

Estudio teórico de la
adsorción y reactividad de
especies nitrogenadas sobre
superficies metálicas

Francisco Ample Navarro
Departament de Química Física i Inorgànica



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

Estudio teórico de la adsorción y reactividad de especies nitrogenadas sobre superficies metálicas

Francisco Ample Navarro

Departament de Química Física i Inorgànica

**Memoria presentada para optar
al título de Doctor en Química**

Josep Manuel Ricart Pla, Catedràtic de Química Física, i
Anna Clotet Romeu, Professora titular de Química Física,
del Departament de Química Física i Inorgànica de la
Universitat Rovira i Virgili

Fem constar que la present memòria, que porta per títol:

“Estudio teórico de la adsorción y reactividad de especies nitrogenadas sobre superficies metálicas”

ha estat realitzada sota la nostra direcció al Departament de
Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili
per **Francisco Ample Navarro** per obtenir el grau de Doctor
en Química.

Tarragona, Novembre de 2004

Dr. Josep Manuel Ricart Pla

Dra. Anna Clotet Romeu

A mi familia

*Tras el vivir i el soñar,
está lo que más importa:
Despertar*

Antonio Machado

Indice

Indice		iii
1. Introducción		1
2. Métodos mecano-cuánticos en ciencia de superficies		5
2.1. Métodos ab-initio		5
2.1.1. Introducción		5
2.1.2. Teoría del funcional de la densidad		8
2.1.3. Pseudopotenciales		10
2.1.4. Modelo de cluster y modelo periódico		10
2.1.5. Orbitales localizados y ondas planas		13
2.2. Análisis del estado fundamental		14
2.2.1. Superficies de energía potencial		14
2.2.1.1. Puntos estacionarios		14
2.2.1.2. Frecuencias de vibración		15
2.2.1.3. Camino de mínima energía y el método NEB		17
2.2.2. Energías de adsorción		20
2.2.3. Enlace químico		20
2.2.3.1. Proyecciones		21
2.2.3.2. Densidad de estados (DOS)		23
2.2.3.3. Análisis de la densidad electrónica		23
2.2.3.4. Función de localización electrónica (ELF)		24
2.3. Referencias		26
3. Adsorción de CO y CN⁻ sobre metales de transición		29
3.1. Introducción		29

3.2. Modelo de cluster y detalles computacionales	32
3.3. Resultados y discusiones	34
3.3.1. Parámetros estructurales y energías	34
3.3.2. Análisis del enlace	36
3.3.2.1. Densidad de estados	37
3.3.2.2. Análisis de la proyección de orbitales moleculares	44
3.3.2.3. Análisis de la función de localización electrónica	48
3.3.2.4. Diferencias de densidad electrónica	53
3.4. Conclusiones	54
3.5. Referencias	56
4. Estructura y mecanismo de enlace de CN sobre Pt(111)	63
4.1. Introducción	64
4.2. Modelo y detalles computacionales	66
4.3. Estructura, energías de adsorción y frecuencias de vibración	70
4.3.1. Modelo periódico	70
4.3.2. Modelo de cluster	73
4.4. Análisis del enlace	75
4.4.1. Densidad de estados	75
4.4.2. Proyección de orbitales moleculares	78
4.4.3. Diferencias de densidad electrónica	79
4.5. Difusión de CN sobre Pt(111)	81
4.6. Conclusiones	86
4.7. Referencias	87
5. Formación competitiva de CN y N₂ sobre Rh(111)	91
5.1. Introducción	91
5.2. Detalles computacionales	93
5.3. Resultados	94

5.3.1. Adsorción de C y N sobre Rh(111)	94
5.3.2. Adsorción de CN sobre Rh(111)	96
5.3.3. Formación de CN y N ₂	99
5.4. Conclusiones	105
5.5. Referencias	106
6. Formación de HCN sobre Rh(111)	109
6.1. Introducción	109
6.2. Detalles computacionales	112
6.3. Resultados	112
6.3.1. Adsorción de H sobre Rh(111)	112
6.3.2. Adsorción de HCN y HNC sobre Rh(111)	113
6.3.3. Formación de HCN	116
6.3.4. Análisis del enlace HCN y HNC con la superficie	122
6.4. Conclusiones	126
6.5. Referencias	127
7. Adsorción y descomposición de N₂O sobre Rh(111)	131
7.1. Introducción	131
7.2. Detalles computacionales	134
7.3. Adsorción de N ₂ O sobre Rh(111)	135
7.3.1. Modos de adsorción η_1	136
7.3.2. Modos de adsorción η_2	138
7.3.3. Análisis del enlace	140
7.4. Reactividad del N ₂ O adsorbido sobre Rh(111)	143
7.4.1. Mecanismos de formación de N ₂	144
7.4.2. Mecanismos de formación de NO	145
7.5. Conclusiones	149
7.6. Referencias	150

8. Conclusiones	153
9. Publicaciones	159
10. Agradecimientos	201

1

Introducción

La catálisis heterogénea tiene una importancia crucial en la industria química. Numerosos procesos industriales necesitan de un catalizador heterogéneo para producir transformaciones en los reactivos. La finalidad de estos procesos catalíticos en la industria, puede ser económica, transformando los reactivos en productos con un mayor valor económico, o ecológica, transformando especies químicas en productos menos contaminantes.

La catálisis heterogénea se utiliza en muchos procesos industriales desde hace más de un siglo, sin embargo, la investigación experimental a nivel atómico no se ha desarrollado hasta hace unos 25 años. Estos estudios son relativamente jóvenes y todavía se desconocen muchos de los mecanismos por los que se produce la catálisis en muchos procesos utilizados. Conocer los mecanismos catalíticos es indispensable para diseñar nuevos catalizadores y aumentar su eficacia. La actividad catalítica de una superficie depende de su composición, su estructura y la interacción con los reactivos en las condiciones en que se produce la catálisis. El estudio experimental de la catálisis heterogénea es complejo y muchos de los catalizadores utilizados en la industria química fueron desarrollados mediante el método de “prueba y error”. Sin embargo, este método es caro y poco eficaz.

La simulación teórica de procesos químicos sobre superficies se plantea como una alternativa para obtener información que no es fácilmente accesible a través de técnicas experimentales. El gran incremento en la potencia computacional en los últimos años y el desarrollo de códigos teóricos eficaces, está haciendo que la química computacional sea un área de importancia en aumento en ciencia de superficies y en catálisis heterogénea. En la actualidad, existen métodos teóricos que predicen propiedades moleculares con una exactitud comparable a la de los métodos experimentales más sofisticados. Los métodos teóricos permiten explicar la naturaleza del enlace adsorbato-superficie y obtener propiedades importantes

como posiciones de adsorción del adsorbato, superficies de energía potencial, frecuencias de vibración, caminos de reacción, barreras energéticas, y otras propiedades interesantes.

El objetivo de esta tesis fue el estudio de la adsorción y reactividad de moléculas nitrogenadas sencillas sobre superficies de metales de transición utilizando métodos teóricos. Este estudio se centró sobre la adsorción y reactividad del radical ciano (CN), ácido cianhídrico (HCN), ácido isocianhídrico (HNC), nitrógeno molecular (N_2) y óxido nitroso (N_2O) sobre superficies metálicas. Las conclusiones obtenidas sobre estas moléculas pueden utilizarse como base para el estudio de la adsorción y reactividad de otras moléculas más complejas.

La formación de CN y HCN sobre superficies metálicas es un proceso catalítico clásico. Entender los mecanismos de formación de CN y HCN sobre superficies metálicas es interesante para la optimización de su producción a nivel industrial. El HCN se utiliza en numerosas síntesis como la producción de pesticidas, tintas, fibras sintéticas y plásticos. Su producción a nivel industrial se realiza mediante el proceso Andrussow [1,2] a partir de CH_4 , NH_3 y O_2 sobre catalizadores basados en Rh y Pt a temperaturas alrededor de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm de presión. La cinética del proceso Andrussow ha sido ampliamente estudiada en reactores a escala laboratorio [3-5], sin embargo, los mecanismos en la formación de HCN no se conocen todavía. El estudio de la adsorción y formación de CN y HCN sobre superficies metálicas es interesante también porque CN y HCN pueden ser productos no deseados en la reducción de óxidos de nitrógeno, $(NO)_x$, por hidrocarburos en el denominado *catalizador de tres vías* [6,7].

El óxido nitroso, N_2O es una molécula muy perjudicial desde el punto de vista medioambiental porque contribuye a la desaparición de la capa de ozono y al efecto invernadero [8]. En la actualidad se utilizan catalizadores basados en Rh sobre diferentes soportes, incluyendo óxidos y zeolitas, para la descomposición directa del N_2O a baja temperatura. Estos catalizadores se consideran como los sistemas más activos para su descomposición. Existe gran cantidad de estudios experimentales pero se desconocen con certeza los mecanismos moleculares que

producen su descomposición. Con la finalidad de aportar claridad sobre el tema se realizó el estudio teórico de la adsorción y descomposición de N_2O sobre Rh(111).

Los objetivos concretos de esta tesis son los siguientes:

- Estudio comparativo de la adsorción de CO y CN^- sobre metales de transición (Capítulo 3). El monóxido de carbono adsorbido sobre superficies de metales de transición ha sido el sistema más estudiado tanto desde el punto de vista experimental como teórico. CO y CN^- son especies isoelectrónicas y una comparación en la adsorción entre ambas moléculas proporcionará una visión más completa sobre los mecanismos de adsorción. Los detalles acerca del enlace se analizarán utilizando distintas técnicas, como el estudio de la densidad de estados, proyección de orbitales y análisis topológico de la función de localización electrónica.
- Adsorción y mecanismo de enlace de CN sobre Pt(111) (Capítulo 4). Se obtendrán los puntos estacionarios, energías de adsorción y frecuencias vibracionales para la adsorción a bajo recubrimiento de CN sobre la superficie de Pt(111). El análisis del enlace se realizará por medio del estudio de la densidad de estados y proyección de orbitales moleculares. También se estudiará la difusión de CN y el cambio de coordinación entre C y N.
- Estudio de la adsorción y formación de CN y N_2 sobre Rh(111) (Capítulo 5). Se obtendrán los puntos estacionarios y energías de adsorción para la adsorción de C, N, CN y N_2 sobre la superficie de Rh(111). A partir de los mínimos de energía se buscarán los caminos de reacción para la formación de CN y N_2 . A partir de la información obtenida se explicará la formación competitiva de CN y N_2 sobre Rh(111).
- Adsorción y formación de HCN sobre Rh(111) (Capítulo 6). Se calcularán los puntos estacionarios y energías de adsorción para H, HCN y HNC. A partir de esta información se investigará el proceso menos energético para el acoplamiento C-N en la formación de HCN. Finalmente, se estudiarán los mecanismos de enlace

de HCN y HNC sobre la superficie metálica a partir del análisis de la densidad de estados.

- Adsorción y descomposición de N_2O sobre Rh(111) (Capítulo 7). Se obtendrán los puntos estacionarios para la adsorción de N_2O con la superficie de Rh(111) y los caminos de mínima energía para su descomposición en forma de $N_2 + O$ y $NO + N$. Se comparan las barreras energéticas para determinar la reacción más favorable.

Referencias

- [1] L. Andrussow, Ber. 60 (1927) 2005; Angew. Chem. 48 (1935) 593.
- [2] J. McKetta, J. Encyclopedia of chemical processing and design, M. Dekker, New York Vol. 27 (1988) p 7.
- [3] A. G. Dietz III, L. D. Schmidt, Appl. Catal. A 180 (1999) 287.
- [4] A. S. Bodke, D. A. Olschki, L. D. Schmidt, Appl. Catal. A 201 (2000) 13.
- [5] A. Bockholt, L. S. Harding and R. M. Nix, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 93 (1997) 3869.
- [6] G. R. Bamwenda, A. Ogata, A. Obuchi, J. Oi, K. Mizuno and J. Skrzypek, App. Catal. B 6 (1995) 311.
- [7] R. M. Hardeveld, A. J. G. W. Schmidt, R. A. Santen and J. W. Niemantsverdriet, J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) 1642.
- [8] J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, K. Schoffel and J. A. Moulijn, Appl. Catal. B. Env. 44 (2003) 117.

2

Métodos mecano-cuánticos en ciencia de superficies.

En este capítulo se pretende mostrar una visión general de los distintos métodos teóricos desarrollados para resolver de forma aproximada la ecuación de Schrödinger. Se exponen las distintas aproximaciones realizadas y las ventajas e inconvenientes de cada método. La intención de este capítulo no es la de mostrar una completa introducción sobre métodos teóricos sino mostrar los aspectos más importantes para la discusión de los resultados de esta tesis. Se muestra también la información relevante que puede extraerse de los cálculos teóricos para la interpretación de las propiedades de un sistema. Éstas pueden ser la configuración de nuestro sistema, energías de adsorción, frecuencias de vibración o interpretación del enlace adsorbato-substrato.

2.1. Métodos ab-initio

2.1.1. Introducción

El objetivo último de la química física teórica es resolver la ecuación de Schrödinger incluyendo todos los núcleos y electrones en un sistema considerado:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

donde:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{Z_i Z_j}{|r_i - r_j|} \quad (2.2)$$

ψ es la función de onda, \mathbf{r} denota posiciones espaciales, Z es la carga de las partículas en nuestro sistema y E es la energía del estado fundamental o de un estado excitado. La función de onda proporciona un gran número de propiedades del sistema.

La solución analítica exacta de esta ecuación es desconocida incluso para átomos o moléculas muy sencillas con lo que es necesario recurrir a métodos aproximados. A pesar de ello, existen actualmente métodos capaces de obtener resultados satisfactorios. Mientras los primeros métodos semi-empíricos, desarrollados en los inicios de la mecánica cuántica, únicamente proporcionaban un mejor entendimiento de los experimentos, actualmente, existen métodos más exactos basados en los primeros principios capaces de predecir comportamientos en sistemas químicos. A partir de estos métodos teóricos podemos obtener información que no es fácilmente accesible a partir de métodos experimentales.

La primera aproximación realizada para la resolución de la ecuación de Schrödinger es la aproximación de Born-Oppenheimer [1]. Esta aproximación supone que debido a que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, el movimiento de los núcleos y los electrones puede considerarse de forma independiente. Esta aproximación simplifica los cálculos teóricos al permitir la separación de variables fijando la posición de los núcleos y resolver únicamente la ecuación electrónica. La ecuación electrónica describe el movimiento de los electrones dentro del campo de los núcleos fijos. Por tanto, la energía electrónica es función de la posición de los núcleos. La representación de la energía electrónica en función de la posición de los núcleos es una superficie de energía potencial. Se denomina de esta forma porque los núcleos, a partir de la aproximación de Born-Oppenheimer, se mueven según la superficie de energía potencial obtenida resolviendo la parte electrónica.

El método Hartree-Fock [1] es uno de los métodos aproximados más sencillos para resolver el problema del hamiltoniano con varios electrones y ha sido la base para el desarrollo de otros métodos ab-initio más eficaces. La función de onda en este método se describe como un determinante de Slater de N spin-orbitales:

$$\Psi = \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_1(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_1(\mathbf{x}_N) \\ \psi_2(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_2(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & & \\ \psi_N(\mathbf{x}_1) & \psi_N(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.3)$$

donde x incluye las coordenadas espaciales y de *spin*. De esta forma se consigue que la función de onda sea antisimétrica respecto al intercambio de electrones para cumplir el principio de exclusión de Pauli. En el método Hartree-Fock, los *spin*-orbitales describen el movimiento de cada electrón dentro del campo producido por los núcleos y los restantes $n-1$ electrones. Los *spin*-orbitales son descritos como combinación lineal de funciones de base conocidas, ϕ :

$$\psi_i = \sum_k^M c_{ik} \phi_k \quad (2.4)$$

De esta forma el problema se reduce a un problema de álgebra lineal donde los coeficientes c_{ik} son obtenidos mediante métodos iterativos a partir de las ecuaciones de Hartree-Fock y teniendo en cuenta el principio variacional para el estado fundamental. El método Hartree-Fock es insuficiente debido a que utilizando un único determinante para la descripción de la función de onda no se describe correctamente la correlación electrónica. El único caso donde un único determinante es suficiente para describir de forma exacta la función de onda es para un sistema donde no existe interacción electrón-electrón. Existen dos estrategias diferentes para solucionar el problema de la correlación electrónica: utilizar la teoría perturbacional o añadir más determinantes de Slater a partir del método de interacción de configuraciones (CI).

La limitación de los métodos ab-initio es que necesitan de un alto coste computacional y no ha sido hasta el desarrollo de una alta potencia computacional asequible cuando han podido ser aplicados a sistemas más complejos. El coste computacional en estos métodos crece exponencialmente con el número de electrones (N) en el sistema. Entre los distintos métodos aproximados puede observarse que a mayor exactitud, el coste computacional crece más rápidamente con el número de electrones. En el método Hartree-Fock (HF) el coste computacional escala con N^4 . Como fue comentado anteriormente, este método no reproduce correctamente la correlación electrónica. El problema puede ser resuelto introduciendo interacciones de configuraciones (HF-CI) [1] pero este método

muestra una importante limitación debido a que el coste computacional aumenta con N^7 o N^8 .

El desarrollo de la teoría del funcional de la densidad (DFT) creó una alternativa a estos métodos debido a que el coste computacional de los métodos basados en DFT escala con N^3 . Además, los métodos basados en DFT introducen una parte importante de la correlación electrónica obteniendo de esta forma resultados satisfactorios. Estos dos motivos han producido que, en los últimos años, los métodos basados en DFT estén siendo tan utilizados en química computacional. Todos los resultados teóricos mostrados en esta tesis han sido obtenidos a partir de métodos DFT.

2.1.2. Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad es una teoría exacta basada en los dos teoremas de Hohenberg-Kohn [2]. El primer teorema establece que todas las propiedades del sistema en el estado fundamental pueden ser descritas a partir de la densidad electrónica. De esta forma la energía del estado fundamental puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental. El problema se simplifica debido a que reemplazamos el problema de buscar la función de onda que depende de $3N$ variables por el de buscar la densidad electrónica que depende únicamente de las tres coordenadas espaciales. El segundo teorema de Hohenberg-Kohn establece que existe un principio variacional para la energía en función de la densidad electrónica. Es decir, si n' no es la densidad del estado fundamental, n_0 , entonces: $E(n') > E(n_0)$. De esta forma, el estado fundamental puede encontrarse minimizando el funcional $E(n)$ respecto a la densidad electrónica teniendo en cuenta la restricción de que la integración de la densidad electrónica en todo el espacio debe ser igual al número total de electrones en el sistema.

La energía electrónica puede escribirse en función de la densidad electrónica de esta forma [3]:

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})V_{\text{ext}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.5)$$

donde el primer término $T_s[n(r)]$ es la energía cinética de un sistema de electrones sin interacción entre ellos con densidad $n(r)$. El segundo término describe la repulsión electrón-electrón y el cuarto término describe la energía potencial de la atracción núcleo-electrón y la repulsión entre pares de núcleos. El término $E_{xc}[n(r)]$ incluye el resto de las interacciones electrón-electrón y se denomina término de correlación-intercambio. Desafortunadamente la forma exacta de este último término no es conocida y solo ha podido ser determinada para unos pocos sistemas simples. La calidad del cálculo DFT está limitada a la aproximación del funcional de correlación-intercambio y ello ha producido un gran esfuerzo en desarrollar aproximaciones a este término. Una forma común de aproximar este término es la aproximación LDA (“*Local Density Approximation*”). La aproximación LDA parte de que si la densidad electrónica varía lentamente, el término de correlación e intercambio puede ser remplazado por el de un gas de electrones homogéneo. La densidad electrónica en un gas de electrones homogéneo es constante en todo el espacio. El término de correlación-intercambio puede ser determinado para este modelo mediante métodos Monte Carlo para diferentes densidades. Los valores obtenidos deben ser interpolados para poder ser utilizados en los cálculos DFT. Esto fue realizado por Vosko y colaboradores [4] y su interpolación es la comúnmente utilizada. La aproximación LDA predice satisfactoriamente algunas propiedades físicas como geometrías, frecuencias vibracionales y densidades de carga pero sobreestima propiedades como energías de enlace y barreras energéticas. A pesar de la simplicidad de sus asunciones, los métodos LDA producen resultados con una exactitud comparable a los métodos HF. Existen otras aproximaciones para mejorar los resultados LDA como la aproximación GGA (“*Generalised Gradient Approximation*”) [5,6]. En esta aproximación se considera un gas de electrones no uniforme. El término de correlación-intercambio en esta aproximación depende no solo de la densidad electrónica sino también del gradiente de la densidad. Existen diferentes funcionales basados en esta aproximación como el propuesto por Perdew y Wang (PW91) [7] o el propuesto por Lee, Yang y Parr (LYP) [8]. Otra alternativa es utilizar métodos híbridos. Estos métodos se justifican a partir de la conexión adiabática [9] e introducen la parte del

intercambio exacto. Existen diferentes funcionales híbridos como el método B3LYP o el método B3PW91 [10].

Las limitaciones del método DFT son debidas a que no se conoce la forma exacta del funcional de la energía y a que, al contrario que en los métodos basados en la función de onda, no hay forma sistemática conocida en la que puedan ser mejorados los cálculos.

2.1.3. Pseudopotenciales.

En la mayoría de sistemas, los electrones internos o de *core* no contribuyen al enlace, solamente su energía es afectada por un potencial electrostático promedio. La aproximación en el uso de pseudopotenciales consiste en reemplazar los electrones de *core* por una carga nuclear efectiva y por una función de energía potencial. Al eliminar electrones en el cálculo ab-initio ahorramos coste computacional. Esta aproximación fue propuesta inicialmente por Phillips y Kleinman [11]. A partir de entonces se han desarrollado distintos tipos de pseudopotenciales mejorando su eficacia y adaptándose a los distintos métodos teóricos. Algunos de estos pseudopotenciales son los “*non-conserving pseudopotentials*” [12-14], “*ultrasoft pseudopotentials*” [15,16], y PAW (“*projector augmented wave*”) [17,18]. Los pseudopotenciales se generan resolviendo la ecuación de Schrödinger para un átomo o un ión mediante el método ab-initio en el que van a ser utilizados. Dentro de un cierto radio de *core*, los orbitales de valencia o funciones propias de valencia son reemplazadas por pseudo-orbitales o pseudo-funciones de onda sin nodos. Fuera del radio de *core* elegido, estas funciones son iguales a las obtenidas anteriormente. Los pseudopotenciales se obtienen por inversión de la ecuación esférica de Schrödinger para pseudo-funciones de onda. Para cada número cuántico esférico obtenemos un pseudopotencial. Estos pueden ser combinados en un único potencial mediante operadores de proyección.

2.1.4. Modelos de *cluster* y periódico

Existen dos formas diferentes de modelizar la adsorción sobre un sustrato: a partir del modelo de *cluster* y a partir del modelo periódico. En el modelo de

cluster, una porción de la superficie se simula mediante un agrupamiento o *cluster* de átomos, ver **Figura 2.1**. Este modelo supone que la quimisorción es un fenómeno local en el que solo intervienen un número pequeño de átomos. El tamaño del *cluster* puede variar desde unos pocos átomos hasta cientos de átomos. La ventaja de este modelo es que muchas propiedades de la adsorción como geometrías, frecuencias de vibración y la naturaleza del enlace pueden ser bien descritas con un número pequeño de átomos. El inconveniente es que otras propiedades, como la energía de adsorción, son más dependientes del tamaño del *cluster*.

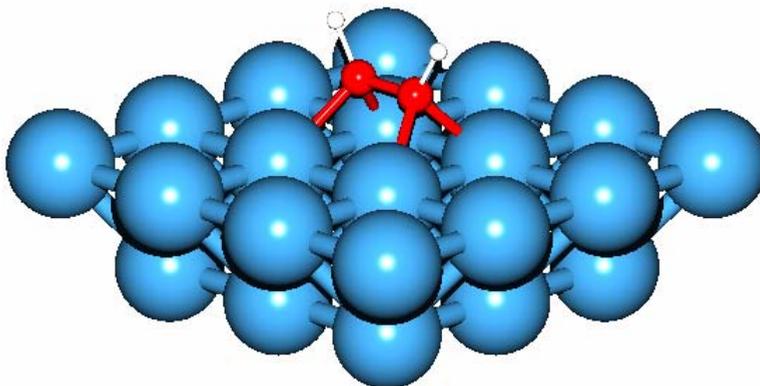


Figura 2.1: Modelo de *cluster* para la adsorción de acetileno sobre Rh(100). Este *cluster* tiene 16 átomos de Rh en la primera capa y 9 en la segunda.

El modelo periódico simula la superficie a partir de una celda unidad de varios átomos aplicando la simetría traslacional, ver **Figura 2.2**. El modelo periódico utiliza el teorema de Bloch. Este teorema establece que si el potencial al que es sometido un electrón es periódico, es decir $V(\mathbf{r})=V(\mathbf{r}+\boldsymbol{\tau})$, siendo $\boldsymbol{\tau}$ un vector traslacional, entonces la función de onda monoeléctronica cumple:

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\tau}) = \Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\boldsymbol{\tau}} \quad (2.6)$$

El valor de la energía y de la función de onda depende del valor del punto \mathbf{k} en el espacio recíproco donde es calculada. La energía del sistema periódico se calcula como promedio de la energía de todos los puntos \mathbf{k} . La densidad electrónica es obtenida integrando en toda la zona de Brillouin y sumando para todas las bandas llenas. En la zona de Brillouin hay infinitos puntos \mathbf{k} pero en la práctica, la función de onda se calcula en un número finito de puntos \mathbf{k} . Para obtener un valor adecuado de la energía es necesario calcular la función de onda en una densidad suficiente de puntos \mathbf{k} . Es necesario, por tanto, comprobar que el valor de la energía ha convergido con el número de puntos \mathbf{k} .

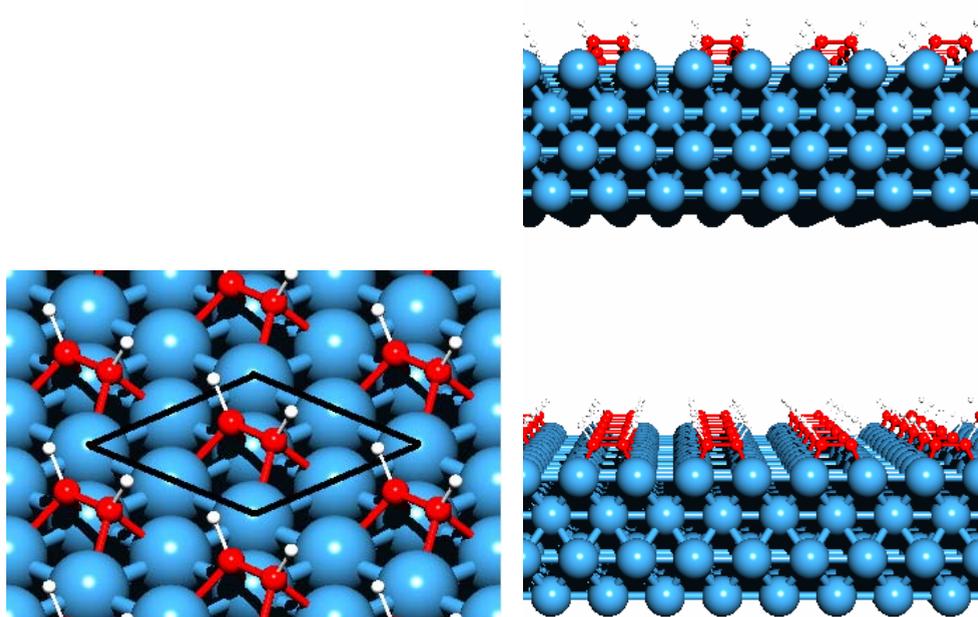


Figura 2.2: Modelo periódico para la adsorción de acetileno sobre Rh(100). En este caso la superficie se describe con una celda unidad $p(2 \times 2)$ con 4 capas de Rh. La línea negra en la figura de la izquierda muestran la celda unidad en las direcciones x y y . El modelo periódico en muchos programas como VASP se extiende en las tres dimensiones. Por ello, para simular la superficie, es necesario dejar un vacío suficiente en la dirección z para que la superficie y las moléculas adsorbidas no interaccionen con la capa superior, figura de la derecha.

Los sistemas metálicos necesitan ser calculados con un número mayor de puntos \mathbf{k} que los semiconductores o los aislantes debido a que la dependencia de la energía con el punto \mathbf{k} es mayor. Existen diferentes métodos para elegir los puntos \mathbf{k} más adecuados y aplicar la simetría de la celda sobre ellos. Los más comunes son el método de Chadi y Cohen [19] y el de Monkhorst y Pack [20].

La ventaja del modelo periódico sobre el modelo de *cluster* es el uso de la simetría de traslación. Esto facilita el estudio de fases ordenadas, bandas y densidad de estados. La limitación del modelo periódico ocurre cuando queremos estudiar sistemas con celdas unidades grandes, por ejemplo, en estudios de bajo recubrimiento. El modelo de *cluster* fue muy utilizado en las dos últimas décadas debido a que existían pocos códigos potentes que incorporasen el uso de la simetría traslacional y debido a que el poder computacional entonces, únicamente permitía modelizar un número pequeño de átomos. Actualmente, el uso del modelo de periódico esta imponiéndose sobre el uso del modelo de *cluster*, aunque todavía se utiliza el modelo de *cluster* cuando las propiedades que queremos estudiar son muy locales, como por ejemplo en zeolitas.

2.1.5. Orbitales localizados y ondas planas.

Como se ha comentado anteriormente, a partir de la ecuación (2.4), los *spin*-orbitales o funciones propias monoeléctricas en el caso DFT se describen como combinación lineal de funciones de base conocidas. Existen dos tipos de funciones de base: las funciones de base localizadas y las funciones de base deslocalizadas u ondas planas. Las primeras son denominadas así porque están localizadas sobre los núcleos. Existen distintos tipos de funciones de base localizadas como son las de tipo Slater o tipo gaussiana [1]. Las primeras tienen una cierta semejanza con las funciones hidrogenoides pero tienen el inconveniente de que las integrales electrónicas de más de un centro son complicadas de obtener. Por ello, una alternativa fue la utilización de funciones gaussianas debido a que facilitan considerablemente los cálculos. Existen en la bibliografía gran cantidad de funciones de base optimizadas para distintos tipos de átomo e iones con la finalidad de modelizar eficazmente los sistemas químicos y reducir el coste computacional.

El otro tipo de funciones de base son las ondas planas. Las ondas planas son funciones continuas con la siguiente forma:

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}n\mathbf{k}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (2.7)$$

donde \mathbf{G} es un vector de la red recíproca definido como $\mathbf{G} \cdot \mathbf{l} = 2\pi m$, siendo \mathbf{l} un vector de celda del cristal y m un número entero. Aplicando el teorema de Bloch, ecuación 2.6, la función de onda monoeléctronica puede escribirse como:

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}n\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} \quad (2.8)$$

En principio esta serie de Fourier es infinita, sin embargo en la práctica, esta serie es truncada a una expansión finita. La energía cinética de la onda plana viene definida como:

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{G} + \mathbf{k}|^2 \quad (2.9)$$

Las ondas planas con menor energía cinética tienen un mayor peso en la descripción de la función de onda que las ondas planas con mayor energía cinética. La expansión infinita se trunca a una expansión finita introduciendo únicamente las ondas planas menores a una energía cinética arbitraria denominada energía de *cut-off*. Esta aproximación produce un error en la descripción de la función de onda y por tanto en la energía de nuestro sistema, pero este error disminuye a medida que incrementamos el número de ondas planas aumentando la *energía de cut-off*. La energía de *cut-off* que debe utilizarse depende del sistema que estemos estudiando. Por tanto, es necesario comprobar que el valor de la energía converge a una cierta energía de *cut-off*.

2.2. Análisis del estado fundamental

2.2.1. Superficies de energía potencial.

2.2.1.1. Puntos estacionarios.

Como se ha comentado anteriormente, a partir de la teoría del funcional de la densidad podemos obtener una buena aproximación del estado fundamental de

nuestro sistema. A partir de la aproximación de Born-Oppenheimer obtenemos la energía electrónica en función de la posición de los núcleos. Representando la energía electrónica en función de la posición de los átomos obtenemos una superficie de energía potencial. La superficie de energía potencial nos proporciona toda la información sobre la estabilidad de nuestro sistema y su reactividad. Sin embargo, calcular la superficie de energía potencial para todas las coordenadas de un sistema implica un alto coste computacional cuando empezamos a tener un cierto número de grados de libertad y por ello habitualmente sólo se localizan los puntos más interesantes.

La fuerza sobre los átomos es el gradiente de la energía con las coordenadas de los átomos y se puede calcular numéricamente a partir de desplazamientos pequeños sobre la geometría o analíticamente a partir del teorema de Hellmann-Feynman [21]. Los puntos estacionarios son puntos particulares sobre la superficie de potencial. En estos puntos la fuerza sobre los átomos es nula o lo que es lo mismo, el gradiente de la energía es cero. Los mínimos en energía son puntos estacionarios donde la fuerza sobre los átomos es nula y cualquier movimiento en una dirección va a incrementar la energía. Corresponden a situaciones estables de nuestro sistema y por ello es interesante su localización. Para obtener los mínimos de energía existen distintos métodos de minimización como los gradientes conjugados, “*steepest descent*” o *Quasy-Newton* [22]. Otro tipo de punto estacionario interesante son los puntos de silla o puntos estacionarios de orden uno. Estos puntos son mínimos de energía en todas las direcciones normales menos en una que es un máximo. Esta situación tiene un gran interés, pues representa el punto de más alta energía sobre el camino de reacción de más baja energía que conecta dos mínimos.

2.2.1.2. Frecuencias de vibración.

La espectroscopía infrarroja ha sido la técnica más utilizada en ciencia de superficies para la caracterización de los adsorbatos. Las frecuencias de vibración proporcionan una buena conexión entre la investigación teórica y la experimental. La comparación de las frecuencias de vibración experimentales con las calculadas

ayuda a poder interpretar los espectros de vibración y obtener conclusiones sobre la configuración en el experimento.

El cálculo de las frecuencias de vibración normalmente se realiza dentro de la aproximación armónica. Esta aproximación supone que la energía en las proximidades del punto estacionario puede expresarse como un desarrollo en serie de Taylor donde se desprecian los términos de orden superior a dos:

$$E = E_{\text{eq}} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial E}{\partial X_i} \right)_{\text{eq}} X_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial X_i \partial X_j} \right)_{\text{eq}} X_i X_j \quad (2.10)$$

Para facilitar el cálculo de frecuencias, este desarrollo se realiza en función de las coordenadas cartesianas de desplazamiento, es decir, respecto a la posición de equilibrio, x_i , ($x_i = x_i - x_{i,\text{eq}}$), y ponderadas por la masa atómica. En el punto estacionario, el gradiente es nulo, con lo que la expresión anterior queda como:

$$E = E_{\text{eq}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} h_{ij} X_i X_j \quad (2.11)$$

donde h_{ij} son los elementos de la matriz hessiana en coordenadas ponderadas por la masa. La matriz hessiana puede diagonalizarse a partir de una ecuación de valores propios. La matriz de vectores propios define el conjunto de coordenadas normales que corresponden a direcciones de movimientos vibracionales independientes. A partir de los valores propios, obtenemos las frecuencias de vibración ν_i , según la siguiente expresión:

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{w_i} \quad (2.12)$$

siendo w_i los valores propios obtenidos a partir de la diagonalización del hessiano obtenido con las coordenadas pesadas en masa.

El hessiano puede ser calculado a partir de las segundas derivadas analíticas o numéricas. Las frecuencias de vibración menores se ven afectadas con un error mayor que las frecuencias de vibración mayores.

El cálculo de frecuencias nos ayuda también a caracterizar los puntos estacionarios. Por ejemplo, un mínimo de energía en la superficie de potencial debe mostrar todas las frecuencias de vibración reales, mientras que un punto de silla debe mostrar todas las frecuencias de vibración reales menos una que debe ser imaginaria. Esto es debido a que en el punto de silla hay una dirección normal en la que la energía disminuye. El valor propio obtenido para esta dirección es negativo y a partir de la expresión 2.12 se obtiene una frecuencia imaginaria.

Para el cálculo de las frecuencias de vibración del adsorbato, con la finalidad de reducir el coste computacional cuando el hessiano se calcula numéricamente, se suele realizar la siguiente aproximación: debido a que las frecuencias de vibración del adsorbato y el substrato son muy diferentes, éstas se consideran desacopladas. De esta forma solo se calcula el hessiano de las coordenadas del adsorbato manteniendo fija las posiciones del substrato y reduciendo así, el coste computacional.

2.2.1.3. Camino de mínima energía y el método NEB (*nudged elastic band*).

Para estudiar la reactividad de un sistema, es interesante encontrar el camino de mínima energía que conecta dos mínimos locales. El camino de mínima energía es el camino de mayor peso estadístico en una reacción. En cualquier punto sobre el camino de mínima energía, la fuerza que actúa sobre los átomos apunta en la dirección del camino de reacción. El máximo de energía sobre el camino de mínima energía nos indica un punto de silla o estado de transición y nos proporciona la barrera energética que debe superarse para que se produzca la reacción. Existen diferentes métodos basados en el cálculo del hessiano para la obtención de los estados de transición. El método utilizado para el cálculo de los estados de transición en esta tesis fue siempre el método NEB (*"nudged elastic band"*) [23]. Este método sólo utiliza primera derivadas. No es tan eficiente como otros métodos basados en el cálculo del hessiano pero es la solución hasta el momento cuando se utilizan métodos periódicos con ondas planas debido a que el

cálculo del hessiano en estos métodos es más complicado. Este algoritmo encuentra el camino de mínima energía entre dos geometrías. El algoritmo NEB funciona partiendo de unas geometrías iniciales o imágenes $[R_0, R_1, R_2, R_3 \dots R_N]$ a lo largo de un camino de reacción inicial propuesto. Donde $N-1$ es el número total de imágenes. A partir del camino propuesto, el método NEB encuentra el camino de mínima energía, ver **Figura 2.1**.

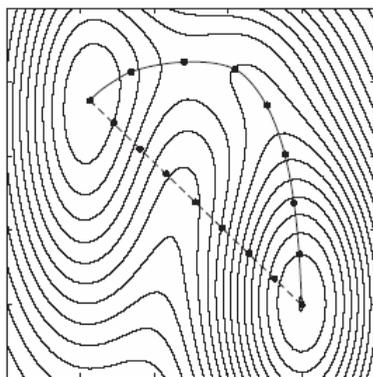


Figura 2.1. Camino de mínima energía obtenida mediante el método NEB

El número típico de imágenes es entre 4 y 20 imágenes, dependiendo de la complejidad del camino de reacción a estudiar. Las imágenes se conectan por muelles o osciladores armónicos. Sobre cada imagen, la fuerza real se reemplaza por una nueva fuerza ficticia calculada de la siguiente forma:

$$\vec{F}_i = \vec{F}_i^s|_{||} - \nabla E(\vec{R}_i)|_{\perp} \quad (2.13)$$

La nueva fuerza es la suma de dos términos, la fuerza debida al muelle y la fuerza perpendicular al camino de reacción. Estos términos se calculan como:

$$\nabla E(\vec{R}_i)|_{\perp} = \nabla E(\vec{R}_i) - \nabla E(\vec{R}_i) \cdot \hat{\tau}_i \hat{\tau}_i \quad (2.14)$$

$$\vec{F}_i^s|_{||} = k(|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i| - |\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}|) \cdot \hat{\tau}_i \hat{\tau}_i \quad (2.15)$$

donde k es la constante del oscilador armónico y τ_i es un vector normalizado tangente al camino de reacción. Para encontrar el camino de mínima energía buscamos las geometrías donde la fuerza de la expresión 2.13 es igual a cero mediante uno de los métodos convencionales para la minimización de la energía.

La expresión 2.15, asegura el mismo espaciado entre las distintas imágenes a lo largo del camino de reacción. El método es muy dependiente del camino de partida inicial y la dificultad se centra en la suposición inicial del camino de reacción.

Para encontrar el punto de silla sobre la superficie de energía potencial, máximo sobre el camino de mínima energía, una opción es utilizar el método CI-NEB (“*climbing image-nudged elastic band*”) [23]. Este método debe utilizarse después de haber realizado una serie de pasos con el método NEB y tener un camino de reacción cercano al camino de mínima energía. El método CI-NEB trata de forma particular el punto de mayor energía sobre el camino de reacción que tenemos hasta el momento. La fuerza que actúa sobre este punto es remplazada por una fuerza ficticia calculada como:

$$\vec{F}_{\max} = -\nabla E(\vec{R}_{\max}) + 2\nabla E(\vec{R}_{\max})_{||} \quad (2.16)$$

donde el segundo término hace referencia a dos veces la fuerza paralela al camino de reacción y en el sentido contrario. De esta forma, cuando minimizamos la energía de esta imagen para encontrar la situación donde la fuerza es cero, llegamos a una situación donde las fuerzas perpendiculares al camino de reacción son nulas y la fuerza paralela al camino de reacción es máxima. Esta situación corresponde al máximo sobre el camino de mínima energía y al punto de silla sobre la superficie de energía potencial. Existe otra forma de encontrar el punto de silla que suele necesitar de un menor coste computacional. Esta alternativa consiste en encontrar primero el camino de mínima energía mediante el método NEB. Si tenemos suficientes puntos sobre el camino de reacción, el punto de mayor energía sobre el camino obtenido debe estar cercano al punto de silla. Si aplicamos el método Quasi-Newton sobre esta geometría, es fácil llegar al punto de silla.

Los puntos de silla sobre la superficie de energía potencial cumplen que el gradiente de la energía es cero, pero esto no es una condición definitiva ya que otros tipos de puntos estacionarios como los mínimos de energía también cumplen

esta condición. Podemos comprobar si realmente es un punto de silla, calculando las frecuencias de vibración. Como se comentó anteriormente, en el punto de silla todas las frecuencias deben ser reales menos una que debe ser imaginaria. Esta frecuencia imaginaria hace referencia al modo de vibración en la dirección del camino de reacción donde la energía disminuye.

2.2.2. Energías de adsorción

El cálculo de la energía de enlace o energía de adsorción del adsorbato con la superficie es fundamental en ciencia de superficies. Este valor nos da idea de la estabilidad del adsorbato sobre la superficie. Puede ser calculado a partir de experimentos calorimétricos o estimado a partir de experimentos de desorción térmica. La energía de enlace se calcula a partir de los métodos teóricos de la siguiente forma:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{subs}} + E_{\text{ads}} - E_{\text{subs+ads}} \quad (2.17)$$

donde E_{subs} , E_{ads} y $E_{\text{subs+ads}}$ corresponde a la energía del sustrato, energía del adsorbato y energía del sistema completo sustrato + adsorbato.

La energía de enlace suele verse muy afectada por el nivel de exactitud del cálculo, es decir, necesita de una buena descripción de correlación electrónica. Por otro lado, es muy dependiente del modelo utilizado para representar la superficie. Como se comentó anteriormente, la energía de adsorción es muy dependiente del tamaño del *cluster*.

2.2.3. Enlace químico

Una de las primeras herramientas teóricas desarrolladas para la caracterización del enlace adsorbato-superficie fue el análisis de las interacciones entre diferentes orbitales. La interacción más importante involucra orbitales ocupados por un lado y desocupados por otro. Conforme a su energía y simetría puede ocurrir una transferencia electrónica o un enlace dativo desde el adsorbato hacia la superficie o viceversa. Una interacción que involucra dos orbitales ocupados es puramente repulsiva y es conocida como repulsión de Pauli o estérica. Esta interacción que ha

lado subestimada en la interpretación del enlace con la superficie implica una redistribución de los niveles energía de los orbitales. Por último, la interacción entre 2 orbitales vacíos puede inducir el descenso de los dos niveles que interaccionan por debajo del nivel de Fermi con cambios en la estructura electrónica de la superficie.

Con el fin de cuantificar las diferentes interacciones en el enlace a la superficie, Bagus y colaboradores [24,25] propusieron la descomposición de la energía de adsorción como suma de diferentes contribuciones usando el método CSOV (“*constrained space orbital variation*”). Éstas incluyen la repulsión de Pauli, la polarización y contribuciones por donación (donación y retrodonación de acuerdo con el modelo de Blyholder). Ver referencia [26] para detalles completos sobre el método y [27-30] para aplicaciones. Otro análisis de la energía de adsorción que debe ser considerado es el propuesto por Morokuma [31,32] y Ziegler y Rauk [33] implementado en el código ADF [34]. Técnicas basadas en la descomposición de la densidad electrónica también han sido utilizadas como el análisis de población de Mulliken [35], el orden de enlace natural (NBO) propuesto por Weinhold y col. [36] o el análisis de descomposición de carga desarrollado por Dapprich y Frenking [37].

2.2.3.1. Proyecciones

Otro método utilizado para analizar el enlace ha sido el uso de la proyección de orbitales [38,39]. Esta técnica proporciona el valor de la ocupación en un orbital de un fragmento sobre la función de onda total y permite extraer una carga electrónica sobre un fragmento. Se ha demostrado que estas cargas son más coherentes que las proporcionadas por el análisis de Mulliken.

Siendo ϕ un orbital molecular del fragmento y ψ un orbital molecular del sistema total descritos como combinación lineal de orbitales atómicos:

$$|\phi_k\rangle = \sum_{i=1}^n a_{ik} |\phi_i\rangle \quad |\psi_l\rangle = \sum_{j=1}^m b_{jl} |\phi_j\rangle \quad (2.18)$$

definiendo el operador de proyección como:

$$P_k = |\varphi_k\rangle\langle\varphi_k| \quad (2.19)$$

la proyección del orbital φ sobre el ψ es:

$$\langle\psi_l|P_k|\psi_l\rangle = \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m a_{ik} b_{jl} \langle\phi_i|\phi_j\rangle \right)^2 \quad (2.20)$$

puesto que a_{ik} y b_{jl} son números reales y $\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \langle\phi_j|\phi_i\rangle$.

En el caso de la proyección de los orbitales de un adsorbato sobre el sistema total (substrato-adsorbato), los coeficientes a_{ik} deben obtenerse de un cálculo de la molécula de adsorbato libre con la geometría en la que está en el sistema adsorbido. Del cálculo del sistema total, obtenemos los coeficientes b_{jl} y los solapamientos de las funciones de base, $\langle\phi_i|\phi_j\rangle$. En este caso, la proyección debe ser corregida ya que si hacemos la proyección de un orbital del adsorbato con uno del substrato, ésta no tiene por que ser cero puesto que estos orbitales no tienen porque ser ortogonales entre ellos. Por tanto necesitaremos realizar otro cálculo adicional del substrato con el fin de obtener los coeficientes necesarios para restar la contribución debida a la proyección adsorbato-substrato.

Finalmente, la ocupación del orbital del fragmento φ en el sistema total se calcula sumando todas las proyecciones sobre todos los orbitales del sistema total multiplicada por su ocupación, n_l . Este valor puede ser 2 si el orbital está doblemente ocupado, 1 si está semicocupado o cero si es un orbital virtual.

$$O.E. = \sum_{l=1}^m n_l \langle\psi_l|P_k|\psi_l\rangle \quad (2.21)$$

2.2.3.2. Densidad de estados (DOS)

La densidad de estados (DOS) se define como el número de niveles electrónicos existentes en un sistema químico dentro de un infinitesimal de la energía. Es la integral de las estructuras de bandas en el espacio de puntos k . Su representación en función de la energía aporta mucha información sobre la estructura electrónica del sistema. Habitualmente la DOS se proyecta sobre orbitales localizados con la finalidad de obtener mayor información de cómo ciertos orbitales atómicos o moleculares contribuyen en ella. En ciencia de superficies, la densidad de estados proyectada (PDOS) es muy útil para explicar la naturaleza del enlace adsorbato-superficie. En métodos teóricos que usan ondas planas, la densidad de estados puede proyectarse sobre esféricos armónicos. Estos esféricos armónicos dependen de un radio donde son proyectados y existe cierta ambigüedad en su adecuada elección. A pesar de ello, la PDOS aporta mucha información interesante desde un punto de vista cualitativo.

2.2.3.3. Análisis de la densidad electrónica

Otro análisis interesante es el de la diferencia de densidad electrónica. Regiones en el espacio donde aumenta la densidad electrónica respecto a los fragmentos separados podría ser una indicación de que se están formando enlaces covalentes. Pero esto requiere una interpretación cuidadosa puesto que efectos de polarización generan reorganizamientos también de la densidad de carga y un enlace covalente o dativo, de acuerdo con la teoría de Lewis, requiere compartir un par electrónico entre los fragmentos.

El análisis topológico de la densidad electrónica o su laplaciana es otro método interesante para el entendimiento del enlace químico. Este análisis fue ampliamente desarrollado por Bader y colaboradores [40]. El estudio topológico de una función local que describe la estructura química del sistema estudiado, $V(\mathbf{r})$, permite obtener información del sistema mediante un lenguaje químico. El análisis del campo del vector gradiente de esta función definida y diferenciable para todo \mathbf{r} , nos

permite dividir el espacio molecular en cuencas. El campo del vector gradiente de nuestra función, $\nabla V(\mathbf{r})$, puede ser visualizado en un espacio euclideo por las trayectorias trazadas por el vector $\nabla V(\mathbf{r})$. Una trayectoria empezando en \mathbf{r}_0 se obtiene moviendo una distancia $\Delta \mathbf{r}$ a partir de este punto en la dirección de $\nabla V(\mathbf{r}_0)$ y repitiendo este proceso. Las trayectorias son exactas cuando $\Delta \mathbf{x} \rightarrow d\mathbf{x}$. Las trayectorias son perpendiculares a líneas de contorno con mismo valor de V y empiezan o terminan en un punto donde $\nabla V(\mathbf{r})$ sea nulo. A estos puntos donde $\nabla V(\mathbf{r})$ es nulo se les llaman puntos críticos. Las cuencas son volúmenes rodeados por separatrices que son superficies de flujo cero del campo $\nabla V(\mathbf{r})$, superficies que no son atravesadas por ninguna trayectoria de $\nabla V(\mathbf{r})$.

Este estudio topológico puede ser llevado a cabo sobre las funciones densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, su Laplaciana $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ [40], y sobre la función ELF (Electron Localization Function).

2.2.3.4. Función de localización electrónica (ELF)

La función de localización electrónica (ELF) fue introducida por Becke y Edgecombe [41]. Su análisis topológico fue desarrollado por Silvi y Savin [42]. Esta función está basada en la densidad de energía cinética de los electrones. Desde un punto de vista clásico se puede decir que los electrones con menos energía cinética están más localizados que los electrones con mayor energía cinética. Desde un punto de vista cuántico, la densidad de energía cinética viene definida como:

$$T_0(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i |\nabla \psi(\vec{r})|^2 \quad (2.22)$$

La energía cinética del correspondiente sistema bosónico fue definida por Weizsäcker [43] como:

$$T_{\text{Bose}}(\vec{r}) = \frac{1}{4} \frac{\hbar}{2m} \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} \quad (2.23)$$

La energía cinética local de un sistema bosónico es siempre mayor que la energía cinética de sistema fermiónico. Esta diferencia es el exceso de densidad de energía cinética debido a la repulsión de Pauli entre electrones de spin paralelo:

$$D(\vec{r}) = T_0(\vec{r}) - T_{\text{Bose}}(\vec{r}) \quad (2.24)$$

y nos da una medida de la influencia del principio de Pauli. Cuanto menor es esta diferencia, menor es la probabilidad de encontrar un electrón con el mismo spin cercano al punto de referencia y mayor es la localización electrónica. Tomando como referencia la densidad de energía cinética de un gas de electrones con la misma densidad electrónica:

$$D_h(\vec{r}) = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} \quad (2.25)$$

la función de localización electrónica (ELF) se define como:

$$\text{ELF}(\vec{r}) := \frac{1}{1 + \frac{D(\vec{r})}{D_h(\vec{r})}} \quad (2.26)$$

El valor de la función ELF es un número adimensional entre 0 y 1. Valores cercanos a 1 indican una alta localización electrónica en ese punto, mientras que valores cercanos a 0 indican una alta deslocalización. La partición matemática del espacio en cuencas a partir del estudio topológico de la función ELF es consistente con la teoría de valencia de Lewis. De esta forma es posible asignar un sentido químico a las cuencas debido a la definición física de la función ELF. La población electrónica de cada cuenca puede se obtiene integrando la densidad electrónica que contiene ésta.

