

SECCIÓN EFICAZ ELEY-RIDEAL EN LA RECOMBINACIÓN DE NITRÓGENO SOBRE TUNGSTENO (100)

LIZANDRA BARRIOS-HERRERA^a, ERNESTO QUINTAS-SÁNCHEZ^{a,b}, L. MARTIN-GONDRE^b, P. LARRÉGARAY^b, C. CRESPOS^b, J. RUBAYO-SONEIRA^a, J.-C. RAYEZ^b.

a) INSTEC, Ave. Salvador Allende esq. Luaces, 10600 La Habana, Cuba. Ibarrios@instec.cu

b) ISM, Université Bordeaux1/CNRS, 351 cours de la libération, 33405 Talence, France.

✉ autor para la correspondencia

Se emplea el método de trayectorias cuasi-clásicas y una superficie de energía potencial de reciente desarrollo para analizar la recombinación molecular de átomos de nitrógeno sobre una superficie de tungsteno (100). Los proyectiles inciden perpendicularmente, con una energía inicial que varía entre 0,1 y 3,0 eV. Se estima por primera vez la sección eficaz de recombinación Eley-Rideal en el sistema $N + N/W(100)$, obteniendo que no depende de la densidad de átomos de nitrógeno previamente adsorbidos. La influencia de los átomos adsorbidos solo es significativa en el interior de la celda ocupada.

Using the classical trajectory method, the dynamics of molecular recombination of Nitrogen atoms from a Tungsten (100) surface is studied. The potential energy surface is an extended version of the periodic London-Eyring-Polanyi-Sato potential, recently developed. The dynamics is explored in a wide range of projectile energies. We focus our attention on the Eley-Rideal recombination cross section. The influence of adsorbed atoms is only significant inside the occupied cell.

Key words. Interfaz gas-superficie 83.10 Rs, Sistema $N_2/W(100)$ see 34,34.35.ta, Recombinación Eley-Rideal 68.49 Df

INTRODUCCIÓN

La recombinación de moléculas en superficies es un proceso muy frecuente en las reacciones químicas que ocurren en la atmósfera terrestre y en el medio interestelar, en sistemas sometidos a altas temperaturas, en los sistemas para disminuir los residuos expulsados por los vehículos, además de numerosos procesos industriales de catálisis heterogénea, donde la superficie juega un papel determinante [1, 7].

La formación de moléculas en superficies puede ocurrir a través de tres mecanismos diferentes: Langmuir-Hinshelwood (LH), Eley-Rideal (ER) y Átomos-Calientes (HA, del inglés Hot Atom). En el primero, dos átomos adsorbidos se difunden por la superficie del metal hasta reaccionar, formando una molécula cuya energía interna dependerá de la temperatura de la superficie. Este mecanismo está limitado a bajas temperaturas por la difusión térmica de las especies atómicas que se recombinan. En el segundo, conocido además como recombinación directa, la molécula se forma al interactuar un átomo de la fase gaseosa con uno previamente adsorbido. Este mecanismo se caracteriza por tener tiempos de reacción muy cortos y por la formación de moléculas altamente excitadas con distribuciones angulares asimétricas y energías rovibracionales que dependen de la energía del átomo incidente.

En el tercer mecanismo, intermedio entre los anteriores, uno de los átomos que se recombinan está previamente adsorbido, mientras el otro, que proviene de la fase gaseosa, no ha sido termalizado y se difunde rápidamente por la superficie hasta reaccionar. Los productos obtenidos pueden ser muy energéticos y difícilmente distinguibles de los resultantes de una recombinación ER. Esto provoca que en la actualidad, todavía sea imposible diferenciar ambos mecanismos experimentalmente.

El estudio de las interacciones molécula-superficie se ha visto revitalizado en los últimos años gracias a la mejora en los métodos de cálculo ab initio empleados en la determinación de superficies de energía potencial (SEP) [8, 9]. Varios de estos trabajos se centran en las reacciones de recombinación molecular que tienen lugar en superficies, realizándose numerosos estudios teóricos sobre las reacciones ER y HA, mayormente enfocados en la recombinación de moléculas de hidrógeno sobre superficies metálicas. El sistema $H + H/C u(111)$ ha sido uno de los que mayor interés ha despertado [10, 11], convirtiéndose en el sistema modelo para estudiar las interacciones de moléculas ligeras con superficies.

