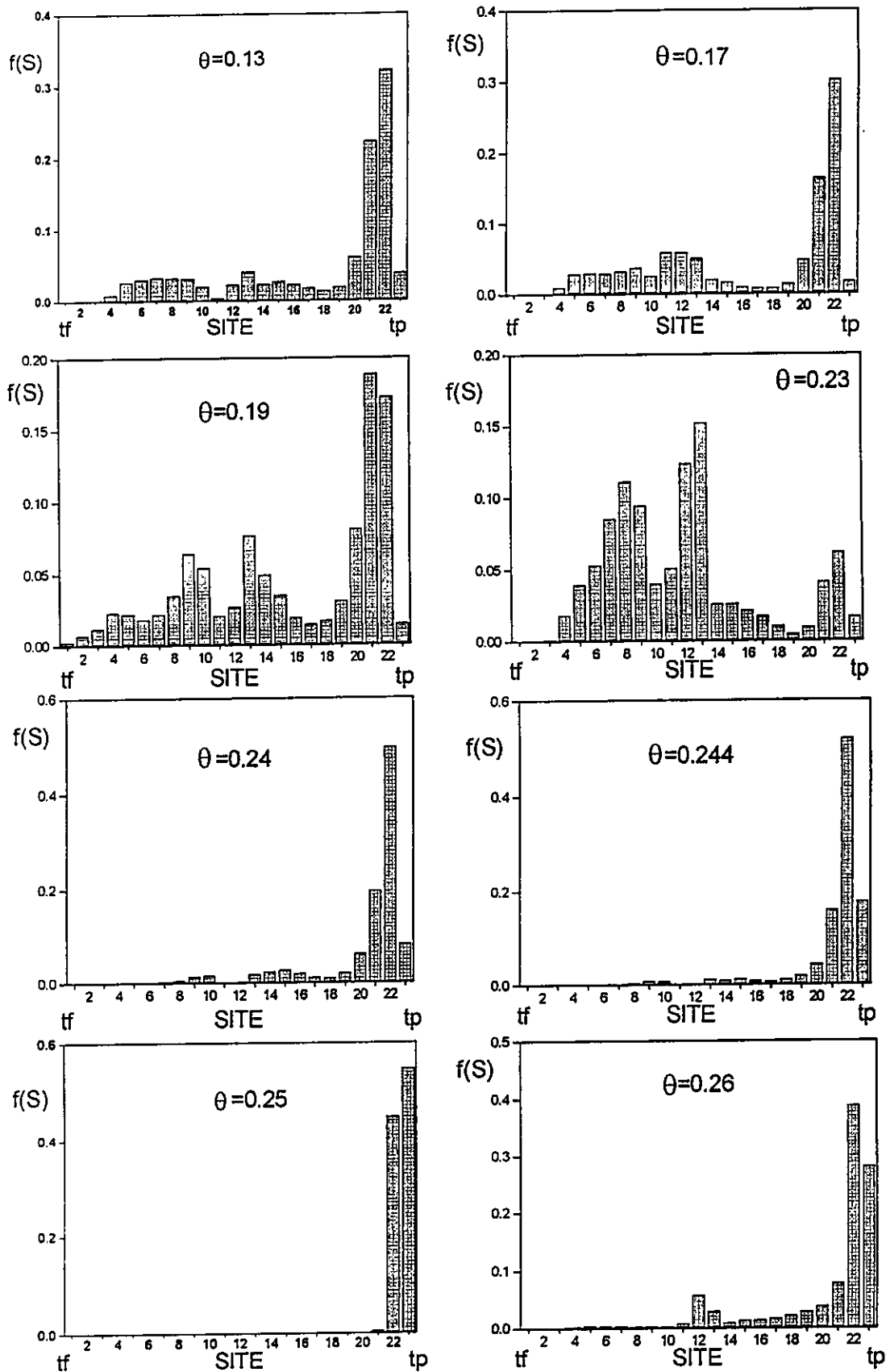


FIGURE 8.