2.3. Referencias

- [1] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, 2nd edition, McGraw-Hill, New York, 1989.
- [2] H. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [3] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1988.
- [4] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [5] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8822.
- [6] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [7] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [8] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [9] J. Harris, *Phys. Rev. A* 29 (1984) 1648.
- [10] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [11] J. C. Phillips, L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116 (1959) 287.
- [12] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494.
- [13] G. Kerker, *J. Phys. C* 13 (1980) L189.
- [14] A. Zunger, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 18 (1978) 5449; 20 (1979) 4082.
- [15] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [16] K. Laasonen, A. Pasquarello, C. Lee, R. Car, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 10142.
- [17] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [18] G. Kresse, J. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [19] D. L. Chadi, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 5747.
- [20] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [21] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* 56 (1939) 340.
- [22] T. Schlick, *Reviews in Computational Chemistry*, VCH Publishers, Vol. III (1992) 1.

-
- [23] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9901.
- [24] P. S. Bagus, K. Hermann, C. W. Bauschlicher Jr., *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 1966.
- [25] P. S. Bagus, K. Hermann, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 2987.
- [26] P. S. Bagus, F. Illas, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 8962.
- [27] M. G. Hernández, A. Beste, G. Frenking, F. Illas, *Chem. Phys. Lett.* 320 (2000) 222.
- [28] F. Illas, S. Zurita, A. M. Márquez, J. Rubio, *Surf. Sci.* 376 (1997) 279.
- [29] D. Curulla, A. Clotet, J. M. Ricart, F. Illas, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5246.
- [30] A. M. Márquez, Núria López, M. García-Hernández, F. Illas, *Surf. Sci.* 442 (1999) 463.
- [31] K. J. Morokuma, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 1236.
- [32] K. J. Morokuma, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 249.
- [33] T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta* 46 (1977) 1.
- [34] Amsterdam Density Functional Package, ADF2.3.0, Department of Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, 1997.
- [35] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833.
- [36] K.A.E. Reed, L.A. Curtis, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899.
- [37] S. Dapprich, G. Frenking, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 9352.
- [38] C. J. Nelin, P. S. Bagus, M. R. Philpott, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 2170.
- [39] E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 3320.
- [40] R. F. W. Bader; *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [41] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5397.
- [42] B. Silvi, A. Savin, *Nature*, 371 (1994) 683.
- [43] C. F. von Weizsäcker, *Z. Phys.* 96 (1935) 431.

3

Adsorción de CO y CN⁻ sobre metales de transición: estudio comparativo del mecanismo de enlace

En este capítulo se desarrolla un estudio comparativo de los mecanismos de enlace en la adsorción de CO y CN⁻ con las superficies metálicas de Rh, Ni, Pd y Pt(111). Existe una bibliografía muy extensa acerca de la adsorción de CO, sin embargo, hay pocos estudios teóricos sobre la adsorción de CN. Las moléculas CO y CN⁻ son especies isoelectrónicas que presentan diferencias de comportamiento en la adsorción. Una comparación entre ambas moléculas puede proporcionar una visión más completa sobre los mecanismos de adsorción. Este estudio de carácter sistemático se ha desarrollado mediante la aproximación del modelo de cluster y a partir de la teoría del funcional de la densidad electrónica. Los detalles acerca del enlace se han analizado utilizando distintas técnicas como el estudio de densidad de estados, la proyección de orbitales y el análisis topológico de la función de localización electrónica. Los cálculos muestran que el enlace C-O se debilita en la adsorción mientras que el enlace C-N se refuerza. Esto concuerda con lo observado experimentalmente cuando se compara la frecuencia de vibración de la molécula adsorbida respecto a la frecuencia de vibración de molécula libre. El modelo de Blyholder en términos de donación y retrodonación electrónica entre la molécula y la superficie es aplicable tanto a CO como CN. Sin embargo, hay otras contribuciones importantes a tener en cuenta a fin de obtener una completa descripción de los mecanismos de enlace como la repulsión de Pauli y la polarización de los fragmentos.

3.1. Introducción

El monóxido de carbono adsorbido sobre superficies de metales de transición ha sido el sistema quimisorbido más estudiado tanto desde el punto de vista experimental como teórico. La molécula de CO fue utilizada como molécula

prototipo en los primeros estudios de quimisorción alrededor de los años 50. Desde entonces, esta molécula ha sido ampliamente estudiada en química de superficies y, en consecuencia, un gran número de publicaciones al respecto puede encontrarse en la bibliografía. Las razones por las que la adsorción de la molécula de CO ha sido tan estudiada pueden resumirse en los siguientes puntos:

- (1) En los primeros estudios sobre química de superficies, prácticamente la única técnica experimental disponible para estudiar estos sistemas era la espectroscopía de infrarrojo. La molécula de CO mantiene un momento dipolar fuerte en su estado adsorbido y esto facilita su estudio vibracional.
- (2) El CO es una molécula diatómica sencilla y de esta forma, su estudio vibracional es más sencillo que el de otras moléculas más complejas.
- (3) El CO es un producto químico de mucho interés en química de superficies porque interviene en procesos catalíticos de interés. Dos ejemplos son la síntesis de Fischer-Tropsch para obtener hidrocarburos de forma industrial a partir de CO y H₂ sobre superficies de metales de transición y la oxidación de CO a CO₂ para reducir contaminantes mediante el denominado *catalizador de tres vías* en la salida de tubos de escape en motores de combustión.
- (4) Es un producto químico fácil de obtener y barato.

Además del estudio de sus propiedades geométricas [1-11], energías de adsorción [12-21], frecuencias de vibración [22-30], efectos de recubrimiento [31,32], etc... el análisis de los mecanismos de enlace del CO con la superficie ha recibido una especial atención tanto desde un punto experimental como teórico [33-39]. Experimentalmente se observa que el CO a bajo recubrimiento se adsorbe en la posición *top*. La posición *top* corresponde al centro de adsorción donde la molécula se sitúa encima de un átomo metálico, ver **Figura 3.1**. Estudios vibracionales muestran una frecuencia de tensión de 2100 cm⁻¹ para la adsorción de CO a bajo recubrimiento sobre Pt(111) asociada a la adsorción en *top* [22,24,26]. Por otro lado, las técnicas de difracción electrónica de baja energía [10] y microscopía de efecto túnel [11] confirman la adsorción en la posición *top*.

La primera explicación al mecanismo de enlace para la adsorción de CO sobre metales de transición fue dada por Blyholder en 1964 [40]. En su modelo, Blyholder extiende el modelo de Dewar-Chatt-Duncanson [41,42] y describe la interacción metal-ligando en términos de mecanismos químicos de donación y retrodonación. El enlace CO-metal surge de la transferencia electrónica desde el último orbital ocupado del CO, el orbital HOMO (*high occupied molecular orbital*) 5σ , hacia orbitales sin ocupar del metal. A esta transferencia se le ha denominado donación electrónica de la molécula a la superficie. Por otro lado, existe otra transferencia electrónica desde el metal hacia el LUMO (*low unoccupied molecular orbital*) del CO, el orbital 2π . A esta transferencia se le denomina retrodonación electrónica de la superficie a la molécula. Existen muchos trabajos explicando la adsorción del CO usando esta idea [43-57]. El modelo de Blyholder sirve para entender la adsorción de CO pero es demasiado simple, falla por ejemplo en la explicación de los desplazamientos vibracionales (variación de la frecuencia de vibración de la molécula adsorbida respecto a la molécula libre) [58,59,60], porque no tiene en cuenta efectos importantes como la repulsión de Pauli entre las densidades electrónicas congeladas de las subunidades y su polarización en forma de rehibridación de orbitales.

El estudio de la adsorción de CN sobre metales de transición es interesante para la comprensión de procesos importantes, como la producción industrial de HCN mediante el proceso Andrussow [61] o, desde el punto de vista medioambiental, para entender su formación sobre el *catalizador de tres vías*. La adsorción de CN sobre metales de transición ha sido ampliamente estudiada desde un punto de vista experimental sobre diferentes superficies [62-93], pero existen pocos estudios teóricos [84,93-99] al respecto. La frecuencia de vibración del enlace C-N aumenta con la adsorción sobre una superficie metálica alrededor de $\sim 80 \text{ cm}^{-1}$ [74,76,79,84,100,101], mostrando un comportamiento diferente al observado para la molécula de CO. Esta variación fue explicada por Philpott y col. [102,103] a partir de que el enlace con la superficie es principalmente iónico y por Hermann y Bagus a partir del método CSOV [104]. Los estudios teóricos realizados mediante modelos tipo cluster por Yang y col. sobre Ni(111) y Ni(100)

también concluyen que el enlace del CN con estas superficies es de carácter iónico. Contrariamente, Daum y col., también mediante cálculos con modelos de clusters, defienden un enlace principalmente covalente entre el CN y la superficie de Pt(111) [84]. Con el propósito de clarificar los mecanismos de adsorción de la molécula de CN se ha realizado el presente estudio sistemático sobre varios metales. Puesto que la adsorción de CO ha sido ampliamente estudiada, el estudio comparativo de la adsorción de CN con la de CO puede ayudar a tener una visión más completa. El conocimiento de ambos mecanismos de enlace podrá servir como base para la comprensión de los fenómenos que se producen en la adsorción de moléculas más complejas.

En este capítulo, el enlace se analiza utilizando distintas técnicas como el estudio de densidad de estados, la proyección de orbitales y el análisis topológico de la función de localización electrónica. Puesto que CO y CN⁻ tienen el mismo número de electrones, en este capítulo estudiaremos la adsorción del ión CN⁻ en lugar de la especie neutra. Como podrá verse más adelante, tanto si se adsorbe CN como CN⁻ sobre una superficie metálica, la situación final es la misma.

3.2. Modelo de cluster y detalles computacionales

En este trabajo se ha utilizado el modelo de cluster para el estudio de la interacción de las moléculas CO y CN⁻ sobre superficies de Rh, Ni, Pd y Pt (111). Para modelizar la superficie se ha escogido en todos los casos un cluster tipo M₁₀(7,3), ver **Figura 3.1**. Como es habitual, los números entre paréntesis indican el número de átomos en la primera y segunda capa respectivamente. Sólo se ha considerado la adsorción de las moléculas de CO y CN⁻ coordinadas al cluster por medio del C y en posición *top*. Las posiciones de los átomos metálicos en el cluster se han fijado a la geometría del cristal experimental. En todos los procesos de optimización de geometría, se ha mantenido el grupo de simetría C_{3v} para el sistema. La estructura electrónica del modelo de cluster utilizado se ha obtenido con un método híbrido basado en la teoría del funcional de la densidad, B3LYP [105]. Los orbitales moleculares de Kohn-Sham usados para definir la densidad electrónica se han descrito como combinaciones de funciones de tipo gaussiana. La

base utilizada fue la convencional 6-31G*. En el caso del CN⁻ con mayor carácter iónico, la base debería ser algo mejor. Un mayor número de funciones de polarización podría tener un efecto significativo sobre la energía total del sistema. Sin embargo, no se ven tan afectadas la distribución electrónica, las distancias o las frecuencias de vibraciones. Justificamos esta elección porque la intención de este trabajo es principalmente cualitativa.

Los electrones internos de los átomos metálicos se han substituido por un potencial efectivo de *core* (ECP). Los parámetros para el ECP y la base convencional LANL2DZ* (8s6p3d/3s3p2d) utilizada para describir los electrones de valencia y los de la capa anterior, los electrones de semicore (n-1) s² p⁶, fueron propuestos por Hay y Wadt [106]. El estado electrónico considerado para los clusters fue el de menor energía de capa cerrada, para evitar tratamientos de capas abiertas que dificultan la convergencia.

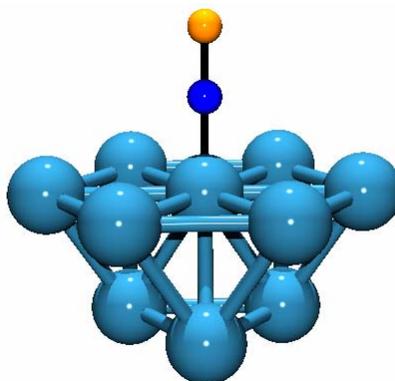


Figura 3.1. Cluster utilizado para el estudio sistemático de la adsorción de CO y CN⁻ en posición top sobre superficies M(111).

La optimización de las coordenadas del adsorbato se ha realizado usando gradientes analíticos y fijando las coordenadas de los átomos metálicos. Las frecuencias vibracionales armónicas de las especies quimisorbidas, la frecuencia de tensión CX (X=O,N) del adsorbato y la translación frustrada adsorbato-metal, se han calculado a partir de la diagonalización de la matriz hessiana analítica. Puesto

que en el proceso de optimización de la geometría se ha fijado la posición de los átomos metálicos, la frecuencia de tensión CX debe ser más precisa que la frecuencia asociada a la translación frustrada.

Una vez optimizadas las estructuras se ha realizado el análisis de la proyección de orbitales, el análisis topológico de la función ELF y una simulación de la densidad de estados a partir de los valores propios de los orbitales. Todos los cálculos fueron realizados con el código Gaussian98 [107]. La representación de las curvas de contorno de la densidad electrónica se realizó usando el programa grafico XAIM [108]. La función ELF se calculó con el paquete de programas TopMod [109]. Los algoritmos para generar *grids* 3-D de la función ELF, para asignar los puntos de éste a cuencas y la integración de la densidad electrónica en las cuencas están descritos en la referencia [110].

3.3. Resultados y discusiones

3.3.1 Parámetros estructurales y energías

En la **Tabla 3.1 y 3.2** se muestran los parámetros estructurales, energías de adsorción y frecuencias armónicas de vibración para las especies quimisorbidas CO y CN sobre los clusters de Ni, Pd, Pt y Rh.

Aunque la intención de este trabajo no fue la de obtener datos muy precisos, los resultados son bastantes satisfactorios a pesar de haber utilizado un cluster relativamente pequeño para simular la superficie metálica. En particular, las distancias y frecuencias se reproducen bien, mientras que las energías de enlace son menos precisas, como es conocido en los cálculos con modelo de cluster.

Los resultados son satisfactorios desde un punto de vista cualitativo. Como puede verse, la distancia C-O es mayor para el CO quimisorbido que para el CO en fase gas. Por el contrario, la distancia C-N decrece para todos los metales considerados cuando la adsorción se produce en la posición *top*. Ello es una indicación de que el enlace molecular se refuerza para el CN mientras que se debilita para el CO.

Tabla 3.1. Parámetros estructurales, energías de enlace (B.E.) y frecuencias armónicas de vibración para el CO quimisorbido. Los resultados entre paréntesis corresponden a datos experimentales disponibles.

	$d_{M-C}(\text{Å})$	$d_{(C-O)}(\text{Å})$	B.E. (eV)	$\nu_{CO}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{M-CO}(\text{cm}^{-1})$
CO libre		1.138	-	2211 (2170 [111])	-
Rh	1.825	1.160	1.80	2034 (2015 [27])	515 (470 [27])
Ni	1.757	1.157	1.77 (1.12[20])	2054 (2050[28])	489 (400 [28])
Pd	1.930	1.151	1.05 (1.47[21])	2088 (2092[29])	380 (339 [30])
Pt	1.883 (1.85[17])	1.148 (1.15 [4])	1.34 (1.22 [18])	2124 (2100[24])	454 (480[22])

Tabla 3.2. Parámetros estructurales, energías de enlace (B.E.) y frecuencias armónicas de vibración para el CN⁻ quimisorbido. Los resultados entre paréntesis corresponden a datos experimentales disponibles.

	$d_{M-C}(\text{Å})$	$D_{(C-N)}(\text{Å})$	B.E. (eV)	$\nu_{CN}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{M-CN}(\text{cm}^{-1})$
CN ⁻ libre		1.184	-	2138 (2080[112])	-
Rh	1.944	1.177	3.07	2154	437
Ni	1.850	1.177	3.69	2173	441
Pd	1.910	1.175	2.96	2185	466
Pt	1.936	1.172	4.10	2218 (2100 [74])	474 (400 [77])

3.3.2. Análisis del enlace.

Antes de empezar la descripción del enlace con la superficie es interesante visualizar la forma de los orbitales del adsorbato puesto que éstos son los que van a poder mezclarse con los orbitales de la superficie y los que van a determinar la distribución de la densidad electrónica. La **Figura 3.2 y 3.3** muestra un plano transversal de los orbitales del CO y CN⁻ más interesantes en el proceso de adsorción. Estos orbitales se calcularon con la base 6-31G*. De la comparación de ambas figuras, se puede deducir que la forma de los orbitales del CO y CN⁻ es la misma. Sin embargo, hay que destacar que la molécula de CN⁻ tiene un protón menos que el CO y esto hace que los orbitales del CN⁻ sean más difusos que los del CO. Los orbitales de la especie neutra tienen la misma forma y siguen siendo más difusos que los del CO. Los orbitales 3σ y 1π tienen carácter enlazante, los orbitales 4σ y 2π antienlazante y el orbital 5σ , carácter no enlazante.

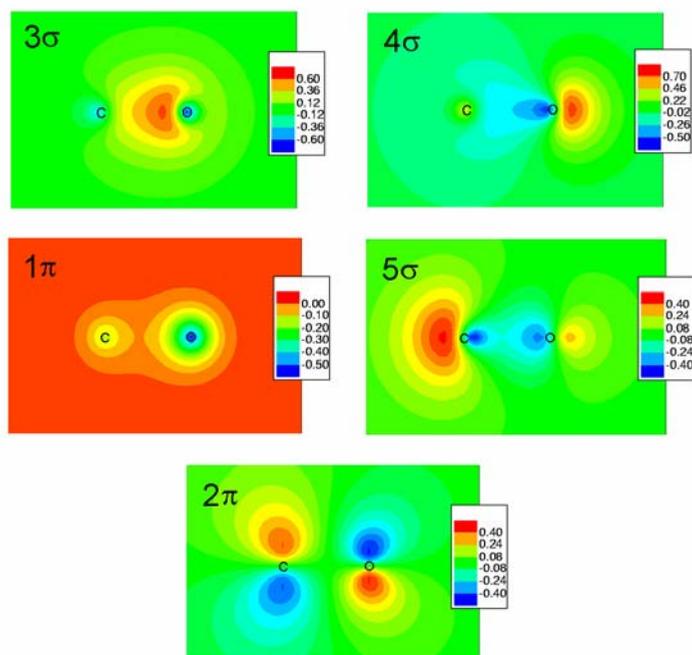


Figura 3.2. Plano transversal de los orbitales del CO más importantes en el mecanismo de adsorción. C a la izquierda y O a la derecha.

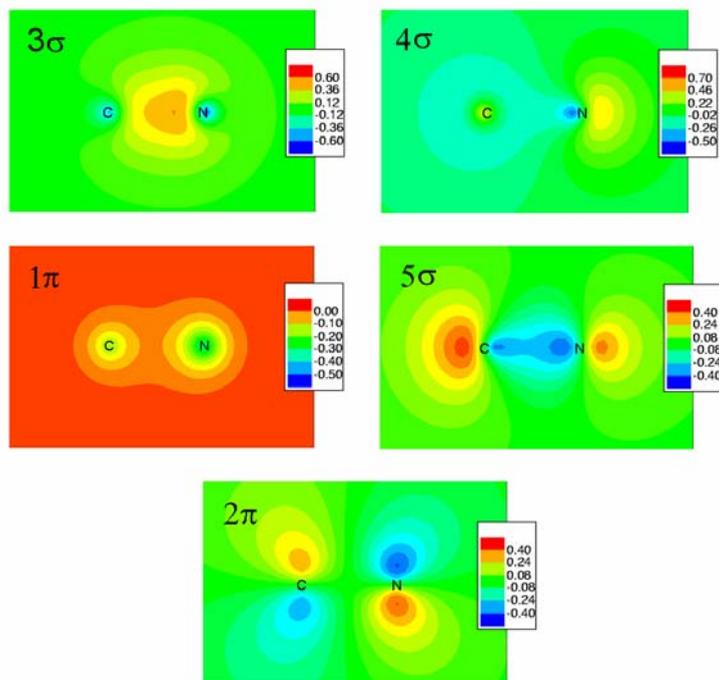


Figura 3.3. Plano transversal de los orbitales del CN⁻. C a la izquierda y N a la derecha.

3.3.2.1. Densidad de estados.

La densidad de estados proyectada sobre átomos u orbitales moleculares aporta mucha información sobre el mecanismo de enlace. A efectos de proporcionar claridad a la descripción, primero se va a mostrar la densidad de estados proyectada para la adsorción de CO y CN en posición *top* sobre Pt(111) evaluada a partir de un modelo periódico, ver **Figuras 3.4 y 3.5**. Para detalles computacionales sobre las aproximaciones realizadas con este modelo refiérase al capítulo siguiente apartado 4.2. En las **Figuras 3.4a y 3.5a** se muestran los niveles energéticos para los orbitales de la molécula libre y la participación de los átomos en cada nivel. Estos niveles se muestran respecto al nivel del Fermi del metal. Para ello se ha realizado el cálculo situando la molécula a 5 Å de la superficie con la finalidad de que no exista interacción entre la molécula y la superficie. Como puede verse en este

gráfico, y en la **Figuras 3.2 y 3.3**, los orbitales 4σ y 1π tienen una mayor participación de O o N, mientras que los orbitales 5σ y 2π tienen una mayor participación de C. Las **Figuras 3.4b y 3.5b** muestran la densidad de estados proyectada sobre los orbitales atómicos de un único Pt de la superficie cuando no hay adsorción. Las **Figuras 3.4c, 3.5c, 3.4d y 3.5d** muestran la densidad de estados proyectada sobre los átomos y sobre los orbitales de la molécula adsorbida en posición *top* C-coordinada. Por último las **Figuras 3.4e y 3.5e** representan la densidad de estados proyectadas sobre los orbitales del átomo de Pt directamente coordinado a la molécula.

Como habíamos dicho anteriormente, las especies CN y CN⁻ son muy reactivas. Los orbitales del CN y CN⁻ son más difusos que los del CO y por tanto se mezclan más con la banda metálica que los del CO. Esto puede verse en las figuras c y d: las bandas de los orbitales del CN son más anchas que las correspondientes bandas del CO. Esto explica porque la energía de adsorción del CN⁻ es mucho mayor que la del CO. En el proceso de adsorción, además de la mezcla de orbitales del adsorbato con la banda metálica, hay una rehibridación de los orbitales de la molécula de forma que se modifica la distribución de la densidad electrónica respecto a la de la molécula libre y se polariza la molécula. En nuestro caso, los orbitales 4σ y 5σ de la molécula libre se rehibridan para formar unos nuevos orbitales 4σ y 5σ que interaccionan a su vez con la banda metálica [113]. En la **Figura 3.2 y 3.3** puede verse que el orbital 4σ del CO y del CN⁻ tiene más participación de O o N, mientras que el 5σ tiene más participación del átomo de C. Al producirse la adsorción por medio del C, el orbital 4σ se polariza hacia el C y esto se consigue con una rehibridación con el orbital 5σ . Lo mismo ocurre con los orbitales 1π y 2π . Los orbitales 1σ , 2σ y 3σ están muy bajos en energía y no se rehibridan ni se mezclan con la banda metálica. El ensanchamiento de la banda del orbital 4σ y la aparición de un pico de la banda s del metal a la misma energía indican una hibridación del orbital 4σ con los estados s del metal. Esta mezcla es mucho mayor para el caso del CN y consiste en contribuciones enlazantes y anti-enlazantes mayoritariamente con la banda s del metal. El nuevo orbital 5σ

interacciona mayoritariamente con la banda d_z^2 del metal mientras que los orbitales 1π y 2π interaccionan mayoritariamente con los estados d_{xz} y d_{yz} .

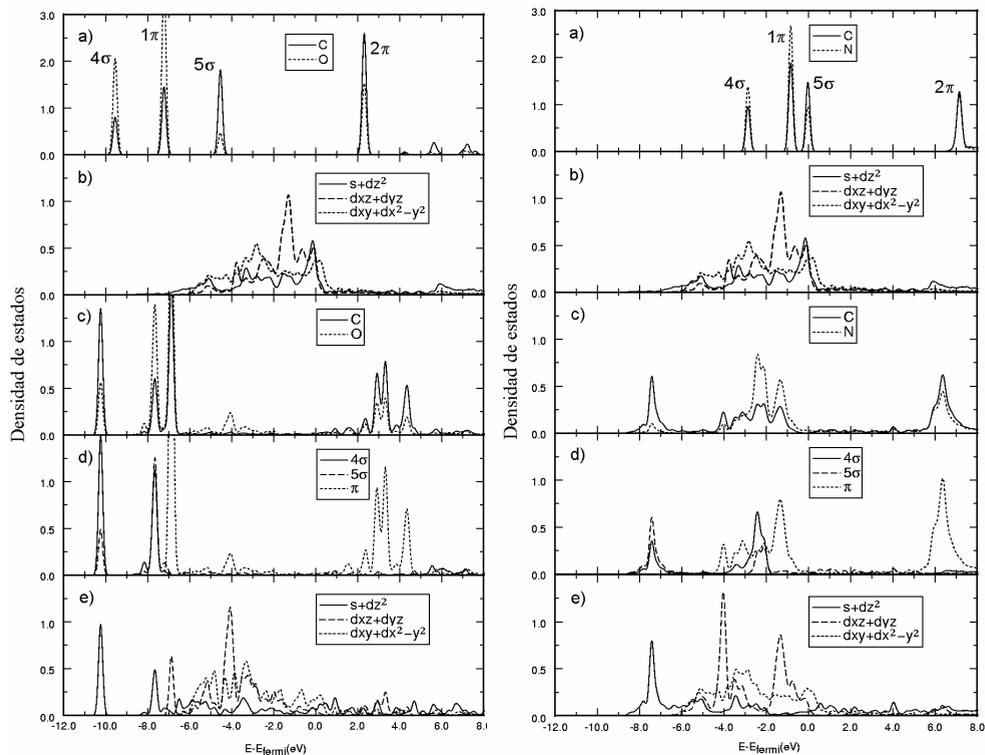


Figura 3.4 y 3.5. Densidad de estados para la adsorción de CO y CN sobre Pt(111) en posición *top* calculadas mediante el modelo periódico y proyectadas sobre: a) C y (O/N) de la molécula libre, b) orbitales moleculares de un Pt de la superficie antes de la adsorción, c) C y (O/N) de la molécula adsorbida en *top*, d) orbitales de la molécula adsorbida y d) orbitales moleculares del átomo de Pt de la superficie coordinado directamente a la molécula.

Como se verá en el apartado siguiente, las contribuciones del orbital 4σ están siempre por debajo del nivel de Fermi, sin embargo, la interacción del orbital 5σ con la banda metálica produce contribuciones antienlazantes del orbital 5σ por encima del nivel de Fermi. De esta forma, el orbital 5σ de la molécula libre pasa a despoblarse parcialmente. Esta despoblación parcial es lo que se ha llamado donación electrónica del adsorbato al sustrato en el modelo de Blyholder [40]. Debido a la rehibridación de los orbitales 1π y 2π y a la mezcla con la banda metálica, se obtienen participaciones del orbital 2π por debajo del nivel de Fermi. De esta forma, el orbital 2π del CO pasa a estar parcialmente ocupado y es lo que se ha llamado retrodonación electrónica del sustrato al adsorbato en el modelo de Blyholder. Como se verá en el apartado siguiente, la participación del orbital 1π siempre está por debajo del nivel de Fermi para la adsorción en posición *top*. La retrodonación es menor en el caso del CN porque el orbital 2π del CN está más alejado del nivel de Fermi que el 2π del CO. Si se integra la participación de un orbital por debajo del nivel de Fermi podemos obtener su ocupación electrónica. Con la ocupación electrónica de todos los orbitales podemos obtener la carga neta sobre la molécula adsorbida. La ocupación de los orbitales del adsorbato y la carga neta sobre la molécula de CO y CN se mostrará en el apartado siguiente. En el caso del CO, en el intervalo entre -6 y -2 eV, se observa una zona donde hay contribución de tipo π y únicamente del átomo de oxígeno. Esto coincide con lo observado experimentalmente para el CO sobre Ni(100), mediante espectroscopia de emisión de rayos-X, donde además de las rehibridaciones de los orbitales comentadas anteriormente se observa una zona de carácter de par solitario del O de tipo π [38]. En el caso de la adsorción de CN hay que destacar también una mayor estabilización de los orbitales que en el caso del CO debido a una mayor interacción con la superficie y a que la molécula se estabiliza al ganar densidad electrónica. La mezcla de los orbitales moleculares con la banda metálica indica un enlace covalente tanto para CO como CN.

Las **Figuras 3.6 y 3.7** muestran la DOS proyectada sobre los orbitales del CO y CN⁻ con el modelo de cluster, M_{10}/CO y M_{10}/CN^- , respectivamente. Para todos

los metales se observan las mismas tendencias comentadas anteriormente para el modelo periódico: hibridación del orbital 4σ con el orbital 5σ y de los orbitales 1π con los orbitales 2π , una mayor mezcla de los orbitales del CN con la banda metálica y una mayor estabilización de los orbitales del CN. Es difícil observar diferencias interesantes entre los metales a partir de la DOS. Sin embargo, si se observa una mayor rehibridación, es decir una mayor polarización, de los orbitales de la molécula de CO cuando se halla adsorbida sobre Pt.

Para una completa descripción del enlace, además de los efectos descritos, habría que tener en cuenta la polarización de la superficie y la repulsión electrostática entre la superficie y la molécula. Estas contribuciones pueden ser estimadas a partir del método CSOV (*Constrained Space Orbital Variation*) desarrollado por Bagus y col. [114].

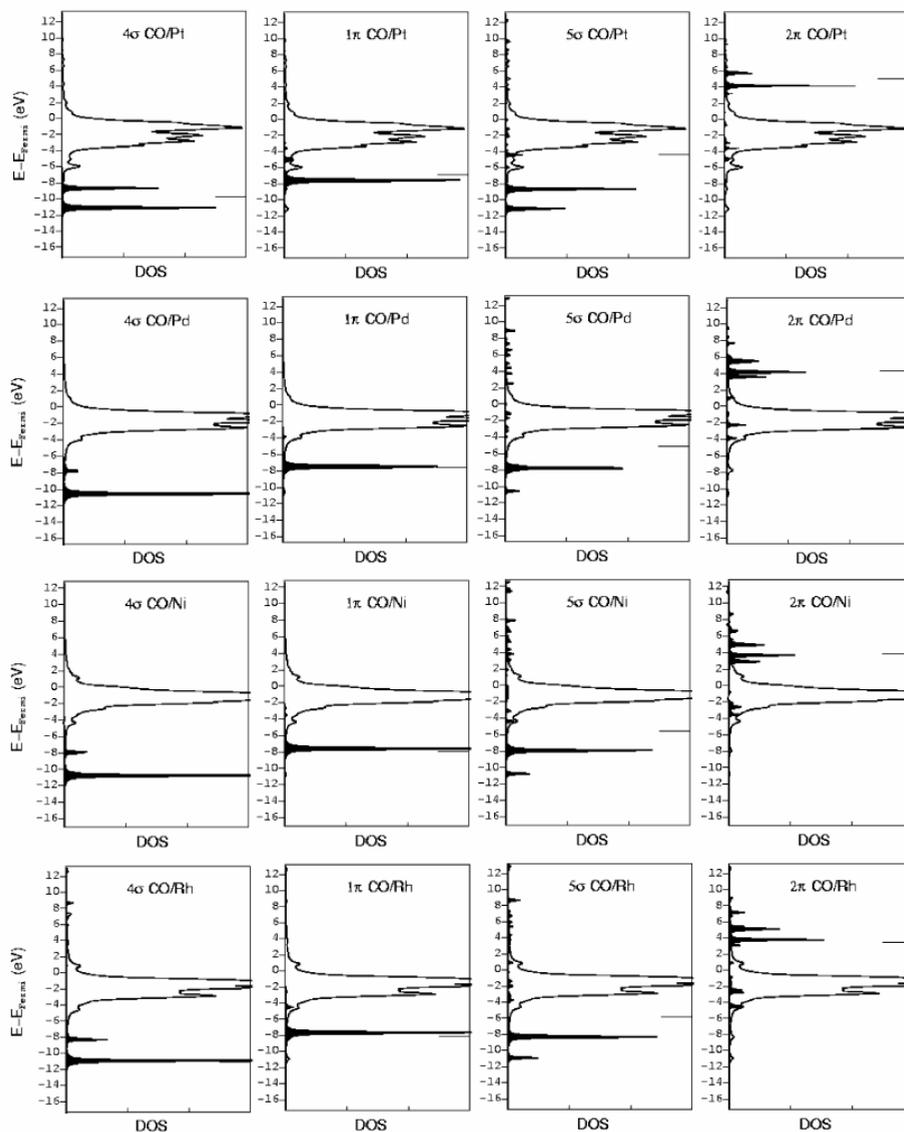


Figura 3.6. Densidad de estados para la molécula de CO (negro) y los átomos metálicos (blanco) en los clusters CO/M_{10} . A la derecha de cada figura se indica la posición del orbital correspondiente para la molécula libre.

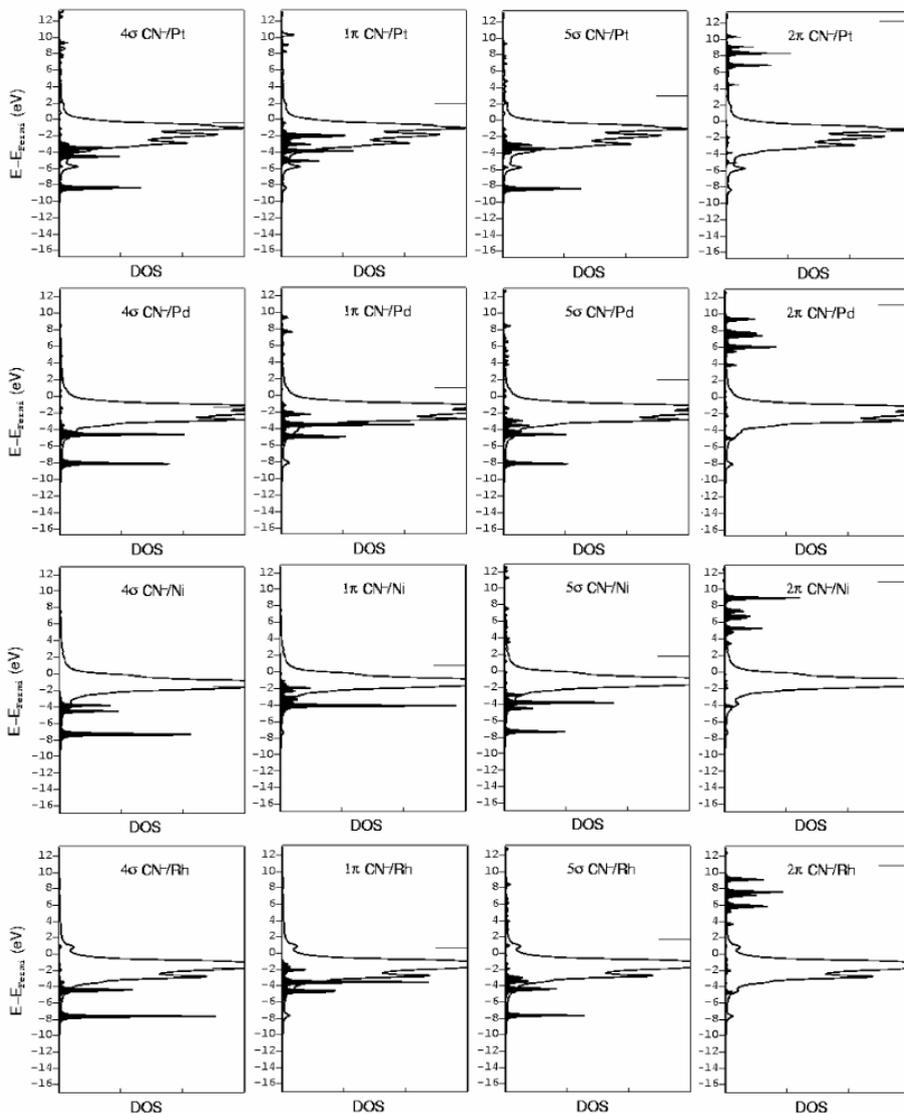


Figura 3.7. Densidad de estados para CN^- (negro) y los átomos metálicos (blanco) en los clusters CN/M_{10} . A la derecha de cada figura se indica la posición del orbital correspondiente para la molécula libre.

3.3.2.2. Análisis de la proyección de orbitales moleculares

Las **Tablas 3.3** y **3.4** muestran la ocupación de los orbitales moleculares del CO y CN⁻ obtenidas a partir de la proyección de los orbitales de la molécula aislada sobre la función de onda total para los clusters considerados.

Tabla 3.3. Ocupación de los orbitales moleculares del CO obtenidas a partir de la proyección de los orbitales del CO libre sobre la función de onda total del sistema.

Orbital	Rh	Ni	Pd	Pt
1σ	2.00	2.00	2.00	2.00
2σ	2.00	2.00	2.00	2.00
3σ	2.00	2.00	2.00	2.00
4σ	1.99	2.00	2.00	2.00
1π	3.99	3.99	3.99	3.99
5σ	1.44	1.59	1.63	1.48
2π	0.74	0.64	0.50	0.58
Donación	0.56	0.41	0.37	0.52
Retrodonación	0.74	0.64	0.50	0.64
Carga sobre CO	-0.16	-0.22	-0.12	-0.05

A partir de estos datos, puede verse como se cumple el modelo de Blyholder. Hay una donación electrónica significativa de la molécula a los orbitales d vacíos de la superficie metálica por medio del orbital 5σ. Por otro lado, hay una donación desde el metal al orbital 2π del adsorbato (retrodonación). Por tanto, el modelo de Blyholder es correcto para explicar la adsorción del CO y CN⁻ pero como se comentó anteriormente, hay otros aspectos a tener en cuenta para tener una visión más completa sobre el mecanismo de enlace como son la repulsión de Pauli y la polarización de los fragmentos.

Tabla 3.4. Ocupación de los orbitales moleculares del CN obtenidas a partir de la proyección de los orbitales del CN⁻ libre sobre la función de onda total del sistema.

Orbital	Rh	Ni	Pd	Pt
1 σ	2.00	2.00	2.00	2.00
2 σ	2.00	2.00	2.00	2.00
3 σ	2.00	2.00	2.00	2.00
4 σ	1.98	1.98	1.98	1.98
1 π	3.95	3.96	3.95	3.97
5 σ	1.47	1.57	1.48	1.40
2 π	0.25	0.19	0.22	0.23
Donación	0.53	0.43	0.52	0.60
Retrodonación	0.25	0.19	0.22	0.23
Carga sobre CN ⁻	0.35	0.29	0.37	0.43
Carga sobre CN	-0.65	-0.71	-0.63	-0.57

La donación del CO y el CN⁻ es bastante similar, entre 0.4 y 0.6 electrones. Sin embargo, la retrodonación es mucho mayor para el caso del CO con valores entre 0.50 y 0.75 electrones mientras que para el CN⁻ se sitúa entre 0.19 y 0.25 electrones. Debido a que la donación y retrodonación son parecidas en el caso del CO, la carga sobre el CO es pequeña. El mayor valor es de -0.22 para el caso del Ni. Sobre el CN, el balance donación-retrodonación crea una carga considerable con un valor alrededor de -0.6 electrones.

Las proyecciones han sido realizadas con los orbitales del CN⁻ en lugar de los del CN porque el sistema total está cargado negativamente para poder realizar una comparación directa con el CO y porque de esta forma el número de electrones sobre el sistema total es un número par (facilitando así el proceso de convergencia de los cálculos). Para examinar el efecto de la carga total del sistema, se ha realizado una serie de cálculos de CN sobre Pt₁₀ con distintas cargas totales. Como puede verse a partir de la **Tabla 3.5** los resultados son cualitativamente los mismos tanto si el sistema total está cargado negativamente, como si es neutro o esta

cargado positivamente. La **Tabla 3.6** muestra que la ocupación de los orbitales es significativamente la misma independientemente de la carga final del sistema y de si proyectamos sobre los orbitales moleculares de CN o CN⁻. La carga sobre el CN es cualitativamente la misma, entre -0.5 y -0.6 e.

Tabla 3.5. Parámetros estructurales, energías de enlace y frecuencias armónicas de vibración para el sistema Pt₁₀CN con carga total -1, 0 y +1.

	Z _{M-C} (Å)	D _{C-N} (Å)	v _{CN} (cm ⁻¹)	v _{M-CN} (cm ⁻¹)
(Pt ₁₀ CN) ⁻	1.934	1.160	2215	469
Pt ₁₀ CN	1.949	1.158	2238	464
(Pt ₁₀ CN) ⁺	1.922	1.158	2245	500

Tabla 3.6. Ocupación de los orbitales moleculares de CN y CN⁻ en el sistema Pt₁₀CN con carga total -1, 0 y +1.

Sistema	(Pt ₁₀ CN) ⁻	Pt ₁₀ CN	Pt ₁₀ CN	(Pt ₁₀ CN) ⁺
Proyectado sobre	CN ⁻	CN ⁻	CN	CN ⁻
1σ, 2σ, 3σ	2.00	2.00	2.00	2.00
4σ	1.98	1.98	1.98	1.98
1π	3.96	3.96	3.96	3.93
5σ	1.46	1.45	1.46	1.36
2π	0.23	0.23	0.22	0.20
Carga sobre el CN	-0.63	-0.61	-0.61	-0.48

El análisis de proyecciones aquí presentado difiere parcialmente del realizado por Daum y col. [84]. En su estudio de CN sobre Pt(111) obtienen una despoblación de 0.2e para el orbital 4σ del CN y obtienen una carga neta de -0.3e. En este estudio no se obtiene una despoblación del orbital 4σ. Como se verá en el

siguiente capítulo, observamos despoblación del orbital 4 σ pero únicamente cuando la adsorción se produce por medio del N.

Los resultados muestran que el enlace de la molécula de CN con estas superficies metálicas no se describe como un enlace covalente o iónico puro. Se obtiene una situación intermedia: un enlace covalente, como pudo verse en la mezcla de los orbitales a partir de las densidades de estados, parcialmente iónico debido a la carga obtenida de -0.5e.

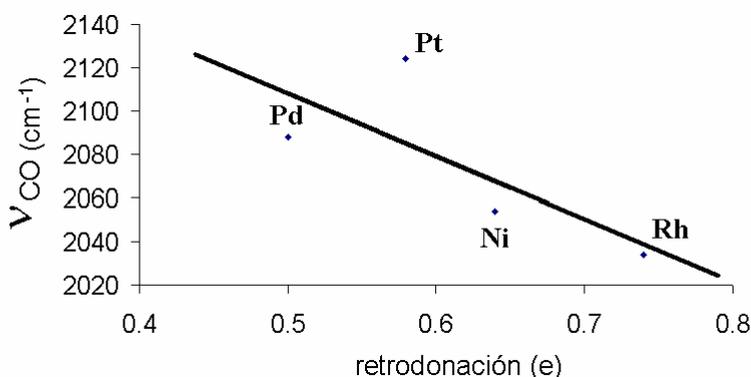


Figura 3.8. Relación entre la frecuencia del CO y la retrodonación electrónica para los distintos metales.

En la literatura es común encontrar una correlación entre la ocupación del orbital 2 π del CO y la frecuencia de tensión CO. La frecuencia decrece con la ocupación del orbital 2 π . En nuestro caso, se obtiene una cierta correlación, ver **Figura 3.8**. También se ha observado una tendencia entre el desplazamiento de la frecuencia de tensión respecto a la molécula libre y la carga sobre la molécula. Esta correlación se observa tanto para el CO como para el CN⁻ adsorbido sobre la posición *top*, ver **Figura 3.9**. Puede verse que cuando la retrodonación es mayor que la donación, caso del CO, el desplazamiento de la frecuencia es negativo, mientras que cuando la retrodonación es menor que la donación, caso del CN⁻, el desplazamiento de la frecuencia es positivo. En el primer caso el enlace de la

molécula es debilitado mientras que en el segundo caso es reforzado, como se verá a partir del análisis topológico de la función ELF en el apartado siguiente.

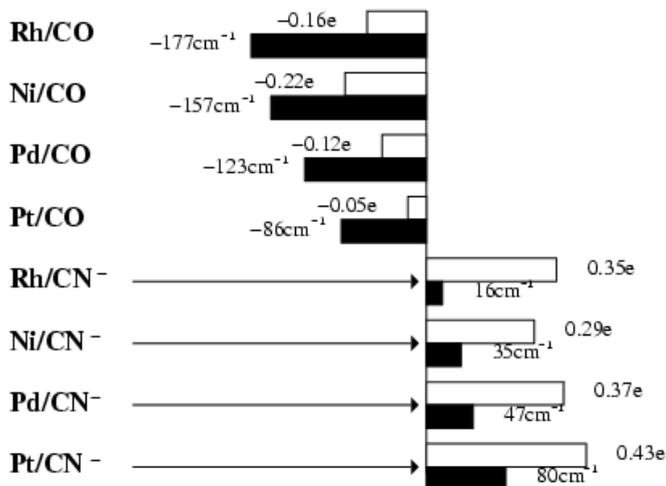


Figura 3.9. Correlación entre la carga del adsorbato y el desplazamiento de la frecuencia de vibración del enlace CO y CN⁻ respecto a la frecuencia de la molécula libre .

3.3.2.3. Análisis de la función de localización electrónica

La topología de las especies isoelectrónicas CX aisladas (X= O o N), ver **Figura 3.10**, muestra cinco cuencas: dos cuencas de tipo *core* asociadas a los electrones internos, representadas por C(C) y C(X), una cuenca di-sináptica, V(C,X), asociada al enlace C-X y dos cuencas mono-sinápticas, V(C) y V(X), correspondientes a los pares solitarios del C y X. Integrando la densidad electrónica que encierra una cuenca se obtiene la población electrónica de dicha cuenca. La **Tabla 3.7** muestra las poblaciones electrónicas para las moléculas aisladas de CO, CN y CN⁻ obtenidas a partir de dicha integración. Las contribuciones de los átomos a la cuenca V(C,X), representado por V(C,X)|C y V(C,X)|X, se han obtenido separando el espacio correspondiente a cada átomo mediante superficies de flujo cero del vector gradiente de la densidad electrónica,

según indica la teoría de átomos-en-moléculas de Bader [115]. Para el CO, la diferencia de electronegatividad entre C y O implica que la población de la cuenca V(C) es menor que la de la cuenca V(O) y que la cuenca del enlace, V(C,O), corresponde en un 94% al O. Debido a que el N es menos electronegativo que el O, la diferencia entre V(C) y V(N) no es tan grande como en el caso del CO. Para el anión CN⁻, la adición de un electrón a la especie neutra refuerza la población de los pares solitarios y deja invariante la población de la cuenca V(C,N). El electrón añadido aumenta mayoritariamente la población del par solitario del C con +0.7 e.

Tabla 3.7. Población electrónica de las moléculas aisladas y la contribución en electrones y en % de la cuenca V(C,X).

Cuenca	CO	CN	CN-
C(C)	2.06	2.08	2.07
C(X)	2.11	2.1	2.11
V(C)	2.59	2.19	2.90
V(X)	4.11	3.24	3.51
V(C,X)	3.12	3.39	3.41
V(C,X) C	0.20 (6.4 %)	0.80 (23.6 %)	0.35(10.3 %)
V(C,X) X	2.92(93.6%)	2.59 (76.4 %)	3.06(89.7 %)

Cuando la molécula se adsorbe, no varía el número de cuencas, ver **Figura 3.11**, aunque sí el tipo. La topología del sistema total consta de las dos cuencas de tipo core, de una cuenca de valencia sobre X, V(X) y de dos cuencas di-sinápticas, V(C,X) y V(C,M) representando los enlaces C-X y C-M respectivamente. Para todos los metales y tanto si se adsorbe CO o CN⁻, se obtiene el mismo tipo de topología. Cuando la molécula se adsorbe en posición *top* via el átomo de C, la cuenca mono-sináptica V(C) de la molécula aislada pasa a ser una cuenca di-sináptica V(C,M). Si la molécula se adsorbiera en otras posiciones, por ejemplo en una posición *bridge* entre dos átomos metálicos se modificaría el número de

cuencas; en este último caso, la cuenca $V(C)$ de la molécula aislada pasaría a formar dos cuencas de tipo $V(C,M)$, una para cada uno de los átomos metálico coordinado. Las **Tablas 3.8** y **3.9** muestran las poblaciones de las cuencas obtenidas para los clusters $M_{10}CO$ y $M_{10}CN^-$, respectivamente. Para todos los clusters $M_{10}CO$, la población de la cuenca $V(O)$ aumenta desde 4.1e para la molécula aislada hasta 4.4-4.7e para la molécula adsorbida. El aumento de la población de la cuenca $V(O)$ indica un mayor carácter nucleofílico del oxígeno en el sistema adsorbido respecto al átomo de oxígeno del CO aislado. Puede verse como hay una cierta correlación de la población de la cuenca $V(O)$ con el número atómico del metal; la población de la cuenca $V(O)$ disminuye al aumentar el número atómico, si bien para Pd y Pt el valor es prácticamente idéntico. El efecto de la adsorción sobre la población de la cuenca $V(C,O)$ es disminuirla desde 3.1e en la molécula aislada a 2.9-3.1e. Esta pérdida de población en la cuenca $V(C,O)$ muestra un debilitamiento del enlace C-O. Esta disminución es mayor al disminuir el número atómico del metal. Estas variaciones están de acuerdo con el modelo de Blyholder: la donación σ despuebla un orbital antienlazante reforzando el enlace C-O, mientras que la retrodonación π aumenta la población de un orbital antienlazante debilitando el enlace. La población de la cuenca $V(C,O)$ nos permite evaluar estos dos procesos antagónicos. La donación σ aumentará la población de la cuenca $V(C,O)$ mientras que la retrodonación π la disminuirá. El proceso de adsorción provoca una disminución no mayor de 0.3e de la población de la cuenca $V(C,O)$, lo que indica que hay mayor retrodonación que donación, siendo la diferencia pequeña. Por otro lado, la carga obtenida sobre el CO es ligeramente negativa, entre -0.05 y -0.18e. Esto avala una ligera diferencia entre donación y retrodonación, como también se deduce a partir de la población de la cuenca $V(C,O)$ y a partir de la proyección de orbitales moleculares.

Contrario al caso del CO, la población de la cuenca $V(C,N)$ aumenta desde 3.4e en las moléculas libres de CN y CN^- hasta 3.7-4.1e en la especie adsorbida. Este aumento es mayor al aumentar el número atómico del metal. De esta forma, el enlace C-N se refuerza debido al proceso de adsorción, tanto si, formalmente, se parte de CN como de CN^- . La carga neta sobre la molécula adsorbida sobre estos

metales está entre -0.59 y -0.46e y decrece al aumentar el número atómico del metal. En este caso, respecto al CN⁻, ha sido mayor la donación que la retrodonación, como también demostraba el cálculo de las proyecciones de los orbitales moleculares de la molécula aislada sobre la función de onda total del sistema.

Tabla 3.8. Población electrónica de las cuencas ELF para los sistemas M₁₀CO.

Cuenca	Ni ₁₀ CO	Rh ₁₀ CO	Pd ₁₀ CO	Pt ₁₀ CO
C(C)	2.07	2.10	2.08	2.07
C(O)	2.11	2.12	2.13	2.14
V(O)	4.66	4.49	4.37	4.38
V(C,O)	2.89	2.96	3.00	3.10
V(C, M)	2.82	2.86	2.84	2.75
V(C, M) C	2.45	2.47	2.51	2.34
Carga CO	-0.18	-0.14	-0.09	-0.03

Tabla 3.9. Población electrónica de las cuencas ELF para los sistemas M₁₀CN⁻.