El sistema N_2/W en cambio, ha estado en el centro de los estudios de dinámica de moléculas pesadas en superficies. Esto se debe a que la velocidad de disociación y recombinación de moléculas de nitrógeno en superficies metálicas juega un rol fundamental en la síntesis de amoníaco, y a que sobre la superficie de tungsteno, se observan marcadas anisotropías cristalográficas en la velocidad de disociación molecular y la sección eficaz de adsorción [21–23]. La interacción de moléculas de nitrógeno con superficies de tungsteno ha sido ampliamente estudiada, tanto teórica [12, 13] como experimentalmente [14, 15], sin embargo, dichos trabajos se han enfocado solamente en la adsorción disociativa de moléculas de N_2 . Para una comprensión global de la reactividad química, se necesita información detallada de todos los procesos microscópicos involucrados, incluyendo los mecanismos de recombinación molecular, a través de los cuales las especies presentes reaccionan sobre la superficie.

En un trabajo reciente, Quintas et al [16] analizan por primera vez la dinámica de recombinación molecular en el sistema $N + N/W(100)$. En este trabajo se calcula la probabilidad de recombinación ER en toda la celda unidad, considerando rígida la estructura del metal y teniendo en cuenta la dispersión con incidencia normal de un átomo de nitrógeno sobre otro previamente adsorbido en la superficie de tungsteno. Al no considerar el intercambio de energía entre los átomos que se recombinan y la superficie, el modelo no permite estudiar la eficiencia del mecanismo de recombinación HA en función de la densidad de átomos adsorbidos, pero si comparar cuantitativamente la eficiencia de la recombinación ER y la de formación de átomos calientes (que se forman debido al intercambio de energía entre el proyectil y el átomo adsorbido), así como estudiar en detalle toda la dinámica ER.

Nuestro estudio, constituye un complemento del reportado en [16]. Empleando una metodología similar, nos centramos en determinar una magnitud que pueda ser observable experimentalmente. El estudio de Quintas et al representa un caso límite: existe solo un átomo adsorbido sobre una superficie infinita de tungsteno. La probabilidad de recombinación directa que reportan, se calcula al hacer incidir proyectiles solamente sobre la celda ocupada. En una situación menos ideal, no se tendría solo un átomo adsorbido sobre una superficie infinita, sino cierta densidad de átomos adsorbidos. Se hace entonces necesario conocer la probabilidad ER dentro y fuera de la celda ocupada, para poder estimar la sección eficaz de recombinación ER. El objetivo fundamental de este trabajo es determinar la sección eficaz de recombinación Eley–Rideal en función de la densidad de átomos de nitrógeno adsorbidos sobre la superficie. Para ello estudiamos el comportamiento de la probabilidad ER en función de la energía cinética inicial de los proyectiles, al hacer incidir perpendicularmente átomos de nitrógeno fuera de la celda ocupada.

El artículo está estructurado de la siguiente forma. En la Sección 2 se describe la metodología empleada. En la Sección 3 se muestran y discuten los resultados obtenidos. Por último en la

Sección 4 aparece un resumen de las conclusiones.

METODOLOGÍA

La metodología empleada ha sido extensamente descrita en la referencia [24]. Se emplea el método de trayectorias cuasi-clásicas, cuya esencia es resolver las ecuaciones clásicas del movimiento —en nuestro caso las ecuaciones de Newton— una vez establecidas las condiciones iniciales. La evolución de todas las coordenadas y momentos en función del tiempo constituye una trayectoria clásica.

Superficie de Energía Potencial

En este trabajo se emplea una versión extendida de un potencial periódico London-Eyring-Polanyi-Sato, recientemente desarrollado [17, 18] y empleado con anterioridad para estudiar la dinámica de reflexión y adsorción disociativa [19], así como la recombinación molecular [16] de moléculas de N_2 sobre $W(100)$.