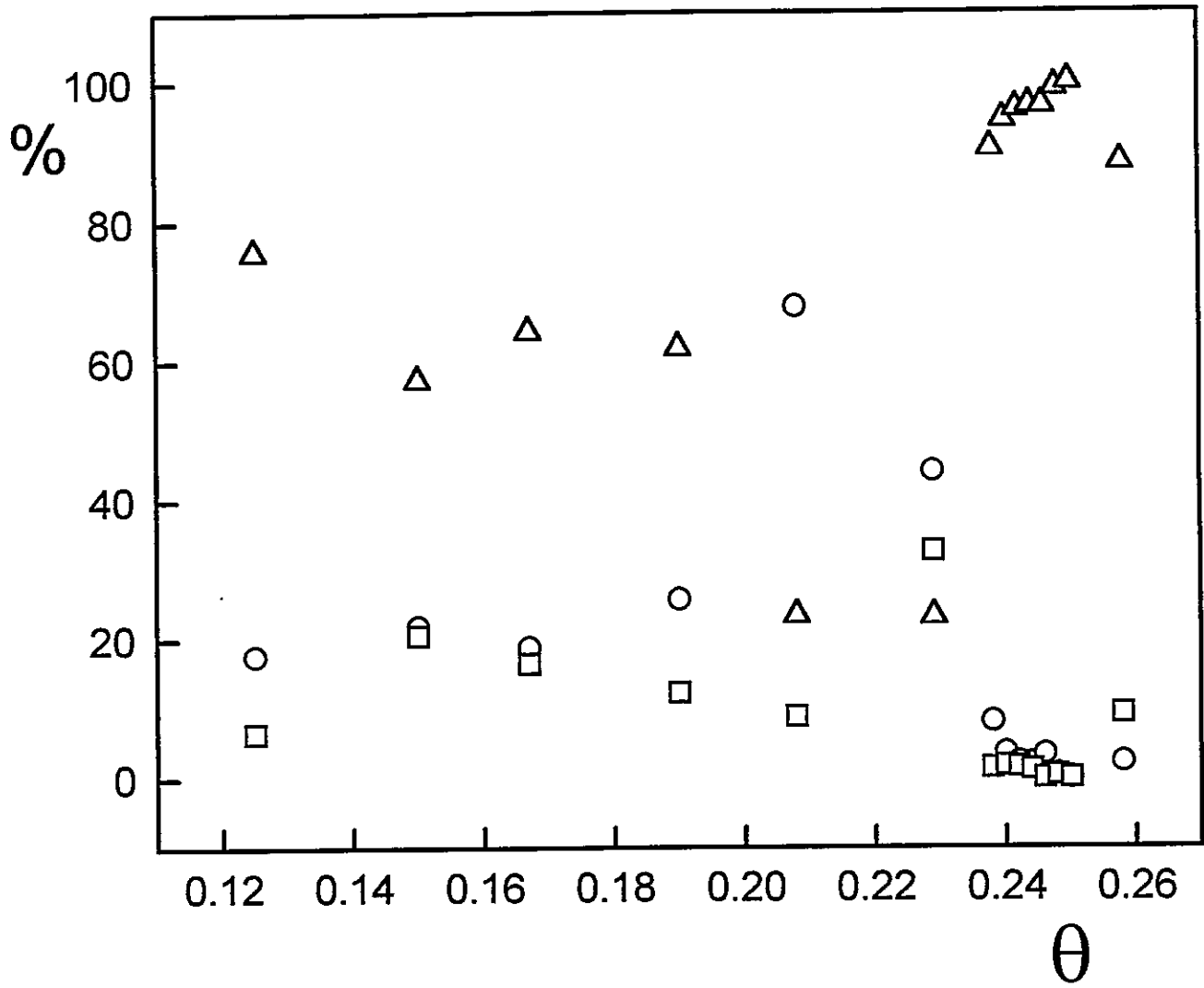


Figure 9

CAPTIONS FOR THE FIGURES

Figure 1. Inverse square of the K-K nearest-neighbor distance as a function of the coverage.

Figure 2. Average configurations of the K-Cu(111) system at different representative coverages.

Figure 3. Behavior of the order parameter with the coverage.

Figure 4. Z-Distribution of potassium at different representative coverages.

Figure 5. Transversal view of adsorbed potassium phase, $\theta = 0.26$, with respect to the copper surface (at the bottom in black).

Figure 6. Energetic components of the potassium phase as a function of the coverage. a) For $\theta = 0.13-0.26$; b) For $\theta = 0.24-0.25$. (\square): adsorbate-substrate energy, (Δ): adsorbate-adsorbate energy, (O): total energy.

Figure 7. Definition of the adsorption site regions: A) *tf* and *br* sites; B) *br* site; C) *tp* site.

Figure 8. The distribution of potassium on the adsorption sites regions for different representative coverages.

Figure 9. Variation of the relative occupation percentage of potassium on the different specific adsorption regions with respect to the coverage. (O): threefold and bridge sites region; (\square): bridge site region; (Δ): top site region.