Cuenca	Ni ₁₀ CN ⁻	Rh ₁₀ CN ⁻	Pd ₁₀ CN ⁻	Pt ₁₀ CN ⁻
C(C)	2.08	2.09	2.09	2.09
C(N)	2.11	2.11	2.12	2.10
V(N)	3.49	3.47	3.43	3.44
V(C, N)	3.72	3.74	3.80	4.06
V(C, M)	2.47	2.43	2.41	2.09
V(C, M) C	2.19	2.17	2.12	1.77
Carga CN	-0.59	-0.58	-0.56	-0.46

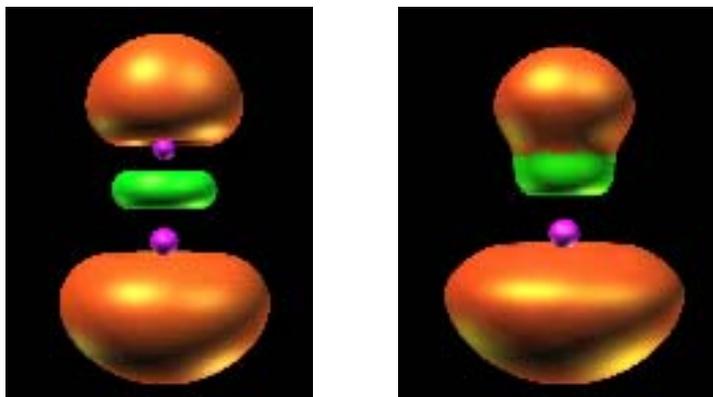


Figura 3.10. : Isosuperficies de la función ELF a un valor de 0.775 para las especies aisladas CO y CN⁻. Las cuencas desde arriba abajo son V(X), C(X), V(C,X), C(C) y V(C).

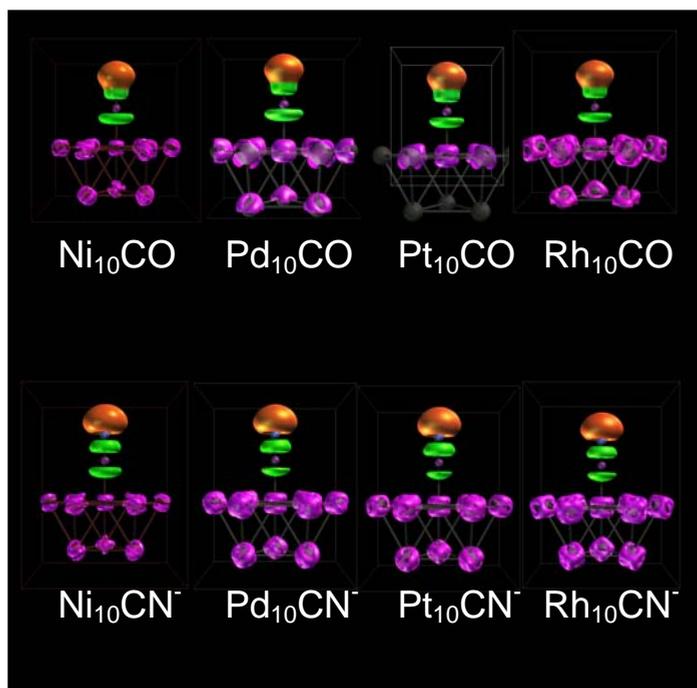


Figura 3.11: Isosuperficies de la función ELF (0.775) para los sistemas M₁₀CO y M₁₀CN⁻ (M=Ni, Pd, Pt, Rh).

3.3.2.4. Diferencias de densidad electrónica.

Otra fuente de información acerca del enlace se puede obtener a partir de las diferencias de densidad electrónica. La **Figura 3.12** muestra la diferencia de densidad electrónica entre los clusters Pt₁₀CO y Pt₁₀CN⁻ y los fragmentos separados, Pt₁₀ y CO y Pt₁₀ y CN⁻, respectivamente. Se muestra únicamente la diferencia electrónica para el caso del Pt porque no existen diferencias significativas entre los distintos metales.

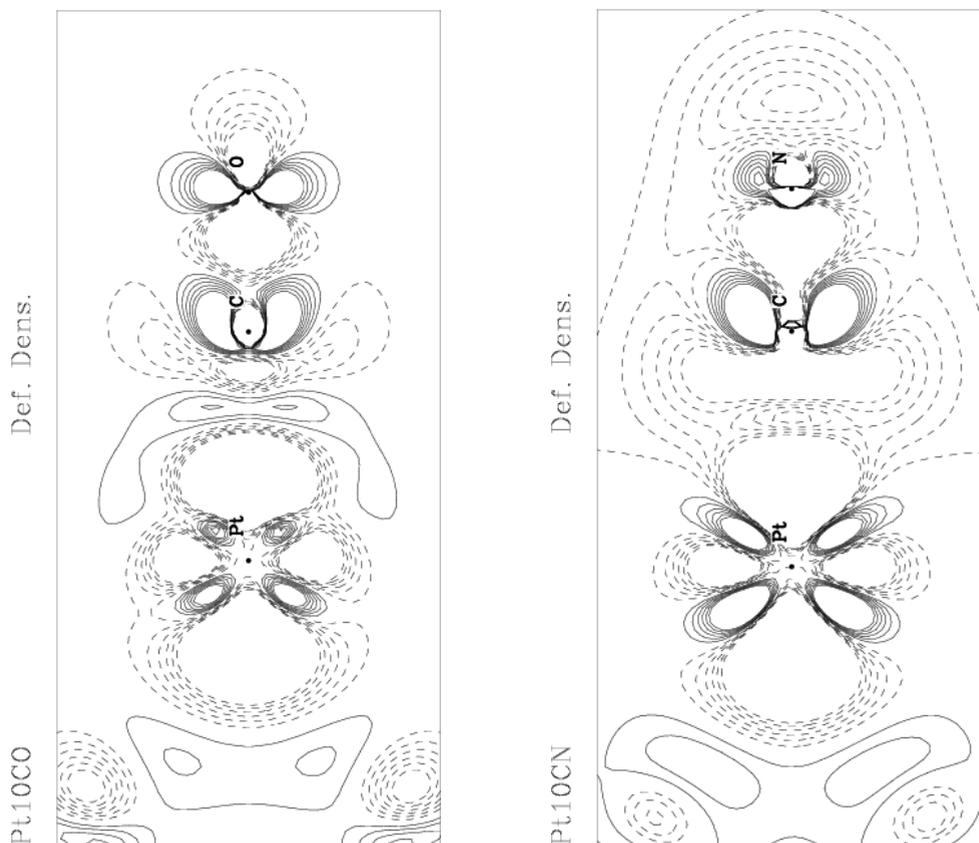


Figura 3.11: Mapa de diferencia de densidad electrónica entre los sistemas quimisorbidos CO-M₁₀ (izquierda), CN⁻-M₁₀ (derecha) y los fragmentos separados. Las líneas continuas y discontinuas corresponden a valores positivos y negativos, respectivamente. La diferencia entre curvas continuas es de 5×10^{-4} electrones/(a.u.)³.

En el caso del CO se observa una pérdida de carga del CO en los orbitales σ y un incremento en los orbitales π , como habíamos discutido anteriormente. También puede observarse una pequeña acumulación de densidad de carga entre el Pt y el CO, característico de enlace covalentes. En el caso del CN, la situación es ligeramente diferente, se puede ver una acumulación de densidad electrónica de tipo π aunque menor que en el caso de CO, lo que estaría de acuerdo con una menor retrodonación para el caso del CN. Puede observarse también una mayor pérdida de densidad electrónica y una mayor polarización del Pt que en el caso del CO. Esta polarización es la respuesta a la repulsión de Pauli inicial [104] y es mayor que en el caso del CO debido a que los orbitales del CN⁻ son más difusos.

3.4. Conclusiones

En este capítulo, a partir del modelo de cluster y la teoría del funcional de la densidad electrónica, se ha mostrado el estudio comparativo del mecanismo de enlace para la adsorción en posición *top* de CO y CN sobre la cara (111) de Rh, Ni, Pd y Pt. Los datos estructurales obtenidos para las diferentes superficies concuerdan bien con los datos experimentales disponibles. Para todos los metales considerados, la distancia C-O aumenta con el proceso de quimisorción sobre la posición *top* mientras que la distancia C-N decrece. Esto es un indicio de que el enlace molecular se refuerza para el CN mientras que se debilita para el CO, como también se deduce de los desplazamientos de las frecuencias de vibración y del análisis de la función ELF. Los orbitales que participan en el enlace con la superficie metálica son el 4σ , 1π , 5σ y 2π . Para el caso del CN, la mezcla de estos orbitales con la banda metálica es mucho mayor debido a que los orbitales del CN son más difusos que los del CO. La mayor mezcla de los orbitales en el caso de CN produce una mayor energía de adsorción. Los orbitales 4σ y 1π de la molécula libre de CO y CN tienen mayor contribución de N mientras que los orbitales 5σ y 2π tienen una mayor contribución de C. Para aumentar y disminuir las interacciones atractivas y repulsivas, respectivamente, la molécula se polariza mediante la rehibridación del orbital 4σ con el 5σ y del orbital 1π con el 2π en el caso de la

adsorción via el C. Estos orbitales interaccionan a su vez con la banda metálica. Como resultado, el orbital 5σ tiene contribuciones por encima del nivel de Fermi y pasa a estar parcialmente despoblado produciendo la llamada donación electrónica de la molécula al metal, en el modelo de Blyholder. Por otro lado, la adsorción produce contribuciones del orbital 2π por debajo del nivel de Fermi y éste pasa a estar parcialmente ocupado produciendo la retrodonación electrónica del metal a la molécula. La donación en el caso del CO y del CN son parecidas, entre 0.4 y 0.6 e, sin embargo la retrodonación es mucho mayor en el caso del CO. La retrodonación obtenida en el caso del CO oscila entre 0.50-0.75 e, mientras que en el CN es de 0.19-0.25 e. El orbital 2π es un orbital antienlazante. La mayor cantidad de retrodonación producida en el caso del CO explica el debilitamiento del enlace molecular. La carga neta sobre la molécula obtenida para las diferentes superficies oscila entre 0.05-0.22 e en el caso del CO y 0.57-0.65 e en el caso de la CN. Los resultados obtenidos muestran una correlación entre la carga de la molécula y la frecuencia de vibración. Cuanto mayor es la carga, mayor es la retrodonación que la donación, por tanto, mayor es el debilitamiento del enlace molecular y menor es la frecuencia de vibración obtenida. El estudio topológico de la función ELF muestra una disminución de la población en la cuenca $V(C,O)$ y un aumento de la cuenca $V(C,N)$ respecto a las especies aisladas, indicando un debilitamiento del enlace C-O y un reforzamiento del enlace C-N. La población de la cuenca $V(O)$ aumenta respecto al CO libre, indicando un aumento del carácter nucleofílico del oxígeno. A partir de la mezcla de los orbitales moleculares del CN con la banda metálica observada en la DOS y la carga neta obtenida sobre la molécula de CN, concluimos que el enlace CN con la superficie metálica es de carácter covalente parcialmente iónico con una carga de $\sim 0.5-0.6$ e. El enlace del CO con la superficie muestra un carácter únicamente covalente, como fue establecido en estudios anteriores.

3.5. Referencias.

- [1] R. J. Behm, P. A. Thiel, P. R. Norton, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 7438.
- [2] D. Curulla, A. Clotet, J. M. Ricart, F. Illas, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5246.
- [3] P. Hofmann, S. R. Bare, D. A. King, *Surf. Sci.* 117 (1982) 245.
- [4] D.F. Ogletree, M.A. van Hove, G. Somorjai, *Surf. Sci.* 173 (1986) 351.
- [5] N. K. Ray, A.B. Anderson, *Surf. Sci.* 119 (1982) 35.
- [6] S. Roszak, K. Balasubramanian, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 11238.
- [7] F. Illas, S. Zurita, J. Rubio, A.M. Marquez, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 12372.
- [8] F. Illas, S. Zurita, A. M. Marquez, J. Rubio, *Surf. Sci.* 376 (1997) 279.
- [9] G. Pacchioni, S. C. Chung, S. Krüger, N. Rösch, *Surf. Sci.* 392 (1997) 173.
- [10] G. S. Blackman, H. L. Xu, D. F. Ogletree, M. A. van Hove, G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2352.
- [11] Y. Gauthier, M. Schmid, S. Padovani, E. Lundgren, V. Bus, G. Kresse, J. Redinger, P. Varga, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 036103.
- [12] P. A. Thiel, R. J. Behm, P. R. Norton, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 7449.
- [13] Y. Y. Yeo, C. E. Wartnaby, D. A. King, *Science* 268 (1995) 1731.
- [14] J. R. Engstrom, W. H. Weinberg, *Surf. Sci.* 201 (1988) 145.
- [15] J. Fair, R. J. Madix, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 3480.
- [16] T. E. Jackman, J. A. Davies, D. P. Jackson, W. N. Unertl, P.R. Norton, *Surf. Sci.* 120 (1982) 389.
- [17] C. E. Wartnaby, A. Stuck, Y. Y. Yeo, D. A. King, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 12483.
- [18] G. Ertl, M. Neumann, K. M. Streit, *Surf. Sci.* 64 (1977) 393.
- [19] Y. Y. Yeo, L. Vattuone, D. A. King, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 392.
- [20] K. Christmann, O. Schober, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 4719.
- [21] G. Ertl, J. Koch, *Z. Naturforsch. Teil, A:* 25 (1970) 1906.
- [22] H. Steininger, S. Lehwald, H. Ibach, *Surf. Sci.* 123 (1982) 264.
- [23] S. R. Bare, P. Hofmann, D. A. King, *Surf. Sci.* 144 (1984) 347.
- [24] B. E. Hayden, A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* 125 (1983) 787.
- [25] D. Hoge, M. Tüshaus, E. Schweizer, A.M. Bradshaw, *Chem. Phys. Lett.* 151 (1988) 230.

-
- [26] A. Baro, H. Ibach, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 4812.
- [27] R. Linke, D. Curulla, M. J. P. Hoptstaken, J. W. Niemantsverdriet, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 8209.
- [28] W. Erley, H. Wagner, H. Ibach, *Surf. Sci.* 275 (1992) 170.
- [29] A. M. Bradshaw, F. M. Hoffmann, *Surf. Sci.* 72 (1978) 513.
- [30] R. J. Behm, K. Christmann, G. Ertl, M. A. Van Hove, P. A. Thiel, W. H. Weinberg, *Surf. Sci.* 88 (1979) L59.
- [31] R. Martin, R. Gardner, A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* 342 (1995) 69.
- [32] R. Linke, D. Curulla, M.P.J. Hopstaken, J.W. Niemantsverdriet, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 8209.
- [33] H. Aizawa, S. Tsuneyuki, *Surf. Sci.* 399 (1998) L364.
- [34] F. Illas, S. Zurita, A.M. Márquez, J. Rubio, *Surf. Sci.* 376 (1997) 279.
- [35] P. Hu, D. A. King, M.-H. Lee, M.C. Payne, *Chem. Phys. Lett.* 246 (1995) 73.
- [36] B. Hammer, J. K. Norskov, *Adv. Catal.* 45 (2000) 47.
- [37] G. Kresse, A. Gil, P. Sautet, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 073401.
- [38] A. Föhlisch, M. Nyberg, J. Hasselström, O. Karis, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 3309.
- [39] P. Bennich, T. Wiell, O. Caris, M. Weinelt, N. Wassdahl, A. Nilsson, M. Nyberg, L.G.M. Pettersson, J. Stöhr, M. Samant, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 9274.
- [40] G. Blyholder, *H. Phys. Chem.* 68(1964)2772.
- [41] J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 18 (1951) c79.
- [42] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* (1953) 2939.
- [43] P. S. Bagus, C. J. Nelin, C. W. Bauschlicher Jr., *Phys. Rev. B* 28 (1983) 5423.
- [44] P. S. Bagus, G. Pacchioni, *Surf. Sci.* 278 (1992) 601.
- [45] R. Hoffmann, *Reviews of Modern Phys.* 60 (1988) 601.
- [46] G. Pacchioni, S.-C. Chung, S. Krüger, N. Rösh, *Surf. Sci.* 392 (1997) 173.
- [47] Y.-T. Wong, R. Hoffmann, *J. Phys.Chem.* 94 (1991) 859.
- [48] M.G. Hernández, A. Beste, G. Frenking, F. Illas, *Chem.Phys.Lett.* 320 (2000) 222.
- [49] B. Hammer, Y. Morikawa, J. K. Norskov, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 2141.
- [50] P. Hu, D.A. King, M.-H. Lee, M. C. Payne, *Chem. Phys. Lett.* 246 (1995) 73.

-
- [51] H. Aizawa, S. Tsuneyuki, *Surf. Sci.* 399 (1998) L364.
- [52] S. Ohnishi, N. Watari, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14619.
- [53] F. Illas, S. Zurita, A. M. Márquez, J. Rubio, *Surf. Sci.* 376 (1997) 279.
- [54] D. Curulla, A. Clotet, J. M. Ricart, F. Illas, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5246.
- [55] P. S. Bagus, F. Illas in: P.V. Schleyer, N.L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P.A. Kollman, H.F. Schaeffer III, P. R. Schreiner (Eds.), *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Vol. 4 Wiley, Chichester, 1998, p.2870.
- [56] S. -C. Chung, S. Krüger, S. Ph. Ruzankin, G. Pacchioni, N. Rösh, *Chem. Phys. Lett.* 248 (1996) 109.
- [57] M. T. M. Koper, R. A. van Santen, S. A. Wasileski, M. J. Weaver, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 4392.
- [58] P. S. Bagus, C. J. Nelin, C. W. Bauschlicher Jr., *Phys. Rev. B* 28 (1983) 5423.
- [59] F. Illas, S. Zurita, A.M. Márquez, J. Rubio, *Surf. Sci.* 376 (1997) 279.
- [60] D. Curulla, A. Clotet, J. M. Ricart, F. Illas, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5246.
- [61] J. McKetta, *J. Encyclopedia of chemical processing and design*, M. Dekker, New York, 1988, Vol. 27, p 7.
- [62] F. Solymosi, L. Bugyi, *Surf. Sci.* 147 (1984) 685.
- [63] S.Y. Hwang, A. C.F. Kong, L.D. Schmidt, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 8327.
- [64] F. Bondino, A. Baraldi, H. Over, G. Comelli, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 085422.
- [65] I. Kardinal, F.P. Netzer, M.G. Ramsey, *Surf. Sci.* 376 (1997) 229.
- [66] N.A. Booth, R. Davis, D.P. Woodruff, D. Chrysostomou, T. McCabe, D.R. Lloyd, O. Schaff, V. Fernández, S. Bau, K._M. Schindler, R. Lindsay, J.T. Hoefl, R. Tergor, P. Baumgärtel, A.M. Bradshaw, *Surf. Sci.* 416 (1998) 448.
- [67] J. Somers, M.E. Kordesch, Th. Lindner, H. Conrad, A.M. Bradshaw, G.P. Williams, *Surf. Sci. Lett.* 188 (1987) L693.
- [68] J. Somers, M.E. Kordesch, R. Hemmen, Th. Lindner, H. Conrad, A.M. Bradshaw, *Surf. Sci.* 198 (1988) 400.
- [69] M. E. Kordesch, W. Stenzel, H. Conrad, *Surf. Sci.* 186 (1987) 601.
- [70] C. S. Kim, C. Korzeniewski, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 9784.
- [71] C. Stuhlmann, I. Villegas, M. J. Weaver, *Chem. Phys. Lett.* 219 (1994) 319.

-
- [72] C. Stuhlmann, *Surf. Sci.* 335 (1995) 221.
- [73] K.A. Friedrich, W. Daum, C. Klünker, D. Knabben, U. Stimming, H. Ibach, *Surf. Sci.* 335 (1995) 315.
- [74] F. J. Huerta, E. Morallon, J.L. Vázquez, A. Aldaz, *Surf. Sci.* 396 (1998) 400.
- [75] E. Hesse, J. A. Creighton, *Chem Phys. Lett.* 303 (1999) 101.
- [76] M. Lennartz, M. Arenz, C. Stuhlmann, K. Wandelt, *Surf. Sci.* 461 (2000) 98.
- [77] B. Ren, X.-Q. Li, D.-Y. Wu, J.-L. Yao, Y. Xie, Z.-Q. Tian, *Chem. Phys. Lett.*, 322 (2000) 326.
- [78] F. Dederichs, A. Petukhova, W. Daum, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 5210.
- [79] C. Matranga, P. Guyot-Sionnest, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 7615.
- [80] C. Matranga, P. Guyot-Sionnest, *Chem. Phys. Lett.* 340 (2001) 39.
- [81] R. A. Gu, P.G. Cao, Y. H. Sun, Z. Q. Tian, *J. Electroanal. Chem.* 528 (2002) 121.
- [82] F. Huerta, E. Morallón, C. Quijada, J.L. Vázquez, L.E. A. Berlouis, *J. Electroanal. Chem.* 463 (1999) 109.
- [83] Y.-G. Kim, S.-L. Yau, K. Itaya, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 393.
- [84] W. Daum, F. Dederichs, J. E. Muller, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 766.
- [85] W. H. Weinberg, D. F. Johnson, Y. Q. Yang, J. E. Parmeter, M.M. Hills, *Surf. Sci.* 235 (1990) L299.
- [86] N. J. Gudde, R. M. Lambert, *Surf. Sci.* 124 (1983) 372.
- [87] A. F. Carley, M. Chinn, C. R. Parkinson, *Surf. Sci.* 537 (2003) 64.
- [88] M. E. Kordesch, W. Feng, W. Stenzel, M. Weaver, H. Conrad, *J. Electr. Spec. A Relat. Phenom.* 44 (1987) 149.
- [89] F. Solymosi, J. Kiss, *Surf. Sci.* 108 (1981) 368.
- [90] M. E. Kordesch, W. Stenzel, H. Conrad, M. Weaver, *J. Am.Chem.Soc.* 109 (1987) 1878.
- [91] T. Yamada, R. Sekine, T. Sawaguchi, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 1217.
- [92] A. Tadjeddine, A. Le Rille, *Electrochim Acta* 45 (1999) 601.
- [93] G. L. Beltramo, T.E. Shubina, S.J. Mitchell, M. T. M. Koper, *J. Electroanal. Chem.* 563 (2004) 111.
- [94] H. Yang, T. Caves, J. L. Whiten, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 8756.

-
- [95] H. Yang, J. L. Whiten. *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 8518.
- [96] H. Yang, *J. Mol. Cat. A* 119 (1997) 425.
- [97] C. J. Nelin, P. S. Bagus, M. R. Philpott, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 2170
- [98] P. S. Bagus, C. J. Nelin, W. Müller, M. R. Philpott, H. Seki, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 559.
- [99] M. Tadjeddine, J. P. Flament, *Chem. Phys.* 240 (1999) 39.
- [100] K. A. Bunding Lee, K. Kunimatsu, J. G. Gordon, W.G. Golden, H. Seki, *J. Electrochim Soc.* 134 (1987) 134
- [101] A. Tadjeddine, A. Peremans, A. Le Rille, W.Q. Zheng, M. Tadjeddine, J.-P. Flament, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 92
- [102] M. R. Philpott, P. S. Bagus, C. J. Nelin, H. Seki, *J. of Electron Spectroscopy and Rel. Phen.*, 45 (1987) 169
- [103] C. J. Nelin, P. S. Bagus, M. R. Philpott, *J. Chem. Phys.*, 87 (1987) 2170
- [104] K. Hermann, P. S. Baguss, *Appl. Phys. A*, 44 (1987) 63.
- [105] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [106] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 299.
- [107] M. Frisch, et al., *Gaussian98*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1999.
- [108] J. C. Ortiz, C. Bo. *Universitat Rovira i Virgili. Tarragona, Spain.* The program is available at <http://www.quimica.urv.es/XAIM>.
- [109] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, “Topmod package”, (1997), Available on: <http://www.lct.jussieu.fr/silvi>
- [110] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, *Comput. in Chem*, 23 (1999) 597
- [111] Huber, K. P.; Herzberg, G. In *Molecular Spectra and Molecular Structure, constants of Diatomic Molecules*; Van Nostrand-Reinhold: New York, 1979; Vol. 4.
- [112] K. Kunimatsu, H. Seki, W. G. Golden, J.G. Gordon II, M. R. Philpott, *Surf. Sci.*, 158 (1985) 596
- [113] H. Aizawa, S. Tsuneyuki, *Surf. Sci.*, 399(1998)L364.
- [114] P. S. Bagus, C. W. Bauschlicher, C. J. Nelin, B. C. Laskowski, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 2103.

[115] R. F. W. Bader; *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press; Oxford, 1990.

4

Estructura y mecanismo de enlace de CN sobre Pt(111)

En este capítulo se estudia la adsorción a bajo recubrimiento del radical ciano (CN) sobre la superficie de Pt(111) por medio de la teoría del funcional de la densidad. Se han calculado los puntos estacionarios, energías de adsorción y frecuencias vibracionales mediante un modelo periódico y un modelo de cluster. Las estructuras obtenidas para el CN C-coordinado son más favorables energéticamente que las estructuras N-coordinadas; la diferencia entre ambas formas de coordinación es de ~ 1 eV. El modo de adsorción de menor energía corresponde a la adsorción de CN sobre la posición top. El análisis de las frecuencias de vibración muestra que los puntos estacionarios encontrados para la adsorción de CN sobre la posición top y sobre la posición hollow son mínimos de energía, mientras que el punto estacionario encontrado sobre la posición bridge es un punto estacionario de segundo orden en la superficie de energía potencial. Las diferencias de energía entre los diferentes centros de adsorción son muy pequeñas, sugiriendo una gran movilidad del CN sobre la superficie. El enlace del CN con el metal se describe como una mezcla de enlace covalente e iónico, con una carga neta sobre la molécula de $\sim -0.5e$. El análisis del enlace permite explicar las diferencias en la energía de enlace y en las frecuencias de vibración para los distintos modos de adsorción. En este capítulo también se estudia la difusión de CN, para la que se obtiene una barrera energética de ~ 0.10 eV. Esta barrera es muy pequeña e indica una gran movilidad del adsorbato sobre la superficie, comparable a la del H. Por último, se ha obtenido un camino de mínima energía para el cambio de coordinación del CN. El camino muestra una barrera de 0.29 eV para el paso de la forma N-coordinada a la forma C-coordinada. Este valor es pequeño y hace más improbable la adsorción de la CN por medio del N, puesto

que de darse puede evolucionar fácilmente hacia la forma C-coordinada, más estable.

4.1. Introducción

Conocer el comportamiento químico de compuestos organo-nitrogenados sobre superficies de metal presenta un gran interés en distintas aplicaciones, especialmente en las relacionadas con la catálisis heterogénea. El estudio de la adsorción del CN sobre metales de transición es interesante como punto de partida para la investigación de otras moléculas más complejas conteniendo N [1]. La adsorción de CN, en si misma, también es importante para la comprensión de algunos procesos industriales significativos, como la síntesis industrial de HCN mediante el proceso Andrussov [2] o la posible formación de CN sobre el catalizador de tres vías en la reducción de NO por hidrocarburos [3-5].

Experimentalmente, la adsorción de CN ha sido investigada sobre distintos metales como Ni[6,7], Pd[8-10], Pt[11-25], Rh[26-29], Ru[30,31], Cu[32-35] o Au [36-38] tanto en celdas electrolíticas como en vacío. El estado electrónico de la molécula de CN es un doblete con un electrón en su último orbital ocupado (LUMO) 5σ . Este orbital es muy estable en energía y tiene un potencial de ionización de 14.17 eV [39] y una afinidad electrónica de 3.82 eV [40,41]. El ión CN^- tiene la misma estructura electrónica que el CO. Ambos son singuletes, la diferencia radica en que el CN^- tiene un protón menos que el CO y esto hace que el primero sea más inestable. De esta forma, tanto CN como CN^- son especies muy reactivas. Por esta razón, la adsorción de CN, en estudios en vacío, se realiza normalmente a partir de cianógeno, $(CN)_2$ [26,29]. En interfases metal/electrolito, la molécula adsorbida se obtiene a partir de iones CN^- solvatados [23,38] o de la disociación de acetonitrilo (CH_3CN) [19]. El CN adsorbido es una especie muy estable hasta los ~ 700 K [26,28]. Se ha observado que el CN puede adsorberse por medio del C, por medio del N y por ambos a la vez dependiendo de la superficie en la que se adsorbe. En vacío, estudios HREELS (*High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy*) y NEXAFS (*Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*) confirman una adsorción del CN con el enlace molecular paralelo a la superficie

sobre Pd(100), Pd(111) [8-10], Ni(110) [6,7], Rh(110) [29] y Cu(111) [32]. Sin embargo, sobre Pt(111) el modo de adsorción más estable corresponde a la posición monocordinada, *top*, con la molécula de CN perpendicular a la superficie y la molécula adsorbida vía el átomo de C. Las monocapas de CN sobre electrodos de Pt(111) son muy estables y han sido ampliamente estudiadas. Experimentos LEED (*Low Energy Electron Diffraction*) y STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) a recubrimiento saturado han encontrado que la monocapa muestra una estructura $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ [12,17,24]. La espectroscopia de infrarrojo muestra una banda de tensión C-N alrededor de 2100 cm^{-1} asignada a la adsorción de CN en posición *top* vía el átomo de C [11,12,17,21-25] en la estructura de monocapa. Otra banda a 2147 cm^{-1} fue observada aumentando el desorden sobre la superficie [14]. Por otra parte, Daum y colaboradores encontraron dos bandas, una a 2073 cm^{-1} y otra a 1861 cm^{-1} , que asignaron a la adsorción en *top* y *hollow* (tricoordinada), respectivamente. Posteriormente esta asignación se revisó, y la banda de 1861 cm^{-1} se atribuyó a CO que contaminaba el experimento [19,42]. Cabe añadir que también se dispone de información sobre la frecuencia de tensión Pt-CN, que es de 400 cm^{-1} [18].

Asimismo se han realizado trabajos teóricos para investigar la adsorción de CN [25,38,43-54]. Estudios *ab initio* con modelo de cluster de CN sobre Ni(111) [47] o Ni(100) [48,49] concluyen que el CN puede adsorberse enlazándose al metal mediante el C, el N o mediante ambos a la vez y describen el enlace como principalmente iónico. Las energías de adsorción asociadas a los distintos centros de adsorción tienen valores alrededor de 4.9 eV, con pequeñas diferencias de 0.1 eV y pequeñas barreras de 0.2 eV entre los diferentes centros activos. Otro estudio teórico de CN sobre Pd(111) muestra que la estructura más estable corresponde al CN paralelo a la superficie [45]. Para la superficie de Pt(111), Daum y col. [25], a partir de un modelo de cluster, concluyen que el modo de adsorción más estable energéticamente se produce en la posición *top* C-coordinada y describen el enlace básicamente como covalente. Otros autores encuentran que el enlace es parcialmente iónico [43,44]. Tadjeddine y Flament [51] a partir de cálculos para los iones Pt-CN^- y Pt-NC^- , atribuyen dos frecuencias del espectro SFG (*Sum*

Frequency Generation), a 2070 cm^{-1} y 2150 cm^{-1} , a la tensión CN para el CN adsorbido N-coordinado y C-coordinado, respectivamente.

En este capítulo se describe, a partir de la teoría del funcional de la densidad, la adsorción de CN sobre Pt(111) considerando diferentes sitios de adsorción, con el objetivo de obtener geometrías, energías y frecuencias de vibración. Esta información es interesante para entender la reactividad de las especies de CN sobre las superficies metálicas. Con esta finalidad, los factores electrónicos que controlan la quimisorción de CN se analizan con la ayuda de la densidad de estados y la proyección de orbitales. La comparación entre los modelos de cluster y periódico y el uso de diferentes funcionales nos muestra las ventajas y limitaciones de cada modelo.

4.2. Modelo y detalles computacionales

Los cálculos realizados están basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) y se realizaron con un modelo periódico y otro de cluster. Para realizar los cálculos con el modelo periódico se utilizó el código VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*). El funcional de correlación de intercambio se describió por la corrección del gradiente propuesta por Perdew y Wang (PW91) [55]. Con la finalidad de reducir los costes computacionales, los electrones internos fueron descritos por medio de pseudopotenciales *ultrasoft* [56]. Para los electrones de valencia se utilizaron ondas planas con una energía de *cut-off* de 300 eV. La integración de la zona de Brillouin se realizó utilizando una rejilla de $6 \times 6 \times 1$ puntos k de tipo Monkhorst-Pack [57]. La superficie de Pt(111) se representó por una lamina o *slab* de 3 capas de metal. Con el fin de estudiar la adsorción a bajo recubrimiento se utilizó una celda unidad 3×3 (ver **Figura 4.1**). Para producir el efecto de la superficie en el modelo periódico se dejaron siete capas de vacío sobre el *slab*. El valor optimizado por VASP para el parámetro de celda fue de 3.99 \AA . Este valor fue el utilizado para fijar las posiciones de los átomos de Pt. Se permitió que los átomos de Pt de la primera capa pudieran moverse en la posición z durante la optimización de la geometría, mientras que los de la segunda y tercera capa se mantuvieron fijos. Usando éste modelo, se obtuvo que la función de trabajo para la superficie es de 5.63 eV, cercano al valor experimental de 5.91 eV [58]. La

molécula aislada de CN se calculó utilizando este modelo periódico con una celda cúbica de $10 \times 10 \times 10 \text{ \AA}^3$. La afinidad electrónica obtenida para la molécula de CN fue de 3.82 eV, idéntica a la experimental [40,41]. El uso de este modelo está justificado después de haber comprobado que la energía de adsorción converge con el número de capas de metal, número de puntos k y energía de *cut-off* de las ondas planas y haber obtenido unos buenos valores de la afinidad electrónica de la molécula y la función de trabajo del metal. La optimización de la geometría, en la búsqueda de los puntos estacionarios, se realizó utilizando gradientes analíticos de la energía. La molécula de CN se situó en una sola cara de la lámina. Se optimizaron tanto las coordenadas del CN como la coordenada z de los átomos de la primera capa. Las frecuencias de vibración se calcularon diagonalizando la matriz hessiana. Las segundas derivadas parciales que forman la matriz hessiana se calcularon a partir de derivadas numéricas del gradiente analítico obtenido por VASP con desplazamientos de +0.01 y -0.01 \AA sobre las coordenadas de la estructura de mínima energía. Para el cálculo del hessiano solo se consideraron las derivadas parciales sobre las coordenadas del C y del N. De esta forma se asume una masa infinita sobre los átomos de Pt. Esta aproximación implica que el acoplamiento de las frecuencias del adsorbato con los fonones del metal se considera despreciable. La densidad de estados (DOS) proyectada se calculó proyectando la función de onda sobre funciones de armónicos esféricos de tipo s , p y d con los radios recomendados por los autores del código VASP.

Este estudio se ha realizado también utilizando un modelo de cluster. El modelo de cluster ha sido ampliamente utilizado para describir aspectos locales de la química de la superficie[59]. Este método, al no tener en cuenta la periodicidad del metal, proporciona una descripción limitada de la estructura de bandas y hay que ser cuidadoso para evitar artefactos de tipo no local que pueden afectar especialmente a la energía de enlace. Sin embargo, el modelo de cluster predice de forma precisa propiedades locales como las geometrías de equilibrio o las frecuencias vibracionales y su validez ha sido probada en numerosos estudios [59,60].

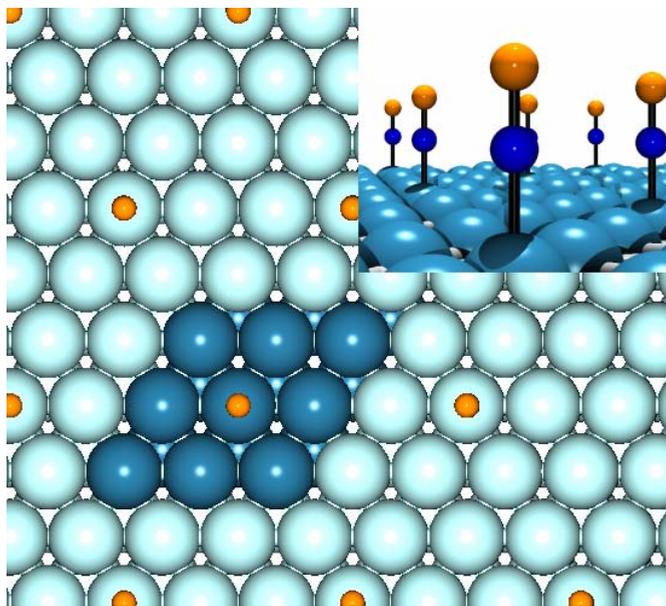


Figura 4.1. Vista frontal y lateral de la superficie de Pt(111) con el CN adsorbido en posición *top*. Los átomos de Pt oscuros muestran la celda 3x3 utilizada en el modelo periódico.

Para este modelo, los cálculos se realizaron con el código Gaussian 98 [61] usando el funcional B3LYP [62]. Este funcional ha sido utilizado tanto en estudios de química molecular como química de superficies [63-66]. Para representar la superficie de Pt(111), se utilizaron dos clusters, $Pt_{10}(7,3)$ y $Pt_{19}(7,12)$, donde los números entre paréntesis indican el número de átomos en la primera y segunda capa, ver **Figura 4.2**. Como es habitual, y a diferencia de lo realizado en el modelo periódico, las posiciones de los átomos de Pt en el cluster se fijaron utilizando el parámetro de celda experimental de 3.92 Å. Los orbitales de Khon-Sham utilizados para describir la densidad electrónica se obtuvieron por combinación lineal de funciones gaussianas. La base utilizada para C y N fue la base extendida 6-311++G(3df,3dp), elegida para obtener una mejor descripción de la energía de enlace y evitar errores de superposición de base. Los átomos de Pt fueron descritos por medio de potenciales efectivos de *core*, ECP, y la base standard LANL2DZ

como fue propuesto por Hay y Wadt [67]. La optimización de las coordenadas del adsorbato se llevó a cabo usando gradientes analíticos de la energía B3LYP. Las frecuencias armónicas de las especies quimisorbidas se obtuvieron por diagonalización de la matriz hessiana analítica. La naturaleza del enlace se discute a partir del análisis de proyección de orbitales sobre la función de onda [44,59].

Es importante comentar que los dos modelos, periódico y cluster, difieren en la carga neta del sistema total. Por cuestiones técnicas la carga neta sobre el modelo de cluster es -1 , con el fin de obtener un número par de electrones y evitar problemas de convergencia en cálculos con capas abiertas. Como se comentó en el capítulo anterior, la carga final sobre el sistema total no afecta a los resultados [68,69]. Para el modelo periódico, debido a la dificultad de reproducir celdas cargadas que conducirían a un número infinito de cargas, la carga sobre la celda unidad es cero.

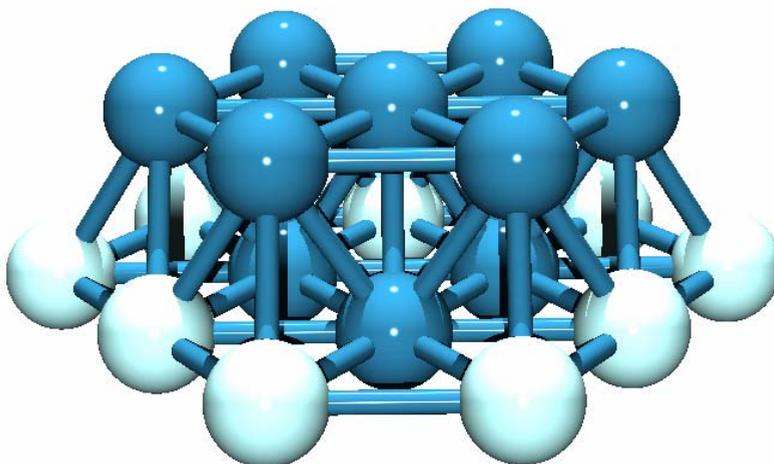


Figura 4.2. Clusters utilizados en este estudio, $Pt_{19}(7,12)$ (esferas azules y blancas) y $Pt_{10}(7,3)$ (esferas azules).

Para las distintas posiciones sobre la superficie, **Figura 4.3**, utilizaremos la siguiente notación:

Top: posición sobre un átomo de Pt

Bridge: posición puente entre dos átomos de Pt

Hollow hcp: posición sobre el hueco tetraédrico

Hollow fcc: posición sobre el hueco octaédrico

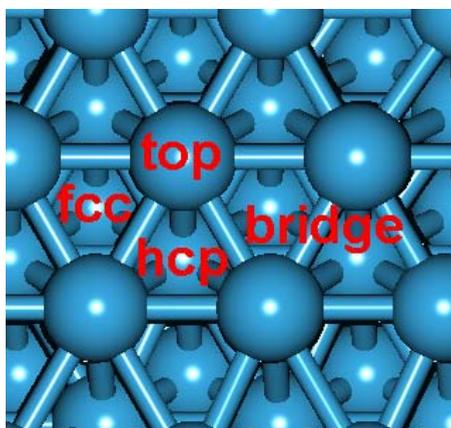


Figura 4.3. Nomenclatura utilizada para los centros de adsorción sobre la superficie (111).

4.3. Estructura, energías de adsorción y frecuencias de vibración

4.3.1. Modelo periódico

En la adsorción de CN sobre Pt(111) se han encontrado ocho puntos estacionarios. Estas geometrías corresponden a la molécula adsorbida perpendicularmente a la superficie sobre la posición *top*, *hpc*, *fcc* y *bridge*, Fig. 4.3, para la adsorción vía C y vía N. La **Tabla 4.1** muestra los datos estructurales, energías de enlace y frecuencias de vibración armónicas para estos puntos estacionarios. Los intentos de buscar otras geometrías de gradiente cero, como estructuras en la que el CN se coordina con el enlace C-N paralelo a la superficie, mostraron que esas estructuras no eran puntos estacionarios sobre la superficie de

Pt(111). Las energías de adsorción (E_{ads}) que se muestran en la tabla están calculadas respecto a la molécula de CN en fase gas y al sustrato relajado. Están definidas de la siguiente forma:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{slab}} + E_{\text{CN}} - E_{\text{slab-CN}}$$

donde E_{slab} , E_{CN} , y $E_{\text{slab-CN}}$ corresponden respectivamente a la energía del sustrato, energía del adsorbato y la energía de la estructura adsorbida (sustrato + adsorbato). Un valor positivo indica una adsorción exotérmica. Como puede verse en la **Tabla 4.1**, la adsorción de CN es más favorable energéticamente cuando ésta se produce por medio del C. El sitio de adsorción más favorable es la posición *top* con una energía de adsorción de 3.64 eV respecto al CN o de 0.47 eV si la referimos a un $1/2 \text{ C}_2\text{N}_2$ en fase gas. Es interesante destacar que hay pequeñas diferencias de energía entre las distintas posiciones de adsorción, sugiriendo una gran movilidad del CN sobre la superficie. Este hecho tiene sus consecuencias en la reactividad del CN. Por ejemplo, como se verá en el capítulo 5, la disociación de CN se ve impedida por efectos entrópicos [53]. Las energías de enlace obtenidas son ligeramente inferiores a las obtenidas por Yang y colaboradores para el CN sobre Ni(100) y Ni(111) [47,48]. Sobre Ni encuentran que apenas hay una diferencia de energía de 0.1 eV entre la adsorción C-coordinada y N-coordinada, mientras que en nuestro caso es de alrededor de 1 eV. Beltramo et al. [38], en su reciente estudio de CN sobre Au, obtienen, como en nuestros resultados, una diferencia de alrededor de un 1 eV entre los modos de adsorción vía C y vía N. Esta importante diferencia de energía sobre Pt ya fue señalada antes por Daum y col. [25] y Tadjeddine y Flament [51] e indica que el enlace tiene contribuciones covalentes [44].

El análisis de frecuencias evidencia que las geometrías obtenidas sobre las posiciones *top* y *hollow* son mínimos de energía, mientras que las posiciones *bridge* son puntos estacionarios de segundo orden. Como se comentó en el apartado anterior, para el cálculo del hessiano solo introducimos las derivadas parciales respecto las coordenadas del C y N. De los seis modos normales que se

obtienen de esta forma, para las posiciones *top* y *hollow* se obtienen frecuencias reales para todos ellos, indicando un mínimo en la superficie de energía potencial. Para el caso de la posición en *bridge*, de los seis modos normales, se obtienen dos modos con frecuencias imaginarias. Esto indica que hay 2 direcciones normales desde el punto estacionario *bridge* donde la energía disminuye.

Tabla 4.1. Parámetros estructurales, energías de enlace (B.E.) y frecuencias vibracionales para los puntos estacionarios encontrados con el modelo periódico. Los datos en la izquierda y derecha de cada columna corresponden a la adsorción vía C y N respectivamente.

	$Z_{C(N)}$ (Å)		D_{C-N} (Å)		B.E. (eV)		ν_{CN} (cm ⁻¹)		ν_{M-CN} (cm ⁻¹)	
CN libre	-	-	1.174	(1.172) ^a	-	-	2063	(2042) ^a	-	-
Free CN ⁻	-	-	1.184	(1.177) ^b	-	-	2017	(2035±40) ^b	-	-
top	1.928	1.963	1.174	1.187	3.64	2.56	2094	2008	482	457
bridge	1.533	1.615	1.192	1.203	3.51	2.10	-	-	-	-
hcp	1.419	1.571	1.201	1.207	3.55	2.04	1818	1809	339	239
fcc	1.416	1.526	1.202	1.210	3.58	2.13	1812	1796	312	271

a) Ref. [39]

b) Ref. [41]

La distancia C-N para el punto estacionario en la posición *top* C-coordinada es igual a la obtenida para la molécula libre, 1.174 Å. Este valor es cercano al experimental, 1.172 Å [39] para la molécula libre. Actualmente no hay ningún dato experimental en la bibliografía para la geometría del CN adsorbido. La distancia C-N aumenta con la coordinación a átomos de Pt, es decir, aumenta en el orden *top* > *bridge* > *hollow*. Esto ocurre tanto para la adsorción vía C como para la adsorción vía N. En la adsorción vía N, la distancia C-N siempre es superior a esa distancia para la molécula libre. Un aumento de la distancia debido al proceso de adsorción es una indicación de que el enlace se está debilitando.

La frecuencia de vibración de tensión del enlace C-N obtenida para la posición *top* es 2094 cm⁻¹, cercana al valor experimental ~2100 cm⁻¹ [11-13,15,17,19,42].

Las frecuencias se han obtenido teniendo en cuenta la aproximación armónica y no se han escalado. Por lo tanto, la gran similitud entre el valor teórico y el valor experimental debe asociarse a una cancelación de errores, ya que no se ha tenido en cuenta la anarmonicidad. La frecuencia C-N obtenida para la molécula neutra aislada y el anión aislado son 2063 y 2017 cm^{-1} , respectivamente. Para la adsorción en posición *top* vía C se obtiene una frecuencia superior a la correspondiente para molécula aislada sugiriendo un refuerzo del enlace C-N cuando la molécula se adsorbe de este modo. Este comportamiento es distinto al del caso del CO, para el que la frecuencia del CO adsorbido es siempre menor que la frecuencia de la molécula libre. Para la adsorción vía N, la frecuencia C-N es siempre menor que el valor obtenido para la molécula libre y las estructuras adsorbidas C-coordinadas. Por otra parte, la frecuencia C-N disminuye con el aumento de coordinación indicando un debilitamiento del enlace C-N.

Para el CN adsorbido en posición *top* vía C, la distancia obtenida entre el CN y la superficie es de 1.928 Å. Esta distancia disminuye con la coordinación a átomos de Pt. La frecuencia Pt-CN obtenida para este estado estacionario es de 482 cm^{-1} , bastante superior al valor experimental 400 cm^{-1} [18]. Esta diferencia puede ser atribuida a la limitación computacional para describir frecuencias pequeñas y a la aproximación de no tener en cuenta el acoplamiento con las vibraciones de los átomos de la superficie.

4.3.2. Modelo de cluster

La **Tabla 4.2.** muestra los resultados obtenidos con el modelo de cluster. Los resultados son cualitativamente similares pero hay diferencias a tener en cuenta. La mayor diferencia aparece en la altura de la molécula respecto a la superficie. Esta diferencia puede ser debida principalmente al hecho de haber utilizado funcionales distintos [70]. Las distancias y frecuencias siguen las mismas tendencias que las observadas con el modelo periódico. Las frecuencias han sido obtenidas a partir de la aproximación armónica. Las frecuencias calculadas con el modelo de cluster y el funcional B3LYP son siempre superiores que las obtenidas con nuestro modelo periódico y el funcional GGA. Esta diferencia fue encontrada también por Beltramo y col. [38]. La experiencia del grupo de investigación indica

que las frecuencias obtenidas mediante ondas planas siempre son menores que las obtenidas a partir de funciones de onda localizadas, independientemente del funcional utilizado. El modelo de cluster muestra también que el modo energéticamente más favorable para la adsorción es la posición *top* C-coordinada. Como se comentó en el apartado de detalles computacionales, el modelo de cluster se ha calculado con una carga neta de $-1e$ por cuestiones técnicas. Las energías de adsorción se han calculado respecto al ión CN^- y por ello no se pueden comparar directamente con las obtenidas con el modelo periódico debido a que la carga neta en éste era cero. Como se vio en el capítulo anterior, la carga sobre el CN adsorbido es aproximadamente de $-0.5e$. Si se adsorbe CN, éste tomará carga de la superficie y si se adsorbe CN^- éste cederá carga a la superficie. El estado final será un CN adsorbido con carga neta alrededor de $-0.5e$ tanto si se adsorbe CN como CN^- . La energía de adsorción de un anión sobre un metal se puede relacionar con la de su especie neutra [71]. La energía de enlace del anión, $BE(CN^-)$, después de realizar algunas aproximaciones es:

$$BE(CN^-) = BE(CN) - EA(CN) + \phi$$

Tomando el valor experimental de la afinidad electrónica del CN ($EA(CN) = 3.82$ eV) y la función de trabajo del Pt(111) ($\phi = 5.91$ eV) y asumiendo una transferencia electrónica de $0.5e$, la energía de enlace para la especie neutra, $BE(CN)$, debería ser 1.04 eV menor que para el anión. Como se puede ver comparando la **Tabla 4.1 y 4.2** no se obtiene esta relación. Aparte del uso de distintos funcionales, la mayor fuente de error debe proceder de la mala reproducción de la afinidad electrónica del metal que se consigue mediante el modelo de cluster. El potencial de ionización calculado para el cluster Pt_{19} es 5.98 eV. Este valor es cercano a la función de trabajo experimental del Pt, 5.91 eV [58]. Sin embargo, la afinidad electrónica calculada para el cluster Pt_{19} es 4.71 eV, ~ 1 eV por debajo del valor experimental. Si tomásemos estos datos, la energía de adsorción del anión debería ser solo 0.33 eV mayor. Esta relación funciona bien para el caso del CN adsorbido en posición *top*. Para los otros centros de adsorción

se encuentran pequeños desplazamientos en la energía que pueden ser debidas al uso de distinto funcional, distinto parámetro de red o a la relajación de la primera capa en el modelo periódico. Las limitaciones del modelo de cluster ya fueron señaladas por Pacchioni y Bagus [72] y Markovits y col. [68], y establecen límites para la predicción de la energía de interacción. A partir de la discusión anterior, las energías de adsorción calculadas con el modelo periódico deberían ser más correctas que las calculadas para el CN⁻ con el modelo de cluster utilizado.

Tabla 4.2. Parámetros estructurales, energías de enlace (B.E.) y frecuencias vibracionales para los puntos estacionarios encontrados con el modelo de cluster. Los datos en la izquierda y derecha de cada columna corresponden a la adsorción vía C y N, respectivamente.