Condiciones Iniciales

Todos los proyectiles comienzan a descender con incidencia normal desde una altura igual a 8Å , distancia para la cual es despreciable la interacción con el metal. Se realizan dos estudios. En el primero, el átomo previamente adsorbido se coloca en su posición de equilibrio (en el centro de la celda unidad, a una altura de $0,65\text{Å}$ sobre la superficie) con la energía de punto cero aleatoriamente distribuida, mientras que las coordenadas (x_i, y_i) del átomo incidente se toman de forma aleatoria dentro de las celdas A y B mostradas en la Figura 1. En el segundo estudio, se analiza la incidencia normal de proyectiles sobre una celda unidad de la superficie limpia (sin átomo previamente adsorbido).

Sistema de coordenadas

El sistema de coordenadas empleado en la simulación, así como la simetría de la superficie, se muestran en la Figura 1. Las posiciones de ambos átomos de nitrógeno están dadas con respecto a un sistema de referencia cuyo origen se encuentra sobre uno de los átomos de tungsteno. El eje “z” es perpendicular a la superficie y el plano “xy”, paralelo a la misma. La superficie se considera infinita en dos dimensiones (x, y). Los sitios de alta simetría (top, bridge, hollow) también se muestran en la Figura 1.

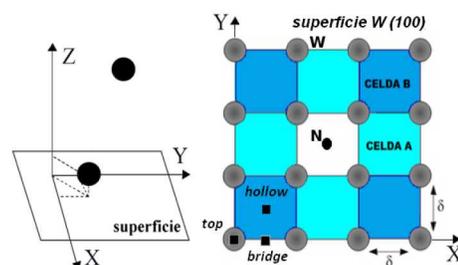


Figura 1. Sistema de coordenadas utilizado para describir el sistema $N+N/W(100)$. A la derecha se muestra una vista superior de la superficie de $W(100)$, su celda unidad y los sitios de máxima simetría. Los círculos grises representan los átomos del metal, los negros, los átomos que se recombinan.

Propagación de las trayectorias

La simulación se realiza en varias etapas: primeramente se asignan los valores iniciales, luego se integran las trayectorias mediante el algoritmo Verlet de Velocidades y finalmente se etiqueta el canal de salida. La probabilidad de cada canal se determina dividiendo el número de trayectorias que dan lugar a dicho canal por el número total de trayectorias propagadas. Si la coordenada z del proyectil y del átomo adsorbido es mayor que 8Å , la componente z de la cantidad de movimiento del centro de masa de la molécula formada es una magnitud positiva y solo cambia de sentido una vez a lo largo de la trayectoria, estamos en presencia de una reacción de recombinación directa. Las reflexiones directas ocurren si el proyectil se aleja hasta su altura inicial sobre la superficie —con solo un rebote— y la componente z de su cantidad de movimiento es positiva. Si la coordenada z de cualquiera de los dos átomos es menor que $z_0 = -0,5\text{Å}$, se trata de una absorción.

El paso temporal en la integración fue $0,121\text{ fs}$, asegurando una conservación de la energía total de $2 \times 10^{-5}\text{ eV}$. Se estudia un rango de energías de colisión entre $0,1\text{ eV}$ y 3 eV . Para cada una de las energías de colisión estudiadas se propagan 30000 trayectorias.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al incidir perpendicularmente átomos de nitrógeno fuera de la celda ocupada, las probabilidades de reflexión y absorción aumentan con la energía (Ver Figura 2). Las reflexiones directas están estrechamente asociadas a la redirección de la cantidad de movimiento inicial del proyectil al impactar sobre la superficie del metal. Al aumentar la energía cinética inicial de los átomos incidentes, resulta más probable que tras el primer rebote sea transferida suficiente energía cinética en la dirección positiva del eje “ z ” como para permitirle escapar nuevamente a la fase gaseosa, a esto se debe el comportamiento monótono creciente observado en la probabilidad de reflexión.