	$Z_{C(N)}$ (Å)		D_{C-N} (Å)		BE (eV)		ν_{CN} (cm ⁻¹)		ν_{M-CN} (cm ⁻¹)	
CN libre	-		1.162				2152		-	
CN ⁻ libre	-		1.171				2130		-	
Top	1.939	1.975	1.160	1.170	3.95	2.79	2212	2149	469	435
Bridge	1.593	1.698	1.174	1.182	3.06	1.75	-	-	-	-
Hollow	1.496	1.701	1.180	1.184	3.10	1.70	1987	1974	297	224

4.4. Análisis del enlace

4.4.1. Densidad de estados

En el capítulo anterior, a partir de la densidad de estados se mostró como se describe el enlace del CN con la superficie en la posición *top*. En este apartado se va a comparar el enlace entre distintos centros de adsorción y entre la adsorción C- y N-coordinada. La **Figura 4.4** muestra la densidad de estados electrónicos (DOS) obtenida por medio del modelo periódico. Los niveles para la molécula de CN libre pueden verse en la **Figura. 4.4a**. Estas bandas se ensanchan con la adsorción, especialmente la banda del orbital 1π , debido a la interacción con la banda metálica (ver **Figura 4.4c** para la adsorción en la posición *top* vía C, **Figura 4.4e** para la posición *hcp* vía C y **Figura 4.4g** para la *top* vía N). Solo los orbitales del CN 4σ , 1π , 5σ y 2π están significativamente mezclados con la banda metálica. Las bandas

de estos orbitales se ensanchan tras la formación del enlace con la superficie, indicando una mezcla con la banda metálica y mostrando claramente un enlace covalente del adsorbato con la superficie. Cuando la molécula está adsorbida, para maximizar y minimizar las interacciones atractivas y repulsivas en el mínimo de energía, la molécula se polariza y esto se consigue con una hibridación de los orbitales 4σ , 1π , 5σ y 2π [73,74]. Como puede verse en la Fig. 4.4a, el orbital 5σ del CN libre tiene mayor contribución de C, mientras que el 4σ tiene mayor contribución de N. En la adsorción C-coordinada, Fig. 4.4c y 4.4e, la interacción de menor energía se produce con una polarización del orbital 4σ hacia el C y esto se consigue con una fuerte rehibridación con el orbital 5σ . Como puede verse en la Fig. 4.4g, en la adsorción vía N hay menor rehibridación σ porque el orbital 4σ está más localizado en el N. Los orbitales 4σ y 5σ están mezclados con los orbitales de valencia del Pt s y d_z^2 . Como se verá en el análisis de proyecciones, en la adsorción vía C, el orbital 4σ está siempre totalmente ocupado, sus contribuciones están por debajo del nivel de Fermi. En la adsorción vía N hay contribuciones del orbital 4σ por encima del nivel de Fermi, esto explicaría porque el enlace C-N es más débil cuando la interacción con la superficie se produce por medio del N. El orbital 5σ en todos los casos está parcialmente ocupado y existen contribuciones antienlazantes mayoritariamente con los orbitales d_z^2 por encima del nivel de Fermi. Los orbitales 1π y 2π interactúan principalmente con la banda de valencia d_{xz} y d_{yz} . El orbital 1π de la molécula libre tiene mayor contribución de N mientras que el 2π tiene mayor contribución de C. Del mismo modo que ocurría con la interacción σ , aunque de forma más débil, la adsorción del CN vía C se consigue mediante una polarización del orbital 1π hacia el C, a efectos de incrementar la interacción con la banda metálica lo cual se consigue con una rehibridación con el orbital 2π . El orbital 2π tras el proceso de adsorción está ocupado parcialmente debido a la rehibridación con el 1π y a la mezcla con orbitales d_{xz} y d_{yz} del metal por debajo del nivel de Fermi produciéndose la llamada retrodonación electrónica del metal hacia la molécula.

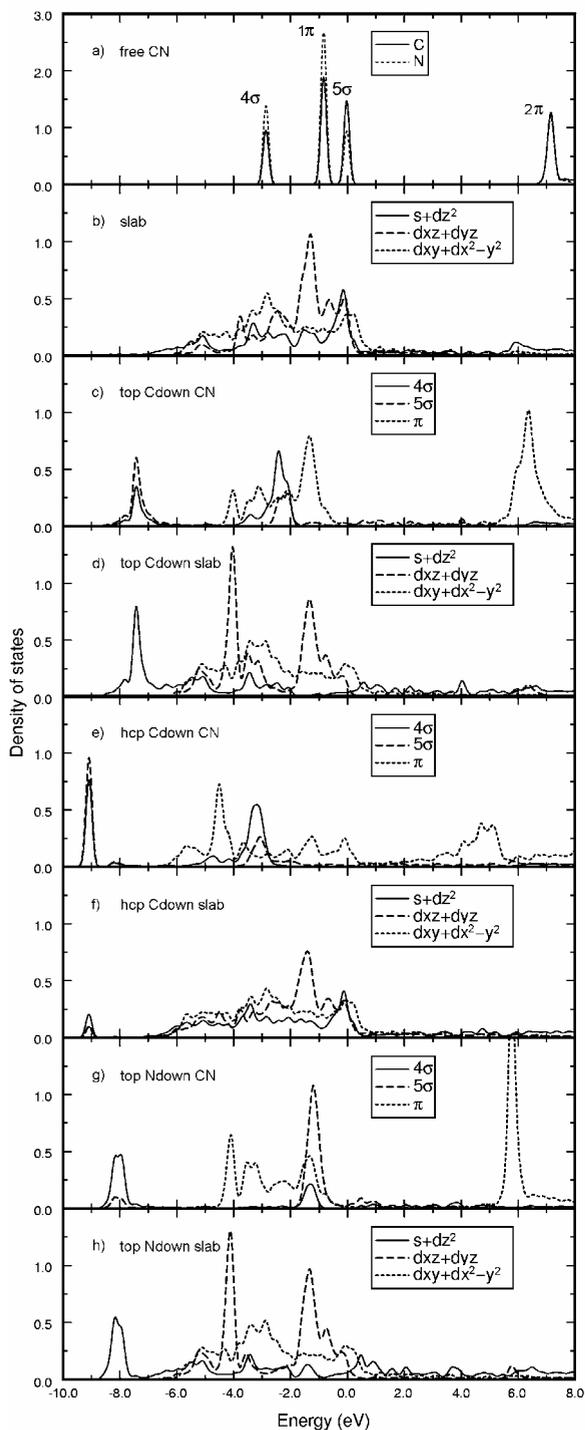


Figura 4.4. Densidad de estados proyectada (DOS) sobre los orbitales de CN para la molécula: (a) libre a 3\AA por encima del sustrato, (c) adsorbida en la posición *top* vía C, (e) *hcp* vía C, (g) *top* vía N y proyectada sobre un átomo de Pt directamente coordinado para el sustrato: (b) sin adsorción, (d) con adsorción en *top* vía C, (f) con adsorción en *hcp* vía C y (h) con adsorción en *top* por vía N. La densidad de estados se ha suavizado con una gaussiana de anchura de 0.2 eV. El nivel de Fermi corresponde a 0 eV.

Cuando aumenta el número de átomos a los que se coordina el CN, la interacción σ con la banda metálica se debilita aumentando la interacción π . Esto puede verse si comparamos las Fig. 4.4.c y 4.4.e. Estas contribuciones se compensan y ello es la causa de las pequeñas diferencias en la energía de adsorción entre diferentes sitios. Para la posición *hollow*, los orbitales σ interaccionan mayoritariamente con los d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$, aunque esta interacción es más débil que la hallada para la posición *top* con los orbitales s y d_z^2 . Para la adsorción en *hollow* vía C se obtienen contribuciones del orbital 1π por encima del nivel de Fermi. El orbital 1π tiene carácter enlazante, con lo cual su despoblación causa un debilitamiento del enlace. Esto explica la reducción de la frecuencia C-N cuando incrementa el número de átomos de platino directamente coordinados a la molécula.

4.4.2. Proyección de orbitales moleculares

La **Tabla 4.3** muestra las ocupaciones electrónicas obtenidas para los orbitales moleculares del CN a partir de la proyección de los orbitales moleculares de la molécula aislada sobre la función de onda total (adsorbato+substrato) con el modelo de cluster. Los cálculos para las proyecciones fueron realizados con una base 6-31G* para C y N, con la finalidad de poder comparar con los resultados obtenidos en el capítulo anterior. Se comprobó que el cambio de base no afecta significativamente a la ocupación de los orbitales.

Las proyecciones muestran que el orbital 4σ está totalmente ocupado en el caso de la adsorción vía C mientras que hay una modesta despoblación para la adsorción vía N. El orbital 4σ contribuye a la densidad electrónica entre el C y el N, de esta forma la despoblación del orbital 4σ debilita el enlace. Esto explica porque las frecuencias, cuando el CN se adsorbe coordinándose por medio del N, son siempre menores que para la molécula libre.

La población del orbital 5σ disminuye respecto al CN $\bar{}$ y aumenta respecto al CN. Aumentar la población del 5σ debilita el enlace C-N como se deduce a partir de las frecuencias de CN y CN $\bar{}$, ver tabla 4.1 y 4.2.

La despoblación del orbital 1π aumenta con la coordinación. Esta despoblación debilita el enlace C-N debido a que el orbital 1π tiene carácter enlazante. El orbital 2π , LUMO en la molécula libre, está parcialmente ocupado cuando la molécula está quimisorbida. El orbital 2π tiene mayor participación de C que de N produciendo una mayor interacción con la banda metálica cuando el CN se adsorbe por medio del átomo de C que cuando lo hace por medio del N. De esta forma la retrodonación es mayor cuando la molécula se adsorbe coordinándose vía C. La interacción del orbital 2π con la banda metálica aumenta con la coordinación y por tanto la retrodonación. Como el orbital 2π es un orbital antienlazante su población debilita el enlace C-N. La carga neta sobre el CN adsorbido para los distintos modos de adsorción oscila entre -0.47 y -0.67 e.

Tabla 4.3. Proyección de los orbitales moleculares de la molécula CN^- libre sobre la función de onda para la adsorción de CN^- sobre el cluster Pt_{19} para las posiciones *top* y *hollow*. Los datos a la izquierda y derecha corresponden a la adsorción vía C y vía N respectivamente. La base utilizada para C y N fue la 6-31G*.

Orbital CN	<i>top</i>		<i>hollow</i>	
$1\sigma, 2\sigma, 3\sigma$	2.00	2.00	2.00	2.00
4σ	1.98	1.72	1.98	1.96
1π	3.95	3.95	3.71	3.78
5σ	1.37	1.74	1.33	1.81
2π	0.22	0.12	0.45	0.12
Carga CN	-0.52	-0.53	-0.47	-0.67

4.4.3. Diferencias de densidad electrónica

La **Figura 4.5** muestra la densidad electrónica total y la diferencia de densidad electrónica entre la situación adsorbida y no adsorbida para la adsorción en posición *top* vía C y vía N calculadas con el modelo periódico. La densidad electrónica que puede verse entre el C y el Pt indica un enlace covalente. La

densidad electrónica entre el C y el N es mayor para el caso de la adsorción C-coordinada mostrando un reforzamiento del enlace como indicaba el aumento de la frecuencia de vibración C-N. Esto puede verse también a partir del mapa de diferencia de densidad electrónica. Para la adsorción vía C hay un incremento de densidad electrónica entre el C y el N mientras que para la adsorción vía N hay una disminución de densidad electrónica. La pérdida de densidad electrónica entre el C y el N para la adsorción vía N debilita el enlace y disminuye la frecuencia de vibración.

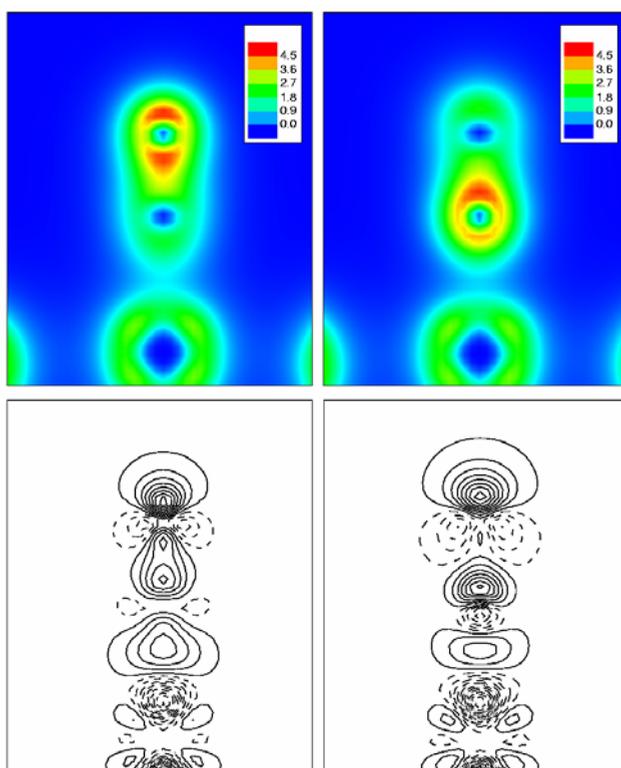


Figura 4.5. Densidad electrónica (arriba) y diferencias de densidad (abajo) respecto a los fragmentos separados, CN y *slab* de Pt, calculadas con el modelo periódico para la adsorción en posición *top* vía C (izquierda) y vía N (derecha). Las unidades de la densidad electrónica son electrones/Å³. La baja densidad en el centro de los átomos es debido al uso de pseudopotenciales. La diferencia de densidad electrónica entre curvas contiguas en el mapa de diferencias corresponde a 7×10^{-2} electrones/Å³. Las líneas continuas corresponden a un incremento de densidad y las discontinuas, a una disminución de la densidad electrónica.

La diferencia de densidad electrónica muestra también que los mayores cambios se producen en los orbitales σ , mientras que los orbitales π son menos afectados. Como se comentó en el apartado 4.4.1 a partir de la DOS, los orbitales σ se modifican más en el caso del CN adsorbido sobre la posición *top* que sobre la posición *hollow*. La adsorción de la molécula en la posición *hollow* hace que aumente la interacción de los orbitales π con la banda metálica. Sobre el mapa de diferencia electrónica también se puede ver que el aumento de carga sobre el CN se produce mayoritariamente sobre el átomo de C en ambos casos.

4.5. Difusión de CN sobre Pt(111)

La **Figura 4.6** muestra una superficie de energía potencial para la difusión de CN adsorbido vía C sobre Pt(111). Para el cálculo de esta superficie de energía potencial se utilizó el método periódico descrito anteriormente. La superficie se obtuvo situando el adsorbato sobre la superficie mediante una rejilla uniforme de 6x6 puntos, a lo largo del trapecio que forman el hueco *hcp* y *fcc*. El resto de la superficie se reprodujo por simetría. Las coordenadas (x, y) del C se fijaron y se optimizaron la coordenada z del C y las tres coordenadas del N. Como en todos los cálculos realizados con el modelo periódico, se permitió que los átomos de Pt de la primera capa pudieran moverse en la dirección z.

Como se comentó anteriormente, el modo de adsorción más favorable energéticamente ocurre sobre la posición *top* con el CN coordinado por medio del C. Esta posición puede verse en la figura como un mínimo de energía. Las posiciones *hollow*, *fcc* y *hcp*, también son mínimos de energía en la superficie de energía potencial. La posición *fcc* es un poco más estable que la *hcp*. La diferencia de energía respecto a la posición *top* es de 0.09 eV para la posición *hcp* y 0.06 eV para la posición *fcc*. Estas diferencias son pequeñas debido a la compensación entre la interacción σ y π comentada en el apartado 4.4.1.

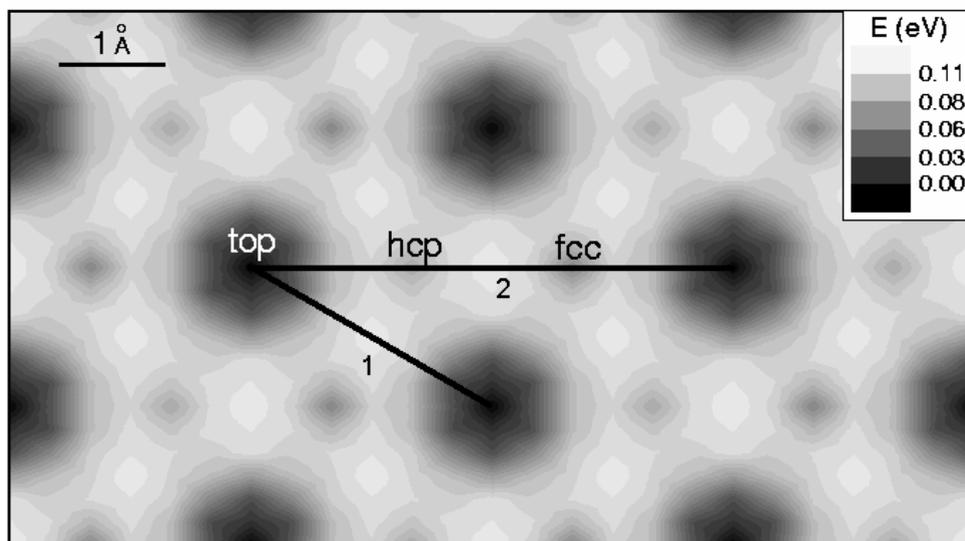


Figura 4.6. Superficie de energía potencial para la difusión de CN adsorbido vía C sobre Pt(111). La energía cero corresponde a la posición de menor energía, posición *top*.

La posición *bridge* es un punto estacionario de segundo orden como puede verse en la superficie de energía potencial. Esta posición corresponde a una estructura de gradiente cero de energía y posee dos direcciones donde la energía disminuye, una es hacia la posición *top* y la otra hacia las posiciones *hollow*. Las **Figura 4.7 y 4.8** muestran el perfil de mínima energía para los trayectos 1 y 2 en la figura 4.6. En ambos caminos, debido a la simetría, el CN está siempre en el plano perpendicular a la superficie que contiene los dos átomos de Pt. La molécula adsorbida está, además, perpendicular a la superficie en las posiciones *top*, *hcp*, *fcc* y *bridge* pero está inclinada cuando se difunde entre estos puntos estacionarios, como puede verse en las figuras. Si la molécula sigue el camino 1 encuentra un máximo de energía en la posición *bridge* que corresponde al punto estacionario de segundo orden. Para obtener un mejor perfil para el camino 2, se han calculado cuatro puntos adicionales equidistantes, dos a ambos lados del hueco *hcp* y los otros dos a ambos lados del hueco *fcc*. Para el camino 2, se obtienen tres máximos de energía. Uno corresponde al mismo punto estacionario sobre la posición *bridge*.

El examen de la superficie de energía potencial, en las cercanías de los otros dos máximos, nos indica que cerca de cada uno de ellos debe haber un punto de silla para la difusión de CN. Estos puntos de silla están más cercanos a las posiciones *hollow* que a la posición *top*, ya que la superficie de energía potencial muestra una zona muy plana alrededor de la posición *top*. Estos puntos de silla tienen una energía relativa alrededor de 0.10 y 0.12 eV respecto a la posición *top*, y ésta es la barrera mínima que debe superar la molécula de CN para su difusión en el camino de mínima energía. Esta barrera es muy pequeña, indicando una gran movilidad del CN sobre la superficie, comparable con la difusión de H [75]. El camino de mínima energía para la difusión de CN ocurre, por tanto, entre la posición *top* y las posiciones *hollow* cruzando los correspondientes puntos de silla.

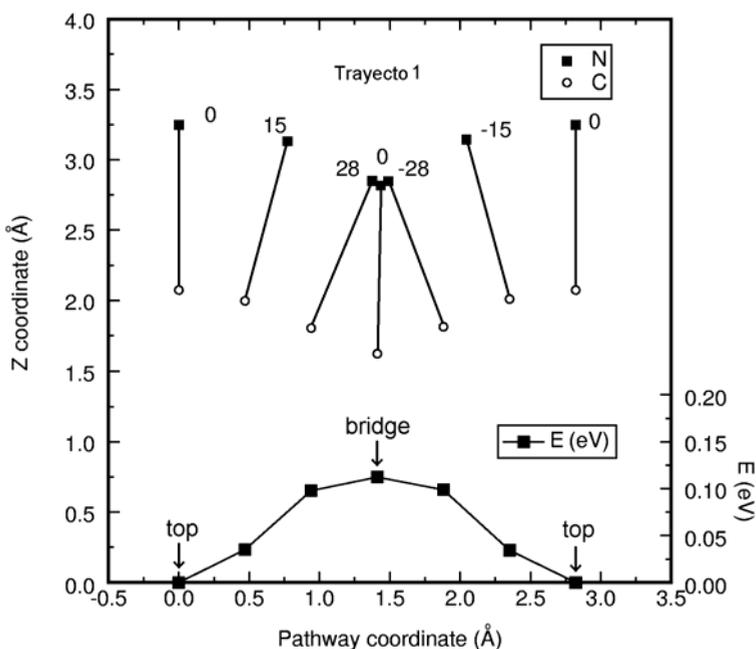


Figura 4.7. Geometrías y energías (relativas a la posición *top*) para la difusión de CN sobre Pt(111) por el trayecto 1 de la figura 4.6. Sobre las geometrías se indica el ángulo de inclinación.

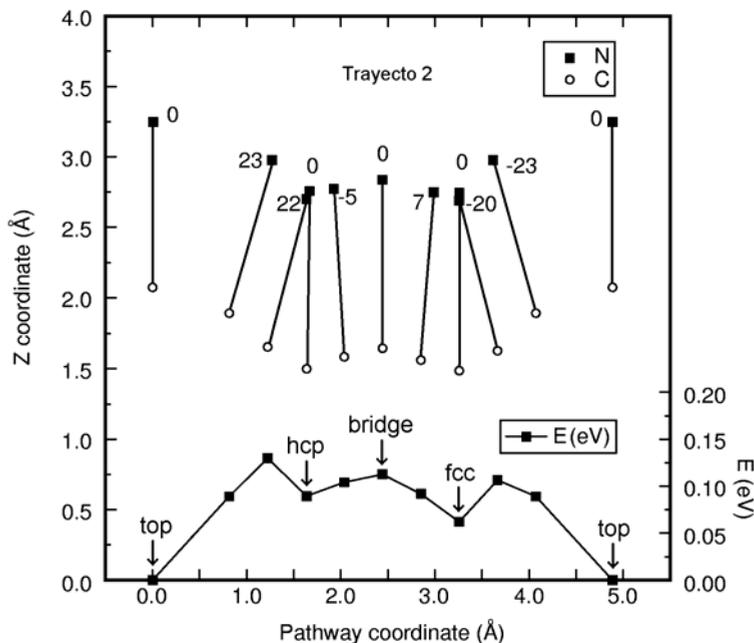


Figura 4.7. Geometrías y energías (relativas a la posición *top*) para la difusión de CN sobre Pt(111) por el trayecto 2 *top-hcp-bridge-fcc-top* de la figura 4.6. Sobre las geometrías se indica el ángulo de inclinación.

Como se mostró en el apartado 4.2, las especies adsorbidas vía N son menos favorables que las enlazadas a la superficie por medio del C, siendo la diferencia de energía de alrededor de 1 eV. Mediante el método NEB (*Nudged-Elastic-Band method*) [76] se obtuvo un camino de mínima energía para el cambio de coordinación de la molécula de C-coordinada a N-coordinada, ver **Figura 4.8**. El camino de mínima energía mostrado comienza con la molécula adsorbida sobre la posición *top* vía C y finaliza sobre otra posición *top* N-coordinada. La posición *top* es el centro de adsorción más favorable para ambas formas de coordinación de la molécula. Como muestra la figura, el camino pasa por una estructura donde el CN está prácticamente paralelo a la superficie aunque ésta estructura no corresponde al máximo de energía entre ambas coordinaciones. En el punto máximo la disposición de los átomos es más cercana a la forma N-coordinada. La barrera energética para

pasar desde la coordinación por medio del C a la coordinación por medio del N es de 1.30 eV. La barrera para el proceso inverso es de 0.21 eV. Esta barrera es muy pequeña. Además, este proceso es muy exotérmico, la diferencia de energía es de -1.09 eV. Por tanto, la adsorción de CN vía N está desfavorecida energéticamente respecto a la adsorción C-coordinada, y además, la molécula puede evolucionar muy fácilmente hacia la forma C-coordinada.

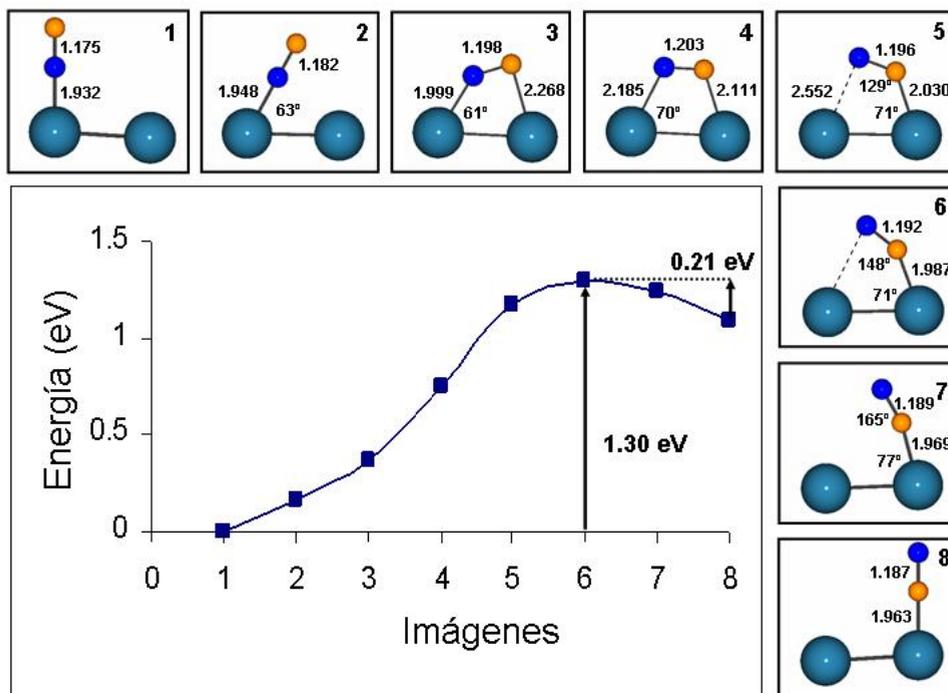


Figura 4.8. Camino de mínima energía para el cambio de C- a N-coordinación. Las esferas pequeñas en azul y naranja corresponden a C y N respectivamente. Solo se muestran los átomos de Pt (esferas grandes) directamente implicados en el proceso.

También se intentó buscar el camino de mínima energía para el cambio de coordinación sobre un mismo átomo de Pt, es decir, a partir de una rotación alrededor de su centro de masa. Este camino resultó ser muy desfavorable debido a

que se deben romper muchas más interacciones con el metal que en el camino mostrado en la Figura 4.8.

4.6. Conclusiones

En este capítulo se ha descrito el estudio de la adsorción a bajo recubrimiento de CN sobre la superficie de Pt(111). Los puntos estacionarios encontrados corresponden a geometrías donde la molécula de CN está siempre perpendicular a la superficie. Los intentos de buscar otras geometrías, como estructuras planas en la que la CN se coordina tanto vía C como vía N, mostraron que esas estructuras no eran puntos estacionarios de la superficie de energía potencial. La geometría más favorable energéticamente corresponde a la adsorción de la molécula C-coordinada sobre la posición *top*. La energía enlace para este modo de adsorción, calculada mediante el modelo periódico, es de 3.64 eV respecto a la molécula de CN libre o 0.47 eV si se escoge como referencia 1/2 C₂N₂ en fase gas. Las estructuras C-coordinadas son ~1 eV más estables que las estructuras donde la CN se coordina por medio del N. El análisis de frecuencias de vibración muestra que los puntos estacionarios encontrados sobre las posiciones *hollow* son mínimos de energía mientras que los obtenidos sobre la posición *bridge* son puntos estacionarios de segundo orden. La diferencia de energía entre distintas posiciones es muy pequeña, debido a la compensación entre las interacciones tipo σ y tipo π , como se demuestra a partir de la densidad de estados proyectada, DOS. Esto produce una gran movilidad de la molécula de CN sobre la superficie de Pt(111). La frecuencia de vibración obtenida para el CN en su posición más favorable es 2094 cm⁻¹, valor muy cercano al experimental. Los datos estructurales obtenidos a partir del modelo de cluster y el periódico muestran cualitativamente los mismos resultados. La diferencia en la naturaleza del enlace entre las dos formas de coordinación de la molécula a la superficie (vía C y vía N), así como los desplazamientos en la frecuencia de vibración de tensión C-N se han explicado a partir del análisis de la interacción de orbitales. A partir del análisis de DOS y la carga neta obtenida se puede concluir que el enlace con la superficie es de tipo covalente con contribuciones iónicas, con una carga neta que oscila entre -0.5 y -0.6 e para los

distintos modos de adsorción. La superficie de energía potencial para la difusión de CN muestra que la especie CN tiene una gran movilidad sobre la superficie con una barrera en el punto de silla de tan solo 0.10-0.12 eV. Un camino de mínima energía para el cambio de C- a N-coordinación del CN muestra que la molécula adsorbida vía N, además de ser muy poco favorable energéticamente, puede evolucionar muy fácilmente a coordinación por medio del C con una barrera energética de 0.21 eV.

4.7. Referencias

- [1] F. P. Netzer, M. G. Ramsey, *Critical Rev. Solid State Mat. Sci.* 17 (1992) 397.
- [2] J. J. McKetta in *Encyclopedia of chemical processing and design*, M. Dekker (Eds.), New York, 1988; Vol. 27, p 7.
- [3] R. M. Hardeveld, A. J. G. W. Schmidt, R.A. Santen, J. W. Niemantsverdriet, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997) 1642.
- [4] D. R. Mullins, L. Kundakovic, S. H. Overbury, *J. Catal.* 195 (2000) 169.
- [5] G. R. Bamwenda, A. Obuchi, A. Ogata, K. Mizuno, *Chem. Lett.* 11 (1994) 2109.
- [6] I. Kardinal, F. P. Netzer, M. G. Ramsey, *Surf. Sci.* 376 (1997) 229.
- [7] N. A. Booth, R. Davis, D. P. Woodruff, D. Chrysostomou, T. McCabe, D. R. Lloyd, O. Schaff, V. Fernández, S. Bau, K. M. Schindler, R. Lindsay, J. T. Hoeft, R. Tergor, P. Baumgärtel, A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* 416 (1998) 448.
- [8] J. Somers, M. E. Kordesch, Th. Lindner, H. Conrad, A. M. Bradshaw, G. P. Williams, *Surf. Sci. Lett.* 188 (1987) L693.
- [9] J. Somers, M. E. Kordesch, R. Hemmen, Th. Lindner, H. Conrad, A.M. Bradshaw, *Surf. Sci.* 198 (1988) 400.
- [10] M. E. Kordesch, W. Stenzel, H. Conrad, *Surf. Sci.* 186 (1987) 601.
- [11] C. S. Kim, C. Korzeniewski, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 9784.
- [12] C. Stuhlmann, I. Villegas, M. J. Weaver, *Chem. Phys. Lett.*, 219 (1994) 319.
- [13] C. Stuhlmann, *Surf. Sci.* 335 (1995) 221.
- [14] K. A. Friedrich, W. Daum, C. Klünker, D. Knabben, U. Stimming, H. Ibach, *Surf. Sci.* 335 (1995) 315.
- [15] F. J. Huerta, E. Morallon, J.L. Vázquez, A. Aldaz, *Surf. Sci.* 396 (1998) 400.

-
- [16] E. Hesse, J. A. Creighton, *Chem Phys. Lett.* 303 (1999) 101.
- [17] M. Lennartz, M. Arenz, C. Stuhlmann, K. Wandelt, *Surf. Sci.* 461 (2000) 98.
- [18] B. Ren, X.-Q. Li, D.-Y. Wu, J.-L. Yao, Y. Xie, Z.-Q. Tian, *Chem. Phys. Lett.* 322 (2000) 561.
- [19] F. Dederichs, A. Petukhova, W. Daum, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 5210.
- [20] C. Matranga, P. Guyot-Sionnest, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 7615.
- [21] C. Matranga, P. Guyot-Sionnest, *Chem. Phys. Lett.* 340 (2001) 39.
- [22] R. A. Gu, P. G. Cao, Y. H. Sun, Z. Q. Tian, *J. Electroanal. Chem.* 528 (2002) 121.
- [23] F. Huerta, E. Morallón, C. Quijada, J.L. Vázquez, L. E. A. Berlouis, *J. Electroanal. Chem.* 463 (1999) 109.
- [24] Y. -G. Kim, S. -L. Yau, K. Itaya, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 393.
- [25] W. Daum, F. Dederichs, J. E. Muller, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 766.
- [26] F. Solymosi, L. Bugyi, *Surf. Sci.* 147 (1984) 685.
- [27] S.Y. Hwang, A. C. F. Kong, L. D. Schmidt, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 8327.
- [28] R. M. Hardeveld, R. A. Santen, J.W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7901.
- [29] F. Bondino, A. Baraldi, H. Over, G. Comelli, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 085422.
- [30] W. H. Weinberg, D. F. Johnson, Y. Q. Yang, J. E. Parmeter, M. M. Hills, *Surf. Sci.* 235 (1990) L299.
- [31] N. J. Gudde, R. M. Lambert, *Surf. Sci.* 124 (1983) 372.
- [32] A.F. Carley, M. Chinn, C.R. Parkinson, *Surf. Sci.* 537 (2003) 64.
- [33] M. E. Kordesch, W. Feng, W. Stenzel, M. Weaver, H. Conrad, *J. Electr. Spec. A Relat. Phenom.* 44 (1987) 149.
- [34] F. Solymosi, J. Kiss, *Surf. Sci.* 108 (1981) 368.
- [35] M. E. Kordesch, W. Stenzel, H. Conrad, M. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1878.
- [36] T. Yamada, R. Sekine, T. Sawaguchi, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 1217.
- [37] A. Tadjeddine, A. Le Rille, *Electrochim Acta* 45 (1999) 601.
- [38] G. L. Beltramo, T. E. Shubina, S. J. Mitchell, M. T. M. Koper, *J. Electroanal. Chem.* 563 (2004) 111.

-
- [39] K. P. Huber, G. Herzberg, "Constants of Diatomic Molecule"s, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- [40] J. Berkowitz, W. A. Chupka, T. A. Walter, *J. Chem. Phys.* 50(1969) 1497.
- [41] S. E. Bradforth, E. H. Kim, D. W. Arnold, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 800.
- [42] W. Daum, F. Dederichs, J. E. Muller, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 2655.
- [43] P. S. Bagus, C. J. Nelin, W. Müller, M. R. Philpott, H. Seki, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 559.
- [44] C. J. Nelin, P. S. Bagus, M. R. Philpott, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 2170.
- [45] Z. Ru-Hong, C. Pei-Lin, *Surf. Sci. Lett.* 243 (1991) L49.
- [46] J. A. Rodríguez, C. T. Campbell, *Surf. Sci.* 185 (1987) 299.
- [47] H. Yang, T. Caves, J. L. Whiten, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 8756.
- [48] H. Yang, J. L. Whiten. *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 8518.
- [49] H. Yang, *J. Mol. Cat. A* 119 (1997) 425.
- [50] F. Ample, D. Curulla, F. Fuster, A. Clotet, J.M. Ricart, *Surf. Sci.* 497 (2002) 139.
- [51] M. Tadjeddine, J. P. Flament, *Chem. Phys.* 240 (1999) 39.
- [52] F. Ample, J.M. Ricart, A. Clotet, D. Curulla, J.W. Niemantsverdriet, *Chem. Phys. Lett.* 385 (2004) 52.
- [53] H. Sellers, *Surf. Sci.* 459 (2000) 33.
- [54] P. S. Bagus, A. Clotet, D. Curulla, F. Illas, J.M. Ricart, *J. Mol. Cat. A* 119 (1997) 3
- [55] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [56] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [57] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [58] M. Kaack, D. Fick, *Surf. Sci.* 342 (1995) 111.
- [59] P.S. Bagus, F. Illas, "The Surface Chemical Bond", in the *Encyclopedia of Computational Chemistry*, P.v.R. Schleyer, N.L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P.A. Kollman, H.F. Schaefer III, P.R. Schreiner, (Eds.) John Wiley & Sons: Chichester, UK, 1998, Vol. 4, pp. 2870.

-
- [60] G. Pacchioni, *Heterogenous Chem. Rev.* 2 (1996) 213.
- [61] M. Frisch et al., *Gaussian98*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1999.
- [62] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [63] A. Valcárcel, J.M. Ricart, A. Clotet, A. Markovits, C. Minot, F. Illas, *Surf. Sci.* 519 (2002) 250.
- [64] D. Curulla, R. Linke, A. Clotet, J. M. Ricart, J. W. Niemantsverdriet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 5372.
- [65] S. González, C. Sousa, F. Illas, *Surf. Sci.* 531 (2003) 39.
- [66] A. Gil, A. Clotet, J. M. Ricart, G. Kresse, M. García-Hernández, N. Rösch, P. Sautet, *Surf. Sci.* 530 (2003) 71.
- [67] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 299.
- [68] A. Markovits, M. García-Hernández, J. M. Ricart, F. Illas, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 509.
- [69] S. A. Wasileski, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.* 524-525 (2002) 219.
- [70] A. Valcárcel, J. M. Ricart, A. Clotet, A. Markovits, C. Minot, F. Illas, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 1165.
- [71] P. Paredes-Olivera, E. M. Patrito, H. Sellers, E. Shustorovich, *J. Mol. Cat. A* 119 (1997) 275.
- [72] P. S Bagus, G. Pacchioni, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 879.
- [73] G. Kresse, A. Gil, P. Sautet, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 073401.
- [74] A. Föhlisch, M. Nyberg, J. Hasselström, O. Karis, L.G.M. Petersson, A. Nilsson, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 3309.
- [75] S. S. Mann, T. Seto, C. J. Barnes, N. Nishijima, *Surf. Sci.* 441 (1999) 507.
- [76] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9901.

5

Formación competitiva de CN y N₂ sobre Rh(111)

Las reacciones de formación de CN y N₂ sobre Rh(111) se han estudiado mediante de la teoría del funcional de la densidad (DFT). Los cálculos muestran que la posición más favorable energéticamente para la adsorción de C y N es la hcp. La posición bridge es un estado de transición para la difusión de los átomos de C y N mientras que la posición top es un punto estacionario de segundo orden. La barrera de difusión para el átomos de C es menor que la barrera de difusión de el N. Se han caracterizado los puntos estacionarios correspondientes a la adsorción de CN sobre Rh(111). El modo de adsorción más favorable para la adsorción de CN es sobre la posición fcc C-coordinada. También se han determinado los puntos de silla implicados en las reacciones de formación de CN y N₂. La barrera energética asociada a la formación de CN es menor que la barrera de formación de N₂. La barrera energética de formación del CN es muy similar a la barrera de su descomposición. Sin embargo, experimentalmente se observa que la molécula de CN es una especie muy estable sobre Rh(111) que precisa un gran aporte energético para su descomposición sobre la superficie. La explicación de esta estabilidad reside en la gran movilidad de CN sobre la superficie. La disociación de CN produce una gran pérdida de entropía que no es compensada energéticamente.

5.1. Introducción

El Rodio es un importante constituyente del *catalizador de tres vías*. El uso de este material tan caro en el catalizador de tres vías esta justificado por la particular actividad, superior a otros metales, que presenta el Rh en la disociación de óxido nítrico, NO [1]. La formación de CN se ha observado en el proceso de eliminación

de NO mediante reacción con CO o por reducción con hidrocarburos sobre Rh [2-6]. El interés de la química del CN sobre la superficie de Rh reside también en la producción industrial de HCN mediante el proceso Andrussov a partir de CH₄, NH₃ y O₂ sobre superficies de Rh-Pt [7]. La disociación de CN presenta distintos comportamientos según la superficie; la rotura del enlace C-N ocurre muy fácilmente sobre Ni(111) [8], mientras que no ocurre sobre Pt(111) [9]. La superficie de Rh(111) exhibe un comportamiento intermedio [10,11]. A partir de experimentos TPD (*Temperature Programmed Desorption*), Solymosi y Bugyi [10] y Hwang y col. [11] estudiaron la adsorción y descomposición de cianógeno (C₂N₂) para formar CN sobre Rh(111). En ambos estudios se observó que el C₂N₂ se disocia a temperatura ambiente sobre la superficie de Rh(111) para formar CN adsorbido. Sobre esta superficie, a temperaturas altas el CN adsorbido se disocia a C y N produciendo N₂ y C adsorbido. A recubrimiento alto de CN, parte del CN se desorbe como C₂N₂. Van Hardeveld y col. [12] estudiaron la formación de CN a partir de C y N atómico adsorbido sobre Rh(111) usando TPRS (*Temperature Programmed Reaction Spectroscopy*) y SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*). En este experimento, el N atómico adsorbido sobre Rh(111) se consigue adsorbiendo NO, disociándolo a 375 K y eliminando el O adsorbido mediante reacción con H₂ a 375 K. El espectro SIMS muestra que el tratamiento consigue depositar únicamente N atómico sobre la superficie. El C atómico se añade a partir de descomposición de etileno. Los espectros de TPD y SIMS muestran que a 500 K el etileno adsorbido sobre Rh(111) se ha descompuesto en C adsorbido y H₂ en fase gas. En el trabajo de Van Hardeveld y colaboradores se adsorbió 0.10 ML de N atómico sobre Rh(111). El espectro TPD para esta superficie con una rampa de temperatura de 10 K/s mostró un pico de desorción de N₂ entre 500 y 750 K con un máximo a ~ 600 K. Cuando a esta superficie, además de los 0.10 ML de N atómico anteriores se le añaden 0.05 ML de C₂H₄ y se calienta con la misma rampa de temperatura en lugar de la desorción de N₂ se observa únicamente la formación de CN a partir de 500 K siendo estable hasta 850 K. A partir de 700 K empieza a observarse la descomposición de CN en forma de C y N atómicos. A esta temperatura, la reacción de formación de N₂ es competitiva con la formación de CN y empieza a observarse un pico de desorción de N₂ desde los 700 K hasta la

total descomposición del CN a 850 K. La desorción de CN en forma de C₂N₂ se observa sólo si se aumenta el recubrimiento de CN. Esta reacción está menos favorecida que la descomposición del CN en forma de N₂ y C atómico. De este experimento se deduce que:

- (1) El CN puede formarse a partir de C y N atómicos adsorbido. Esto también fue demostrado por Herceg y Trenary sobre Pt(111) [13].
- (2) la formación de CN está favorecida frente a la formación de N₂.
- (3) La especie CN es una especie muy estable en un gran rango de temperaturas (hasta los 850 K para las condiciones del experimento anterior).
- (4) Las barreras energéticas correspondientes a la formación de CN y N₂ son relativamente altas puesto que no se observa su formación hasta 500 K. Experimentalmente se obtuvo un factor pre-exponencial de Arrhenius de $10^{11\pm 1} \text{ s}^{-1}$ y una energía de activación de $1.15 \pm 0.01 \text{ eV}$ para la formación de CN sobre Rh(111). Para la formación de N₂ se obtuvo un factor pre-exponencial de $10^{13\pm 1} \text{ s}^{-1}$ y una energía de activación de $2.17 \pm 0.02 \text{ eV}$.

La finalidad de este trabajo fue la de mejorar el conocimiento de la reactividad de C, N, CN y N₂ sobre Rh(111), explicar porque el CN se forma preferentemente sobre el N₂ y averiguar los factores que producen la gran estabilidad del CN sobre la superficie. Con este fin, primero se buscaron los modos de adsorción para C, N, CN y N₂ sobre Rh(111). A partir de los puntos estacionarios encontrados se obtuvieron los caminos de mínima energía más importantes para la formación de CN y N₂.

5.2. Detalles computacionales

Con el objetivo de interpretar los trabajos experimentales de Van Hardeveld y col. [4,12], se ha modelizado la superficie de Rh(111) con un modelo periódico. Como en el estudio de CN sobre Pt(111), se ha utilizado el código VASP para realizar dichos cálculos periódicos. Los detalles computacionales son los mismos que los utilizados para el caso de la superficie de platino (ver capítulo 4.2). Obviamente, la única diferencia es que en este capítulo estudiamos la superficie de Rh(111) en lugar de la de Pt(111). Como en el capítulo anterior, la posición de los

átomos metálicos fue la correspondiente al parámetro de celda del cristal de Rh optimizado por VASP. El valor obtenido fue de 3.849 Å. Para encontrar el camino de mínima energía se utilizó el algoritmo NEB (*Nudge-Elastic-Band method*) [14] implementado en VASP. En la determinación del camino de reacción, al igual que en la obtención de los puntos estacionarios de la superficie de energía potencial, se utilizó una celda p(3x3) con 3 capas metálicas. En todos los cálculos realizados se ha considerado la relajación de la superficie, permitiendo que los átomos de Rh de la primera capa pudieran moverse en la dirección perpendicular a la superficie (coordenada z) manteniendo fijos los átomos de la segunda y tercera capa.

5.3. Resultados

5.3.1. Adsorción de C y N sobre Rh(111)

La **Tabla 5.1** presenta los datos estructurales y energías para los puntos estacionarios encontrados en la adsorción de C y N sobre Rh(111). Las **Figura 5.1** y **5.2** muestran los centros de adsorción y las energías relativas a la posición más favorable energéticamente para la adsorción de C y N respectivamente.

Tabla 5.1: Distancias a la superficie, energías de enlace y energías relativas a la posición más favorable para los puntos estacionarios encontrados en la adsorción de C y N sobre Rh(111). Valores positivos en la energía de enlace corresponden a un proceso exotérmico.

Átomo	Posición	d sup.-X (Å)	Energía de enlace (eV)	Energía relativa (eV)
C	<i>top</i>	1.691	6.13	1.99
C	<i>hcp</i>	1.078	8.12	0.00
C	<i>fcc</i>	1.097	7.88	0.24
C	<i>bridge</i>	1.233	7.45	0.67
N	<i>top</i>	1.696	3.27	2.13
N	<i>hcp</i>	1.099	5.40	0.00
N	<i>fcc</i>	1.123	5.26	0.14
N	<i>bridge</i>	1.250	4.68	0.72

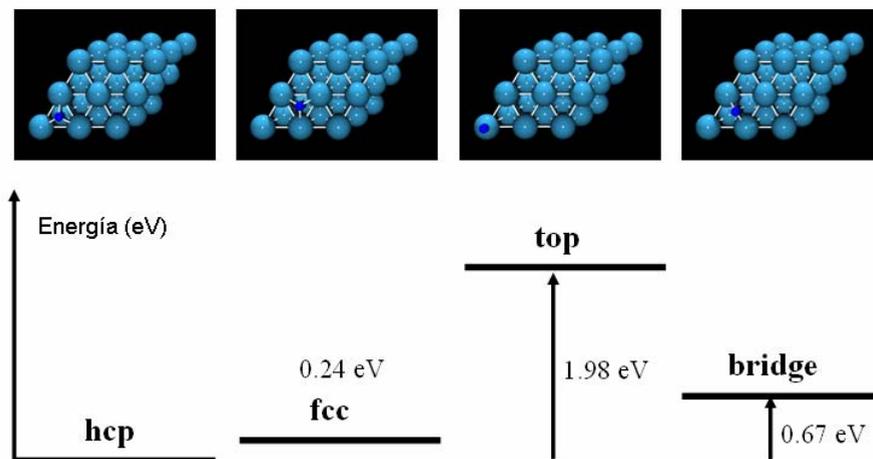


Figura 5.1: Centros activos para la adsorción de C sobre Rh(111) y energías relativas a la posición más favorable energéticamente. En las imágenes se muestra la celda unidad utilizada.

Como en otras referencias [15], el centro de adsorción más favorable energéticamente para C y N es la posición *hollow*, en la que el átomo está coordinado a tres metales de la superficie metálica. Entre las dos posiciones *hollow*, la más estable es la posición *hcp* tanto para el átomo de C como para el de N. La energía de adsorción obtenida para C y N respecto a su estado fundamental en fase gas fue de 8.12 eV y 5.40 eV respectivamente. La posición *top* es la más desfavorable energéticamente. El análisis de las frecuencias muestra que para C y N, el punto estacionario obtenido sobre la posición *top* es un punto estacionario de segundo orden. El análisis de frecuencias muestra también que la geometría obtenida para la posición *bridge* es un punto de silla para la difusión de los átomos entre un hueco *hcp* y otro *fcc*. Por lo tanto, el camino de mínima energía para la difusión de C y N debe superar el punto de silla sobre la posición *bridge*. La barrera energética para la difusión desde la posición *hcp* a la *fcc* es de 0.67 y 0.72 eV para C y N respectivamente. Para la difusión desde la posición *fcc* a la *hcp*

(cámmino inverso), la barrera energética para C y N es de 0.43 y 0.58 eV respectivamente. La barrera para la difusión de C es menor que la barrera de difusión de N. Por tanto, a partir de los resultados obtenidos se podría decir que los átomos de C deben tener una mayor movilidad sobre la superficie que los átomos de N. La energía relativa de la posición *top* respecto a al centro activo más estable (*hcp*) es muy alta, 1.99 y 2.13 eV para C y N respectivamente, por lo tanto la difusión a través del centro *bridge* está muy favorecida respecto al camino vía posición *top*.

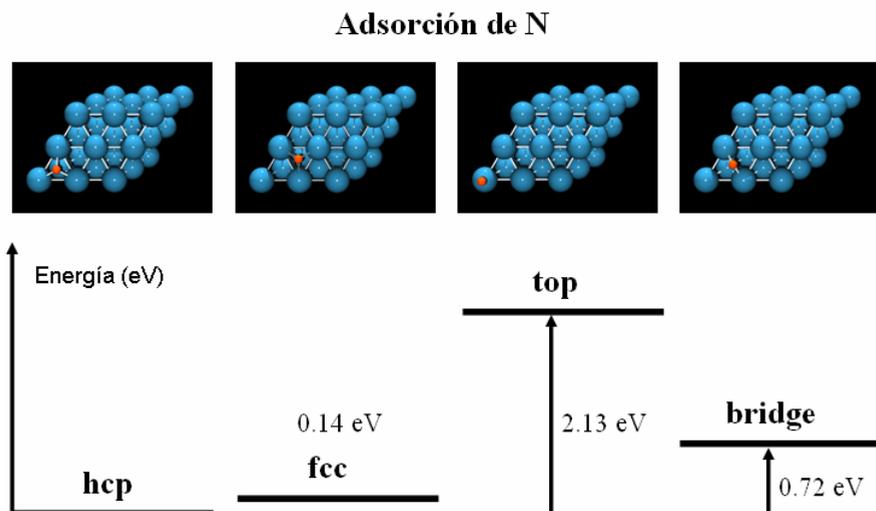


Figura 5.2: Centros activos para la adsorción de N sobre Rh(111) y energías relativas a la posición más favorable energéticamente.

5.3.2. Adsorción de CN sobre Rh(111)

La **Figura 5.3** muestra los puntos estacionarios localizados para la adsorción de CN sobre Rh(111). Entre las estructuras coordinadas perpendicularmente a la superficie, destacar que las estructuras C-coordinadas son más favorables que las estructuras coordinadas vía el N. Además de estas estructuras en las que el CN se halla perpendicular a la superficie, como las que se hallaron para la adsorción de CN sobre Pt(111) (ver capítulo 4), se encontraron otros puntos estacionarios donde la molécula, coordinada vía el C, no está totalmente perpendicular a la superficie.

Estas estructuras inclinadas muestran energías de adsorción parecidas a las obtenidas en la adsorción vía C con la molécula perpendicular a la superficie. Estos puntos estacionarios no fueron encontrados sobre Pt(111). La explicación puede residir en que el parámetro de celda del Rh es menor que el del Pt. La distancia entre átomos de Rh es ligeramente menor que entre átomos de Pt. Esto puede favorecer que el CN interaccione simultáneamente con el C y el N.

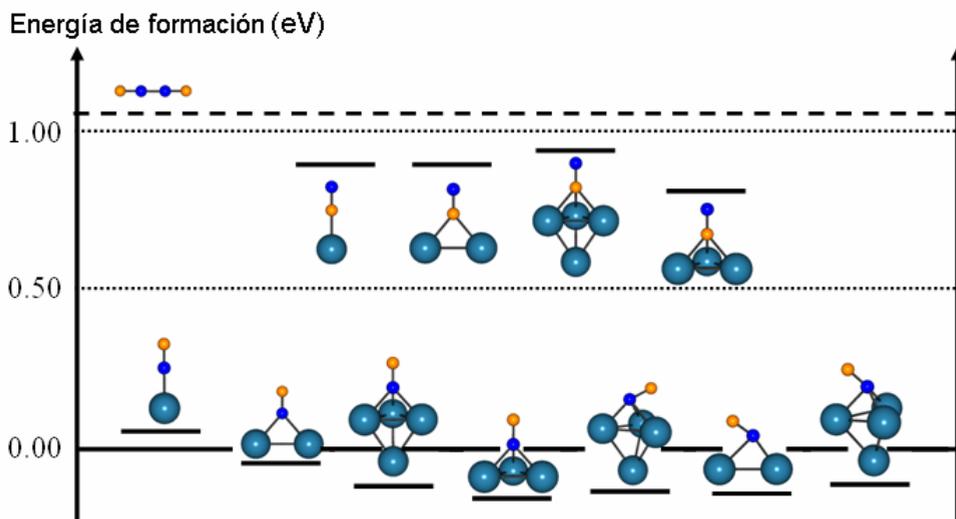


Figura 5.3: Energías de formación (eV) para los puntos estacionarios encontrados en la adsorción de CN sobre Rh(111). Con el propósito de aportar claridad sobre la figura, los dibujos muestran únicamente los átomos de Rh directamente coordinados al CN. Los átomos de C y N se representan en azul y naranja, respectivamente.

La **Tabla 5.2** muestra los datos estructurales y las energías tanto de formación como de adsorción de CN. La energía de formación (E_{form}) es la energía del sistema relativa a la situación donde los átomos de C y N están adsorbidos en su posición más favorable (posición *hcp*) y alejados a distancia infinita (sin interacción entre ellos). La energía de formación se ha calculado a partir de la siguiente expresión:

$$E_{\text{form}} = E_{\text{RhCN}} - E_{\text{RhC}} - E_{\text{RhN}} + E_{\text{Rh}}$$

En la expresión anterior, las energías E_{RhCN} , E_{RhC} y E_{RhN} corresponden a las energías de la celda unidad utilizada adsorbiendo CN en la posición correspondiente, C en la posición *hcp* y N en la posición *hcp*, respectivamente. E_{Rh} corresponde a la energía de la celda unidad utilizada sin ningún adsorbato y con la primera capa relajada. Un valor negativo en E_{form} indica un proceso de formación exotérmico. Las energías de enlace han sido calculadas respecto al CN en fase gas y la superficie relajada. Un valor positivo indica un proceso de adsorción exotérmico. Como en los casos de las superficies de Pt(111) [16] y Au(111) [17] la adsorción de CN vía C es más favorable que la adsorción vía N. La superficie de Rh(111) muestra, al igual que estas superficies, muchos modos de adsorción en un intervalo pequeño de energías. Sin embargo, y a diferencia de lo que se obtiene para la adsorción de CN sobre las superficies de Pt(111) y Au(111), la posición más estable energéticamente sobre la superficie de Rh(111) es la posición en el hueco octahédrico, *fcc*. Como en la adsorción de CO, las pequeñas diferencias de energía entre distintos sitios de adsorción son debidas a la compensación entre la interacción σ y π [18,19]. Cuando aumentamos la coordinación a átomos metálicos, la interacción σ con el metal disminuye y aumenta la interacción π . Parámetros de celda más pequeños pueden favorecer la interacción π , mientras que parámetros de celda más grandes pueden favorecer la interacción σ respecto la π . Puesto que la adsorción de CN muestra valores de energía en un pequeño intervalo de energía para las distintas posiciones de adsorción, un cambio en el parámetro de celda del metal puede cambiar fácilmente el orden de estabilidad de los centros de adsorción. El parámetro de celda del Rh es menor que el de Pt y Au. Ésta podría ser la causa por la que sobre Rh(111) la posición más estable es el hueco octahédrico mientras que en la adsorción sobre Pt(111) y Au(111) es la posición *top* la más estable. La energía de adsorción de CN sobre Rh(111) para la posición *fcc* es 3.90 eV respecto a la molécula de CN libre o 0.73 eV respecto a $\frac{1}{2}$ C_2N_2 en fase gas. La energía de formación para esta posición es de -0.16 eV. Este valor tan pequeño sorprende, en principio, debido a la gran estabilidad del CN adsorbido observada experimentalmente. Como se discutirá a continuación, la estabilidad del CN sobre Rh(111) no es debida a factores energéticos sino a factores entrópicos.

Por otro lado, como puede verse en la Figura 5.3, la formación de CN adsorbido vía N es siempre un proceso endotérmico, con una diferencia de alrededor de 1 eV respecto a los modos de adsorción vía C.

La distancia C-N, como ocurría en la adsorción sobre Pt(111) (ver capítulo 4), aumenta con el número de átomos metálicos a los que se coordina la molécula y muestra valores mayores para la adsorción vía N que vía C. La distancia CN-Rh sigue la misma tendencia.

Tabla 5.2: Distancias, energías de formación y energías de adsorción para los puntos estacionarios encontrados en la adsorción de CN sobre Rh(111).

At.coord.	Posición	E _{form} (eV)	E _{ads} (eV)	D _{C-N} (Å)	D _{Rh-C} (Å)	D _{Rh-N} (Å)
----	libre	----	----	1.174(1.172) ^a		
C	top	0.05	3.69	1.179	1.963	
C	hcp	-0.12	3.86	1.198	2.159	
C	fcc	-0.16	3.90	1.196	2.160	
C	bridge	-0.04	3.78	1.190	2.104	
N	top	0.89	2.85	1.190		1.989
N	hcp	0.94	2.80	1.207		2.238
N	fcc	0.81	2.93	1.208		2.226
N	bridge	0.89	2.85	1.202		2.156
C N	bridge-top	-0.15	3.89	1.201	1.960/2.277	2.408
C N	Hollow-bridge	-0.14	3.88	1.223	2.242/1.988	2.444
C N	hollow-top	-0.13	3.87	1.213	2.090/2.191	2.478

a) Valor experimental [20]

5.3.3. Formación de CN y N₂

Los puntos de silla para la formación de CN y N₂ se determinaron mediante el método NEB (*Nudged Elastic Band*) [14]. El método NEB permite obtener el camino de mínima energía entre una geometría inicial y final. Como ya se ha comentado anteriormente, la formación de CN adsorbido vía N es un proceso siempre endotérmico. La energía de formación para la estructura más estable N-

coordinada es 0.81 eV. Debido a que este valor es elevado, únicamente se buscaron caminos que llevaran a la formación de CN adsorbido vía C. La **Figura 5.4** muestra el punto de silla para el camino de menor energía encontrado para la formación de CN. Como pudo verse en el apartado 5.3.1, el C tiene una barrera de difusión menor que el N. Sin embargo, el camino de menor energía encontrado consiste en un N moviéndose hacia un C adsorbido porque el CN formado está coordinado por medio del C. La difusión del N ocurre a través de la posición *bridge*. Asumiendo como estado inicial los átomos de C y N adsorbidos en su posición más estable (*hcp*) y alejados a distancia infinita, sin interacción entre ellos, la barrera de la formación de CN es 1.73 eV. La barrera de descomposición del CN es 1.89 eV. El estado de transición consiste en el C adsorbido en la posición *hollow* y el N adsorbido cerca del sitio *bridge*. En la búsqueda del camino de reacción no se asumió la diferencia entre hueco *hcp* y *fcc* con la finalidad de reducir los costes computacionales. Justificamos esta aproximación debido a que la diferencia de energía de adsorción del CN entre el hueco *hcp* y *fcc* es de alrededor de 0.05 eV y a que el objetivo de este trabajo es la comprensión de los mecanismos y la determinación de los factores que afectan a la formación de CN y N₂, más que la obtención de datos muy precisos.

El estado de transición obtenido está de acuerdo con el descrito por Michaelides y Hu para la formación de CN sobre Pt(111) [21]. La gran estabilidad observada experimentalmente del CN en un intervalo grande de temperatura (hasta 850 K para las condiciones del experimento de Hardeveld y col. [12]) sobre Rh(111) no puede ser explicada en términos energéticos porque la barrera de formación es muy similar a la de descomposición. La explicación a esta estabilidad fue descrita por Sellers [22] a partir de simulaciones de dinámica molecular utilizando funciones NBI-RPF (*normalized bond index-reactive potential functions*). En este estudio se obtiene que el factor pre-exponencial de Arrhenius para la recombinación de C y N es tres órdenes de magnitud mayor que el factor pre-exponencial para la disociación. En el capítulo 4 se vio que el CN tiene una gran movilidad sobre la superficie de Pt(111) debido a que se obtienen varios sitios de adsorción con energías de adsorción muy parecidas y con barreras muy pequeñas. Por otro lado, los átomos de C y N están más anclados en la superficie

que la molécula de CN. De esta forma, la entropía translacional para el CN es mucho mayor que para los átomos. La disociación de CN está por tanto desfavorecida por aspectos cinéticos. La disociación de CN implica una gran pérdida de entropía que no es compensada desde el punto de vista energético. La disociación de CN es por tanto dependiente del tipo de superficie. Superficies que reduzcan la movilidad del CN favorecerán su disociación.

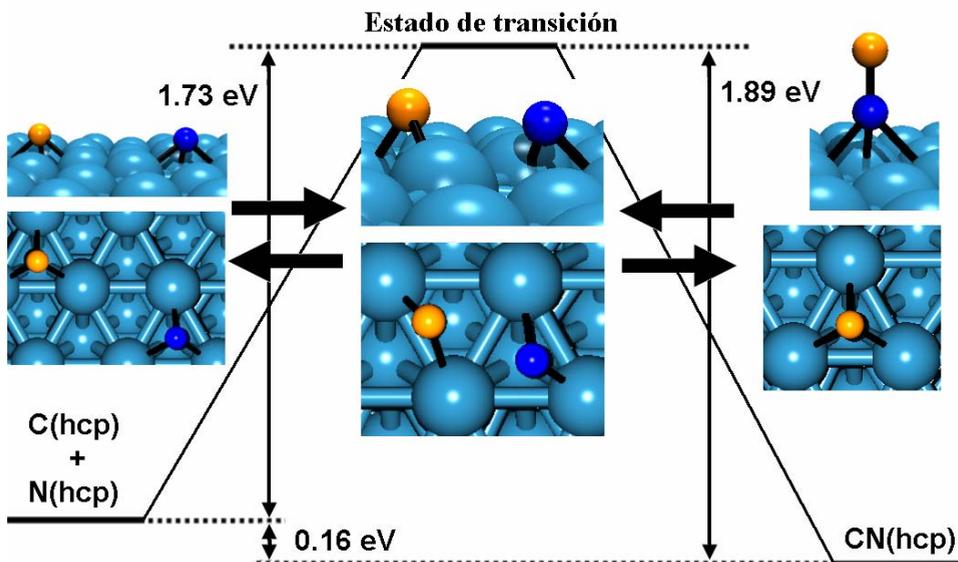


Figura 5.4: Barreras de energía y estado de transición para la formación de CN sobre Rh(111). Los átomos de C y N son representados en azul y naranja respectivamente.

Los cálculos DFT indican que el N₂ adsorbido sólo es estable en la posición *top*. Para esta posición se obtuvo una energía de adsorción de 0.50 eV respecto a la molécula de nitrógeno libre. La energía de formación a partir de los átomos de N adsorbidos es exotérmica con un valor de -0.35 eV . La **Figura 5.5** muestra el punto de silla en la superficie de energía potencial encontrado para la formación de N₂. La barrera de energía calculada para la recombinación de átomos de N es 2.10 eV . Esta barrera es más grande que la barrera de formación de CN. Esto explicaría porque el CN se forma preferentemente al N₂ en los experimentos de temperatura

programada [12], teniendo en cuenta además que las barreras de difusión de C y N son parecidas.

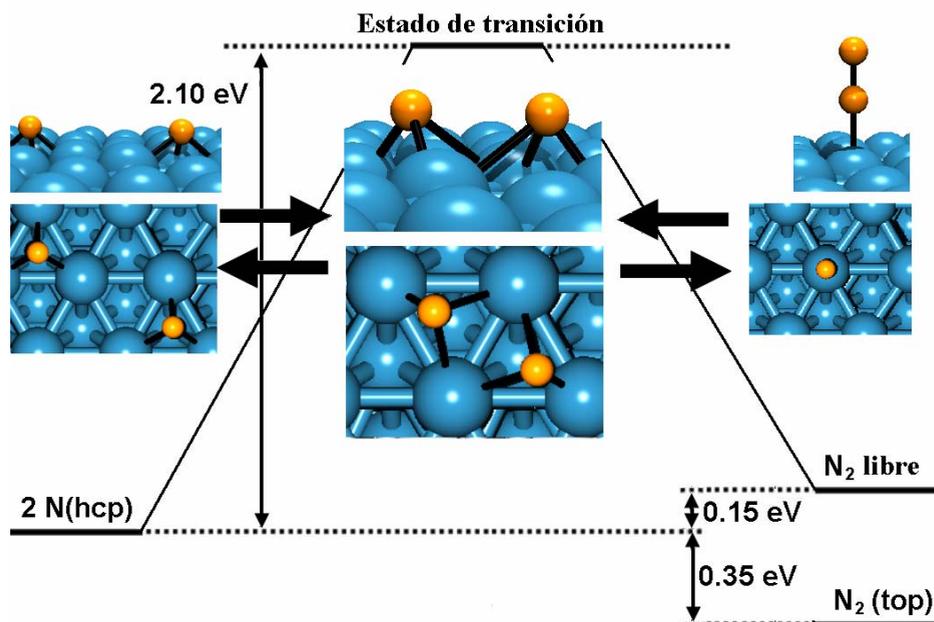


Figura 5.5: Barrera de energía y estado de transición para la formación de N_2 sobre $Rh(111)$.

El estado de transición para la formación de N_2 corresponde a una estructura simétrica en la que ambos átomos de N están en una posición intermedia entre el sitio *bridge* y el *hollow*. El estado de transición tiene una energía 1.95 eV mayor que el N_2 en fase gas, por tanto, es bastante probable que el N_2 formado vaya a la fase gas directamente, basándonos en argumentos entrópicos.

Michaelides y Hu [23] encontraron una relación entre la valencia del adsorbato y la coordinación del adsorbato en el estado de transición. Adsorbato con valencias más saturadas producen estados de transición en posiciones donde la coordinación a átomos de metal es menor. Para que se produzca la reacción sobre la superficie, el adsorbato debe liberar del metal parte de sus orbitales para poder formar los nuevos enlaces. Si el adsorbato tiene mucha proporción de orbitales por debajo del nivel de Fermi, puede liberar contribuciones de orbitales activando el

adsorbato en posiciones donde la coordinación con el metal es menor [23]. En la **Figura 5.6** se muestra la densidad de estados (DOS) proyectada sobre los orbitales 2p del C y del N en la posición *hcp*. El átomo de N tiene una mayor proporción de orbitales p por debajo del nivel de Fermi que el C. Para poder formar CN o N₂, el N debe activarse a una posición menos coordinada para reducir la mezcla de orbitales con el metal y poder formar los nuevos enlaces. El C tiene suficiente proporción de orbitales p por encima del nivel de Fermi y no necesita activarse a una posición menos coordinada. Esto puede verse en los estados de transición de la formación de CN y N₂, Figuras 5.4 y 5.5. El N se encuentra en el estado de transición en zonas cercanas a la posición *bridge*, mientras que el C permanece en la posición *hollow*. Activar un átomo a una posición menos coordinada supone aumentar la energía del sistema, puesto que las posiciones menos coordinadas para los átomos tienen una energía mayor (ver la Tabla 5.1 y las Figuras 5.1 y 5.2). La activación del N a una zona menos coordinada desestabiliza el sistema más que la activación de C. Esta parece ser la causa principal de que la barrera de formación de N₂ sea mayor que la barrera de formación de CN.

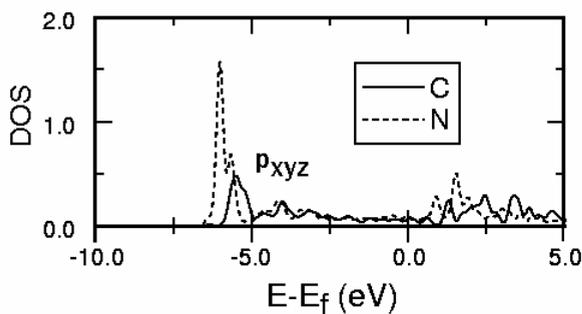


Figura 5.6: Densidad de estados proyectada sobre los orbitales p_x, p_y y p_z de C y N adsorbidos en la posición *hcp* de la superficie de Rh(111). Las energías son relativas al nivel de Fermi.

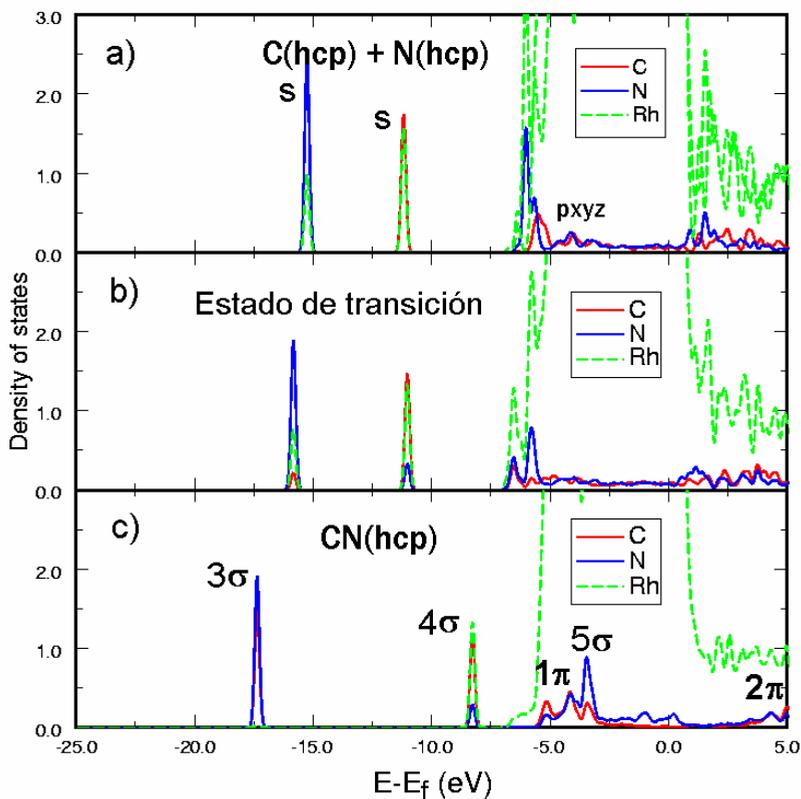


Figura 5.7: Densidad de estados proyectada sobre C, N y los átomos de Rh de la primera capa para: a) C y N en la posición *hcp*, alejados y sin interacción entre ellos b) el estado de transición de la formación de CN y c) CN adsorbido en la posición *hcp*.

A partir de las **Figuras 5.7 y 5.8** podemos ver la evolución de los enlaces en la formación de CN y N_2 , respectivamente. La figura muestra la DOS proyectada para: a) la situación inicial donde los átomos están adsorbidos sin interacción entre ellos, b) el estado de transición y c) la especie adsorbida en su posición más favorable. Como puede verse en la Figura 5.7 a) la mezcla de los orbitales 2p con la banda metálica es mayor que para los orbitales 2s. En el estado de transición, Figura 5.7 b) y 5.8 b), la proporción de orbitales p del N por debajo del nivel de Fermi disminuye en relación a la situación inicial correspondiente. Esta disminución es menor en el caso del C que no es activado a una posición menos coordinada.

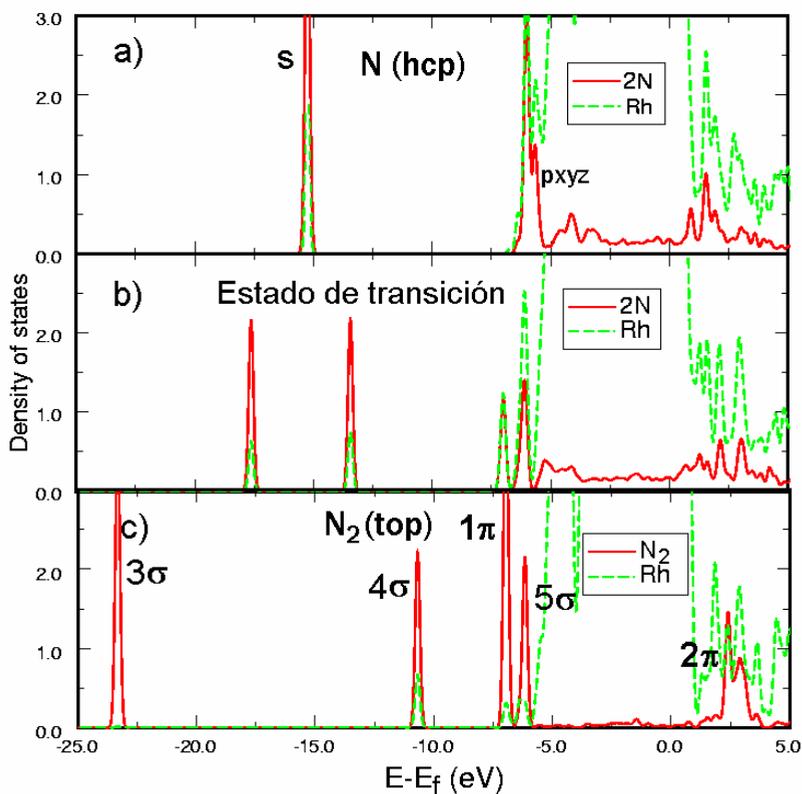


Figura 5.8: Densidad de estados proyectada sobre N y los átomos de Rh de la primera capa para: a) dos átomos de N sin interacción entre ellos en la posición *hcp*, b) el estado de transición de la formación de N₂ y c) N₂ adsorbido en la posición *top*.

5.4. Conclusiones

Se han obtenido los puntos estacionarios para la adsorción de C y N sobre la superficie de Rh(111). La posición más favorable energéticamente para la adsorción de C y N es la posición *hcp*. El análisis de frecuencias de vibración muestra que la posición *bridge* es un punto de silla para la difusión de átomos de C y N, mientras que la posición *top* es un punto estacionario de segundo orden en la superficie de energía potencial. La barrera de energía para la difusión desde la posición *hcp* a la *fcc* es 0.67 y 0.72 eV para C y N, respectivamente. Para la

difusión desde la posición *fcc* a la *hcp* es 0.43 y 0.58 eV, respectivamente. El modo de adsorción más favorable para la adsorción de CN es el centro de adsorción *fcc* por medio del C. Esta estructura tiene una energía de formación de -0.16 eV y una energía de enlace respecto a la molécula de CN en fase gas de 3.90 eV. Las barreras energéticas de la formación y descomposición de CN son 1.73 y 1.89 eV, respectivamente. La barrera energética de formación de CN es muy similar a la barrera de descomposición, sin embargo, experimentalmente se observa que el CN es una especie muy estable sobre Rh(111) que necesita energías muy altas para su descomposición. La explicación de esta estabilidad reside en la gran movilidad del CN sobre la superficie. La disociación de CN implica una gran pérdida de entropía que no es compensada energéticamente. La adsorción de N₂ sobre Rh(111) únicamente es favorable en la posición *top* con una energía de enlace de 0.50 eV y una energía de formación respecto los átomos adsorbidos de -0.35 eV. La barrera de formación de N₂ es 2.10 eV. Esta barrera es mayor que la de formación de CN. Esta diferencia permite explicar la formación preferente de CN sobre N₂ observada experimentalmente. La explicación de que la barrera de formación N₂ es mayor que la de formación de CN reside en que el N adsorbido para poder reaccionar necesita activarse a una posición menos coordinada y ello supone un aumento de energía. El C, por el contrario, no necesita activarse a una posición menos coordinada debido a que sus valencias están menos saturadas.

5.5. Referencias

-
- [1] K. C. Taylor, Catal. Rev. Sci. Eng. 35 (1993) 457.
 - [2] V. P. Zhdanov, B. Kasemo, Surf. Sci. Rep. 29 (1997) 31.
 - [3] B. E. Nieuwenhuys, Adv. Catal. 44 (1999) 259.
 - [4] R. M. Hardeveld, A. J. G. W. Schmidt, R. A. Santen, J. W. Niemantsverdriet, J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) 1642.
 - [5] D. R. Mullins, L. Kundakovic, S. H. Overbury, J. Catal. 195 (2000) 169.
 - [6] G. R. Bamwenda, A. Obuchi, A. Ogata, K. Mizuno, Chem. Lett. 11 (1994) 2109.

-
- [7] J. McKetta, J. Encyclopedia of chemical processing and design, M. Dekker, New York, 1988, Vol. 27, p 7.
- [8] J. C. Hemminger, E. L. Muetterties, G. A. Somorjai, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 62.
- [9] J. R. Kingsley, D. Dahlgren, J. C. Hemminger, Surf. Sci. 139 (1984) 417.
- [10] F. Solymosi, L. Bugyi, Surf. Sci. 147 (1984) 685.
- [11] S.Y. Hwang, A. C. F. Kong, L. D. Schmidt, J. Phys. Chem. 93 (1989) 8327.
- [12] R. M. van Hardeveld, R. A. van Santen, J. W. Niemantsverdriet, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 7901.
- [13] E. Herceg, M. Trenary, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 15758.
- [14] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, H. Jónsson, J. Chem. Phys. 113 (2000) 9901.
- [15] M. Mavrikakis, J. Rempel, J. Greeley, L. B. Hansen, J. K. Norskov, J. Chem. Phys. 117 (2002) 6737.
- [16] W. Daum, F. Dederichs, J. E. Muller, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 766.
- [17] G. L. Beltramo, T. E. Shubina, S. J. Mitchell, M. T. M. Koper, J. Electroanal. Chem. 563 (2004) 111.
- [18] A. Föhlisch, M. Nyberg, J. Hasselström, O. Karis, L. G. M. Petersson, A. Nilsson, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 3309.
- [19] G. Kresse, A. Gil, P. Sautet, Phys. Rev. B 68, (2003) 073401.
- [20] K. P. Huber, G. Herzberg, "Constants of Diatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- [21] A. Michaelides, P. Hu, J. Chem. Phys. 114 (2001) 5792.
- [22] H. Sellers, Surf. Sci. 459 (2000) 33.
- [23] A. Michaelides, P. Hu, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 9866.

6

Formación de HCN sobre Rh(111)

En este capítulo se investiga el proceso menos energético para el acoplamiento C-N en la formación de HCN. La adsorción de H, HCN y HNC sobre Rh(111) se estudia a partir de cálculos DFT. La adsorción de H presenta barreras muy pequeñas para su difusión, sugiriendo una gran movilidad del H sobre la superficie como se observa experimentalmente. La adsorción de HCN y HNC puede ocurrir tanto de forma perpendicular como paralela a la superficie. La adsorción perpendicular de HNC presenta una menor energía que la adsorción perpendicular de HCN. El modo de adsorción más favorable energéticamente corresponde a la especie HNC adsorbida perpendicularmente a través del C en la posición hcp. También se encuentran otros modos de adsorción en un intervalo pequeño de energía. La estructura de menor energía del HCN sobre la superficie corresponde a la molécula paralela a la superficie y coordinada a ella vía los átomos de C y N. Se discutirán los caminos de mínima energía para la formación de HCN. A partir de las barreras de energía encontradas, proponemos que el proceso menos energético para la formación de HCN se produce como reacción directa de CH y N sobre la superficie.

6.1. Introducción

El ácido cianhídrico (HCN) es un compuesto altamente perjudicial para la salud humana, sin embargo su producción a nivel industrial tiene una gran importancia. El HCN se utiliza en la producción de pesticidas, tintas, fibras sintéticas, plásticos y es un intermedio en la síntesis de muchos compuestos químicos. El HCN es un reactivo de partida en la producción de nylon 66. La

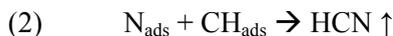
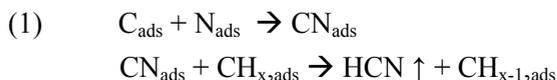
síntesis industrial de 1,6-diaminohexano, compuesto fundamental en la producción de nylon, está basada en la reducción catalítica de adiponitrilo [1]. Un reactivo clave en la producción de adiponitrilo es el HCN.

La producción industrial de HCN se realiza a partir del proceso Andrussov [2,3]. Este proceso obtiene HCN a partir de CH_4 , NH_3 y O_2 sobre catalizadores de Pt/Rh a 1050°C y presiones de 1 atm. Las superficies de Pt y Rh son activas en la producción de HCN y éste ha sido observado como producto no deseado sobre el *catalizador de tres vías* en la reducción de óxidos de nitrógeno por residuos de hidrocarburos [4].

La adsorción y reactividad del HCN sobre diferentes superficies ha sido estudiada mediante espectroscopia vibracional. A partir de espectroscopia HREELS (*High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy*), Kordesch y col. propusieron que la adsorción de HCN sobre Pd(111) ocurre con el eje CN paralelo a la superficie y enlazándose a ella vía los átomos de C y N [5,6]. El HCN adsorbido sobre Pd(111) es estable hasta una temperatura de 425 K. Trenary y col. estudiaron la adsorción y reactividad del HCN sobre Pt(111) y Cu(100) mediante espectroscopia RAIRS (*Reflection Absorption Infra Red Spectroscopy*) y TPRS (*Temperature Programmed Reaction Spectroscopy*) [7,8]. Para ambas superficies, los espectros RAIR indican que la adsorción de HCN se produce de modo perpendicular a la superficie a través del par solitario del N. La adsorción sobre Cu(100) es mucho más débil que sobre Pt(111). La desorción de HCN en la superficie de Cu(100) ocurre sin reacción entre 150-170 K. El HCN adsorbido sobre Pt(111), en cambio, reacciona a temperatura ambiente para formar aminometilidina, (CNH_2) y CN. La molécula de CNH_2 también puede formarse sobre Pt(111) cuando el CN adsorbido se hidrogena a temperatura ambiente [8,9]. Cuando se adsorben 0.8 langmuir de HCN sobre la superficie de Pt(111) y se calienta el sistema con una rampa de temperatura de 1.5 K/s, los experimentos TPRS muestran que los productos desorbidos son HCN, C_2N_2 y H_2 . Estos tres productos indican que la rotura del enlace C-N no ocurre sobre la superficie de Pt(111). Sin embargo, sobre la superficie de Rh(111) si se observa la desorción de N_2 a $\sim 800\text{ K}$, indicando que la rotura C-N puede ocurrir a altas temperaturas en esta superficie [10,11]. En los experimentos realizados por van Handerveld y col.

no se observa la presencia de CNH_2 , pero hay que puntualizar que las condiciones son distintas a las de los experimentos realizados por Trenary. A partir de modelos de cluster, Yang y Whitten estudiaron la adsorción de HCN y ácido isocianhídrico (HNC) sobre Ni(111) [12]. Los cálculos mostraron que las moléculas de HCN y HNC se adsorben preferentemente de forma perpendicular a la superficie vía N y C, respectivamente, mediante un enlace de carácter covalente. También encontraron estructuras paralelas a la superficie, aunque menos estables que las correspondientes estructuras perpendiculares.

La cinética del proceso Andrussov se ha estudiado ampliamente con reactores a escala de laboratorio [13-15]. Sin embargo, los mecanismos moleculares de la producción catalítica de HCN no se conocen. Van Hardeveld y col. [10] propusieron dos mecanismos diferentes para la formación de HCN a partir de su estudio de la reacción de etileno con nitrógeno atómico sobre Rh(111):



La fuente de C_{ads} y $\text{CH}_{x,\text{ads}}$ puede ser la descomposición de los hidrocarburos sobre la superficie del metal. Por ejemplo, el etileno sobre Rh(111) forma etilidina (CCH_3) alrededor de los 180 K [16]. La etilidina alrededor de los 300 K se descompone en CCH_{ads} , CH_{ads} , C_{ads} y H_{ads} [17]. Los átomos de N adsorbidos se pueden producir por descomposición de NO [18] a temperatura ambiente o por descomposición de NH_3 por encima de 400 K [19-21]. En el mecanismo (1) primero ocurre la formación de CN a partir de los átomos de C y N adsorbidos y en un segundo paso el CN se hidrogena por un H_{ads} o un fragmento de hidrocarburo adsorbido. En el mecanismo (2) la formación de HCN ocurriría en un solo paso como reacción directa entre CH_{ads} y N_{ads} .

El objetivo principal de este trabajo es determinar la vía menos energética para la formación de HCN sobre Rh(111). Con este propósito, se ha estudiado la adsorción de H, HCN y HNC mediante la teoría del funcional de la densidad. A partir de esta información y la obtenida en el capítulo anterior para la adsorción de C, N y CN, se investigarán los caminos de mínima energía para la formación de

HCN. Por último, y con el objetivo de mejorar la comprensión de la naturaleza del enlace de las moléculas HCN y HNC con la superficie, se discutirá la densidad de estados de estas especies adsorbidas, para los modos de adsorción más favorables.

6.2. Detalles computacionales

El modelo utilizado en este estudio ha sido el mismo modelo periódico que fue utilizado en los capítulos anteriores. Los cálculos, como en los casos anteriores, también se han realizado mediante el código VASP. Para una completa descripción referirse al apartado 4.2. La posición de los átomos de Rh fue la correspondiente para el valor optimizado por VASP del parámetro de celda del cristal de Rh. Para obtener los caminos de mínima energía se utilizó el algoritmo NEB (*Nudged-Elastic-Band method*) [22].

6.3. Resultados

6.3.1. Adsorción de H sobre Rh(111)

La **Tabla 6.1** muestra las distancias a la superficie y las energías de enlace calculadas para los puntos estacionarios encontrados en la adsorción de H. Los cálculos obtienen como posición más favorable la posición *fcc* con una energía de enlace de 2.72 eV. El valor experimental de la energía de enlace del H sobre Rh(111) se puede estimar [23] a partir de la energía de adsorción disociativa de H₂ sobre Rh(111) (0.807 eV obtenida a partir de experimentos TPD [24]) y la entalpía de enlace del H₂ en fase gas (-4.52 eV [25]). Combinando estos dos valores se obtiene una energía de enlace de 2.66 eV. Este valor es cercano al obtenido teóricamente, 2.72 eV. Los resultados concuerdan también con los obtenidos por Mavrikakis y col. para la adsorción de H sobre Rh(111) a partir de cálculos periódicos DFT [23]. Las diferencias energéticas entre los distintos centros de adsorción son muy pequeñas. Los diferentes modos de adsorción se hallan en un intervalo de energía de ~0.3 eV. (diferencia de energía entre las posiciones *fcc* y *top*). El análisis vibracional indica que las posiciones *fcc*, *hcp* y *top* son mínimos de energía, mientras que la posición *bridge* es un estado de transición de la difusión de H sobre la superficie. Las barreras energéticas de la difusión son 0.11 eV desde la

posición *fcc* a la *hcp* y 0.07 eV desde la *hcp* a la *fcc*. Los cálculos reflejan, por tanto, la gran movilidad de los átomos de H sobre la superficie, como se observa experimentalmente a partir ensayos de desorción térmica inducida por láser [26]. En dicho trabajo se determina una barrera de difusión de 0.14 eV, valor cercano al obtenido en este trabajo. La barrera de difusión de átomos de H es mucho más baja que las correspondientes a la difusión de C y N. Para C y N se obtienen (apartado 5.3.1.) barreras de energía de difusión de 0.67 y 0.72 eV, respectivamente.

Tabla 6.1: Distancias a la superficie, energías de enlace y energías relativas a la posición más estable de los puntos estacionarios encontrados en la adsorción H sobre Rh(111). El valor entre corchetes corresponde al valor experimental estimado.

Posición	d sup.-H (Å)	Energía de enlace(eV)	Energía relativa (eV)
<i>top</i>	1.590	2.43	0.29
<i>hcp</i>	1.006	2.68	0.04
<i>fcc</i>	1.022	2.72 [2.66] ^a	0.00
<i>bridge</i>	1.144	2.61	0.11

^a Referencia [23]

6.3.2. Adsorción de HCN y HNC sobre Rh(111)

La **Figura 6.1** muestra las estructuras y niveles energéticos para los puntos estacionarios encontrados para la adsorción de HCN y HNC sobre Rh(111). Se han obtenido distintos modos de adsorción tanto para la adsorción de la molécula perpendicular como paralela a la superficie. Los datos estructurales y las energías, tanto de formación como de adsorción, se presentan en la **Tabla 6.2**. Las energías de adsorción, tanto para HCN como para HNC, están calculadas respecto a la molécula de HCN en fase gas, puesto que la molécula HNC libre no es estable (se isomeriza a HCN). Como en la adsorción de CN, las especies adsorbidas vía C son más estables que las N-coordinadas, con una diferencia de energía de alrededor de 1 eV. Tanto en la adsorción de HCN como HNC, aparecen diferentes estructuras en

un intervalo pequeño de energía. Aunque el HNC no es una especie estable en fase gas, es la estructura más favorable energéticamente sobre la superficie de Rh(111). Esta estructura corresponde a la adsorción del HNC perpendicular a la superficie y coordinada por medio del C a la posición *hcp*. La energía de formación, respecto a H, C y N adsorbidos sobre la superficie y sin interacción entre ellos, es exotérmica, con un valor de -0.47 eV. La energía de adsorción respecto a la molécula de HCN libre es 1.31 eV. La estructura más favorable energéticamente de la especie adsorbida HCN corresponde a la adsorción paralela a la superficie sobre la posición *hcp*.

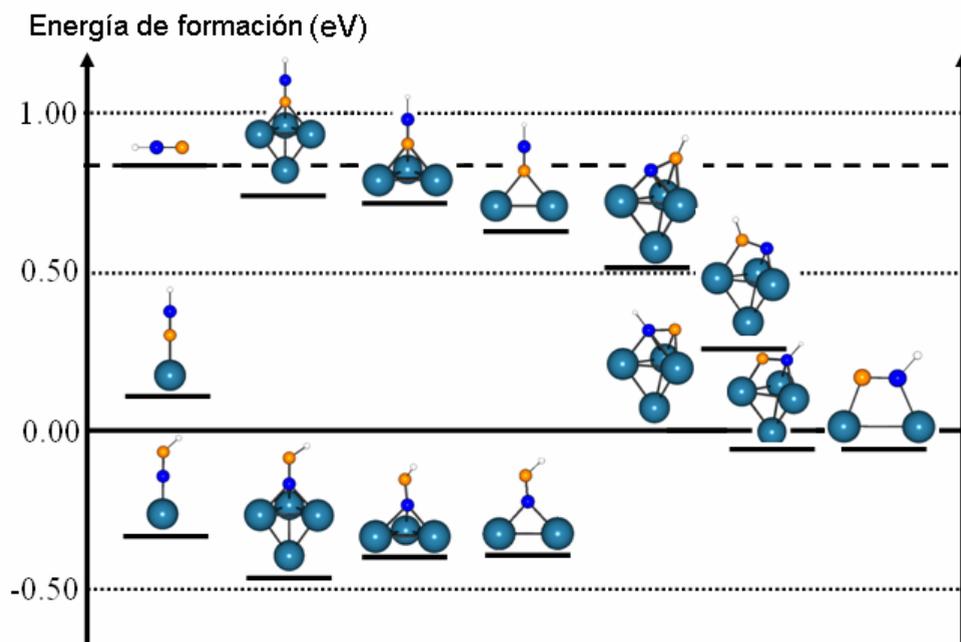


Figura 6.1: Niveles energéticos en energía de formación (eV) de los puntos estacionarios encontrados en la adsorción de HCN y HNC sobre Rh(111). Con el propósito de dar claridad a la figura, los dibujos muestran únicamente los átomos de Rh directamente coordinados a la molécula. Los átomos de C y N se representan en azul y naranja, respectivamente.

Tabla 6.2: Parámetros estructurales, energías de formación y energías de enlace (B.E.) para las distintas formas de adsorción de HCN y HNC sobre Rh(111). Valores positivos en la energía de enlace y negativos en la energía de formación corresponden a un proceso exotérmico. La referencia tomada para el cálculo de la energía de enlace ha sido la energía de la molécula de HCN en fase gas tanto para las especies HCN como HNC.

Especie	Posición	coord.	Eform(eV)	B.E. (eV)	dC-N(Å)	dC-H(Å)	dN-H(Å)	DRh ₁ -C	dRh ₂ -N	ángulo
HCN	libre	---	---	---	1.160	1.073				180.0
HNC	libre	---	---	---	1.175		1.007			180.0
HNC	top	C	-0.33	1.17	1.200		1.012	1.856		133.4
HNC	hcp	C	-0.47	1.31	1.244		1.025	2.061		124.3
HNC	fcc	C	-0.40	1.24	1.240		1.025	2.055		124.7
HNC	bridge	C	-0.39	1.23	1.229		1.020	2.016		127.4
HCN	top	N	0.10	0.74	1.159	1.067		1.963		180.0
HCN	hcp	N	0.74	0.10	1.180	1.067		2.253		180.0
HCN	fcc	N	0.72	0.12	1.181	1.071		2.248		180.0
HCN	bridge	N	0.63	0.21	1.174	1.067		2.177		180.0
HCN	top-top	C N	-0.06	0.90	1.246	1.096		2.053	2.027	127.4
HCN	top-bridge	C N	0.00	0.84	1.292	1.096		2.031	2.138	128.4
HNC	top-bridge	C N	0.26	0.58	1.273		1.016	1.936/2.187	2.352	139.0
HCN	bridge-top	C N	-0.06	0.90	1.289	1.096		2.142	1.981	126.1
HNC	bridge-top	C N	0.51	0.33	1.296		1.018	2.006	2.163	128.4

Atendiendo a los datos estructurales de la **Tabla 6.2**, las especies HNC tienen una distancia C-N mayor que las especies HCN. Como en el caso del CN, la distancia C-N y Rh-CN aumenta con el número de metales coordinados. Una diferencia notable entre el modo de adsorción perpendicular de ambos isómeros es la disposición del átomo de H. La estructura HCN se mantiene lineal mientras que la estructura HNC adopta una disposición angular, con el enlace N-H inclinado respecto a la dirección normal de la superficie. Este ángulo interno de la molécula de HNC adsorbida perpendicularmente disminuye con el número de coordinación a átomos metálicos. Existen en la literatura estudios teóricos de la adsorción de HCN y HNC sobre Ni(111) [12] y Cu (100) [27]. En estos trabajos no se obtuvieron estructuras con una inclinación del enlace N-H. En el estudio de Yang y Whitten sobre Ni(111) se concluye que la adsorción perpendicular de HCN es más favorable en la posición *fcc*, mientras que para el HNC es más favorable la posición *top*. Las energías de enlace calculadas son 0.8 eV para la adsorción de HCN y 0.5 eV para la de HNC. Estos resultados indican que la adsorción vía N es más favorable que la C-coordinada sobre la superficie Ni(111), contrariamente a lo obtenido en este trabajo para la adsorción sobre Rh(111). Los resultados de Yang y Whitten también son opuestos a la tendencia encontrada para CO y CN, para los cuales la adsorción por C-coordinada siempre es más favorable. J.M Hu y col., en su estudio mediante DFT y un modelo de cluster para simular la superficie de Cu(100), obtienen la posición *top* como el modo de adsorción más favorable tanto para la adsorción de HCN como de HNC con energías de enlace de 0.19 y 0.44 eV, respectivamente. Al igual que nuestros resultados sobre Rh(111), obtienen que la adsorción perpendicular de HNC es más favorable que la de HCN sobre Cu(100).

6.3.3. Formación de HCN

La **Tabla 6.3** muestra los datos estructurales y energía de formación de los distintos puntos estacionarios encontrados para la adsorción de CH sobre Rh(111). La posición más favorable para la especie CH adsorbida es el centro activo *hcp* con una energía de formación de -0.45 eV.

Tabla 6.3: Parámetros estructurales y energías de formación para las distintas formas de adsorción del CH sobre Rh(111).

Posición	E form (eV)	d sup-C (Å)	d Rh-C (Å)	d C-H (Å)
top	1.66	1.735	1.735	1.094
bridge	0.13	1.327	1.900	1.096
hcp	-0.45	1.202	1.978	1.099
fcc	-0.31	1.218	1.988	1.097

La **Figura 6.2** muestra el estado de transición del camino de menor energía obtenido para la formación de HCN mediante el método NEB. El camino de reacción parte de CH y N adsorbidos sobre Rh(111) y finaliza con una molécula de HCN adsorbida de forma paralela a la superficie. En el camino de reacción, el N se mueve hacia el CH adsorbido. La barrera de formación obtenida es 1.35 eV. La barrera de descomposición es 1.05 eV. El estado de transición corresponde al CH adsorbido en posición *hollow* y al N adsorbido en *bridge*. Una vez formada la especie HCN, su descomposición podría estar desfavorecida por argumentos entrópicos, puesto que existen varios modos de adsorción con energías cercanas. Este punto de silla tiene una energía superior a la de la molécula de HCN libre, ello puede indicar que una vez formada la molécula podría ir directamente a la fase gas. Esta podría ser la causa por la que no se observó la especie CNH₂ en los experimentos de Hardeveld [10] y col.

Como se comentó en el apartado 6.1, se han propuesto dos posibles vías para la formación de HCN. Una posibilidad es la formación de CN a partir de C y N adsorbido. El CN formado sería hidrogenado en un segundo paso, bien por H adsorbido o por alguna especie hidrogenada, como un fragmento de hidrocarburo. La hidrogenación a partir de H adsorbido competiría con la formación de H₂. La otra posibilidad propuesta es la formación de HCN a partir de CH + N. La energía de formación de CN es 1.73 eV (ver el apartado 5.3.3). Este valor es más elevado que el obtenido para el acoplamiento CH + N, 1.35 eV. Michaelides y col. [10] calcularon la barrera de energía para la formación de CH a partir de C y H adsorbido sobre Rh(111) obteniendo un valor de 0.38 eV. Atendiendo a estos

valores, el primer camino propuesto para la formación de HCN debería superar, al menos, una barrera de 1.73 eV mientras que en el segundo camino la mayor barrera es de 1.35 eV. Por tanto, los cálculos DFT obtenidos muestran que el camino de formación de HCN a partir de CH y N adsorbido está más favorecido energéticamente que el camino que forma primero CN para ser después hidrogenado en un segundo paso. Otras posibilidades se han descartado a partir de trabajos previos. Herceg y Trenary [9] demostraron a partir de experimentos TPD que la formación de HCN no ocurre como acoplamiento directo de $\text{CH}_{3\text{ads}}$ y $\text{NH}_{3\text{ads}}$ sobre la superficie. La formación de HCN que implica especies como $\text{CH}_{2\text{ads}}$ o $\text{NH}_{2\text{ads}}$ debe ser energéticamente más desfavorable porque estas especies tienen las valencias más saturadas y necesitan acceder a posiciones menos coordinadas para liberar orbitales p para poder formar el estado de transición [28]. Posiciones menos coordinadas suponen mayor energía si extrapolamos la tendencia de las tablas 6.3 y 5.1. Otra posibilidad sería la implicación de la especie NH_{ads} , pero esta especie no se observa experimentalmente sobre Rh(111) [29]. La especie CH adsorbida es un producto prioritario en la descomposición de hidrocarburos como el etileno [17]. De esta forma, proponemos que la vía con menos requerimiento energético para la formación de HCN discurre a partir del acoplamiento directo de CH y N sobre la superficie. Por tanto, la formación de HCN a partir de la descomposición de hidrocarburos y una fuente de N_{ads} está favorecida energéticamente. Esto explicaría los espectros de Van Hardeveld y col. [10] donde la formación de HCN aumenta con la exposición de etileno.

La explicación de por qué la barrera energética en el acoplamiento CH + N es menor que la barrera en el acoplamiento C + N puede residir en qué la especie CH interactúa menos con la banda metálica que el C. La presencia del enlace con el H elimina parte de la mezcla con la banda metálica. Para las especies C y CH sobre la posición *hcp*, la distancia a la superficie es 1.078 y 1.202 Å, respectivamente (ver Tablas 6.3 y 5.1). La distancia a la superficie es mayor para el caso de la especie CH porque la interacción de sus orbitales con la banda metálica es menor que para el caso del C.

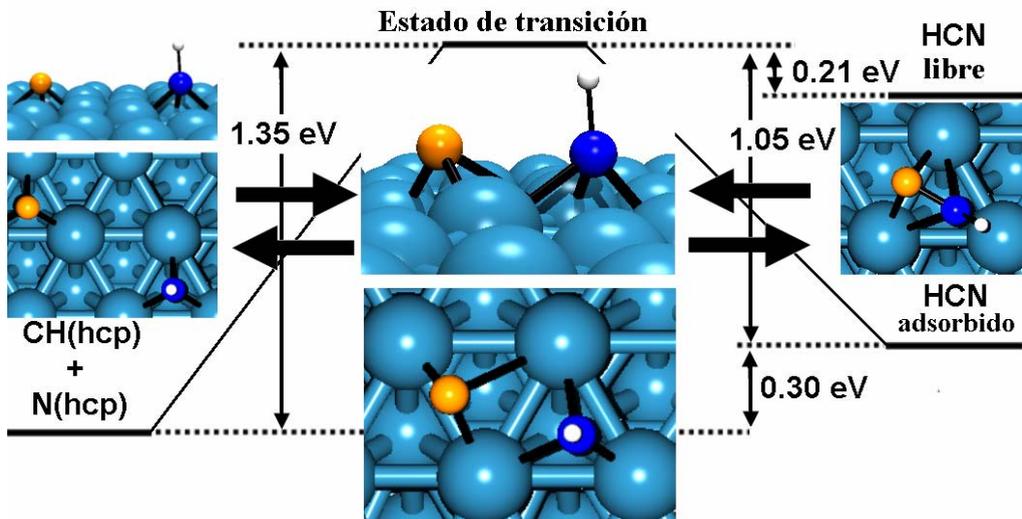


Figura 6.2: Barreras de energía y estado de transición de la formación de HCN sobre Rh(111). Los átomos de C y N se representan en azul y naranja, respectivamente.

En la **Figura 6.3** se presenta la evolución de los enlaces en la formación de HCN a partir de la DOS para: a) las especies de partida, CH y N adsorbidos sin interacción entre ellos, b) el estado de transición y c) el producto HCN adsorbido paralelo a la superficie. Si comparamos la Figura 6.2a con la Figura 5.7a podemos observar que el orbital 2σ del CH muestra una menor interacción con la banda metálica que el orbital $2s$ del C. La menor interacción de los orbitales π del CH respecto a los p del C es más complicada de ver. Para formar la estructura correspondiente al estado de transición, el CH debe eliminar menos interacción con el metal que el C. De esta forma el CH necesita menor activación que el C y la barrera de formación en el acoplamiento CH + N es menor que en el acoplamiento C + N.

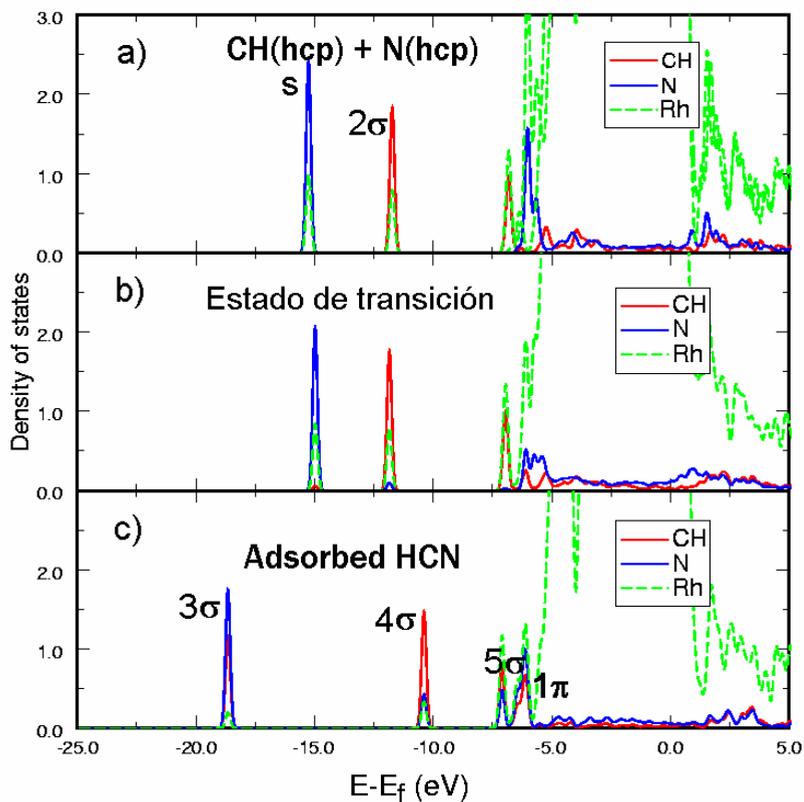


Figura 6.3: Densidad de estados proyectada sobre CH, N y los átomos de Rh de la primera capa para: a) CH y N en la posición *hcp* sin interacción entre ellos, b) estado de transición en la formación de HCN, y c) HCN adsorbido paralelo a la superficie.