En la Figura 2 se compara el comportamiento con la energía de las probabilidades de absorción (izquierda) y reflexión (derecha) al incidir proyectiles fuera de la celda ocupada (el promedio de las calculadas en las celdas A y B) con los resultados obtenidos al incidir proyectiles en la celda ocupada (reportados en [16]) y con la superficie limpia. Nótese como el comportamiento de dichas probabilidades en las celdas vecinas difiere cuantitativa y cualitativamente del observado en la celda unidad, siendo muy similar al obtenido al estudiar la incidencia de átomos de nitrógeno sobre la superficie limpia de átomos adsorbidos. Esto indica que la influencia del átomo adsorbido disminuye rápidamente al alejarnos del mismo, siendo mucho más importante la influencia de la corrugación de la superficie sobre la dinámica en las celdas vecinas.

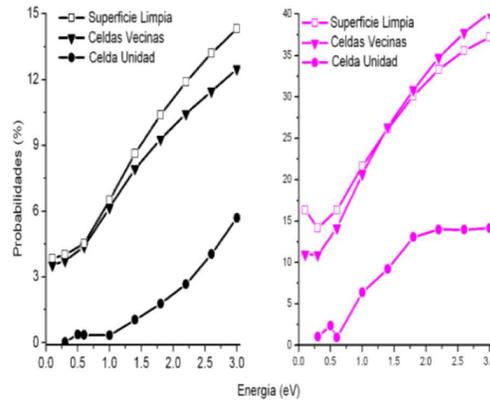


Figura 2. Probabilidades de absorción (izquierda) y de reflexión (derecha) en las celdas vecinas (triángulos), en la celda unidad (círculos) y en la superficie limpia (cuadrados).

Al observar la topología de la superficie (Figura 3) se puede ver claramente que la presencia del átomo adsorbido solo modifica de forma considerable el potencial en la región delimitada por la celda unidad, en total acuerdo con nuestros razonamientos anteriores. Fuera de la celda ocupada, la perturbación del potencial es despreciable.

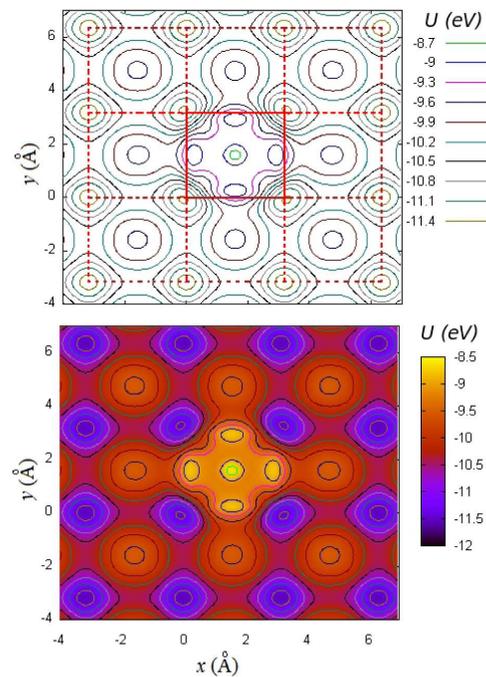


Figura 3. Corte de la SEP. El átomo adsorbido se encuentra fijo en su posición de equilibrio, en la celda central de la figura. El proyectil se mantiene a una altura constante de $2,0\text{Å}$ sobre la superficie del metal, mientras varían sus coordenadas en el plano “ xy ”. Encima se observan las curvas de nivel: la línea roja continua delimita la celda unidad, las líneas discontinuas las celdas vecinas. Debajo se muestra el mismo corte de la SEP, pero en una representación continua.

La contribución en la probabilidad de recombinación ER debido a la incidencia de proyectiles en las celdas vecinas es totalmente despreciable —alrededor de dos órdenes de magnitud menor que en la celda ocupada— alcanzando un valor promedio de $0,012\%$ en el rango de energías estudiadas. Esto refuerza la idea de que la influencia del átomo adsorbido fuera de la celda ocupada es muy peque-

ña. Un comportamiento similar tiene lugar en el sistema $H + H/Ni(100)$, estudiado por Martinazzo y colaboradores [20].