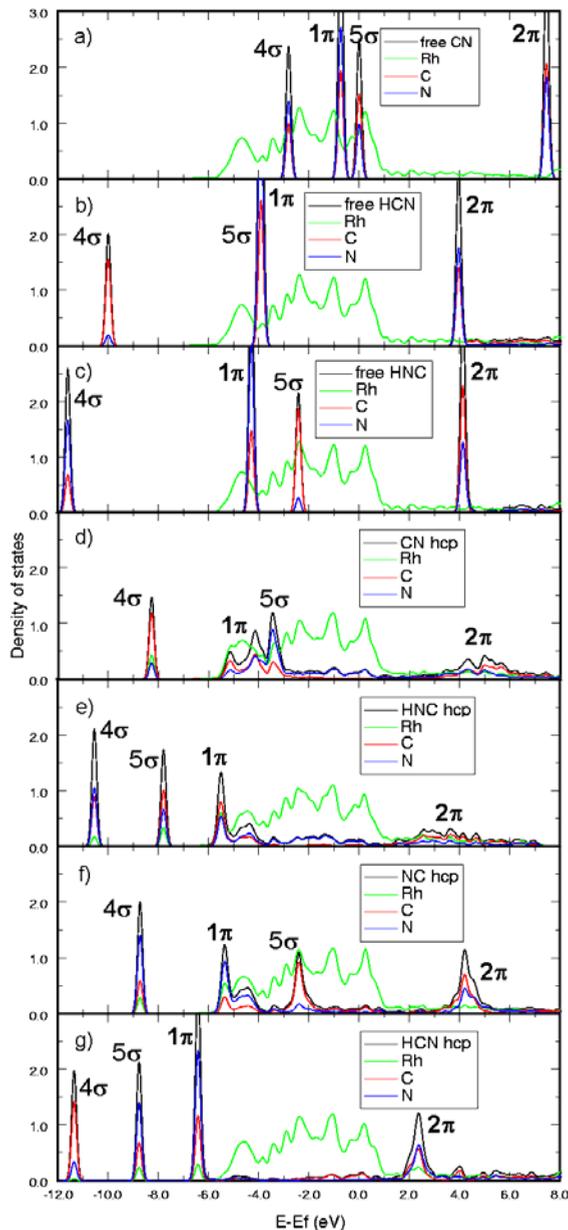


Figura 6.4: Densidad de estados proyectada para: a) CN libre, b) HCN libre, c) HNC libre, d) CN adsorbido vía C en la posición *hcp*, e) HNC adsorbido perpendicularmente vía C en la posición *hcp*, f) CN adsorbido vía N en la posición *hcp* y g) HCN adsorbido perpendicularmente vía N en la posición *hcp*. La proyección de Rh corresponde a uno de los tres átomos de Rh coordinados directamente a la molécula.

6.3.3. Análisis del enlace HCN y HNC con la superficie

En este apartado se analiza el enlace formado por el HCN y HNC con la superficie de Rh(111) a partir de la densidad de estados (DOS) proyectada (ver **Figura 6.4**). Los niveles energéticos de los orbitales de las moléculas libres de CN, HCN y HNC se muestran en las Figuras 6.4 a), b) y c), respectivamente. Los orbitales que pueden interaccionar con la banda metálica son los orbitales 4σ , 1π , 5σ y 2π . Los orbitales 1π , 2π y 3π están muy localizados y no se mezclan con el metal. Para las tres moléculas, el HOMO es el orbital 5σ y el LUMO es el orbital 2π . Como se comentó en el apartado 3.3.2, los orbitales 4σ y 1π del CN libre de tienen mayor contribución de N mientras que los orbitales 5σ y 2π tienen mayor contribución de C. En la adsorción de CN vía C, los orbitales 4σ y 1π se polarizan hacia el C, y esto se consigue con una considerable rehibridación con los orbitales 5σ y 2π , respectivamente. Esta rehibridación puede verse comparando las contribuciones atómicas de la Figura 6.4a y la Figura 6.4d. Cuando la molécula esta adsorbida, Figura 6.4d, el orbital 4σ formado tiene mayor contribución del átomo de C y el 5σ tiene una mayor contribución del N. En la adsorción, las contribuciones de cada átomo se han invertido respecto a la molécula libre. Lo mismo ocurre con los orbitales 1π y 2π . Estos orbitales rehibridados interaccionan a su vez con la banda del metal. En la Figura 6.4d se muestra la DOS proyectada para la adsorción de CN sobre la posición *hcp*. La mayor interacción en el hueco entre los 3 átomos se produce por medio de los orbitales π . Sin embargo, también se observa una importante mezcla de los orbitales σ , sobre todo del orbital 5σ . La mezcla de los orbitales del CN es grande debido a que el CN es una molécula muy reactiva con orbitales muy difusos. El orbital 2π , en la molécula adsorbida, está parcialmente ocupado porque la rehibridación con el orbital 1π y la mezcla con la banda metálica produce contribuciones por debajo del nivel de Fermi. El orbital 5σ pasa a estar parcialmente desocupado debido a que el proceso de adsorción produce contribuciones por encima del nivel de Fermi. Cuando la adsorción se produce por medio del átomo de de N, Figura 6.4f, la rehibridación de los orbitales es menor.

Esto puede verse si comparamos las contribuciones de C y N entre la Figura 6.4f y la Figura 6.4a.

Los orbitales de HCN y HNC más interesantes en el enlace son mostrados en la **Figura 6.5** y **6.6**, respectivamente.

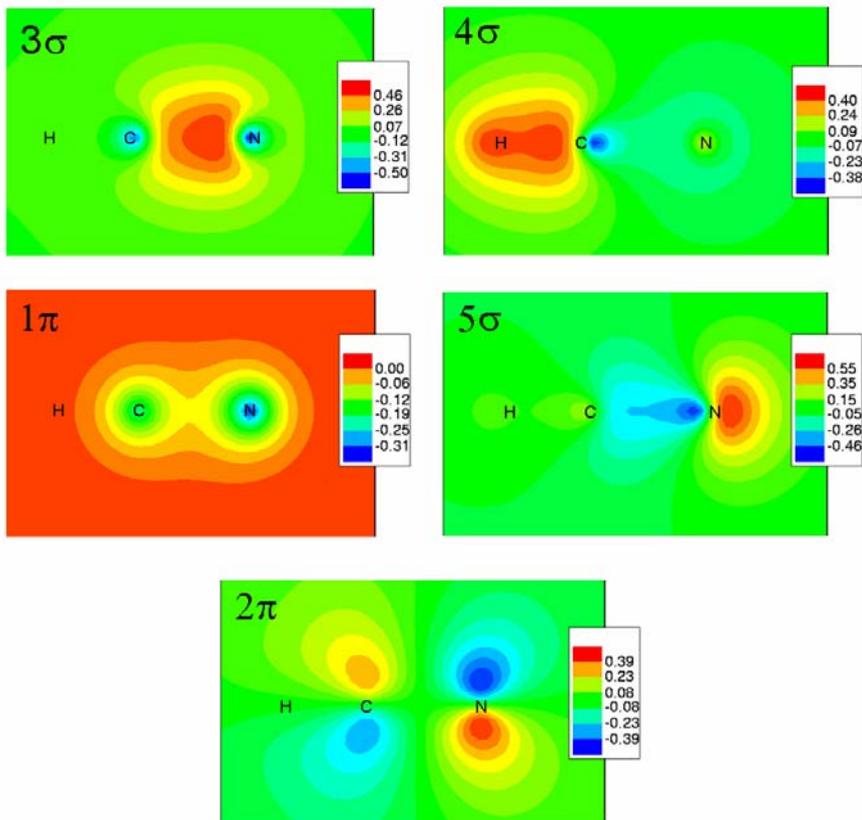


Figura 6.5. Plano transversal de los orbitales de la molécula libre de HCN más importantes en el mecanismo de adsorción. De izquierda a derecha: H, C y N.

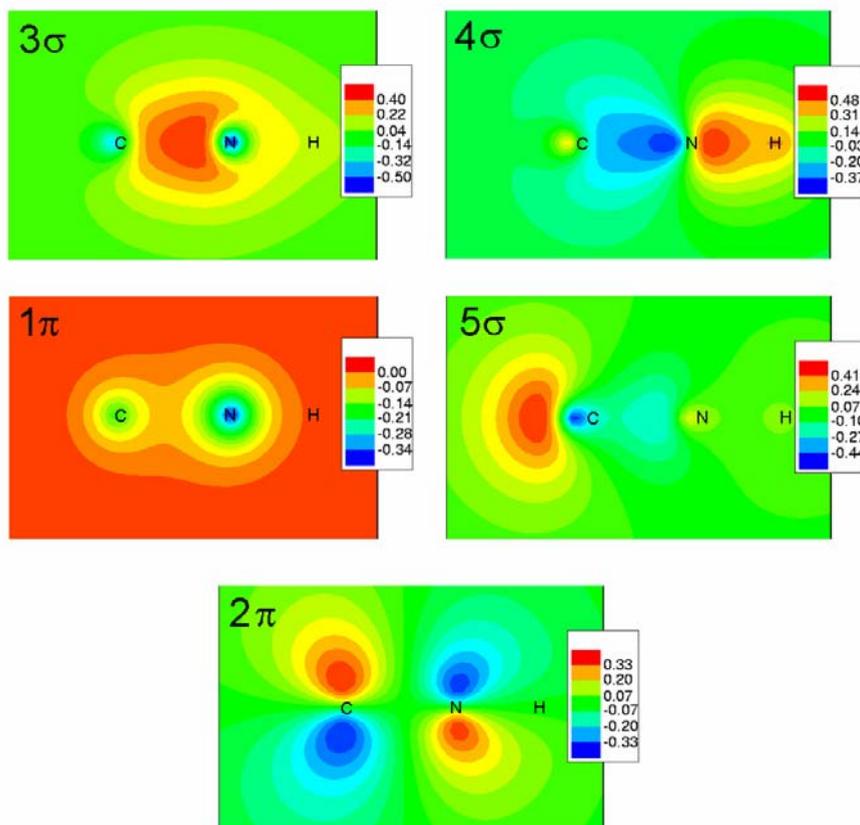


Figura 6.6. Plano transversal de los orbitales de la molécula libre de HNC más importantes en el mecanismo de adsorción. De izquierda a derecha: C, N y H.

En la adsorción perpendicular a la superficie de HCN y HNC en la posición *hcp*, la mezcla de los orbitales con la banda metálica es menor que en el caso del CN (ver Figura 6.4g y Figura 6.4e, respectivamente). La mayor mezcla se produce mediante los orbitales π . Como puede observarse en la Figura 6.4c y la Figura 6.6, los orbitales 4σ y 1π de la molécula HNC libre tienen una mayor contribución sobre el N, mientras que los orbitales 5σ y 2π tienen una mayor contribución sobre el C. Como en el caso del CN, para una adsorción C-coordinada, los orbitales 4σ y

1π de la molécula de HNC se polarizan hacia el C; esto se consigue con una rehibridación con los orbitales 5σ y 2π , respectivamente. Esta rehibridación puede observarse si se compararan las contribuciones de los átomos de C y N entre la Figura 6.4c y la Figura 6.4e. Para la adsorción perpendicular de HNC en la posición *hcp*, la mayor mezcla con la banda metálica se produce mayoritariamente por medio de los orbitales 1π y 2π . Como en el caso del CO y CN, el aumento del número de coordinación a átomos de metal incrementa la interacción π y debilita la interacción σ . La adsorción en *top*, o *bridge*, disminuirá la mezcla de los orbitales 1π y 2π con la banda metálica y aumentará la de los orbitales 4σ y 5σ . El aumento de la interacción σ compensa la pérdida de la interacción π , y viceversa. Esta es la causa de las pequeñas diferencias de energía entre las distintas posiciones de adsorción. El H de las moléculas HCN y HNC libres participa en una interacción enlazante, principalmente con el 4σ (ver Figura 6.5 y 6.6, respectivamente). Cuando la molécula de HNC se adsorbe, la pérdida de la contribución del N en el orbital 4σ , comentada anteriormente, fuerza al átomo de H a interactuar también con el orbital 1π , rompiendo la simetría lineal e inclinando el enlace N-H. Como resultado, aparece una estructura con un par electrónico solitario sobre el N. La **Figura 6.7** muestra la función de localización electrónica (ELF) [30,31] para un plano transversal de la molécula de HNC adsorbida perpendicularmente sobre la posición *hcp*. La función ELF muestra una cuenca cercana al N que puede ser interpretada desde un punto de vista químico como un par electrónico solitario.

Para el caso de la adsorción perpendicular de HCN sobre la posición *hcp*, ver Figura 6.4g, la mezcla de los orbitales de la molécula con la banda metálica es mas pequeña. Esto explica la baja energía de enlace obtenida para este modo de adsorción. Contrariamente a la adsorción de HNC, la rehibridación de los orbitales de la molécula es mucho menor y la molécula permanece lineal. Finalmente, es interesante comentar que los modos de adsorción paralelos para HCN y HNC interactúan mayoritariamente por medio de los orbitales π , Figura 6.3c.

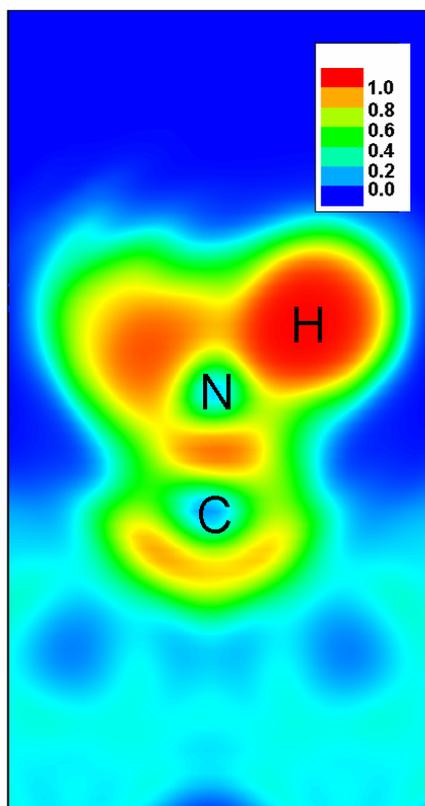


Figura 6.7. Plano transversal de la función ELF para la adsorción perpendicular de HNC sobre la posición *hcp*.

6.4 Conclusiones

La adsorción de H presenta barreras de difusión muy pequeñas, como se observa experimentalmente. La adsorción de HCN y HNC puede ocurrir tanto de forma perpendicular como paralela a la superficie. La adsorción perpendicular de HNC vía C sobre la superficie de Rh(111) presenta una menor energía que la adsorción perpendicular de HCN vía N. El modo de adsorción más favorable energéticamente corresponde a la especie HNC adsorbida perpendicularmente a través del C sobre la posición *hcp*. Esta estructura tiene una energía de formación

de -0.47 eV y una energía de adsorción respecto a HCN libre de 1.31 eV. La adsorción perpendicular de HNC muestra una inclinación del enlace N-H que no se observa en la adsorción perpendicular de HCN. Esto es debido a que la rehibridación de los orbitales en la adsorción perpendicular de HNC es mucho mayor que en la adsorción perpendicular de HCN. La adsorción de HCN y HNC, al igual que la adsorción de CN, muestra distintos modos de adsorción en un intervalo pequeño de energía. La estructura más favorable para HCN corresponde a la adsorción de forma paralela a la superficie mediante enlace con C y N.

Las posibles vías para la formación de HCN han sido discutidas. Proponemos como camino menos energético la formación de HCN a partir de CH y N. La barrera energética para esta reacción es 1.35 eV. Este valor es menor que la barrera obtenida para el acoplamiento directo de C y N, 1.73 eV. El camino de reacción a partir de CH es menos energético debido a que el fragmento CH tiene una interacción menor con la banda metálica que el átomo de C, y en consecuencia, la energía necesaria para la activación del fragmento CH para formar el estado de transición es menor que la del átomo de C.

6.5 Referencias

- [1] J. I. Kroschwitz, M. Howe-Grant (Eds.), Kira-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 7, Wiley, New York, 1993, p. 753.
- [2] Andrussow L., Ber., 1927, 60, 2005; Angew. Chem. 48 (1935) 593.
- [3] J. McKetta, J. Encyclopedia of chemical processing and design, M. Dekker, New York, 1988, Vol. 27, p 7.
- [4] R. M. Hardeveld, A. J. G. W. Schmidt, R. A. Santen, J. W. Niemantsverdriet, J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) 1642.
- [5] M. E. Kordesch, W. Stenzel, H. Conrad, Surf. Sci. 175 (1986) L687.
- [6] M. E. Kordesch, W. Stenzel, H. Conrad, Surf. Sci. 205 (1988) 100.
- [7] D. Jentz, H. Celio, P. Mills, M. Trenary, Surf. Sci. 341 (1995) 1.
- [8] H. Celio, P. Mills, D. Jentz, Y. I. Pae, M. Trenary, Lang. 14 (1998) 1379.
- [9] E. Herceg, M. Trenary, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 15758.

-
- [10] R. M. van Hardeveld, R.A. van Santen, J.W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7901.
- [11] F. Solymosi, L. Bugyi, *Surf. Sci.* 147 (1984) 685.
- [12] H. Yang, J.L. Whitten, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 5090.
- [13] A. G. Dietz III, L. D. Schmidt, *Appl. Catal. A* 180 (1999) 287.
- [14] A. S. Bodke, D. A. Olschki, L. D. Schmidt, *Appl. Catal. A* 201 (2000) 13.
- [15] A. Bockholt, L.S. Harding, R. M. Nix, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 3869.
- [16] H. J. Borg, R. M. van Hardeveld, J. W. Niemantsverdriet, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (1995) 3679.
- [17] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis* (Wiley, New York, 1994).
- [18] H. J. Borg, J. F. C. J. M. Reijerse, R. A. van Santen, J. W. Niemantsverdriet, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 10052.
- [19] P. W. Murray, F. M. Leibslé, G. Thornton, M. Bowker, V. R. Dhanak, A. Baraldi, M. Kiskinova, R. Rosei, *Surf. Sci.* 304 (1994) 48.
- [20] S. Lizzit, G. Comelli, Ph. Hofmann, G. Paolucci, M. Kiskinova, R. Rosei, *Surf. Sci.* 276 (1992) 144. Revisar
- [21] M. Kiskinova, S. Lizzit, G. Comelli, G. Paolucci, R. Rosei, *Appl. Surf. Sci.* 64 (1993) 185.
- [22] G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9901.
- [23] M. Mavrikakis, J. Rempel, J. Greeley, L. B. Hansen, J. K. Nørskov, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 6737.
- [24] J. T. Yates, P. A. Thiel, W. H. Weinberg, *Surf. Sci.* 84 (1979) 427.
- [25] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, edited by D. R. Lide (CRC Press, New York, 1996).
- [26] S. S. Mann, T. Seto, C. J. Barnes, N. Nishijima, *Surf. Sci.* 441 (1999) 507.
- [27] J. M. Hu, Y. Li, J-Q. Li, Y-F. Zhang, L-X. Zhou, *Act. Chim. Sin.* 61 (2003) 476.
- [28] A. Michaelides, P. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 9866.

[29] R. M. van Hardeveld, R.A. van Santen, J.W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 998.

[30] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5397.

[31] B. Silvi, A. Savin, *Nature* 371 (1994) 683.

7

Adsorción y descomposición de N_2O sobre Rh(111)

La interacción de la molécula de N_2O con la superficie de Rh(111) y su descomposición en forma de $N_2 + O$ y $NO + N$ se ha estudiado a partir de la teoría del funcional de la densidad con un modelo periódico. Los cálculos indican que las energías de adsorción son muy pequeñas para el N_2O sobre Rh(111). El modo de adsorción más estable energéticamente es el correspondiente a la adsorción en posición top por medio del N terminal con una energía de adsorción de ~ 0.40 eV. Existen dos modos de adsorción adicionales con una energía ~ 0.30 eV y que activan la molécula en su descomposición. La descomposición de N_2O sobre Rh(111) es un proceso muy exotérmico siendo N_2 y O adsorbido los productos favorecidos. Se han considerado dos caminos de mínima energía para la descomposición de N_2O en N_2+O y $NO + N$. La comparación de las barreras de energía potencial obtenidas para la descomposición indican que el camino favorecido es la rotura de N_2O en forma de N_2 y O adsorbido, como se observa experimentalmente.

7.1. Introducción

El óxido nitroso (N_2O) es un gas perjudicial para el medio ambiente porque contribuye a la desaparición de la capa de ozono y al efecto invernadero [1]. La emisión de N_2O está asociada a la industria química (principalmente a la producción de ácido nítrico) y, en concreto, al proceso de combustión. La emisión de N_2O está concentrada en un número limitado de grandes fuentes y, por ello, esta emisión se podría reducir en plazo relativamente corto de tiempo. La descomposición catalítica de N_2O en N_2 y O_2 representa una atractiva pero costosa tecnología para reducir la emisión de N_2O [2,3]. Catalizadores basados en Rh sobre diferentes soportes, incluyendo óxidos y zeolitas, se consideran como los sistemas más activos para la descomposición directa del N_2O a baja temperatura (<550 K),

comparados con catalizadores basados en otros metales nobles, como Ru, Pd y Pt, u otros metales de transición, como Cu, Co, Fe [4-11].

Para la reacción sobre el catalizador soportado se ha propuesto el siguiente esquema cinético, ec. 1-4 [12].



En estas ecuaciones el asterisco indica un centro de adsorción. La reacción se inicia por la adsorción de la molécula de N_2O sobre el centro activo (ec. 1), seguida de su descomposición en N_2 (gas) y oxígeno atómico adsorbido (ec. 2). El oxígeno puede desorberse mediante reacción directa con otra molécula de N_2O (ec. 3; reacción tipo Eley-Rideal, reacción de una molécula de reactivo adsorbida con otra en la fase gas) o por recombinación con otro átomo de oxígeno adsorbido (ec. 4; reacción tipo Langmuir-Hinshelwood, reacción de dos moléculas adsorbidas). En la práctica, las ec. 1 y 2 se combinan con la ec. 5 debido a que no todos los sitios de adsorción son activos para la descomposición del N_2O [13].



Tanaka y col. pulsando N_2^{16}O sobre catalizadores de Rh pretratados con $^{18}\text{O}_2$ a 493 K concluyeron que la desorción de O_2 ocurre como recombinación de oxígeno atómico sobre la superficie según la ec. 4 [14,15], mientras que estudios isotópicos de la descomposición de N_2O sobre catalizadores de Pt-Rh a 1023 K identificaron dos rutas para la formación de oxígeno molecular según las ecuaciones 2 y 3 [16].

La adsorción y descomposición de N_2O ha sido estudiada experimentalmente sobre superficies metálicas bien definidas [17-32]. Li y Browker [17], a partir de emisiones de adsorción y reacción en combinación con las técnicas LEED y XPS, concluyeron que el N_2O se descompone en N_2 a bajas temperaturas sobre Rh(111) y Rh(110). En un estudio cinético, Zaera and Gopinath [18,19] postularon que el N_2O podría ser un intermedio formado durante la reducción de NO a N_2 por CO

sobre Rh(111). De esta forma, se podría pensar en dos reacciones competitivas de descomposición de N₂O, una produciendo N₂ + O y la otra NO + N según las ecuaciones 5 y 6. La formación de NO a partir de la descomposición de N₂O no se ha publicado en la literatura, únicamente se ha observado la formación de N₂ y O₂.



Los estudios teóricos sobre la adsorción de N₂O sobre superficies metálicas son escasos. La adsorción de N₂O solo ha sido estudiada sobre Pd(100) [30,33,34], Ni(755) [35] y Pt(111) [36]. La molécula de N₂O se adsorbe sobre Pd(110) por medio del N terminal y el O, aunque debe puntualizarse que la diferencia entre los distintos modos de adsorción es muy pequeña y que las energías de adsorción dependen del recubrimiento de la superficie. Sobre Ni(755) o Ni[6(111)×(100)] se encontraron distintos modos de adsorción [35]. Las energías de adsorción calculadas sobre la superficie (111) eran muy pequeñas, sin embargo, se determinaron energías de adsorción de alrededor de 1 eV para la adsorción sobre los escalones de la superficie con la molécula adsorbida por medio del N terminal y el O.

Orita y Itoh [35] sugirieron energías de activación muy pequeñas para la descomposición de N₂O en forma de N₂ y O. Se han realizado algunos estudios teóricos sobre la descomposición de N₂O sobre diferentes sistemas, incluyendo metales de transición 3d [37,38] y zeolitas metálicas [39]. La descomposición de N₂O sobre óxidos metálicos ha sido estudiada tanto de forma experimental [40,41] como teórica [39,42,43]. Sobre la superficie del óxido, el efecto más importante es la polarización de la molécula inducida por el campo electrostático, de esta forma los mecanismos obtenidos no son extrapolables en principio a los metales.

Este trabajo se realizó con la finalidad de conocer los mecanismos de adsorción, activación y reactividad de N₂O sobre Rh, aspectos esenciales para el diseño y optimización del catalizador. Para ello, se han obtenido los modos de adsorción de N₂O sobre la superficie de Rh(111) y los caminos de reacción para la descomposición de N₂O en N₂ + O y NO + N mediante cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad.

7.2. Detalles computacionales

Los cálculos ab-initio, al igual que los cálculos realizados en los capítulos anteriores, se han realizado con el programa VASP [44,45]. Cronológicamente, estos cálculos fueron realizados con posterioridad a los de los capítulos anteriores y se consideraron algunas modificaciones respecto a los modelos anteriores, con el fin de obtener mejores resultados y reducir también el coste computacional. Un cambio es que los cálculos de este capítulo se realizaron con pseudopotenciales de tipo PAW (*Projector Augmented Wave*) [46,47]. Otra diferencia importante es que la celda unidad utilizada para este estudio fue una 2x2 (**Figura 7.1.**) con 5 capas y 4 átomos por capa.

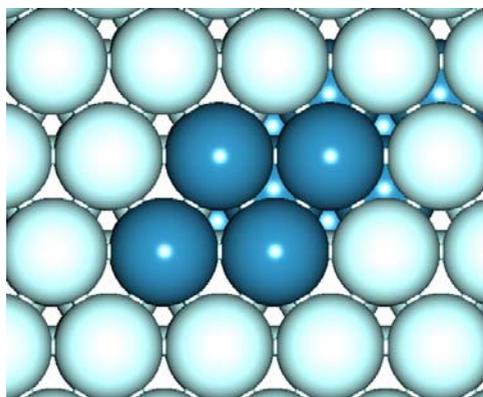


Figura 7.1. Vista frontal de la superficie de Rh(111). Los átomos oscuros muestran la celda unidad 2x2 utilizada.

Para producir el efecto de la superficie, se utilizó un espacio entre capas de 10 Å en la dirección z . En la búsqueda de los puntos estacionarios y caminos de reacción se permitió la relajación en las dos primeras capas, mientras que en las tres últimas se mantuvieron fijas. Los cálculos se realizaron con 5x5 puntos k y una

energía de *cut-off* para las ondas planas de 400 eV. Antes de fijar la configuración del modelo se realizaron cálculos previos para ajustar dichos parámetros. El funcional de correlación de intercambio fue el descrito mediante la corrección del gradiente propuesta por Perdew y Wang (PW91) [48]. La distancia Rh-Rh utilizada fue la correspondiente al valor optimizado para el cristal, con un parámetro de celda de 3.849 Å. Este valor es cercano al valor experimental de 3.803 Å. La optimización de la energía incluyó todos los grados de libertad de la molécula adsorbida y los de los átomos de las dos primeras capas, como se indicó anteriormente. La energía de adsorción (E_{ads}) se calculó a partir de la expresión:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{sub}} + E_{\text{N}_2\text{O}} - E_{\text{N}_2\text{O}/\text{sub}}$$

donde E_{sub} , $E_{\text{N}_2\text{O}}$ y $E_{\text{N}_2\text{O}/\text{sub}}$ corresponden a la energía del substrato metálico, de la molécula de N₂O en fase gas y del sistema total, respectivamente. Un valor positivo indica un proceso exotérmico. Para localizar los puntos de silla en los caminos de reacción se utilizó el método NEB (*Nudge Elastic Band method*) [49,50], implementado en VASP. El análisis de frecuencias mostró que los puntos de silla encontrados tenían únicamente una frecuencia imaginaria. Finalmente, La densidad de estados proyectada (PDOS) se determinó proyectando la función de onda sobre armónicos esféricos de tipo s, p y d con los radios recomendados por VASP.

7.3. Adsorción de N₂O sobre Rh(111)

La molécula de N₂O en la fase gas es lineal con simetría $C_{\infty v}$ y configuración electrónica ${}^1\Sigma^+$. Las distancias N-N y N-O calculadas son 1.153 Å y 1.209 Å, respectivamente. Estos valores se aproximan a los obtenidos experimentalmente, 1.1273 Å para la distancia N-N y 1.1851 Å para la distancia N-O [51]. También están de acuerdo con otros datos teóricos determinados utilizando diferentes métodos [52-55]. Como describieron Kokalj y col. [30,33,34], la adsorción de N₂O es posible mediante diferentes modos de adsorción sobre la superficie metálica. Estos autores obtuvieron que la energía de adsorción sobre Pd(110) por medio del

nitrógeno terminal y por medio de los dos átomos terminales (N_t, O_t) es 0.36 y 0.40 eV, respectivamente.

La tabla 7.1 muestra las energías de adsorción y parámetros estructurales para los puntos estacionarios encontrados en la adsorción de N_2O sobre Rh(111). Se obtuvieron cinco formas diferentes de adsorción de N_2O : dos modos η_1 (por medio del N_t y O_t) y tres modos η_2 ((N_t, N_c) , (N_t, O_t) , y (N_c, O_t)) sobre diferentes centros de adsorción (*top*, *bridge*, *hollow fcc*, y *hollow hcp*). No se encontró ningún punto estacionario con los tres átomos enlazados a la superficie.

Tabla 7.1. Parámetros estructurales y energías de adsorción de N_2O sobre Rh(111).

	Átomos enlazados	Posición ^a	E_{ads} / eV	distancia de enlace / Å		
				N-N	N-O	Rh-(N o O)
Fase gas				1.14	1.21	
η_1	N_t	T	0.39 (0.39)	1.15	1.21	1.98
		B	0.05	1.16	1.21	2.18
		H	0.00	1.17	1.21	2.25
	O	T	-0.03	1.15	1.20	2.95
		B	0.03	1.15	1.20	3.05
		H	-0.05	1.15	1.20	2.95
η_2	N_t-N_c	B-T	0.31 (0.35)	1.35	1.22	2.05 / 2.01
		T-T(di- σ)	0.19 (0.17)	1.25	1.24	2.00 / 2.08
		T-T(π)	-0.29	1.19	1.22	2.18 / 2.20
	N_t-O	T-T(di- σ)	0.30 (0.31)	1.20	1.32	2.00 / 2.09
		B-T	0.17	1.26	1.30	2.12 / 2.08
	N_c-O	T-T(di- σ)	-0.28	1.17	1.37	2.07 / 2.07
		T-T(π)	-0.15	1.15	1.20	2.95 / 2.71

^a T: *top*, B: *bridge*, H: *hollow* (ambas posiciones *hcp* y *fcc* han sido analizadas). Las posiciones entre paréntesis incluyen la corrección de la energía del punto cero, sólo han sido calculadas para las posiciones más estables.

7.3.1. Modos de adsorción η_1 .

El modo de adsorción más favorable es el correspondiente a la adsorción por medio del N terminal (N_t) sobre la posición *top* ($N_t top$, **Figura 7.2a**). La energía de adsorción para esta estructura es 0.39 eV. Esto está de acuerdo con el

comportamiento general encontrado para otros adsorbatos, como CO y NO, donde el modo de adsorción preferido se espera que sea por medio del átomo con menor densidad electrónica, debido a que de esta forma se reduce la repulsión de Pauli entre la superficie metálica y el adsorbato. Además, el orbital 6σ del N_2O , que es principalmente del O, está demasiado bajo en energía para interactuar con el metal, como se verá más adelante. La molécula en este modo de adsorción está ligeramente inclinada con un ángulo de $\sim 7^\circ$, pero como ya indicaron Kobal y col. [29], la curva de energía potencial en función del ángulo de inclinación es muy plana. La molécula de N_2O en este modo de adsorción apenas sufre distorsión ($d_{N-N}=1.145 \text{ \AA}$ and $d_{N-O}=1.21 \text{ \AA}$) a pesar de que la distancia Rh-N es bastante corta ($d_{Rh-N}=1.98 \text{ \AA}$). La energía de adsorción no es muy grande y es razonable pensar que este modo de adsorción llevará preferentemente a la desorción de N_2O antes que a sufrir una disociación química de acuerdo con las ecuaciones 4 y 5.

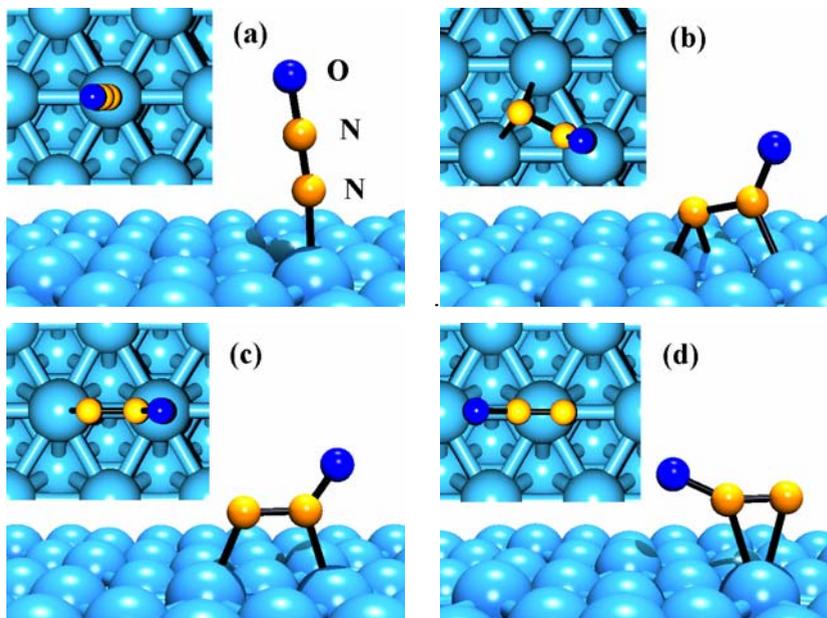


Figura 7.2. Modos de adsorción de N_2O sobre Rh(111): (a) adsorción η_1 : N_{top} ; (b) adsorción η_2 : $N_{bridge}-N_{top}$; (c) adsorción η_2 : $N_{top}-N_{top}$; (d) adsorción η_2 : $N_{top}-N_{bridge}$. La periodicidad ha sido eliminada para aportar claridad en las figuras.

La adsorción por medio del N_t en otras posiciones de la superficie no es favorable, lo que indica que el desplazamiento de la molécula de N_2O adsorbida por la superficie llevará espontáneamente a su desorción. La adsorción por medio del O es inestable. Los puntos estacionarios obtenidos para estas estructuras muestran una distancia a la superficie de 3Å y corresponden a estados fisisorbidos.

7.3.2. Modos de adsorción η_2 .

El modo η_2 más favorable es la adsorción de N_2O por medio de los dos átomos de N cuando el N_t está en posición *bridge* y el N_c está en posición *top* ($N_t\text{bridge}-N_c\text{top}$, **Figura 7.2b**). La energía de adsorción es 0.35 eV siendo este modo de adsorción ligeramente menos estable que el modo de adsorción η_1 $N_t\text{top}$. Existe una estructura N_t-N_c coordinada con ambos átomos de nitrógeno coordinados a dos posiciones *top* que presenta una energía de adsorción menor, 0.17 ($N_t\text{top}-N_c\text{top}$, **Figura 7.2c**). Estos dos modos planos de adsorción son similares al modo de adsorción di- σ encontrado en olefinas e induce a una variación importante de la geometría molecular [56,57]. Debido a la formación del enlace entre N_t , N_c , y Rh, la molécula pierde su estructura lineal. El ángulo N-N-O optimizado para estas estructuras coordinadas $N_t\text{bridge}-N_c\text{top}$ y $N_t\text{top}-N_c\text{top}$, ver las Figuras. 7.2b y 7.2c, es 123° y 130° , respectivamente. El cambio de la hibridación del N_c produce una importante variación en la distancia N-N (1.35Å para la coordinación $N_t\text{bridge}-N_c\text{top}$ y 1.25Å para la coordinación $N_t\text{top}-N_c\text{top}$) comparada con la distancia en la fase gas (1.15Å). Por el contrario, la distancia N-O permanece muy similar. En la estructura de la Figura 7.2b, $N_t\text{bridge}-N_c\text{top}$, la distancia N-N se alarga 0.20Å . Debido a que en esta estructura la distancia N-N se activa considerablemente mientras que la distancia N-O no se distorsiona, este modo es considerado como un punto de partida apropiado para la disociación de la molécula de N_2O , de acuerdo con la ec. 6, para producir las especies NO y N adsorbidas sobre la superficie. El coste energético para distorsionar la molécula de N_2O en la fase gas hasta la geometría de la molécula adsorbida es 3.03 eV para la coordinación $N_t\text{bridge}-N_c\text{top}$ y 1.77 eV para la coordinación $N_t\text{top}-N_c\text{top}$. De esta

forma, la pequeña energía de adsorción obtenida no es el reflejo de una débil interacción entre la molécula y la superficie, sino que es consecuencia de la necesidad de una gran energía para deformar la molécula a esa geometría.

Otro modo de adsorción obtenido coordinado a la superficie vía los dos átomos de N es el formado como consecuencia de una interacción π en posición *top* sobre un único átomo de Rh ($N_b N_c top$, **Figura 7.2d**). La energía de adsorción para este modo conduce a un valor endotérmico de -0.30 eV. La energía de deformación es menor que para los modos anteriores, 0.55 eV, pero la interacción con un único átomo de Rh es energéticamente insuficiente para estabilizar el sistema.

Los modos de adsorción por medio de los dos átomos terminales (N_t and O_t) son también estables. Se han determinado dos tipos de coordinación para estos modos. La energía de adsorción es 0.27 eV cuando la molécula está coordinada mediante los átomos terminales en posición *top* ($N_t top-O_t top$, **Figura 7.3a**). Cuando el N_t está en posición *bridge* ($N_t bridge-O_t top$, **Figura 7.3b**), la energía de adsorción se reduce a 0.18 eV. Los ángulos obtenidos son 128° y 122° para las estructuras $N_t top-O_t top$ y $N_t bridge-O_t top$, respectivamente. Las distancias N-O para las estructuras $N_t top-O_t top$ y $N_t bridge-O_t top$ son 1.32 y 1.30 Å, respectivamente. Las distancias N-N son 1.20 y 1.25 Å para las estructuras $N_t top-O_t top$ y $N_t bridge-O_t top$. Ambas distancias son significativamente mayores que las correspondientes para la molécula libre en la fase gas. Las energías de distorsión para estas estructuras son 1.95 eV ($N_t top-O_t top$) y 2.51 eV, ($N_t bridge-O_t top$). Ello es un indicativo claro de una fuerte interacción con el metal, del mismo modo que ocurría en las estructuras adsorbidas por medio de los dos átomos de nitrógeno.

Finalmente, los modos de adsorción η^2 donde la molécula se enlaza por medio del nitrógeno central y el oxígeno terminal (N_c-O_t) mostraron energías de adsorción endotérmicas. El modo de adsorción menos inestable corresponde a la energía de adsorción en posiciones *top* ($N_c-O_t top$; **Figura 7.4**) con una energía de adsorción de -0.15 eV.

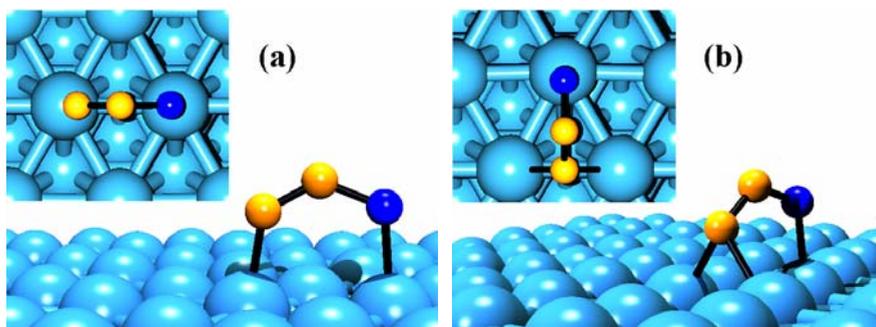


Figura 7.3. Modos de adsorción de N_2O sobre Rh(111) por medio de los dos átomos terminales: (a) $N_{top}-O_{top}$, b) $N_{bridge}-O_{top}$.

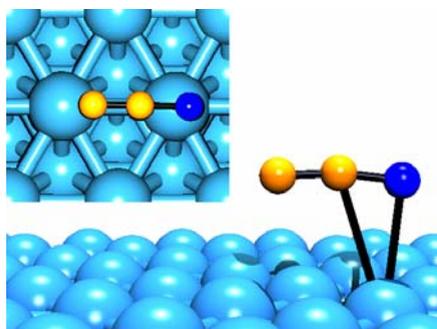


Figura 7.4. Adsorción π de N_2O por medio del enlace N-O.

7.3.3. Análisis del enlace

La **Figura 7.5** muestra la densidad de estados proyectada, PDOS, para la molécula libre de N_2O y la superficie de Rh, la molécula de N_2O monocoordinada N_{top} , los dos modos adsorbidos mediante N_t y O, $N_{top}-O_{top}$ y $N_{bridge}-O_{top}$ y el modo η_2 adsorbido mediante los dos N, $N_{bridge}-N_c$. Para la adsorción de

N₂O sobre la posición *top*, N_{*t*}*top*, se puede observar un desplazamiento de los orbitales 7σ y 2π a menores energías (3 eV y 1.5 eV, respectivamente). El átomo que más participa en el orbital 7σ de la molécula libre es el N_{*t*}. De esta forma, para la adsorción N_{*t*}*top*, el orbital 7σ es el orbital más afectado. La mezcla de los orbitales del N₂O con la banda metálica para este modo de adsorción no es muy grande, sugiriendo un enlace covalente débil, consistente con la pequeña energía de adsorción obtenida. La mayor mezcla se produce con el 2π. El orbital 3π en este modo de adsorción se ve poco afectado, indicando poca retrodonación del metal al adsorbato. Para la adsorción de los modos η², el desplazamiento del orbital 7σ es menor y el orbital 1π aumenta en energía, intercambiando el orden de estabilidad con el orbital 7σ. Estos modos de adsorción no son lineales pero utilizamos la clasificación σ y π para referirnos a los orbitales correspondientes en la molécula libre. Las bandas correspondientes a los orbitales 2π y 3π son muy ensanchadas, indicando una gran interacción π con la banda metálica. Los orbitales 2π y 3π se mezclan entre ellos, con lo que se esperan contribuciones del orbital 2π por encima del nivel de Fermi y del orbital 3π por debajo, ello indica donación y retrodonación electrónica de la superficie a la molécula, como en el modelo de Blyholder. Debido a que el orbital 3π es antienlazante, su ocupación parcial debilita el enlace intramolecular explicando el alargamiento de los enlaces N-N y N-O. Estas tendencias están de acuerdo con las descritas por Kokalj y col. sobre Pd(110) [33].

La **Figura 7.6.** muestra la diferencia de densidad electrónica respecto a los fragmentos separados para la adsorción de N₂O en posición N_{*t*}*top* y para la posición N_{*t*}*bridge*-N_{*c*}*top*. La molécula se polariza principalmente en el sistema π mostrando una despoblación de la densidad electrónica entre los enlaces.

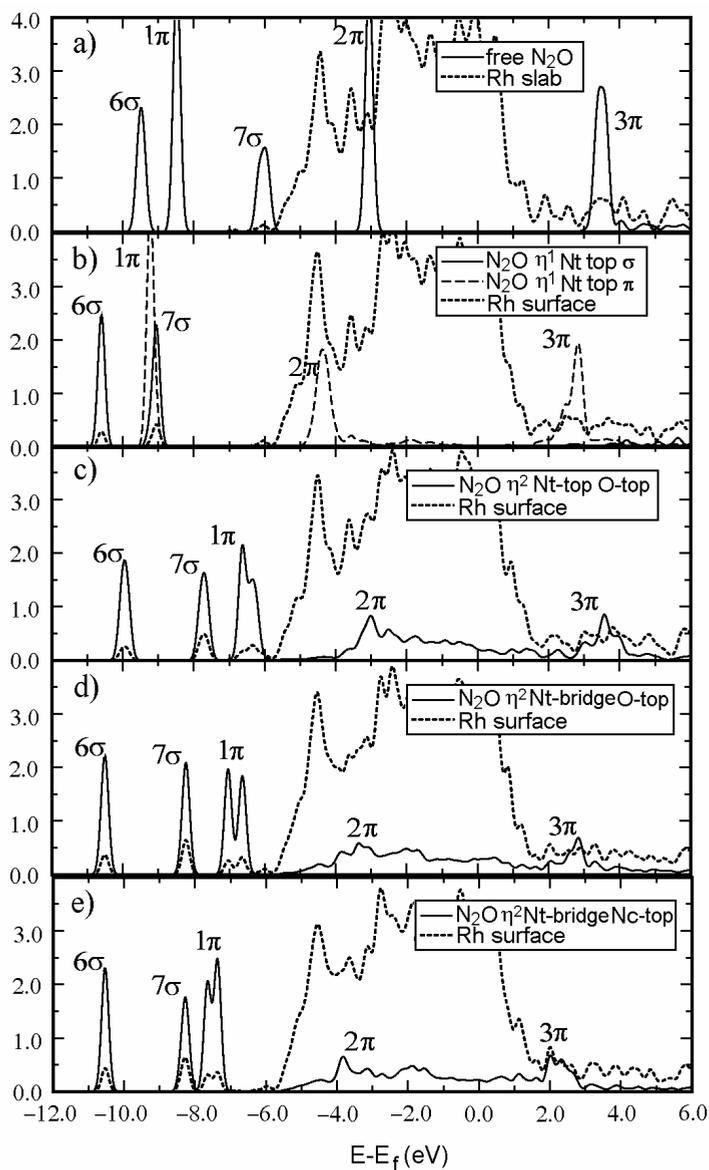


Figura 7.5. Densidad de estados proyectada sobre la molécula de N_2O libre y el slab de Rh (a) y para la adsorción de N_2O en los modos N_t top (b), N_t top-O-top (c), N_t bridge-O-top (d), y N_t bridge- N_c top (e).

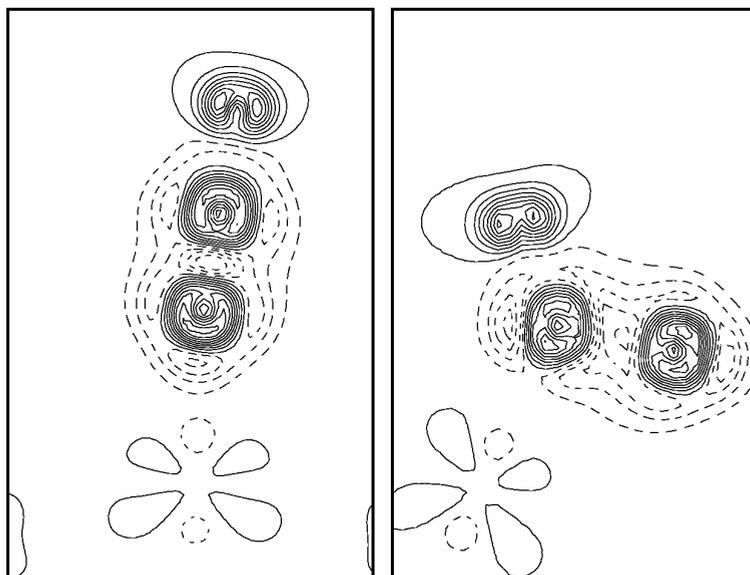


Figura 7.6. Mapa de diferencia de densidad electrónica para la molécula de N_2O adsorbida en la posición $N_t top$ (izquierda) y el modo de adsorción $\eta^2 N_t bridge-N_c top$ (derecha). La diferencia de densidad electrónica entre curvas continuas es de $0.4 \text{ electrones}/\text{\AA}^3$. Las líneas continuas y discontinuas corresponden a un incremento y una disminución de la densidad electrónica en el proceso de adsorción, respectivamente.

7.4. Reactividad del N_2O adsorbido sobre Rh(111)

El análisis del proceso de adsorción de la molécula de N_2O del apartado 7.3 ha mostrado que la superficie de Rh(111) puede activar los enlaces N-N y N-O de la molécula de N_2O cuando se produce la adsorción en forma paralela a la superficie. En el apartado anterior se vio que el modo de adsorción de N_2O más estable es sobre la posición top por medio del N, $N_t top$, con una energía de adsorción de 0.39 eV . Este modo de adsorción no induce cambios en las distancias de los enlaces como mostró la tabla 7.1. Por tanto, para que se inicie la descomposición, el primer paso debería ser la transformación de este modo de adsorción a un modo de adsorción con la molécula en una configuración angular.

7.4.1. Mecanismos de formación de N₂

Como se mostró en el capítulo 6, el N₂ solo es estable sobre la superficie de Rh(111) en la posición *top*, con una energía de adsorción de 0.50 eV. Debido a esto, es lógico pensar que el precursor de la descomposición de N₂O para formar N₂ sea la estructura de la Fig. 7.3a, N_{*t*}top-O_{*t*}top. Este modo de adsorción induce a una activación del enlace N-O. Esto estaría de acuerdo con la especie paralela a la superficie sugerida por Liu y col. [32] como precursor de la desorción de N₂ sobre Rh(110). La geometría del estado de transición que lleva desde el modo de adsorción N_{*t*}top hasta este precursor se muestra en la **Figura 7.7a**. La barrera de energía es de 0.34 eV. Los datos geométricos se muestran en la **Tabla 7.2**.

Tabla 7.2. Parámetros geométricos de los estados de transición de las reacciones indicadas. Distancias en Å y ángulo en grados.

Reacción	d(N-N)	d(N-O)	d(Rh-N)	d(Rh-N/O)	θ(N-N-O)
N₂O → N₂ + O					
N ₂ O (a;N _{<i>t</i>} top) →	1.16	1.22	2.14		154
N ₂ O (a;N _{<i>t</i>} top-O _{<i>t</i>} top)					
N ₂ O(a;N _{<i>t</i>} top-O _{<i>t</i>} top) →	1.19	1.45	1.99	2.03	121
N ₂ (a; <i>top</i>) + O (a; <i>hollow</i>)					
N₂O → N + NO					
N ₂ O (a;N _{<i>t</i>} top) →	1.18	1.21	2.01	2.71	154
N ₂ O (a;N _{<i>t</i>} top-N _{<i>c</i>} top)					
N ₂ O (a;N _{<i>t</i>} top-N _{<i>c</i>} top) →	1.28	1.24	2.06	1.98	130
N ₂ O (a;N _{<i>t</i>} bridge-N _{<i>c</i>} top)					
N ₂ O (a;N _{<i>t</i>} bridge-N _{<i>c</i>} top) →	1.86	1.19	1.94	1.93	120
N (a; <i>hollow</i>) + NO (a; <i>top</i>)					

Una vez formado el precursor, el segundo paso es la disociación del N₂O en N₂ y O atómico en sus posiciones más favorables energéticamente, la posición *top* y *hollow*, respectivamente. La energía de activación para este paso es 0.11 eV. El estado de transición se muestra en la **Figura 7.7b**. El proceso de disociación es muy exotérmico con una energía de -1.89 eV respecto al modo de adsorción del

N_2O más estable. Partiendo del precursor (Figura 7.3a), son posibles dos caminos de reacción: (1) descomposición o (2) conversión hacia el modo de adsorción en posición *top*. La barrera de energética para la descomposición es 0.11 eV mientras que la barrera para el cambio de modo de adsorción es 0.27 eV. De estos valores se deduce que la descomposición está favorecida.

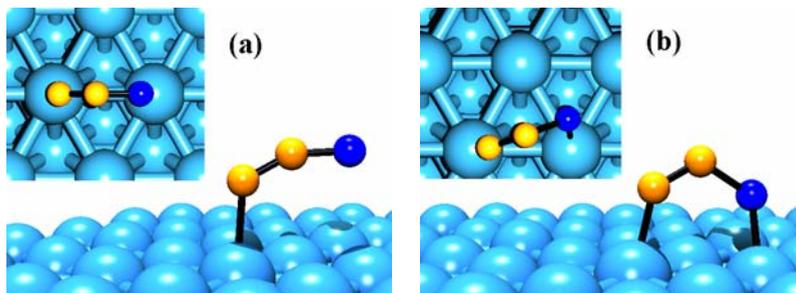


Figura 7.7. Estados de transición para (a) la transformación $\text{N}_{1\text{top}}$ a $\text{N}_{1\text{top}}\text{-O}_{\text{top}}$ ($E_{\text{act}} = 0.34$ eV) y (b) la disociación de N_2O en N_2 y O ($E_{\text{act}} = 0.11$ eV).

7.4.2. Mecanismos de formación de NO

La descomposición de N_2O para formar NO y N (ec. 6) puede ocurrir a partir de tres pasos elementales. El primer paso corresponde a la isomerización desde el modo de adsorción más estable del N_2O al modo de adsorción di- σ por medio de los dos nitrógenos ($\text{N}_{1\text{top}}\text{-N}_{\text{c}}\text{top}$, Figura 7.2c). Este proceso es endotérmico ($\Delta E = +0.22$ eV) y la barrera de energía calculada es 0.36 eV. El estado de transición se muestra en la **Figura 7.8.a**. Esta isomerización es seguida por el desplazamiento del N terminal desde la posición *top* hasta la posición *bridge* para formar el precursor en la disociación, la estructura de la Figura 7.2b ($\text{N}_{\text{bridge}}\text{-N}_{\text{c}}\text{top}$). Este paso es rápido porque la barrera energética es muy pequeña, 0.02 eV (**Figura 7.8b**) y es un proceso exotérmico con una diferencia de energía de -0.18 eV.

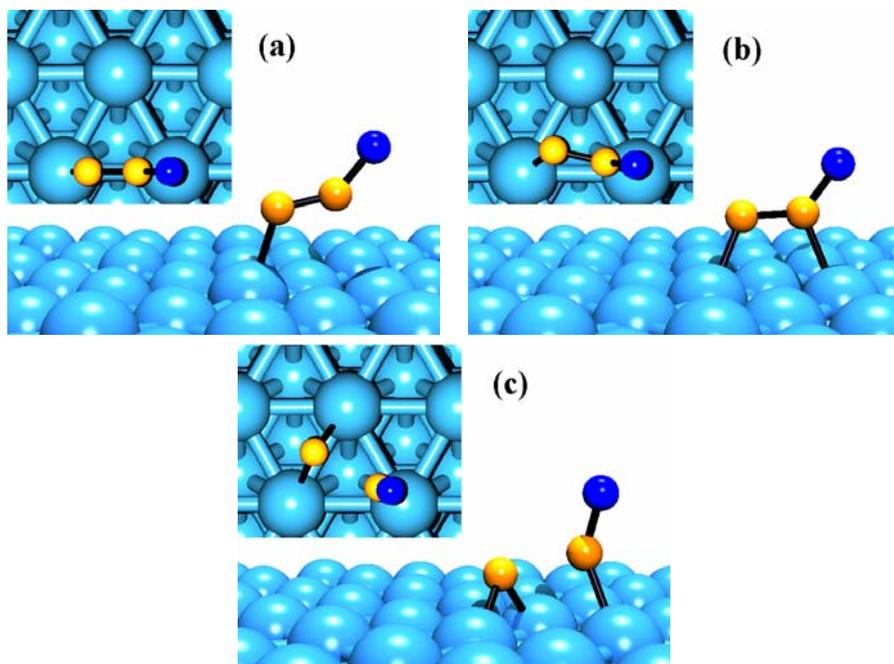


Figura 7.8. Estados de transición para (a) la transformación a $N_{ttop}-N_{ctop}$ ($E_{act} = 0.36$ eV), (b) el desplazamiento sobre la superficie ($E_{act}=0.02$ eV) y (c) la descomposición de N_2O en $NO+N$ ($E_{act}= 0.41$ eV).

El paso final es la rotura del enlace activado N-N. Este proceso es exotérmico con una diferencia de energía de -0.81 eV y una barrera de energía de 0.41 eV. El estado de transición se muestra en la **Figura 7.8c**.

En la **Figura 7.9**, se resumen todos los pasos para la descomposición en $N_2 + O$ y $NO + N$.

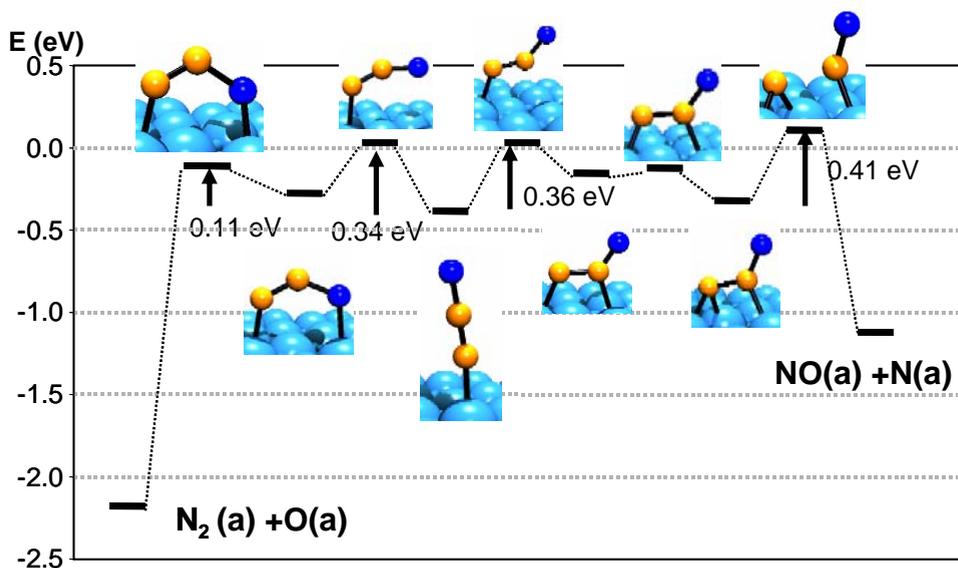


Figura 7.9. Caminos de reacción para la activación y descomposición de N_2O en N_2+O y $\text{NO}+\text{N}$. La energía del nivel cero corresponde a la situación de N_2O en fase gas y la superficie sin interacción. Las energías incluyen la corrección de punto cero.

Los cálculos indican que la descomposición de N_2O en N_2 y O adsorbido es un proceso exotérmico sobre $\text{Rh}(111)$. Debido a que la energía de adsorción de la molécula de N_2 sobre la superficie es pequeña, ésta se desorberá rápidamente y quedará O adsorbido sobre la superficie como se observa experimentalmente. La formación de NO es también un proceso exotérmico, pero menor que la descomposición en N_2 . La descomposición en NO debe superar dos barreras de alrededor de 0.4 eV . Por tanto, la descomposición en N_2 está favorecida tanto termodinámicamente como cinéticamente sobre la descomposición en NO . La ausencia de NO durante la descomposición del N_2O sobre Rh se debe principalmente a que la barrera de energía para la formación de N_2 es menor que la barrera de formación de NO y a la pequeña energía de adsorción de la especie N_2 . La energía de adsorción de N_2 es mucho más pequeña que la barrera de formación de N_2O , por tanto, la descomposición de N_2O en N_2 puede considerarse como un proceso irreversible sobre $\text{Rh}(111)$. Por otro lado, la energía de adsorción de NO es

superior a 2 eV [58] y es mayor que la energía de activación para la formación de N_2O ($E_{act} = 1.21$ eV). De esta forma, la descomposición en N_2 está favorecida sobre la descomposición en NO para la adsorción de N_2O sobre Rh(111).

Las constantes de velocidad han sido estimadas a partir de la teoría del estado de transición armónica. Los valores a 300 K y 600 K se muestran en la **Tabla 7.3**. La formación de N_2O partiendo de $NO + N$ puede descartarse a bajas temperaturas pero debería incluirse en un esquema de reacción a temperaturas altas. A 600 K, la constante de velocidad para esta reacción es de $1 \cdot 10^2$ s⁻¹.

Tabla 7.3. Constantes de velocidad estimadas para las reacciones sobre la superficie.

Reacción	k (s ⁻¹)	
	T=300K	T=600K
$N_2O \rightarrow N_2 + O$		
$N_2O(a;N_{i,top}) \rightarrow N_2O(a;N_{i,top}-O_{i,top})$	$1 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^{10}$
$N_2O(a;N_{i,top}-O_{i,top}) \rightarrow N_2(a;top) + O(a;hollow)$	$1 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^{13}$
$N_2O \rightarrow N + NO$		
$N_2O(a;N_{i,top}) \rightarrow N_2O(a;N_{i,top}-N_c,top)$	$3 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^9$
$N_2O(a;N_{i,top}-N_c,top) \rightarrow N_2O(a;N_{i,bridge}-N_c,top)$	$3 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^{10}$
$N_2O(a;N_{i,bridge}-N_c,top) \rightarrow N(a;fcc) + NO(a;top)$	$3 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^9$
$N(a;hollow) + NO(a;top) \rightarrow N_2O(a;N_{i,bridge}-N_c,top)$	$5 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^2$

Los procesos representados en la Figura 7.9 podrían explicar la producción de N_2 molecular a altas temperaturas como reducción de NO por CO sobre Rh(111) por medio de la formación y posterior descomposición de un intermedio N-NO como propusieron Zaera y Gopinath [18,19]. Aunque la energía de activación para la formación de NO_2 a partir de NO y N adsorbido sobre Rh(111) es relativamente alta (1.21 eV), es menor que la predicha teóricamente por Burch y col.[36], 1.78 eV, para la superficie de Pt(111). Debido a esta alta barrera, en dicho trabajo se descartaba este proceso y se especulaba con un proceso alternativo que involucraba el dímero $(NO)_2$. Sin embargo, un estudio reciente [31], en el que se muestra la formación de N_2O y N_2 sobre Pd(110) a partir de $NO+CO$, ha demostrado que el

camino a través de un intermedio adsorbido N_2O prevalece por debajo de los 600 K.

7.5. Conclusiones

La adsorción de la molécula de N_2O en la superficie de Rh(111) y su descomposición en forma de $N_2 + O$ y $NO + N$ se ha estudiado a partir de la teoría del funcional de la densidad con un modelo periódico. Los cálculos muestran energías de adsorción muy pequeñas para el N_2O sobre Rh(111). El modo de adsorción más estable energéticamente es el correspondiente a la adsorción en posición *top* por medio del N terminal con una energía de adsorción de ~ 0.40 eV. Existen dos modos adicionales de adsorción con una energía ~ 0.30 eV formando enlace con la superficie con los dos N y con el N terminal y el O. La descomposición de N_2O sobre Rh(111) es un proceso exotérmico siendo N_2 y O los productos favorecidos. Se han analizado dos caminos de mínima energía para la descomposición de N_2O en N_2+O y en $NO+N$. La descomposición en forma de N_2+O debe superar dos barreras de energía de 0.11 y 0.34 eV. Este proceso es muy exotérmico, con una energía de -1.89 eV. La descomposición en forma de $NO+N$ es menos exotérmica con una diferencia de energía de -0.81 eV y debe superar dos barreras de energía de 0.36 y 0.41 eV. Los datos obtenidos muestran que el camino favorecido tanto cinéticamente como termodinámicamente es la disociación en forma de N_2 y O adsorbido, como se observa experimentalmente sobre catalizadores basados en el Rh.

7.6. Referencias

-
- [1] J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, K. Schoffel, J.A. Moulijn, J.A. Appl. Catal. B. Env. 44 (2003) 117.
- [2] J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, G. Mul, X. Xu, J. A. Moulijn, Catal. Today 76 (2002) 55.
- [3] J. Pérez-Ramírez, E. V. Kondratenko, Chem. Commun. 4 (2004) 376.
- [4] K. Doi, Y. Y. Wu, R. Takeda, A. Matsunami, N. Arai, T. Tagawa, S. Goto, Appl. Catal. B. Env. 35 (2001) 43.
- [5] Y. Li, J. N. Armor, Appl. Catal. B. Env. 1 (1992) L21.
- [6] T. W. Dann, K. H. Schulz, M. Mann, M. Collings, Appl. Catal. B. Env. 6 (1995) 1.
- [7] S. Imamura, T. Kitao, H. Kanai, H. S. Shono, K. Utani, H. Jindai, React. Kin. Catal. Lett. 61 (1997) 201.
- [8] K. Yuzaki, T. Yarimizu, K. Aoyagi, S. Ito, K. Kunimori, Catal. Today 45 (1998) 129.
- [9] J. Oi, A. Obuchi, G. R. Bamwenda, A. Ogata, H. Yagita, S. Kushiyama, K. Mizuno, Appl. Catal. B. Env. 12 (1997) 277.
- [10] J. Pérez-Ramírez, J. Overeijnder, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Appl. Catal. B. Env. 23 (1999) 59.
- [11] S. Alini, F. Basile, A. Bologna, T. Montanari, A. Vaccari, Surf. Sci. Catal. 143 (2002) 131.
- [12] F. Kapteijn, J. Rodríguez-Mirasol, J. A. Moulijn, Appl. Catal. B. Env. 9 (1996) 25.
- [13] H. Kobayashi, M. Kobayashi, Catal. Rev.-Sci. Eng. 10 (1974) 139.
- [14] S. Tanaka, K. Yuzaki, S. Ito, H. Uetsuka, S. Kameoka, K. Kunimori, Catal. Today 63 (2000) 413.
- [15] S. Tanaka, K. Yuzaki, S. Ito, S. Kameoka, K. Kunimori, J. Catal. 200 (2001) 203.
- [16] E. V. Kondratenko, J. Pérez-Ramírez, Catal. Lett. 91 (2003) 211.
- [17] Y. Li, M. Bowker, Surf. Sci. 348 (1996) 67.

-
- [18] F. Zaera, C. S. Gopinath, *Chem. Phys. Lett.* 332 (2000) 209
- [19] F. Zaera, C. S. Gopinath, *J. Mol. Catal. A. Chem.* 167 (2001) 23.
- [20] N. R. Avery, *Surf. Sci.* 131 (1983) 501.
- [21] J. C. L. Cornish, N. R. Avery, *Surf. Sci.* 235 (1990) 209.
- [22] G. Ceballos, H. Wende, K. Baberschke, D. Arvanitis, *Surf. Sci.* 15 (2001) 482.
- [23] P. Väterlein, T. Krause, M. Bäßler, R. Fink, E. Umbach, J. Taborski, V. Wüstenhagen, W. Wurth, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 4749.
- [24] D. A. Hoffman, J. B. Hudson, *Surf. Sci.* 180 (1987) 77.
- [25] R. Sau, J. B. Hudson, *J. Vac. Sci. Technol.* 18 (1981) 607.
- [26] Y. Ohno, K. Kimura, M. Bi, T. Matsushima, *J. Chem. Phys. B.* 110 (1999) 8221.
- [27] S. Haq, A. Hodgson, *Suf. Sci.* 463 (2000) 1.
- [28] Y. Ohno, I. Kobal, H. Horino, I. Rzeznicka, T. Matsushima, *Appl. Surf. Sci.* 273 (2001) 169.
- [29] I. Kobal, K. Kimura, Y. Ohno, T. Matsushima, *Surf. Sci.* 445 (2000) 472.
- [30] A. Kokalj, I. Kobal, H. Horino, Y. Ohno, T. Matsushima, *Surf. Sci.* 506 (2002) 196.
- [31] Y. Ma, I. Rzeznicka, T. Matsushima, *Chem. Phys. Lett.* 388 (2004) 201.
- [32] S. Liu, H. Horino, A. Kokalj, I. Rzeznicka, K. Imamura, Y. Ma, I. Kobal, Y. Ohno, A. Hiratsuka, T. Matsushima, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 3828.
- [33] A. Kokalj, I. Kobal, T. Matsushima, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 2741.
- [34] A. Kokalj, *Surf. Sci.* 213 (2003) 532.
- [35] H. Orita, N. Itoh, *Surf. Sci.* 550 (2004) 166.
- [36] R. Burch, S.T. Daniells, P. Hu, *J. Chem Phys.* 117 (2002) 2902.
- [37] Y. Zhang, Y. Sun, A. Cao, J. Liu, G. Fan, *J. Mol. Struc. (Theochem)* 623 (2003) 245.
- [38] A. Delabie, C. Vinckier, M. Flock, K. Pierloot, *J. Phys. Chem. A.* 105 (2001) 5479.
- [39] A. Snis, H. Miettinen, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 2555-2561.
- [40] X. Lu, X. Xu, N. Wang, Q. Zhang, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 3373.

-
- [41] A.L. Yakovlev, G.M. Zhidomirov, R.A. Van Santen, *Catal. Lett.* 75 (2001) 45.
- [42] E. J. Karlsen, L. G. M. Pettersson, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 5719.
- [43] E. J. Karlsen, M. A. Nygren, L. G. M. Pettersson, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 7868.
- [44] G. Kresse, J. Hafner, *J. Phys. Rev. B* 47 (1993) C558.
- [45] G. Kresse, J. Furthmüller, *J. Comp. Mat. Sci.* 6 (1996) 15.
- [46] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1980) 7892.
- [47] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1994) 8245.
- [48] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [49] G. Mills, H. Jónsson, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 1124.
- [50] G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jónsson, *Chem. Phys.* 113 (2000) 9901.
- [51] J.-L. Teffo, A. Chendin, *J. Mol. Spect.* 138 (1989) 134.
- [52] A. Lesar, M. Hodoseck, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 9410.
- [53] F. Wang, R. D. Harcourt, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 1304.
- [54] X. Solans-Monfort, M. Sodupe, V. Branchadell, *Chem. Phys. Lett.* 368 (2003) 242.
- [55] F. Wang, R. D. Harcourt, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 1304.
- [56] C. E. Anson, N. Sheppard, B. R. Bender, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 529
- [57] A. Valcárcel, J. M. Ricart, A. Clotet, A. Markovits, C. Minot, F. Illas, *Surf. Sci.* 519 (2002) 250.
- [58] D. Loffreda, D. Simon, P. Sautet, *Chem. Phys. Lett.* 291 (1998) 15.

8

Conclusiones

Las conclusiones más importantes que pueden extraerse de este trabajo son:

- Comparación de CO y CN sobre las superficies (111) de Rodio, Niquel, Paladio y Platino: Para todos los metales considerados, la distancia C-O aumenta cuando se adsorbe en posición *top*, mientras que la distancia C-N decrece. Esto es una indicación de que el enlace molecular se refuerza para CN mientras que se debilita para CO como se observa a partir de los desplazamientos en las frecuencias de vibración y a partir del análisis de la función ELF. Los orbitales que participan en el enlace con la superficie metálica tanto para CO como CN son el 4σ , 1π , 5σ y 2π . Para el caso de CN, la mezcla de estos orbitales con la banda metálica es mucho mayor debido a que los orbitales de CN son más difusos que los de CO. La mayor mezcla de los orbitales para el caso de CN produce una mayor energía de adsorción. Para aumentar y disminuir las interacciones atractivas y repulsivas, respectivamente en la adsorción, la molécula se polariza mediante rehibridación del 4σ con el 5σ y el 1π con el 2π para la adsorción por medio del C. Estos orbitales interaccionan a su vez con la banda metálica. Como resultado, el 5σ tiene contribuciones por encima del nivel de Fermi y pasa a estar parcialmente des poblado produciendo la llamada donación electrónica de la molécula al metal en el modelo de Blyholder. Por otro lado, la adsorción produce contribuciones del 2π por debajo del nivel de Fermi y éste pasa a estar parcialmente ocupado produciendo la retrodonación electrónica del metal a la molécula. La donación en el caso del CO y CN son parecidas, entre 0.4 y 0.6 e, sin embargo la retrodonación es mucho mayor en el caso del CO. La mayor cantidad de retrodonación producida en el caso del CO explica el debilitamiento del enlace molecular. La carga neta sobre la molécula obtenida para las diferentes superficies oscila entre 0.05-0.22 e para el caso de CO y 0.57-0.65 e para el caso de CN. Los resultados obtenidos

muestran una correlación entre la carga de la molécula y la frecuencia de vibración. Cuanto mayor es la carga, mayor es la retrodonación que la donación, por tanto, mayor es el debilitamiento del enlace molecular y menor es la frecuencia de vibración obtenida. El estudio topológico de la función ELF muestra un debilitamiento del enlace C-O y un reforzamiento del enlace C-N. La población de la cuenca V(O) aumenta con la adsorción indicando un aumento del carácter nucleofílico del oxígeno. A partir de la mezcla de los orbitales moleculares de CN con la banda metálica observada en la DOS y la carga neta obtenida sobre la molécula de CN, concluimos que el enlace CN con la superficie metálica es de carácter covalente parcialmente iónico con una carga de $\sim 0.5-0.6$ e. El enlace del CO con la superficie muestra un carácter únicamente covalente como fue establecido en estudios anteriores.

- Adsorción de CN sobre Pt(111): Los puntos estacionarios encontrados muestran geometrías donde la molécula de CN está siempre perpendicular a la superficie. La geometría más favorable energéticamente corresponde a la adsorción de la molécula C-coordinada sobre la posición *top*. Las estructuras C-coordinadas son ~ 1 eV más estables que las estructuras donde el CN se coordina por medio del N. El análisis de frecuencias de vibración muestra que los puntos estacionarios encontrados sobre las posiciones *hollow* son mínimos de energía mientras que los obtenidos sobre la posición *bridge* son puntos estacionarios de segundo orden. La diferencia de energía entre distintas posiciones es muy pequeña debido a la compensación entre las interacciones de tipo σ y tipo π . Esto produce una gran movilidad de la molécula de CN sobre la superficie de Pt(111). La frecuencia de vibración obtenida para el CN en su posición más favorable es 2094 cm^{-1} , valor muy cercano al experimental. A partir del análisis de DOS y la carga neta obtenida se puede concluir que el enlace con la superficie es de tipo covalente con contribuciones iónicas, con una carga neta que oscila entre -0.5 y -0.6 e para los distintos modos de adsorción. La superficie de energía potencial para la difusión de CN muestra que la especie CN tiene una gran movilidad sobre la superficie con una barrera en el punto de silla de tan solo $0.10-0.12$ eV. El camino de mínima energía

para el cambio de coordinación entre C y N muestra que la molécula adsorbida vía N puede evolucionar muy fácilmente a C-coordinación con una pequeña barrera energética de 0.21 eV.

- Adsorción de C, N e H sobre Rh(111): Los puntos estacionarios para la adsorción de C, N e H sobre la superficie de Rh(111) muestran que la posición más favorable energéticamente es la posición *hcp* para C y N. Para H, la posición más favorable es la *fcc*. El análisis de frecuencia muestra que la posición *bridge* es un punto de silla para la difusión de átomos de C y N, mientras que la posición *top* es un punto estacionario de segundo orden sobre la superficie de energía potencial. La barrera de energía para la difusión de C es menor que para la difusión de N con un valor de 0.67 y 0.72 eV para C y N respectivamente para la difusión de *hcp* a *fcc*. El H muestra barreras muy pequeñas para su difusión como es observado experimentalmente.

- Formación competitiva de CN y N₂ sobre Rh(111): El modo de adsorción más favorable para la adsorción de CN es sobre el centro de adsorción *fcc* por medio del C. Esta estructura tiene una energía de formación de -0.16 eV y una energía de enlace respecto a la molécula de CN en fase gas de 3.90 eV. La barrera energética para la formación y descomposición de CN es 1.73 y 1.89 eV respectivamente. La barrera energética de formación de la CN es muy similar a la barrera de descomposición, sin embargo, experimentalmente se observa que el CN es una especie muy estable sobre Rh(111) que necesita energías muy altas para su descomposición. La explicación de esta estabilidad reside en la gran movilidad del CN sobre la superficie. La disociación de CN necesita de una gran pérdida de entropía que no se compensa energéticamente. La adsorción de N₂ sobre Rh(111) únicamente es favorable en la posición *top* con una energía de enlace de 0.50 eV y una energía de formación respecto los átomos adsorbidos de -0.35 eV. La barrera de formación de N₂ es de 2.10 eV. Esta barrera es mayor que la de formación de CN, lo cual explica la formación preferente de CN sobre N₂, observada experimentalmente. La explicación de que la barrera de formación N₂ es mayor que la de formación de CN reside en que el N adsorbido necesita activarse a una

posición menos coordinada para poder reaccionar y esto supone un aumento de energía. El C por el contrario no necesita activarse a una posición menos coordinada debido a que sus valencias están menos saturadas.

- Formación de HCN sobre Rh(111): La adsorción de HCN y HNC puede ocurrir tanto de forma perpendicular como paralela a la superficie. La adsorción perpendicular de HNC por medio del C presenta una menor energía sobre la superficie que la adsorción perpendicular de HCN vía N. El modo de adsorción más favorable energéticamente corresponde a la especie HNC adsorbida perpendicularmente a través del C sobre el hueco *hcp*. Esta estructura tiene una energía de formación de -0.47 eV y una energía de adsorción respecto a HCN libre de 1.31 eV. La adsorción perpendicular de HNC muestra una inclinación del enlace N-H que no es observada en la adsorción perpendicular de HCN. Esto es debido a que la rehibridación de los orbitales en la adsorción perpendicular de HNC es mucho mayor que en la adsorción perpendicular de HCN. La adsorción de HCN y HNC, al igual que la adsorción de CN, muestra distintos modos de adsorción en un intervalo pequeño de energía. La estructura más favorable para HCN corresponde a la adsorción de forma paralela a la superficie mediante enlace con C y N. El camino menos energético para la formación de HCN es a partir de CH y N. La barrera energética para esta reacción es de 1.35 eV. Este valor es menor que la barrera obtenida para el acoplamiento directo de C y N, 1.73 eV. El camino de reacción a partir de CH es menos energético debido a que el CH tiene una menor interacción con la banda metálica que el C y su activación para formar el estado de transición es menor.

- Adsorción y descomposición de N₂O sobre Rh(111): Los cálculos muestran energías de adsorción muy pequeñas para el N₂O sobre Rh(111). El modo de adsorción más estable energéticamente es el correspondiente a la adsorción en posición *top* por medio del N terminal con una energía de adsorción de ~0.40 eV. Existen dos modos adicionales de adsorción con una energía ~0.30 eV formando enlace con la superficie con los dos N y con el N terminal y el O. La descomposición de N₂O sobre Rh(111) es un proceso exotérmico siendo N₂ y O los

productos favorecidos. Se han analizado dos caminos de mínima energía para la descomposición de N_2O en N_2+O y en $\text{NO}+\text{N}$. El proceso de disociación en forma de N_2+O es muy exotérmico con una diferencia de energía de -1.89 eV y presenta dos barreras de energía de 0.11 y 0.34 eV. La descomposición en forma de $\text{NO}+\text{N}$ es menos exotérmica, -0.81 eV y debe superar dos barreras de energía de 0.36 y 0.41 eV. Los datos obtenidos muestran que el camino favorecido, tanto cinéticamente como termodinámicamente, es la disociación en forma de N_2 y O adsorbido, como se observa experimentalmente sobre catalizadores basados en el Rh.

9

Publicaciones

A continuación se presenta una lista de las publicaciones derivadas del trabajo realizado en esta tesis y los artículos publicados hasta el momento.

- “*Adsorption of CO and CN on transition metal surfaces: a comparative study of the bonding mechanism*”, F. Ample, D. Curulla, F. Fuster, A. Clotet, J. M. Ricart, *Surface Science* 497 (2002) 139.
- “*Structure and bonding mechanism of cyanide adsorbed on Pt(111)*”, F. Ample, A. Clotet, J. M. Ricart, *Surface Science* 558 (2004) 111.
- “*Competitive CN and N₂ formation on Rh(111): a case of entropic stabilization*”, F. Ample, J. M. Ricart, A. Clotet, D. Curulla, J. W. Niemantsverdriet, *Chemical Physics Letters* 385 (2004) 52.
- “*DFT study of N₂O adsorption and reactivity to N₂ and NO on Rh(111)*”, J. F. Paul, J. P. Ramirez, F. Ample, J. M. Ricart, *The Journal of Physical Chemistry B* (2004) en impresión.
- “*Structure and catalytic processes of N-containing species on Rh(111)*”, J. M. Ricart, F. Ample, A. Clotet, D. Curulla, J.W. Niemantsverdriet, J. F. Paul, J. Pérez-Ramírez, *Catalysis Today*, enviado para su publicación.
- “*DFT study of the CN and HCN formation on Rh(111)*”, F. Ample, J. M. Ricart, A. Clotet, D. Curulla, J. W. Niemantsverdriet, en preparación.



ELSEVIER

Surface Science 497 (2002) 139–154



www.elsevier.com/locate/susc

Adsorption of CO and CN⁻ on transition metal surfaces: a comparative study of the bonding mechanism

Francisco Ample^a, Daniel Curulla^a, Franck Fuster^b, Anna Clotet^a,
Josep M. Ricart^{a,*}

^a *Facultat de Química, Departament de Química Física i Inorgànica i Institut d'Estudis Avançats, Universitat Rovira i Virgili,
Pl. Imperial Tàrraco 1, 43005 Tarragona, Spain*

^b *Laboratoire de Chimie Théorique (UMR-CNRS 7616), Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252-Paris Cédex, France*

Received 15 June 2001; accepted for publication 26 September 2001

Abstract

A comparative study of the chemisorption of the isoelectronic species CO and CN⁻ on Rh, Ni, Pd and Pt(111) surfaces has been performed using the cluster model approach and the density functional theory. The CO bond is weakened whereas the CN⁻ one is strengthened upon chemisorption in agreement with experimental evidence based on shifts to lower or higher frequencies, respectively, with respect the vibrational frequency of the free adsorbate. The details of the chemisorption bond have been studied using different techniques including a topological analysis of the electron localization function and the projection orbitals method. Finally, a correlation between the substrate-adsorbate charge transfer and the frequency shift has been found. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Density functional calculations; Chemisorption; Metallic surfaces; Carbon monoxide; Cyanogen

1. Introduction

Carbon monoxide as a probe molecule on transition metal surfaces has been the most studied chemisorption system from both experimental and theoretical point of view due to both, fundamental and applied interest. Apart from the geometrical properties, binding site, vibrational frequencies, coverage effects, in both UHV and electrochemical conditions, a special attention has been devoted to study the mechanism of the chemisorption bond.

In addition, CN adsorption has received considerable attention and the relationship with CO would be interesting.

The first explanation of the bonding mechanism for the chemisorption of CO was done by Blyholder in 1964 [1], who extended the well-known Dewar–Chatt–Duncanson model [2,3] describing the metal–ligand interactions in terms of donation and back-donation chemical mechanisms. The model describes the CO–metal bonding as arising from charge transfer from the CO-5σ to unoccupied metal orbitals and also from the metal to 2π empty orbitals of CO (back donation). A large amount of work have been devoted to explain the various features of the CO chemisorption using

* Corresponding author.

E-mail address: ricart@quimica.urv.es (J.M. Ricart).

these ideas [4–18]. The Blyholder method is essentially correct but fails to explain vibrational shifts [4,14,15] because it neglects important effects as the Pauli repulsion between the frozen electronic densities of the interacting fragments and the polarization of the subunits. Some authors have concluded that the model is not adequate [13] and others that it is oversimplistic [11]. However, Pacchioni et al. [7], after a systematic investigation of M–CO (M = Ni, Pd, Pt), discriminating the importance of relativistic effects concluded that the “classical” concepts are essentially correct.

One of the first successful theoretical tool developed to characterize the adsorbate-surface bonding was the analysis of different orbital interactions: the most important interactions involve occupied orbitals on one side and empty orbitals on the other side. According to their energy and symmetry, this may result in a charge transfer or dative bonding from the adsorbate to the surface or vice versa. Interaction which involves two occupied orbitals is purely repulsive and is known as Pauli or steric repulsion. This interaction, often underestimated in the interpretation of surface phenomena implies a redistribution of the electrons within the levels around the Fermi level. Finally, the bonding combination between two empty orbitals induces, in the solid, the lowering of the two interacting levels below the Fermi level with changes in the surface electronic structure.

The orbital interaction scheme (Ref. [6] and references therein) assumes that chemical bonding at surfaces can be best described in terms of frontier orbitals. However, there exists several cases where the interaction is dominated by electrostatics. In order to quantify the different bonding contributions Bagus et al. [19,20] have proposed the decomposition of the interaction energy arising from two fragments, using the constrained space orbital variation (CSOV), as the sum of several contributions. These includes the Pauli repulsion, intraunit or polarization terms and interunit or charge donation contributions (donation and back donation in reference to the Blyholder model). The contributions are computed consecutively, each step containing the precedent ones thus giving, at the end, the final interaction energy between the two units. See Ref. [21] for complete details, Ref.

[22] for the extension of the method to DFT and [9,14,15,22] for recent applications. Other energy partitions to be considered were proposed by Morokuma [23,24] and Ziegler and Rauk [25] implemented in the ADF code [26]. Techniques based in the decomposition of the electronic density have also been used, as the classic Mulliken population analysis [27] with its well-known drawbacks, the natural bond order (NBO) analysis proposed by Weinhold and coworkers [28] or the charge decomposition analysis developed by Dapprich and Frenking [29] and applied also to the chemisorption bond [9].

The ideas underlying the theory of chemical bond essentially rely on a local description of the matter in which atoms are bonded together to form molecules or crystals and within which it is possible to identify chemically significant regions. The topological analysis of the electronic density or its Laplacian is a powerful tool to get a better understanding of the chemical bond. It is based on the theory of dynamical systems and the best known development and applications were made by Bader [30]. Recently, the electron localization function (ELF) introduced by Becke and Edgecombe [31] has received a considerable attention. Its topological analysis was developed by Silvi and Savin [32].

Another method used to analyze the bonding is the use of orbital projections [15,33,34]. This technique provides the expectation value of the occupation of a given orbital in the total wave function and permits to extract an electronic net charge for the atoms. It has been demonstrated that these charges are always more confident than the Mulliken ones, avoiding some of its drawbacks.

To finish this rapid overview of the different techniques, we have to mention the analysis of the charge density differences. Regions of space where electronic charge is accumulated with respect to the separate fragments may indicate the formation of covalent bonds. However, charge rearrangements can be generated by polarization effects which what requires some care in the interpretation. In fact, covalent and dative bond, according to the Lewis approach, require the sharing of an electron pair rather than a charge concentration.

Therefore, the purpose of this work is to examine the contribution of the topological methods

to the understanding of the surface chemical bond. To this end, we have considered CO and CN⁻ chemisorption on Rh, Ni, Pd and Pt(111) surfaces. There is an extensive knowledge for CO and the comparison with the isoelectronic CN⁻ will provide a deeper insight in the chemisorption bond. CN⁻ is known to increase its vibrational frequency when chemisorbed on a metal surface by about 80 cm⁻¹ [35–40], showing a completely different behavior than CO. Moreover, this issue was rationalized by Philpott et al. [41,42] showing that the bond is mainly electrostatic and Hermann and Bagus using the CSOV method [43]. The topological analysis presented in this paper will be completed by using the projection orbital technique and a study of orbital interactions in the spirit of Hoffmann's analysis for the metal–surface bond.

2. Methodology and computational details

The interaction of the CO and CN⁻ molecules on the (111) surfaces of Rh, Ni, Pd and Pt have been investigated by means of the ab initio cluster model approach. The cluster model used to represent the metal surface is always a M₁₀(7,3) where the numbers in parenthesis indicate the number of atoms in the first and second layer, respectively. See Fig. 1. The positions of the metal atoms in the clusters have been fixed as in the respective bulk without attempting to optimize the metal–metal distance. The symmetry point group being always C_{3v}. The electronic structure of the cluster models above described and of those resulting of the interaction with CO and CN⁻ has been investigated with the hybrid B3LYP density functional theory based method [44]. The Kohn–Sham molecular orbitals used to define the electron density have been expressed as a linear combination of Gaussian type orbitals. C, O and N atoms have been described with a standard 6-31G* basis set, which is of split valence plus polarization quality. In the case of the CN⁻ with a strong anionic character, the basis set could be considered poor. Adding more polarization functions would have a significant effect on the total energy. How-

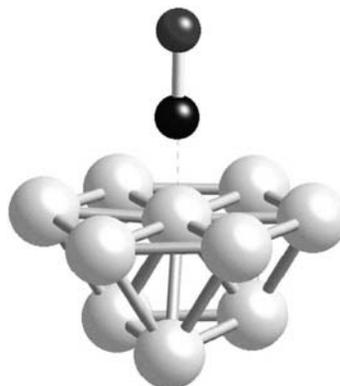


Fig. 1. Schematic representation of the CO(CN)–M₁₀ cluster models used to represent the chemisorption on the M(111) surfaces.

ever, the effect on the general features of the charge distribution would be much smaller and we justify this election because the aim of the present work is mainly qualitative without pretending to obtain very accurate results. For all the clusters, the metal atoms are described by means a relativistic small core effective core potential (ECP) leaving explicitly the *n*th valence shell and $(n - 1)s^2p^6$ semi-core electrons. The ECP parameters were taken from Hay and Wadt and we use the standard LANL2DZ basis, an unsegmented [3s,3p,2d] contraction of the (5s,5p,4d) primitive set reported also by Hay and Wadt [45]. The electronic state considered for the naked clusters and the adsorbate–cluster systems was taken as the lowest energy closed shell configuration.

The CO and CN⁻ molecules were taken C-down and on top of the surface central metal atom. Optimizations of the adsorbate coordinates have been performed by means of analytical gradients of the B3LYP energy with the restrictions of maintaining the molecules normal to the surface and fixing the metal atoms. The harmonic vibrational frequencies (adsorbate stretching and

adsorbate–metal frustrated translation) of the chemisorbed species were computed by explicit diagonalization of the hessian matrix. As the metal atoms coordinates are not optimized the only accurate frequency is the intramolecular adsorbate stretching while the frustrated translation is only approximate because the underneath metal atom has kept fixed. This is consistent with the usual choice of infinite substrate mass to decouple the internal adsorbate modes from the surface phonons.

Once the optimized structures were obtained, the orbital projections, the ELF topological analysis and a simulated density of states using the Khon-Sham eigenvalues, in the spirit of Hoffman's analysis were considered.

The ELF can be defined as [31]

$$\eta(r) = \frac{1}{1 + \left(\frac{D^\sigma(r)}{D_0^\sigma(r)}\right)^2}$$

where $D^\sigma(r)$ and $D_0^\sigma(r)$ represent the curvature of the electron pair density for electrons of identical spins (Fermi hole) for the actual system and a homogeneous electron gas with the same density, respectively. The function corresponds to an electronic localization index, varying from 0 and 1. 1 means perfect localization and 0.5 perfect delocalization (homogeneous electron gas). The most clear interpretation is in terms of the excess kinetic energy density due to the Pauli repulsion [46] between electrons of parallel spins. As a matter of fact, in the region of space where the Pauli repulsion is weak and, consequently there is a high excess of local kinetic energy, the ELF is close to zero, whereas it tends to one in regions where electrons of opposite spins are found and there is a small excess of local kinetic energy.

Since the ELF is a scalar function, the analysis of its gradient field allows to locate local maxima (attractors) and the corresponding basins. The partition thus obtained is consistent with the Lewis valence theory. Therefore, it is possible to assign a chemical meaning to the topological objects obtained with this approach. Each of these attractors (and their corresponding basins) has a precise chemical signification, due to the physical definition of ELF. There are two chemical types of ba-

sins: the core basin labeled C (atom symbol), and the valence basins, V (list of atoms). With an aim of differentiating the basins between them, a synaptic order was defined by taking into account the boundaries between valence and core basins [47]. Monosynaptic basins correspond to the lone pairs in the Lewis theory, disynaptic ones to two center bonds and higher polysynaptic basins to multicentric bonds. Graphical representations of the bonding are obtained by plotting isosurfaces of the ELF function which define volumes within the Pauli repulsion is rather weak. The localization domains, thus defined, are called reducible when they contain more than one attractor and called irreducible otherwise. The topological properties of the ELF have been used to understand bond trends in rather difficult cases [46,48].

Having a partition of space mathematically well defined, it is possible to integrate the electronic density $\rho(r)$, over Ω_i basin, in order to calculate basin populations:

$$\bar{N}(\Omega_i) = \int_{\Omega_i} \rho(r) dr$$

Within the framework of the theory, these average populations are referred to as core, di- or polysynaptic and monosynaptic (i.e. lone pair) populations according to the type of attractor which defines the basin [49–51]. They are not expected to have integral values and the bond populations would be about twice the topologically defined bond orders [52,53].

The variance (or fluctuation) σ^2 represents the quantum mechanical uncertainty of the basin population [54]. It has been introduced by Bader in the framework of atomic basins [55]. Finally, the relative fluctuation of the basin populations provides an indication of the delocalization within the Ω_i basin:

$$\lambda(\bar{N}_i; \Omega_i) = \frac{\sigma^2(\bar{N}_i; \Omega_i)}{\bar{N}(\Omega_i)}$$

which is positive and also expected to be less than 1. Generally, a relative fluctuation larger than 0.45 betokens delocalization [56].

All calculations were carried out using the GAUSSIAN98 package [57]. The representation of

contour plots of the electronic density have been carried out by means of the XAIM graphic code [58]. The ELF calculations were performed with the TopMod package [59]. It uses wave functions written on a wfn which are available with Gaussian9x and GAMESS ab-initio softwares. The algorithms used to generate 3-D grids of the ELF, to assign the data points to basins and to perform the integration of the one-electron density over the basins are described in Ref. [60]. To visualize the isosurfaces, we used SciAn, a free scientific visualization and animation program [61].

3. Results and discussion

3.1. Energetics and structural parameters

In Tables 1 and 2 we give the structural parameters and vibrational frequencies for chemisorbed CO and CN⁻ on Ni, Pd, Pt and Rh. Although the aim of the present work is not to obtain accurate data, it is seen that the presented parameters are very satisfactory, despite the use of relatively small cluster models. In particular, distances and frequencies are well reproduced, while binding energy are less accurate, as it is well known in cluster model chemisorption calcula-

tions. The C–O molecular distances increase when chemisorbed while the C–N ones slightly decrease and the vibrational frequencies of CO decrease while the corresponding to CN⁻ increase for all the metal substrate considered here. This a first clear difference between CO and CN⁻. Interestingly, it is known that although CO is found to be perpendicular to the surface, this is not always the case for CN⁻ and some controversy still exists. CN⁻ has been proposed to be parallel to the surface [62], tilted in semibridged coordination [63], more recently, on top on Pt(1 1 1) [36] or in several possible orientations depending on the applied potential [64]; parallel to the surface on Pd(1 1 1) [65]. Moreover, theoretical calculations [66] concluded that CN on Ni(1 1 1) is able to bind either via the carbon, or nitrogen, or in a side-on geometry with very small energy differences. As the main objective of the present work is to study the bond mechanism, we will not address this issue nor compare the structural results with other computed values and will proceed with the discussion of the chemisorption bond. Some other studies dealing with the analysis of chemisorption bond have been done using non-optimized parameters and a mixed pseudopotential approach for the metal atoms [9,22] or much more small models [14] but as the geometries were reasonable close to the

Table 1
Structural parameters, binding energies, and harmonic vibrational frequencies for chemisorbed CO

	d_{M-C} (Å)	d_{C-O} (Å)	BE (eV)	$\nu_{CO}/\Delta\nu_{CO}$ (cm ⁻¹)	ν_{M-CO} (cm ⁻¹)
Free CO	–	1.138	–	2211 (2170 [74])	–
Rh	1.825	1.160	1.80	2034/–177 (2015 [75])	515 (470 [75])
Ni	1.757	1.157	1.77 (1.12 [76])	2054/–157 (2050 [77])	489 (400 [77])
Pd	1.930	1.151	1.05 (1.47 [78])	2088/–123 (2092 [79])	380 (339 [80])
Pt	1.883 (1.85 [81])	1.148 (1.15 [82])	1.34 (1.22 [83])	2124/–86 (2100 [84])	454 (480 [85])

Results in parenthesis correspond to available experimental data.

Table 2
Same as Table 1 for chemisorbed CN⁻

	d_{M-C} (Å)	d_{C-N} (Å)	BE (eV)	$\nu_{CN}/\Delta\nu_{C-N}$ (cm ⁻¹)	ν_{M-CN} (cm ⁻¹)
Free CN ⁻	–	1.184	–	2138 (2080 [86])	–
Rh	1.944	1.177	3.07	2154/16	437
Ni	1.850	1.177	3.69	2173/35	441
Pd	1.910	1.175	2.96	2185/47	466
Pt	1.936	1.172	4.10	2218/80 (2100 [87])	474 (400 [88])

equilibrium, differences in the analysis of the bond should not be determinant.

3.2. Electron localization function analysis

First of all we will consider the ELF topology from a qualitative point of view. The isoelectronic species CX (with X = O or N) are very similar (Fig. 2): core electrons are characterized by core basins noted C(C) and C(X), the C–X bond is represented by a disynaptic basin, V(C,X) and lone pairs of carbon and nitrogen by monosynaptic basins, V(C) and V(X). When the molecules are chemisorbed, the systems present the same type of topology, whatever the substrate CX and the metal cluster M_{10} (Fig. 3). The topology is composed by one monosynaptic basin V(X) which represent the X lone pair, and two disynaptic basins, V(C,X) and V(C,M), representing respectively the C–X and C–M bonds. The adsorption process does not change the number of basins. Typically, the unique topological change observed during the absorption of CX on the metal surface is the creation of a saddle point necessary to fulfill the Pointcaré–Hopf relationship (Table 3). Indeed,

during the elongation of the C–M bond, the unique topological change observed is the disappearance of the saddle point. Within the framework of the bond evolution theory, this topological behavior is characteristic of a dative bond [67]. The value of the ELF function in this point or the *bond critical point* (bcp) of the density, introduced by Bader [30], indicates a non-negligible interaction between the adsorbate and the metal surface. This dative connection formed, can be characterized by the *bifurcation core-valence index* (bcvi) [68]. For a medium bond strength, the bcvi is normally positive and this is the case for the present systems (Table 3). Thus the C–M bond is clearly a chemical bond since the cores separation takes place before the valence separation when the ELF value increases.

Going to a quantitative point of view, it is found that although the two studied molecules are isoelectronic, their electronic distribution is different. For CO, the electronegativity difference implies that the V(C) basin population is lower than the V(O) monosynaptic basin population (Table 4). Moreover, the cross-exchange contribution is greater between V(C, O) and V(O) (0.85) than be-

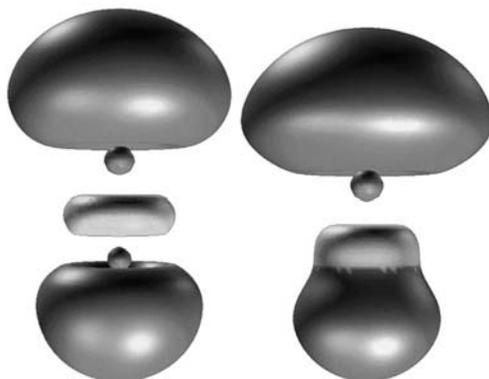


Fig. 2. ELF (0.775) isosurfaces of the isolated CO (left) and CN^- (right) species. Basins labeling (up to down): V(X), C(X), V(C,X), C(C) and V(C).

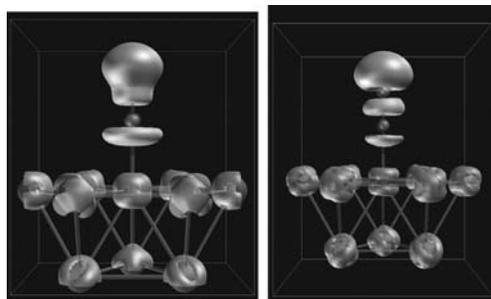


Fig. 3. ELF (0.775) isosurfaces of CO/M_{10} and $\text{CN}^-/\text{M}_{10}$ clusters ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Rh}$). There are only two displayed figures because for the different adsorbates they are not visually distinguishable.

Table 3
Bond critical point (bcp) of rho gradient field, (3, -1) critical point of the ELF gradient field and bifurcation core/valence index (bcvi)

Adsorbate		Ni	Rh	Pd	Pt
CO	bcp	0.153	0.169	0.137	0.175
	(3, -1)	0.229	0.240	0.196	0.219
	bcvi	0.139	0.148	0.102	0.126
CN^-	bcp	0.127	0.141	0.150	0.158
	(3, -1)	0.248	0.217	0.236	0.256
	bcvi	0.158	0.128	0.147	0.170

Table 4
ELF populations (e) of the isolated diatomics, atomic contributions in e and (%) and cross-exchange contributions (e)

Basin	CO	CN	CN^-
$\text{V}(\text{C})$	2.06	2.08	2.07
$\text{V}(\text{X})$	2.11	2.10	2.11
$\text{V}(\text{C})$	2.59	2.19	2.90
$\text{V}(\text{X})$	4.11	3.24	3.51
$\text{V}(\text{C}, \text{X})$	3.12	3.39	3.41
$\text{V}(\text{C}, \text{X}) \text{C}$	0.20 (6.4)	0.80 (23.6)	0.35 (10.3)
$\text{V}(\text{C}, \text{X}) \text{X}$	2.92 (93.6)	2.59 (76.4)	3.06 (89.7)
$\text{V}(\text{C}, \text{X}) \leftrightarrow \text{V}(\text{C})$	0.34	0.53	0.50
$\text{V}(\text{C}, \text{X}) \leftrightarrow \text{V}(\text{X})$	0.85	0.74	0.73

tween $\text{V}(\text{C}, \text{O})$ and $\text{V}(\text{C})$ (0.34) what involves the reduction of the $\text{V}(\text{C}, \text{O})$ basin population and an increase of the lone pair population. Furthermore, the atomic contributions of the $\text{V}(\text{C}, \text{X})$ basin show that the population comes from oxy-

gen with 94%. For the CN^- anion, the addition of one electron to the neutral molecule reinforces the lone pairs populations and leaves unchanged the $\text{V}(\text{C}, \text{N})$ basin population. Therefore, this comparison clearly indicates that the additional

electron is rather located in the carbon lone pair (+0.7e) but also partly located in the nitrogen lone pair (+0.3e). Finally, because of the small electronegativity difference between N and C, the population of the basin lone pair has markedly decreased compared to the CO molecule. This difference, about +0.6e, is found in V(C, N) and V(C) population. As a matter of fact, the population variation is equal to +0.3e for both basins. These findings further suggest that the CN anion will be able to transfer 0.6e to the metal surface as a maximum.

The study of the populations evolution enables us to quantify the effects on the topology of the substrate according to the type of metal forming the cluster (Table 5). The V(C, M) basin population seems to increase appreciably, but in a previous study on metal–metal bond [69] it was demonstrated that a part of the valence metal is counted in the ligand–metal basins. This is why we must only take into account the carbon participation within the populations of the basin V(C, M). For proof, the bcp of the AIM theory is always nearer of the carbon atom than the (3, -1) point of the ELF function and charges obtained directly by summation are overestimated. This means that in the V(C, M) disynaptic basin there is not only carbon valence but also a part of the metal valence. This contribution is noted V(C, M)|C [70]. Thus, the CO charge is in good agreement with the other methods presented in this work. In all clusters, the population of the V(O) basin increases from 4.1e in the isolated CO to 4.7–4.4e according to the atomic number Z of the metal. This results in a increase of the nucleophilic character of the oxygen. The effect of the adsorption on the V(C, O) basin population is to decrease

it from 3.2e in the isolated diatomic to 2.9–3.1e according to Z. This evolution shows the weakening of the C–O bond. Both variations are in agreement with the Blyholder model. In one hand, the σ donation depopulates an antibonding orbital and involves the shortening of the CO distanced and the reinforcement of the CO bond. On the other hand, the π back donation populates an antibonding molecular orbital which imposes opposite variations of these parameters. The populations analysis of the V(C, M) basin allows to compare each weight of the two antagonistic processes. Both effects influence the populations of the CO bond: σ donation will increase the population while π back donation will decrease it. The variation, $\Delta V(C, O) = V(C, O)_{\text{isolated}} - V(C, O)_{\text{adsorbed}}$, of the C–O bond population is not greater than +0.3e which indicates there is a little more back donation than donation. Same conclusion can be done with the surface bond: the population variation, $\Delta V(C, M)|C$, is not greater than +0.2e which is due to the quasi-equality of both effects.

Contrarily to the CO case, the population of the V(C, N) basin increases from 3.4e in the isolated CN⁻ to 3.7–4.1e upon chemisorption according to Z (Table 6). Therefore, the C–N bond is reinforced during its adsorption on a metal cluster indicating that there is a poor back donation. Indeed, the V(N) basin populations did not change a lot (from 3.4–3.5e to 3.5e). Moreover, the variation of the V(C, N) basin population is negative which is in agreement with this conclusion. In addition, the V(C, M)|C basin population decreases drastically to 1.8–2.2e from 2.9 for isolated CN⁻. The charge transfer depopulates the V(C, M) basin and the poor back donation cannot repopulate it. Finally

Table 5
ELF populations (e), atomic contributions (e) and adsorbate charge (e) of the M₁₀CO clusters

Basin	Ni ₁₀ CO	Rh ₁₀ CO	Pd ₁₀ CO	Pt ₁₀ CO
C(C)	2.07	2.10	2.08	2.07
C(O)	2.11	2.12	2.13	2.14
V(O)	4.66	4.49	4.37	4.38
V(C, O)	2.89	2.96	3.00	3.10
V(C, M)	2.82	2.86	2.84	2.75
V(C, M) C	2.45	2.47	2.51	2.34
CO charge	-0.18	-0.14	-0.09	-0.03

Table 6
ELF populations (e), atomic contributions (e) and adsorbate charge (e) of the $M_{10}CN^-$ clusters

Basin	Ni ₁₀ CN	Rh ₁₀ CN	Pd ₁₀ CN	Pt ₁₀ CN
C(C)	2.08	2.09	2.09	2.09
C(N)	2.11	2.11	2.12	2.10
V(N)	3.49	3.47	3.43	3.44
V(C, N)	3.72	3.74	3.80	4.06
V(C, M)	2.47	2.43	2.41	2.09
V(C, M)C	2.19	2.17	2.12	1.77
CN charge	-0.59	-0.58	-0.56	-0.46

it is seen that the V(C, M)C contribution tends towards the same value as in the CN neutral molecule for the V(C) population.