Este resultado nos permite calcular entonces a partir de la P_{ER} sobre la celda unidad —para una energía de incidencia dada— la probabilidad total de recombinación ER (P_T) en función de la densidad de átomos adsorbidos en la superficie del metal, y con ella la sección eficaz de recombinación ER (σ_{ER}) en función de la cobertura. En el caso de una cobertura del 100% (todas las celdas están ocupadas por átomos adsorbidos: $P_T = P_{ER}$) la sección eficaz estará dada por: $\sigma_{ER} = P_T D$, siendo D el área de la celda unidad. Como la probabilidad de las reacciones ER puede ser considerada nula fuera de la celda ocupada, la σ_{ER} para cualquier densidad de átomos adsorbidos permanece constante: si tomamos como patrón de ocupación sólo un átomo adsorbido cada cierto número de celdas unidades, disminuiría P_T , pero el área aumentaría en la misma proporción.

La sección eficaz para las reacciones ER, puede ser definida entonces como:

$$\sigma_{ER} = \iint_D P_{ER}(x_i, y_i) dx_i dy_i, \quad (1)$$

donde la doble integral abarca toda el área de la celda unidad y $P_{ER}(x_i, y_i)$ representa la función de opacidad ER (fracción de trayectorias clasificadas como ER para un (x_i, y_i) dado).

En la Figura 4 se muestra cómo varía σ_{ER} en función de la energía inicial de los átomos incidentes.

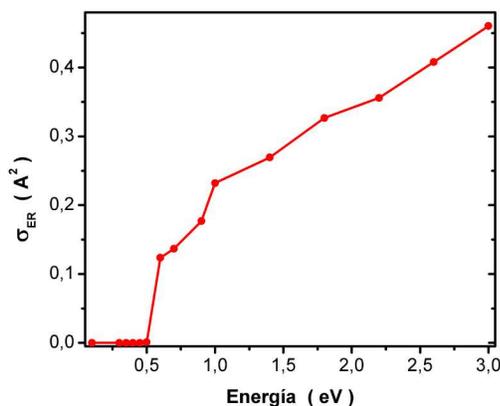


Figura 4. Sección eficaz de las reacciones de recombinación directas (ER) en función de la energía cinética inicial de los átomos incidentes.

Como se observa en la figura, la sección eficaz ER es nula para energías menores que 0,53 eV, luego aumenta monótonamente a medida que se incrementa la energía inicial del proyectil. Con el objetivo de explicar la barrera de activación observada, se encuentran en desarrollo estudios detallados de la dinámica a bajas energías, así como nuevos cálculos ab initio en las regiones del potencial de mayor importancia para la dinámica de las reacciones de recombinación directa.

CONCLUSIONES

Considerando rígida la estructura del metal y empleando el método de trayectorias cuasiclásicas, se determina la probabilidad de recombinación ER fuera de la celda ocupada para el sistema $N + N/W(100)$. Se estudian además las probabilidades de reflexión y absorción fuera de la celda ocupada y en la superficie limpia de átomos adsorbidos, comparándose dichos resultados con los reportados en la referencia [16]. La influencia del átomo adsorbido en las celdas vecinas es despreciable, siendo en ellas la superficie del metal quien juega el rol fundamental en la dinámica. Esto trae como consecuencia que no exista una contribución apreciable en la recombinación ER debido a la incidencia de proyectiles fuera de las celdas ocupadas. Se calcula por primera vez la sección eficaz de recombinación ER para este sistema, la cual no depende de la densidad de átomos de nitrógeno adsorbidos en la superficie.

- [1] G. A. Somorjai, "Introduction to Surface Chemistry and Catalysis", edited by Wiley, New York, (1994).
- [2] J. Libuda y H.-J. Freund, "Molecular beam experiments on model catalysts", Surf. Sci. Rep. 57, 157-298 (2005).
- [3] A. Groß, "Reactions at surfaces studied by ab initio dynamics calculations", Surf. Sci. Rep. 32, 291-340 (1998).
- [4] G. J. Kroes, "Six-dimensional quantum dynamics of dissociative chemisorption of H_2 on metal surfaces", Prog. Surf. Sci. 60, 1-85 (1999).
- [5] G. Federici, P. Andrew, P. Barabaschi, J. Brooks, R. Doerner, A. Geier, A. Herrmann, G. Janeschitz, K. Krieger, A. Kukushkin, A. Loarte, R. Neu, G. Saibene, M. Shimada, G. Strohmayer, y M. Sugihara, J. Nucl. Mater. 313, (2003) 11.
- [6] J. Libuda y H.-J. Freund, "Molecular beam experiments on model catalysts", Surf. Sci. Rep. 57, 157-298 (2005).
- [7] K. Honkala, A. Hellman, I. Remediakis, A. Logadottir, A. Carlsson, S. Dahl, C. Christensen, y J. Norskov, Science 307, 55 (2005).
- [8] G. Veldete y E. J. Baerends, Phys. Rev. 44, 7888, 1991.
- [9] G. Kresse y J. Hafner, J. Phys. Condens. Matter, 6, 8245, 1994.
- [10] B. Jackson y M. Persson, "A quantum mechanical study of recombinative desorption of atomic hydrogen on a metal surface", J. Chem. Phys. 96, 2378-2386 (1992).
- [11] M. Persson y B. Jackson, "Flat surface study of the Eley-Rideal dynamics of recombinative desorption of hydrogen on a metal surface", J. Chem. Phys. 102, 1078-1093 (1995).
- [12] G. Volpilhac y A. Salin, "Dissociative adsorption of N_2 on the $W(100)$ surface", Surf. Sci. 556, 129-144 (2004).
- [13] G. Volpilhac, H. F. Busnengo, W. Dong, y A. Salin, "Scattering of atomic nitrogen on $W(100)$ ", Surf. Sci. 544, 329-338 (2003).
- [14] C.T. Rettner, E. K. Schweizer, H. Stein, y D. J. Auerbach, "Role of Surface Temperature in the Precursor-Mediated Dissociative Chemisorption of N_2 on $W(100)$ ", Phys. Rev. Lett. 61, 986-989 (1988).
- [15] C.T. Rettner, H. Stein, y E. K. Schweizer, "Effect of collision energy and

incidence angle on the precursor-mediated dissociative chemisorption of N_2 on W(100)", J. Chem. Phys. 89, 3337-3341 (1988).

[16] E. Quintas-Sánchez, L. Martin-Gondre, P. Larrégaray, C. Crespos, J. Rubayo-Soneira, J-C. Rayez, "Dinámica Eley-Rideal vs. átomos-calientes en la recombinación de nitrógeno sobre W(100)", Rev. Cub. Fís. vol. 27, No. 2B, 2010.

[17] J. H. McCreery y G. Wolken, "A model potential for chemisorption: H_2 + W(001)", J. Chem. Phys. 63, 2340-2339 (1975).

[18] J. H. McCreery y G. Wolken, "Atomic recombination dynamics on solid surfaces: Effect of various potentials", J. Chem. Phys. 67, 2551-2559 (1977).

[19] L. Martin, C. Crespos, P. Larrégaray, J-C. Rayez, D. Conte y B. van Ootegem, "Dynamics simulation of N_2 scattering onto W(100,110) surfaces: A stringent test for the recently developed flexible periodic London-Eyring-Polanyi-Sato potential energy surface", J. Chem. Phys. 132, 204501 (2010).

[20] R. Martinazzo, S. Assoni, G. Marinoni y G. F. Tardini,

"Hot-atom versus Eley-Rideal dynamics in hydrogen recombination on Ni(100). I. The single-adsorbate case", J. Chem. Phys. 120, 8761-8771 (2004).

[21] P. W. Tamm y L. D. Smith, "Crystallographic anisotropies in condensation: N_2 on (110) W", Surf. Sci. 26, 286-296 (1971).

[22] S. W. Singh-Boparai, M. Bowker, y D. A. King, "Crystallographic anisotropy in chemisorption: Nitrogen on tungsten single crystal planes", Surf. Sci. 53, 55-73 (1975).

[23] M. Alducin, R. Díez, H. F. Busnengo, y A. Salin, "Why N_2 Molecules with Thermal Energy Abundantly Dissociate on W(100) and Not on W(110)", Phys. Rev. Lett. 97, 056102 (2006).

[24] E. Quintas Sánchez, "Estudio teórico del mecanismo Eley-Rideal en la recombinación de nitrógeno sobre tungsteno (100)", Tesis de maestría, InSTEC, 2011.