3.3. Orbital projection analysis

Tables 7 and 8 list the population of the CO and CN⁻ molecular orbitals for the various transition

metals considered obtained by means of the orbital projections. According to these tables it is seen that the 4σ and 1π orbitals do not participate in the CO–M bonding formation and the changes are very small for CN⁻. Therefore, it is found, as expected, that the simple model of Blyholder contains the most important contributions to the bonding formation except Pauli repulsion and

Table 7
Projection of free CO molecular orbitals on the wave functions of the chemisorption systems

CO orbital	Rh	Ni	Pd	Pt
1σ	2.00	2.00	2.00	2.00
2σ	2.00	2.00	2.00	2.00
3σ	2.00	2.00	2.00	2.00
4σ	1.99	2.00	2.00	2.00
1π	3.99	3.99	3.99	3.99
5σ	1.44	1.59	1.63	1.48
2π	0.74	0.64	0.50	0.58
Donation	0.56	0.41	0.37	0.52
Back donation	0.74	0.64	0.50	0.64
Charge on CO	-0.16	-0.22	-0.12	-0.05

Table 8
Same as Table 6 for CN⁻

CN orbital	Rh	Ni	Pd	Pt
1σ	2.00	2.00	2.00	2.00
2σ	2.00	2.00	2.00	2.00
3σ	2.00	2.00	2.00	2.00
4σ	1.98	1.98	1.98	1.98
1π	3.95	3.96	3.95	3.97
5σ	1.47	1.57	1.48	1.40
2π	0.25	0.19	0.22	0.23
Donation	0.53	0.43	0.52	0.60
Back donation	0.25	0.19	0.22	0.23
Charge on CN ⁻	0.35	0.29	0.37	0.43
Charge on CN	-0.65	-0.71	-0.63	-0.57

cluster polarization, in agreement with published CSOV results. The adsorbate-to-surface donation via the CO or CN^- 5σ orbital to the empty d orbitals of the metal atoms is quite important for all the four metals studied. Furthermore, the surface-to-adsorbate donation (π back donation) is considerably large in the case of the CO molecule and ranges from 0.50 to 0.75e. Interestingly, this is not the case for the CN^- species which does not tend to accept more electrons since it is already negative charged. The amount of charge back donated is very similar for the various adsorption systems and is as much of 0.25e in the case of the Rh cluster. Finally it is seen that the net charge on CO is very small while the charge on the CN molecule is about $-0.6e$. In Fig. 4 we have represented the complete set of net charges on the adsorbate obtained by projection and we have included the ELF integrated charges. It is seen that there is a good agreement between the two analyses and, what is more important, the large difference between CO and CN^- for all the systems. The present results are consistent with the well-known covalent picture of the CO bond on metal surfaces but a partly ionic character of chemisorbed CN, or electrostatic for CN^- , as proposed by Bagus et al. [33,42,71] on the basis of orbital projections, dipole moment curves, energetic preference for different CN orientations and potential dependence of the internal CN vibration frequency.

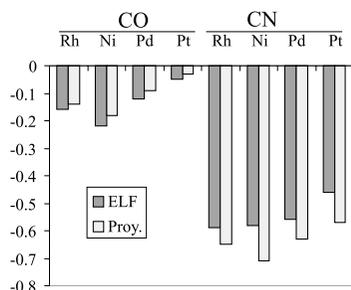


Fig. 4. Net charges on the adsorbate obtained by the ELF analysis and the projection of orbitals.

These views do not completely agree with the results of Daum et al. [36] who concluded that the bonding for CN on Pt is dominantly covalent; they found a net charge of only $-0.3e$ on CN and estimated the charge transfer to the CN molecule as just a 11% of the total adsorption energy. On the light of the present results, it is seen that the CN anion remains negative on the metal surface with a charge on CN of about $-0.6e$. This is because it is originally negative charged, the π back donation is very difficult and there is only σ donation. However the ELF analyses, by means the bcv index showed also a covalent contribution. In conclusion, the bond participates from both ionic and covalent characteristics in a mixed way. Indeed, the same idea, coming from vibrational relaxation of the chemisorbed cyanide stretching mode was recently suggested [72].

In addition, it is common to look for some correlation between the occupation of the CO 2π molecular orbitals and the CO stretching frequency (the CO stretching frequency is expected to decrease as the back donation increases). Surprisingly, we have not obtained such kind of correlation (Fig. 5) when representing the CO stretching frequency as a function of the occupation of the CO 2π molecular orbitals. A linear correlation between these two quantities is observed except for Pt. This can be related to the large Pauli repulsion for Pt, as a consequence of the reduced Pt–CO distance produced by relativistic effects [7]. On the other hand, we have also tried to seek a correlation between the CO stretching frequency and the charge on the CO molecule. We present in Fig. 6 such a nice correlation that includes the M– CN^- systems. It is shown that when back donation is larger than donation (CO) the shift in the fre-

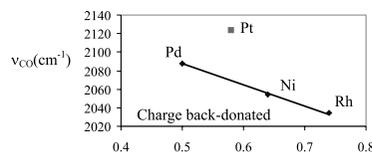


Fig. 5. Relation between the CO frequency and the charge back-donated for the different surfaces.

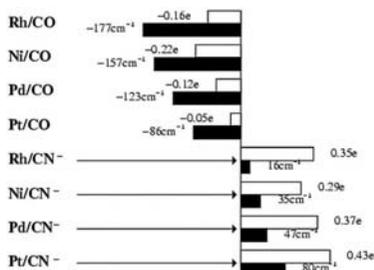


Fig. 6. Correlation between the charge on the adsorbate and the shift in the vibrational frequency, with respect to the free adsorbate for CO and CN⁻.

frequency is negative and the opposite (CN⁻) is also true. This is because in the first case the bond is

weakened while in the second is reinforced, in agreement with the ELF based discussion.

3.4. Electronic density differences

Another source of information about the bond is the difference in electronic density between the chemisorbed CO or CN on M₁₀ and the separate fragments. This is shown in Fig. 7 for the Pt₁₀ cluster model, being no different for the other surfaces. In the case of CO we observe a loosening of charge from CO in σ orbitals and an increase in π orbitals what is expected from the preceding discussion and a small accumulation of charge between CO and Pt, characteristic of covalent bonds. In the case of CN, the situation is slightly different, we see also a π increased population on the adsorbate, smaller than in the case of CO but there is a large loss of charge on CN⁻ and an internal

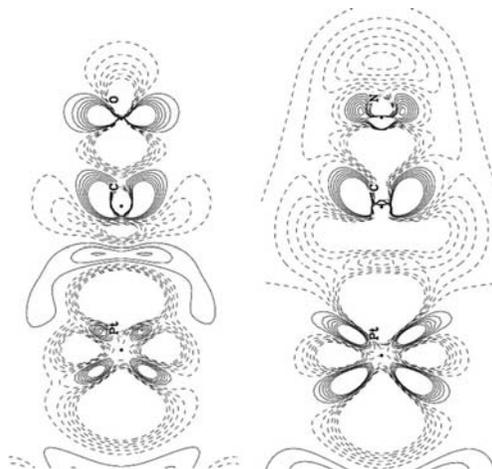


Fig. 7. Maps of the difference between the electron density of the chemisorbed CO-M₁₀ (left) and CN⁻-M₁₀ (right) and the separated fragments, CO and CN⁻. Continuous and dashed lines correspond to positive and negative values. Difference between contiguous curves: 5×10^{-4} electrons/(a.u.)³.

repolerization in the Pt atom, larger than in the case of CO. These repolarizations are a response to the initial Pauli repulsion and were seen in previ-

ous CSOV analyses [22,43] where the substrate polarization plays a large effect, larger in the case of CN^- .

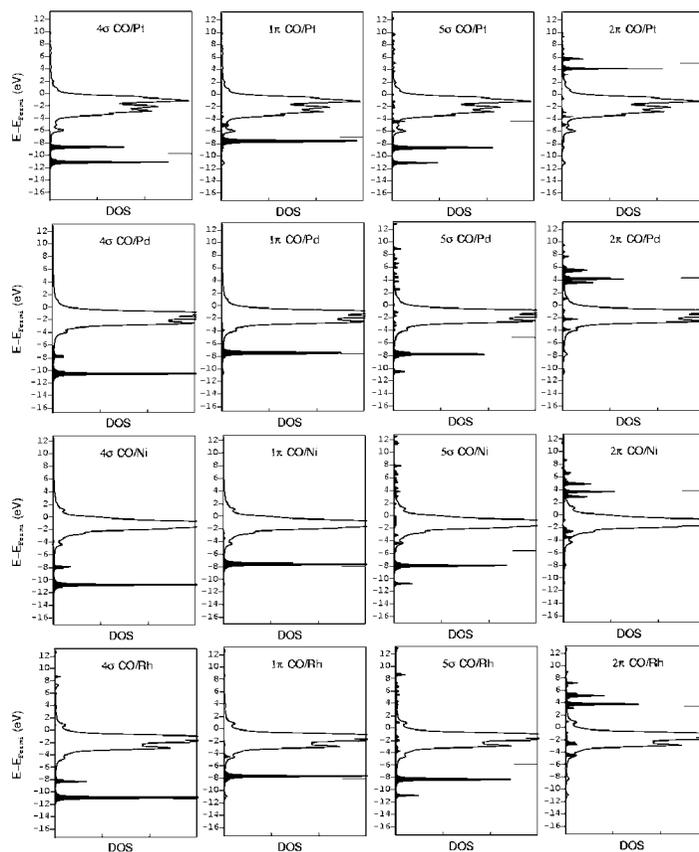


Fig. 8. Simulated projected density of states of CO (in black) and metal d states (white) on the CX/M_{10} cluster models. On the right of each figure, a line indicates the position of the corresponding orbital in the free adsorbate.

3.5. Density of states

Unfortunately, is hard to extract more conclusions from the electronic density differences. For

this reason, we have ended the study displaying (Figs. 8 and 9) a simulated density of states for M_{10}/CO and M_{10}/CN . They have been obtained using a Lorentzian to broad the Khon–Sham eigenvalues

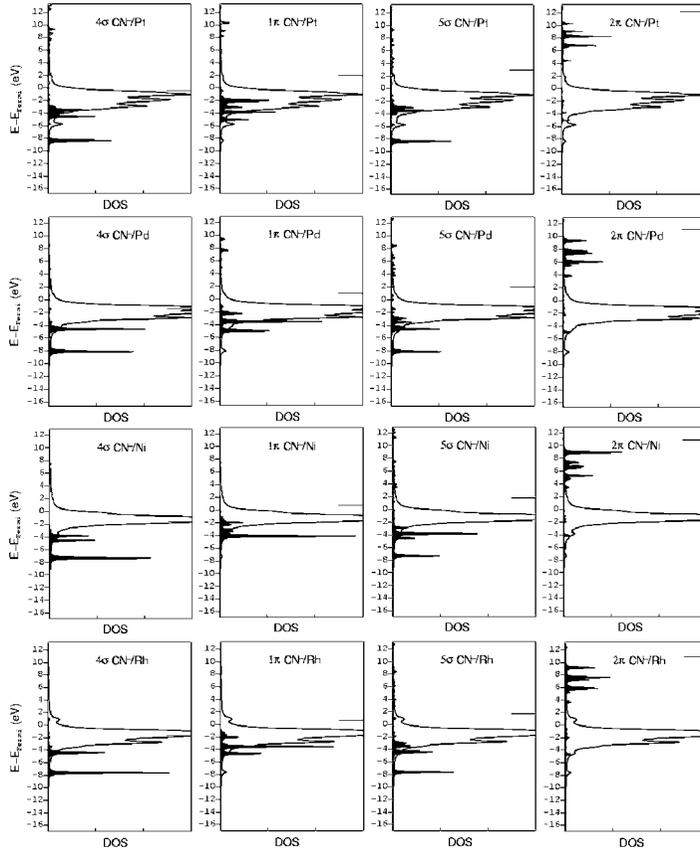


Fig. 9. Same as Fig. 8 for CN^- .

of the system and the contribution of 4σ , 1π , 5σ and 2π orbitals are obtained by projection. Energies are referred to the Fermi Level, computed as the highest occupied orbital of each system. Thus, the present figures are similar to the ones obtained using periodic models [6,12,73]. It is seen that the CO 4σ and 1π orbitals mix with the valence band of the cluster model, but, as they are completely filled they should not play a direct role in the bonding. However, it is interesting to note that the projections corresponding to the 4σ , 5σ and 2π orbitals of CO consist in five peaks, two pairs of them overlapping in energy. As pointed out in Ref. [12] they correspond to the three signals seen by UPS but assigned incorrectly as pure 4σ , 5σ and 2π in order of increasing energy because each of the two lower peaks are due to both 4σ and 5σ orbitals. This is because these orbitals rehybridize upon adsorption, being more evident for CO on Pt than for the other metals. A similar behavior, although less important, is also observed for the 1π and 2π orbitals. This mixing is the response to the Pauli repulsion, or wall effect and currently described as polarization. These results fully agree with the findings of Hu et al. [11] and Aizawa and Tsuneyuki [12]. Moreover, in the case of 5σ there is a depopulation of the orbital as shown by its contributions above the Fermi level, thus reflecting the donation mechanism. Similarly, the 2π orbitals are involved in occupied orbitals below the Fermi level thus interacting with the metal bands and indicating the back donation. This is contrary to the conclusion of Ohnishi and Watari [13] who claimed that the 2π orbital lies above the Fermi level and, in consequence, the back donation mechanism does not work for CO on Pt. From the present work, and in complete agreement with the theoretical interpretation developed by Blyholder [1], Bagus et al. [4,5,16,19–21,33,42], Illas et al. [14,22], Hammer et al. [10] and others, we conclude that the CO–metal interaction is correctly described, in its main trends, using the Blyholder picture for all the metal surfaces here considered. However it should be pointed out that there are other important effects as Pauli repulsion, cluster polarization and rehybridization that must be also taken into account. In the case of CN^- the projected density of states are similar (Fig. 9), the main trends are the donor

character of the 4σ and 1π orbitals in agreement with the findings of Daum et al. [36] and the very small intensity of 2π orbitals below the Fermi level. It should be noted that the 5σ orbital loses charge, contrarily to that happens in Ref. [36] because we refer to CN^- and in Ref. [36] this orbital acts as an acceptor of electrons because the reference is neutral CN. As 4σ is of strong antibonding character the CN bond is strengthened and the changes in 5σ do not affect the intramolecular bond because it is of slightly antibonding character. Again the 4σ and 5σ orbitals mix thus polarizing the electronic density of the cluster to reduce the wall effect. Moreover the CN^- orbitals are more stabilized than the CO ones. This is due to the fact that CN^- transfers charge to the adsorbate and reduces the electronic repulsion thus stabilizing its levels.

4. Summary and conclusions

We have performed a comparative analysis of the bonding mechanism involved in the atop chemisorption of CO and CN^- on Rh, Ni, Pd and Pt(111) surfaces using the cluster model approach and density functional theory. The obtained structural data on the different surfaces are very reasonable compared with available experimental data. Once the equilibrium structures were obtained, we have used several tools to analyze the bonding mechanism. The first one is the ELF, used for the first time to study the bonding CO–metal surface. It has been shown that the topologies of free and chemisorbed CO and CN^- are very similar whatever the metal cluster. The unique topological change is the creation of a saddle point with a perceptible value of ELF that indicates a noticeable interaction. Despite the topological similarities, the quantitative analysis shows a weakening of the CO bond produced by σ donation and π back donation which are very similar in magnitude. Contrarily, the CN^- bond is reinforced during its adsorption on a metal cluster. The $V(\text{N})$ basin population does not change, the variation of the $V(\text{C}, \text{N})$ basin population is negative and the $V(\text{C}, \text{M})/\text{C}$ one decreases drastically. The σ donation depopulates the $V(\text{C}, \text{M})$ basin and the poor back donation cannot repopulate it. These findings

are in complete agreement with the published CSOV results, which, in addition, show the energetic importance of the Pauli repulsion and the cluster polarization in the development of the bond. Conclusively, orbital projection analysis, show the some picture of the bond. The present results are consistent with the covalent picture of the CO metal bond and a partly ionic character of chemisorbed CN^- . Using the values of the changes in the population of the adsorbate system, produced by σ donation and π back donation we have been able to obtain good correlation between the increment of charge on CO and CN^- and the shift in frequency from the free to the chemisorbed adsorbate. It is shown that when back donation is larger than donation the shift in the frequency is negative (CO) and the opposite is also true (CN^-). This is consistent with the weakening or reinforcing of the bond, in agreement with the ELF based discussion. Finally we have discussed the maps of electronic difference, which show essential differences between CO and CN^- and a simulated density of states has been calculated and displayed. It is seen that the CO 4σ and 1π orbitals mix with the valence band of the cluster model and that there is a rehybridization of the 4σ , 5σ (and 1π , 2π) orbitals. The 5σ orbital is depopulated, thus reflecting the donation mechanism and, finally, the 2π are also mixed with cluster orbitals below the Fermi level indicating back donation. In the case of CN^- , the projected density of states is similar but the intensity of its 2π orbitals below de Fermi level is very small. All the present results confirm that the bonding mechanism suggested by Blyholder does hold for CO on metal surfaces in the sense that σ donation and π back donation are very important in the full bonding mechanism. For CN^- , the back donation, is very small and the bonding is due to a large donation and cluster polarization, the interaction being mainly due to the attraction of the CN^- by the polarizable surface but with a considerable degree of covalency.

Acknowledgements

Financial support from Spanish CICYT PB98-1216-C02-02, and Catalan 1999SGR00182 pro-

jects is acknowledged. Two of us, (F.A., D.C.) are indebted, respectively, to the University Rovira i Virgili and to the Generalitat de Catalunya for a predoctoral grant. F.F is indebted to the Institut d'Estudis Avançats of the University Rovira i Virgili for a post-doctoral grant. We thank Francesc Illas for stimulating discussions.

References

- [1] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 2772.
- [2] J.S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 18 (1951) e79.
- [3] J. Chatt, L.A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* (1953) 2939.
- [4] P.S. Bagus, C.J. Nelin, C.W. Bauschlicher Jr., *Phys. Rev. B* 28 (1983) 5423.
- [5] P.S. Bagus, G. Pacchioni, *Surf. Sci.* 278 (1992) 601.
- [6] R. Hoffmann, *Rev. Mod. Phys.* 60 (1988) 601.
- [7] G. Pacchioni, S.-C. Chung, S. Krüger, N. Rösch, *Surf. Sci.* 392 (1997) 173.
- [8] Y.-T. Wong, R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 94 (1991) 859.
- [9] M. García-Hernández, A. Beste, G. Frenking, *F. Illas, Chem. Phys. Lett.* 320 (2000) 222.
- [10] B. Hammer, Y. Morikawa, J.K. Norskov, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 2141.
- [11] P. Hu, D.A. King, M.-H. Lee, M.C. Payne, *Chem. Phys. Lett.* 246 (1995) 73.
- [12] H. Aizawa, S. Tsuneyuki, *Surf. Sci.* 399 (1998) L364.
- [13] S. Ohnishi, N. Watari, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14619.
- [14] F. Illas, S. Zurita, A.M. Márquez, J. Rubio, *Surf. Sci.* 376 (1997) 279.
- [15] D. Curulla, A. Clotet, J.M. Ricart, F. Illas, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5246.
- [16] P.S. Bagus, F. Illas, in: P.V. Schleyer, N.L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P.A. Kollman, H.F. Schaeffer III, P.R. Schreiner (Eds.), *Encyclopedia of Computational Chemistry*, vol. 4, Wiley, Chichester, 1998, p. 2870.
- [17] S.-C. Chung, S. Krüger, S.Ph. Ruzankin, G. Pacchioni, N. Rösch, *Chem. Phys. Lett.* 248 (1996) 109.
- [18] M.T.M. Koper, R.A. van Santen, S.A. Wasileski, M.J. Weaver, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 4392.
- [19] P.S. Bagus, K. Hermann, C.W. Bauschlicher Jr., *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 1966.
- [20] P.S. Bagus, K. Hermann, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 2987.
- [21] P.S. Bagus, F. Illas, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 8962.
- [22] A.M. Márquez, N. López, M. García-Hernández, F. Illas, *Surf. Sci.* 442 (1999) 463.
- [23] K.J. Morokuma, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 1236.
- [24] K.J. Morokuma, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 249.
- [25] T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta* 46 (1977) 1.
- [26] Amsterdam Density Functional Package, ADF2.3.0, Department of Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, 1997.
- [27] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833.
- [28] K.A.E. Reed, L.A. Curtis, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899.

- [29] S. Dapprich, G. Frenking, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 9352.
- [30] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [31] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 5397.
- [32] B. Silvi, A. Savin, *Nature* **371** (1994) 683.
- [33] C.J. Nelin, P.S. Bagus, M.R. Philpott, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 2170.
- [34] E.R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 3320.
- [35] K.A. Bunding Lee, K. Kunimatsu, J.G. Gordon, W.G. Golden, H. Seki, *J. Electrochim. Soc.* **134** (1987) 134.
- [36] W. Daum, F. Dederich, J.E. Müller, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 766;
W. Daum, F. Dederich, J.E. Müller, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 2655.
- [37] A. Tadjeddine, A. Peremans, A. Le Rille, W.Q. Zheng, M. Tadjeddine, J.-P. Flament, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92** (1996) 92.
- [38] F. Huerta, E. Morallon, J.L. Vazquez, A. Aldaz, *Surf. Sci.* **396** (1998) 396.
- [39] M. Lennartz, M. Arenz, C. Stuhlmann, K. Wandelt, *Surf. Sci.* **461** (2000) 98.
- [40] C. Matranga, P. Guyot-Sionnest, *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 7615.
- [41] M.R. Philpott, P.S. Bagus, C.J. Nelin, H. Seki, *J. Spectrosc. Rel. Phenom.* **45** (1987) 169.
- [42] C.J. Nelin, P.S. Bagus, M.R. Philpott, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 2170.
- [43] K. Hermann, P.S. Bagus, *Appl. Phys. A* **44** (1987) 63.
- [44] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648.
- [45] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648.
- [46] A. Savin, A.D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H.G.V. Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 409.
- [47] F. Fuster, B. Silvi, *J. Mol. Struct.* **555** (2000) 75.
- [48] B.L. Trout, M. Parinello, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 7340.
- [49] M. Kohout, A. Savin, *Int. J. Quant. Chem.* **60** (1996) 875.
- [50] S. Noury, F. Colonna, A. Savin, *J. Mol. Struct. (Theorchem)* **450** (1997) 59.
- [51] U. Häussermann, S. Wengert, R. Nesper, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33** (1994) 2069.
- [52] J. Cioslowski, S.T. Mixon, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 4142.
- [53] J.G. Angyan, M. Loos, I. Mayer, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 5244.
- [54] S. Diner, P. Claverie, in: O. Chalvet, R. Daudel, S. Diner, J.P. Malrieu (Eds.), *Localization and Delocalization in Quantum Chemistry*, vol. 9, Reidel publisher, Dordrecht, 1976, p. 395.
- [55] R.F.W. Bader, S.G. Anderson, A.J. Duke, *J. Chem. Am. Soc.* **101** (1979) 1389.
- [56] A. Savin, B. Silvi, F. Colonna, *Can. J. Chem.* **74** (1996) 1088.
- [57] M. Frisch, et al., *Gaussian98*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1999.
- [58] J.C. Ortiz, C. Bo, *Universitat Rovira i Virgili*, Tarragona, Spain. The program is available at <http://www.quimica.urv.es/XAIM>.
- [59] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, Topmod package, 1997, Available on: <http://www.ict.jussieu.fr/silvi>.
- [60] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, *Comput. Chem.* **23** (1999) 597.
- [61] E. Pepke, J. Murray, J. Lyons, T.-Z. Hwu, *SciAn, Supercomputer Computations Research Institute, Florida State University, Tallahassee, FLA*, 1993.
- [62] H. Conrad, J. Küppers, F. Nitschke, F.P. Netzer, *Chem. Phys. Lett.* **46** (1977) 571.
- [63] C.S. Kim, C. Korzeniewski, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 9784.
- [64] B. Ren, X.-Q. Li, D.-Y. Wu, J.-L. Yao, Y. Xie, Z.-Q. Tian, *Chem. Phys. Lett.* **322** (2000) 561.
- [65] J. Somers, M.E. Kordesh, Th. Lindner, H. Conrad, G.P. Williams, *Surf. Sci.* **188** (1987) L693.
- [66] H. Yang, T.C. Cves, J.L. Whitten, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 8756.
- [67] X. Krokidis, S. Noury, B. Silvi, *J. Phys. Chem. A* **101** (1997) 7277.
- [68] F. Fuster, B. Silvi, *Theor. Chem. Acc.* **104** (2000) 13.
- [69] R. Llusar, A. Beltran, J. Andrés, F. Fuster, B. Silvi, *J. Phys. Chem. A* **105** (2001) 9460.
- [70] G. Jansen, Oral communication, in: J.G. Angyan, B. Silvi (Eds.), *Chemical Bonding: State of the Art in Conceptual Quantum Chemistry*, La Colle-sur-Loup, France, 2000, p. 42.
- [71] P.S. Bagus, C.J. Nelin, W. Müller, M.R. Philpott, H. Seki, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 559.
- [72] C. Matranga, P. Guyot, *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 7615.
- [73] N. López, J.K. Norskov, *Surf. Sci.* **477** (2001) 59.
- [74] K.P. Huber, G. Herzberg, in: *Molecular Spectra and Molecular Structure, Constants of Diatomic Molecules*, vol. 4, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1979.
- [75] R. Linke, D. Curulla, M.J.P. Hoptstaken, J.W. Niemantsverdriet, *J. Chem. Phys.*, in press.
- [76] K. Christmann, O. Schober, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **60** (1974) 4719.
- [77] W. Erley, H. Wagner, *Surf. Sci.* **275** (1992) 170.
- [78] G. Ertl, J. Koch, *Z. Naturforsch. Teil A* **25** (1970) 1906.
- [79] A.M. Bradshaw, F.M. Hoffmann, *Surf. Sci.* **72** (1978) 513.
- [80] R.J. Behm, K. Christmann, G. Ertl, M.A. Van Hove, P.A. Thiel, W.H. Weinberg, *Surf. Sci.* **88** (1979) L59.
- [81] C.E. Wartnaby, A. Stuck, Y.Y. Yeo, D.A. King, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 12483.
- [82] D.F. Ogletree, M.A. van Hove, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **173** (1986) 351.
- [83] G. Ertl, M. Neuman, K.M. Streit, *Surf. Sci.* **64** (1977) 393.
- [84] B.E. Hayden, A.M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **125** (1983) 787.
- [85] H. Steiniger, S.S. Lehwald, H. Ibach, *Surf. Sci.* **123** (1982) 264.
- [86] K. Kunimatsu, H. Seki, W.G. Golden, J.G. Gordon II, M.R. Philpott, *Surf. Sci.* **158** (1985) 596.
- [87] F.J. Huerta, E. Morallon, J.L. Vazquez, A. Aldaz, *Surf. Sci.* **396** (1998) 400.
- [88] B. Ren, X.-Q. Li, D.-Y. Wu, J.-L. Yao, Y. Lie, Z.-Q. Tian, *Chem. Phys. Lett.* **322** (2000) 326.



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com



Surface Science 558 (2004) 111–121



www.elsevier.com/locate/susc

Structure and bonding mechanism of cyanide adsorbed on Pt(1 1 1)

Francisco Ample, Anna Clotet, Josep M. Ricart *

Departament de Química Física i Inorgànica, Universitat Rovira i Virgili, Pl. Imperial Tàrraco 1, E-43005 Tarragona, Spain

Received 3 February 2004; accepted for publication 23 March 2004

Available online 15 April 2004

Abstract

The low coverage adsorption modes of CN on Pt(1 1 1) have been studied by means of density functional theory and both cluster and slab models; geometry, adsorption energy and vibrational frequencies have been computed. The most favourable adsorption mode is C-down on top, with the CN axis perpendicular to the surface. Hollow sites are also stable minima, but the bridge site is a second order saddle point on the potential energy surface. Energetic differences between different sites are very small, suggesting a high mobility of the CN species on the surface. N-down structures are always less stable than C-down, being the difference of ~ 1 eV for each site. The metal CN bond is described as a mixing of covalent and ionic contributions with a charge on chemisorbed CN of $\sim -0.5e$. The analysis of the bond permits to understand the changes in both adsorption energies and vibrational frequencies.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Chemisorption; Density functional calculations; Nitrides; Platinum

1. Introduction

The investigation of the CN species adsorbed on transition metals is significant as a basis for a more extensive study of N-containing compounds on metal surfaces [1]. Its chemistry is of fundamental interest for large-scale industrial processes such as the Andrussov process [2] for the synthesis of HCN and in the context of catalytic automotive converters. Experimentally, adsorption of CN has been studied on several metals as Ni [3,4], Pd [5–7], Pt [8–22], Rh [23–26], Ru [27,28], Cu [29–32] or Au

[33–35], either in electrochemical cells and in vacuum medium. However, and contrarily to analogue species as CO or NO, no energetic data for CN adsorbed on platinum is known, only the vibrational frequency has been reported.

The electronic state of the neutral CN molecule is a doublet with one electron in its highest occupied molecular orbital, the 5σ orbital. This orbital is very stable in energy and causes an electron affinity of 3.82 eV [36,37] and a larger ionization potential of 14.17 eV [38]. The CN^- anion has the same electronic structure as CO. Both are singlets but they differ that the CN^- has a proton less than CO making the former more unstable. Thus, both CN and CN^- are very reactive species. For this reason, the adsorbed CN at metal/vacuum interfaces is usually obtained starting from cyanogen,

* Corresponding author. Tel.: +34-97-755-9568; fax: +34-97-755-9563.

E-mail address: ricart@quimica.urv.es (J.M. Ricart).

(CN)₂ [23,26] and at metal/electrolyte interfaces by solvated cyanide ions, present in aqueous electrolytes or by dissociation of acetonitrile (CH₃CN) [16]. On the other hand, adsorbed cyanide is a very stable species, which desorbs as cyanogen at about 700 K [23,25].

The geometry of adsorbed cyanide on several surfaces can be different from its analogous CO or NO. It has been found that CN can adsorb in a side-on, end-on or parallel geometries depending on the metal surface. HREELS and NEXAFS studies confirm a CN parallel geometry on Pd(1 0 0), Pd(1 1 1) [5–7], Ni(1 1 0) [3,4], Rh(1 1 0) [26] and Cu(1 1 1) [29] in vacuum medium. However, it has been established that the most favourable adsorption on Pt(1 1 1) is the C-down on-top one.

Cyanide adlayers on Pt(1 1 1) under electrochemical conditions in aqueous electrolytes are very stable and have been more studied. Ex situ LEED and STM experiments at saturation coverage have found that the adlayer structure exhibits a $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ arrangement [9,14,21]. Infrared spectroscopy displays a single C–N stretching band around 2100 cm⁻¹ pointing to an adsorption of CN on top sites via the carbon atom [8,9,14,18–22]. Another band of 2147 cm⁻¹ has been observed increasing the surface disorder [11]. Daum et al. [22] found two bands at 2073 and 1861 cm⁻¹ that were initially assigned to on-top and hollow positions, but this assignment was revised later [16,39]. They did not come from CN but from CO, the band corresponding to CN was actually at 2108 cm⁻¹. Finally, it is also known that the Pt–C stretching vibration appears at ≈ 400 cm⁻¹ [15].

Several theoretical studies have also been dedicated to CN chemisorbed on metals [22,35,40–51]. Ab initio studies of CN adsorbed on Ni(1 1 1) [44] or Ni(1 0 0) [45,46] concluded that CN is able to bind to the surface either via C or N or in a side-on geometry on fcc 3-fold, hcp 3-fold, bridge and on top sites and described the bond as largely ionic. The adsorption energies at these different sites were comparable around 4.9 eV with small differences of 0.1 eV and with energy barriers around 0.2 eV. CN on Pd(1 1 1) was found to be adsorbed on the hcp hollow site with the CN axis parallel to the surface [42]. Daum et al. [22], using a cluster

model, concluded that the C-down on top adsorption is the most favourable site on Pt(1 1 1), with a dominantly covalent character. Ample et al. [47] studied only the on top site and characterized the bond as partially ionic, in agreement with previous studies [40,41,44,45] but also having covalent components. Tadjeddine and Flament [48] did calculations for the Pt–CN⁻ and Pt–NC⁻ molecular ions and attributed two different frequencies from SFG spectra (2070 and 2150 cm⁻¹) to N-bound and C-bound adsorbed cyanide on Pt.

In this paper we will describe, using quantum mechanics calculations, the adsorption of CN species on Pt(1 1 1), considering different sites, geometry, adsorption energy and vibrational frequencies. It is expected that this information will help to understand the reactivity of CN on metal surfaces. To this end, the electronic factors that control CN chemisorption have been analysed with the help of the projected density of states and orbital projections. A comparison between cluster and periodic models and the use of different density functionals will also provide an insight on the theoretical treatment of this system.

2. Models and computational details

The calculations were performed in the framework of density functional, DF, theory, using both cluster and periodic models. The periodic GGA calculations were done using the Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [52–54]. The exchange-correlation functional was the gradient-corrected form proposed by Perdew and Wang (PW91) [55]. The electron–ion interaction is described by ultrasoft pseudopotentials [56] with a cut-off energy for the plane wave expansion of 300 eV. Brillouin-zone integration has been performed using grids of $6 \times 6 \times 1$ Monkhorst–Pack [57] special *k* points. The Pt(1 1 1) surface was modelled using a three-metal layer slab with seven-vacuum layers. We have considered a 3×3 unit cell (Fig. 1), hence investigating the low coverage regime. The positions of the Pt atoms were taken from the optimized value for the bulk lattice parameter of 3.99 Å. The Pt atoms of the first surface layer were allowed to relax, while the other two layers were

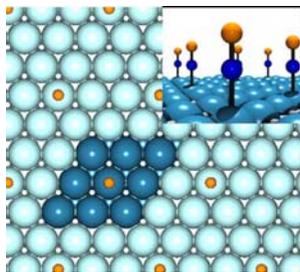


Fig. 1. View of CN adsorbed on the Pt(111) surface. The shaded atoms correspond to the 3×3 unit cell.

frozen. Using these settings, the work function of the Pt surface is 5.63 eV, very near to the experiment to the experimental value of 5.91 eV [58] and the CN electron affinity is 3.82 eV (computed using a $10 \times 10 \times 10 \text{ \AA}^3$ cubic cell), identical to the experimental value [36,37]. These nice agreements permit us to have confidence in the estimate of binding energy. CN was adsorbed on one side of the slab and the topmost metal layer and the CN molecule were allowed to relax. Harmonic vibrational frequencies were calculated by means of small displacements around of the equilibrium position. The orbital projected density of states (DOS) has been calculated by projecting the wave function onto the s, p, and d spherical harmonics, within the limit of a sphere centred on the atom in consideration.

Additionally, we have used the cluster model approach. Cluster models for surfaces have been widely used because their ability to describe local aspects of surface chemistry [59]. Unfortunately, this method gives only a limited description of the surface band structure and hence it is necessary to be careful to avoid cluster artefacts, specially related to long-range properties that may affect the absolute value of the calculated binding energies. Nevertheless, the cluster model permits to accurately predict local properties—i.e. equilibrium geometries and vibrational frequencies—and its validity has been proven in many previous studies [59,60]. In the cluster calculations we used the

B3LYP functional [61], which is commonly used in both molecular chemistry and in chemisorption studies using finite models [62–65]. Two cluster models have been used to represent the metal surface, $\text{Pt}_{10}(7,3)$ and $\text{Pt}_{19}(7,12)$ where the number of atoms in parenthesis indicate the numbers of atoms in the first and second layer, respectively, see Fig. 2. The positions of the Pt atoms in the clusters have been fixed as in bulk platinum, with an experimental lattice parameter of 3.92 Å. The Kohn-Sham molecular orbitals used to define the electron density have been expressed as a linear combination of Gaussian Type Orbitals. The C and N have been described using a 6-311++G-(3df,3dp) basis set, which is triple zeta in the valence and includes diffuse and extended polarization functions. For auxiliary calculations we used also a 6-31G* basis set as the one that was employed in [47] to study CN and CO chemisorption on several metals. As one can anticipate, the larger basis set do not improve the geometry, but leads to much better interaction energies, reducing considerably the basis set superposition error. Pt atoms are described by means a relativistic small core effective core potential, ECP, and the standard LANL2DZ basis set from Hay and Wadt [66]. All cluster calculations were carried out using the Gaussian98 package [67]. Optimisation of the adsorbate coordinates have been performed by means of analytical gradients of the B3LYP energy. The harmonic vibrational frequencies of the chemisorbed species were computed by diagonalisation of the analytical hessian. The bond has been analysed by means of the orbital projection analysis [41,59]. This technique provides the

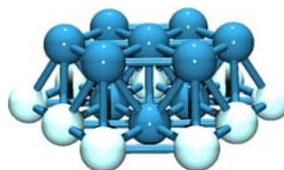


Fig. 2. Pt_{19} and Pt_{10} (darker spheres) cluster models used in this study.

expectation value of the occupation of a given orbital in the total wavefunction and permits to extract an electronic net charge for the atoms. These charges are always more confident than the Mulliken ones, avoiding some of its drawbacks, specially those related with the change of charge with different basis sets.

Apart from different density functionals and basis sets, there is another difference between our periodic and cluster calculations. As the adsorbed CN species should be intermediate between the neutral and negatively charged situation and for technical purposes, the slab models are neutral, while the cluster calculations have been performed using a charge of -1 for the overall system. Given that a metal surface provides an infinite source of electrons, the final state should be identical whether or not an initially charged or uncharged adsorbate is chemisorbed [68,69]. The use of a neutral or charged system has no significant effect on parameters referring the adsorbed state, such as geometry or vibrational frequencies, but binding energies can be largely influenced, because its dependence of the election of the unbound adsorbate state. The use of the two strategies permits to compare the structural results provided by different models and have a deeper insight in the electronic structure.

3. Results

3.1. Structure

Table 1 gives the structural parameters, binding energies and harmonic frequencies for chemi-

sorbed CN, C-down and N-down on top, bridge and the two different hollow sites obtained using the slab model. The notation C-down and N-down, corresponds to a CN perpendicular to the surface via C and N respectively. The chemisorption energy has been calculated with respect CN in gas phase and the relaxed slab, a positive value indicates an exothermic process. Among the different possibilities, the C-down species are clearly more stable than the N-down ones and the top position is the preferred one with a binding energy of 3.64 eV with respect CN or 0.47 eV with respect $\frac{1}{2}$ C₂N₂ in gas phase. Interestingly, among the C-down structures, several adsorption modes appear feasible in a narrow range of adsorption energies, less than 0.1 eV. Hence, the CN species is likely to have a high mobility on the surface. This fact is of considerable interest in reactivity studies. For example, the dissociation of CN would mean a considerable loss of entropy. This was also pointed out by Sellers [50] for CN on a series of transition metals. Binding energies are only slightly lower than the ones computed for CN on Ni(1 0 0) or Ni(1 1 1) [44,45] but, at variance, the present results show an appreciable difference between C-down and N-down in the case of Pt(1 1 1), clearly favouring the C-down mode by about 1 eV for the on top site. This was also noted by Daum et al. [22] and Tadjeddine and Flament [48]. Beltramo et al. [35], in their recent study of CN on Au, also found about 1 eV between C and N-down modes. As noted by Nelin et al. [41], this is an indication that the bonding contains covalent contributions. Among all the stationary points, the analysis of the frequency shows that only the top and hollow

Table 1
Structural parameters, binding energies, and harmonic vibrational frequencies for C-down (left in each column) and N-down (right) chemisorbed CN on a three-layer p(3×3) slab

	$Z_{\text{C(N)}} (\text{Å})$		$D_{\text{C-N}} (\text{Å})$		BE (eV)		$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{M-CN}} (\text{cm}^{-1})$
Free CN	–		1.174 (1.172) ^a		–		2063 (2042) ^a	–
Free CN ⁻	–		1.184 (1.177) ^b		–		2017 (2035 ± 40) ^b	–
Top	1.928	1.963	1.174	1.187	3.64	2.56	2094	2008
Bridge	1.533	1.615	1.192	1.203	3.51	2.10	–	–
Hollow hcp	1.419	1.571	1.201	1.207	3.55	2.04	1818	1809
Hollow fcc	1.416	1.526	1.202	1.210	3.58	2.13	1812	1796

^a Ref. [38].

^b Ref. [37].

positions are true minima, whereas the bridge sites are second order saddle points for the diffusion on the surface. All attempts to find stationary points in the potential energy surface corresponding to flat modes, such as the molecule parallel to the surface at bridge sites, have been unsuccessful.

The C–N bond distance for C-down on top is the same that of free CN, which is indeed close to the experimental value of 1.172 Å [38] and increases from top to hollow. For N-down is always slightly larger. The vertical distance of CN to the surface decreases from top to hollow. The computed C–N frequency for the top position is 2094 cm^{-1} , close to the experimental values of around 2100 cm^{-1} [8–16,39] and decreases as the coordination increases. We point out that frequencies are calculated in the harmonic approximation and they are not scaled. For C-down on top, the stretching frequency is shifted to higher values compared to the gaseous value of 2063 cm^{-1} of CN or 2017 cm^{-1} of CN^- , contrarily to hollow sites. The different behaviour of the C–N bond at the top and hollow sites is in marked contrast with that of CO, which shows a noticeable negative frequency shift for all adsorption modes. For the N-down mode the frequencies are always lower than for the C-down mode, especially for the top site. Therefore, there is a surface induced strengthening of the C–N bond for on top adsorbed C-down. This can be viewed as a first indication of small π -backbonding if compared, for example, with CO. The computed Pt–CN vibration frequency is 482 cm^{-1} , slightly higher than the experimental value of $\approx 400 \text{ cm}^{-1}$ [15]. The difference can be attributed to computational limitations to describe low frequency modes and the neglect of the surface phonons.

The results coming from cluster model calculations, using the larger basis set are presented in Table 2. Structural data are slightly different to the periodic approach. Main differences arise from the height of the molecule on the surface, especially for hollow sites. This can be due to different functionals used and was also noted in previous studies [70] or to the choice of non optimized Pt–Pt distance for the cluster model. The CN stretching frequencies follow the same tendencies observed with the slab model, i.e. for the C-down top site the frequency is higher than for the free molecule whereas for the other sites the frequencies are lower. However, the frequencies calculated with the cluster model and B3LYP are always higher than the ones computed using GGA on the slab model, in the same way as for the free molecule. One could explain these results on the basis of slightly smaller CN distances obtained with the cluster model approach, or/and because the different density functionals, because this is also observed for the free molecule. If fact, if we use the relationship between the experiment and calculated value for the free CN, a scaling factor of 0.96 can be deduced. With this factor, the stretching frequency for the on top C-down mode would be 2123 cm^{-1} , only somewhat higher than the periodic result. Following our experience, frequencies obtained using plane waves are always lower than using localized basis sets for molecules at very close geometries. Moreover the former are much closer to experimental ones. Keeping in mind that in both cases frequencies are computed in the harmonic approach, the lower and closer to experiment frequencies using the periodic approach might come from some cancellation errors, because anharmonicity is not considered. The

Table 2
Structural parameters, binding energies and harmonic vibrational frequencies for C-down (left in each column) and N-down (right) chemisorbed CN^- on the $\text{Pt}_{19}(7,12)$ cluster model using the B3LYP functional

	$Z_{\text{C(N)}} (\text{Å})$		$D_{\text{C-N}} (\text{Å})$		BE (eV)		$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{M-CN}} (\text{cm}^{-1})$
Free CN	–	–	1.162	–	–	–	2152	–
Free CN^-	–	–	1.171	–	–	–	2130	–
Top	1.939	1.975	1.160	1.170	3.95	2.79	2212	2149
Bridge	1.593	1.698	1.174	1.182	3.06	1.75	–	–
Hollow hcp	1.496	1.701	1.180	1.184	3.10	1.70	1987	1974
							297	224

Binding energies are referred to the free CN^- molecule.

consistently higher frequencies calculated on the cluster and B3LYP with respect the periodic approach and GGA were also reported by Beltramo et al. for CN on Au [35].

The most favourable adsorption mode is again the top C-down one, being the N-down top site ~ 1 eV above in energy as for the slab approach. However, binding energies cannot be directly compared, because in this case the binding energy is computed with respect CN^- in gas phase. As we will demonstrate later, the charge on the chemisorbed CN is reasonably estimated in $-0.5e$. This means that CN will take charge from the metal and CN^- will transfer charge to the surface and the final adsorbed species is the same. Paredes-Olivera et al. [71] discussed the thermodynamics and derived the Schottky equations that relate the binding energy of an ion to a metal surface with its neutral species. The binding energy of the anion, after some approximations, is: $\text{BE}(\text{CN}^-) = \text{BE}(\text{CN}) - \text{EA}(\text{CN}) + \phi$. Taking the experimental values for the electron affinity, EA, of CN (3.82 eV) and the work function, ϕ , of Pt(111) (5.91 eV) and assuming an electronic transfer of $0.5e$, the BE for the anion should be 1.04 eV greater than for the neutral CN. As it is seen in Tables 1 and 2, this is far from the relation between periodic calculations and cluster ones. Apart from the use of different density functionals, the main source of error is the bad prediction of the cluster electron affinity. The computed CN electron affinity is 4.05 eV, near to the value obtained using plane waves, and the ionization potential of the Pt_{10} cluster is 5.98 eV, in reasonable agreement with the experimental values. However, the computed cluster electron affinity is 4.71 eV, ~ 1 eV lower than the experimental value. Taking the present computed values, the BE should be only 0.33 eV larger. This is followed for CN on top sites (Tables 1 and 2). With respect the other sites the ordering of stabilities

between the periodic and the cluster approach is the same but the energy shifts between adsorption sites are different. This fact can be related to different covalent contributions or to artefacts of the cluster approach. The limitations of the cluster model approach have been previously recognized by Bagus and Pacchioni [72] or by Markovits et al. [68] and established limits for the prediction of interaction energies. In view of the preceding discussion, the adsorption energies for CN, computed using the slab model, should probably be more accurate than those for CN^- .

Additionally, we have examined the influence of the charge on the total system. Table 3 shows the geometries and frequencies of a CN on top of a $\text{Pt}_{10}(7,3)$ cluster model computed with a total charge of -1 , 0 and $+1$. Geometries and vibrational frequencies are only slightly affected by both charge and the size of the cluster model. Only a small increase of the CN stretching frequency is found when retiring charge from the system. This can be compared with the results found by Ferrari et al. [73]. In that work, electron enriched and deficient encapsulated metal species were proposed to model metal particles inside zeolite cavities. CO was adsorbed on Pt_4 neutral and charged clusters and a linear correlation between the effective charge of the system and the adsorption-induced vibrational frequency shift was found. The changes are much more evident than for CN. This is because the CO molecule is substantially affected by the total charge and the stretching frequency strongly depends on the π population. On the contrary, the CN^- frequency is only slightly lower than of CN, due to the weak antibonding character of the 5σ orbital [22].

3.2. Analysis of the bond

The CN adsorption on metals could be viewed starting from the common accepted Blyholder

Table 3
Structural parameters and harmonic vibrational frequencies for C-down chemisorbed CN on top site of a $\text{Pt}_{10}(7,3)$ cluster

	$Z_{\text{M-C}}$ (Å)	$D_{\text{C-N}}$ (Å)	ν_{CN} (cm^{-1})	$\nu_{\text{M-CN}}$ (cm^{-1})
$(\text{Pt}_{10}\text{CN})^-$	1.934	1.160	2215	469
Pt_{10}CN	1.949	1.158	2238	464
$(\text{Pt}_{10}\text{CN})^+$	1.922	1.158	2245	500

The total charge of the system was -1 , 0 and $+1$.

model [74] but, as pointed out by several authors [75–79] and demonstrated in the case of CO or N₂ using both theory and beautiful X-ray emission spectroscopy experiments [80,81], this picture has some important lacks. In this section, we analyse the Pt–CN bond using both slab and cluster calculations in a complementary way. Fig. 3 shows the orbital resolved electronic local density of states (LDOS) obtained by means of the periodic model. The levels of the free CN molecule can be seen in Fig. 3a. These bands become wider upon adsorption, especially the 1 π , due to the interaction with the metal band (see Fig. 3c for top C-down, Fig. 3e for hcp C-down and Fig. 3g for top N-down). In comparison with CO, the CN orbitals are more mixed with the metal bands [47], because CN has a proton less than CO, making its orbitals more diffuse and enhancing the overlap with the metal bands. The 4 σ , 1 π , 5 σ and 2 π CN orbitals are significantly mixed with the metal bands. These orbitals rehybridize upon adsorption with the corresponding CN orbital of the same symmetry [47,80,81]. Thus, the 4 σ and 5 σ mix together to form new $\underline{4\sigma}$ and $\underline{5\sigma}$ and the 1 π and 2 π form new $\underline{1\pi}$ and $\underline{2\pi}$ orbitals, polarizing the molecule and maximizing and minimizing the attractive and repulsive interactions, respectively. The open shell 5 σ orbital of the free CN radical has more density focused in the outer zone near to the C atom, while the 4 σ density is more located at the outer zone near to the N atom. An effective σ interaction with metal bands in C-down adsorption occurs with a polarization of the 4 σ toward the C atom and this is reached with a strong rehybridization with the 5 σ orbital. On the other hand, in the N-down adsorption mode there is a smaller amount of σ rehybridization because the 4 σ is more localized near the N atom. The $\underline{4\sigma}$ and $\underline{5\sigma}$ orbitals are mixed with the Pt valence s and d_{z²} orbitals. In the C-down mode, the 4 σ is totally occupied, its contribution is always below the Fermi level, only in the N-down mode it has significant contribution above the Fermi level. The 5 σ orbital is always partially unoccupied, existing significant $\underline{5\sigma}$ -d_{z²} antibonding contributions above the Fermi level. On the other hand, the 1 π and 2 π orbitals interact with d_{xz} and d_{xy} orbitals. The 1 π orbital has more N contribution while 2 π has more contribution from

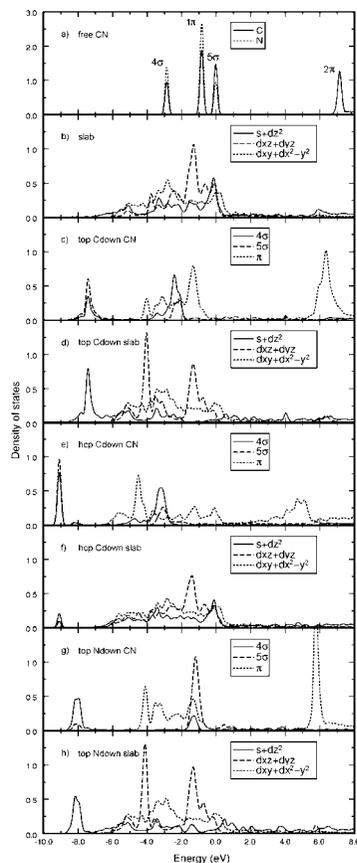


Fig. 3. Orbital resolved electronic density of states (DOS) for CN (a) 3 Å above the substrate and adsorbed at the (c) top C-down, (e) hcp C-down, (g) top N-down and the surface Pt directly coordinated for (b) clean slab, (d) with adsorbed top C-down, (f) hcp C-down and (h) top N-down. The DOS was smoothed by a Gaussian with a width of 0.2 eV. The Fermi level is located at 0 eV.

C. Thus, in the same way as for the σ interaction, although more weakly, the C-down adsorbed CN undergoes a rehybridization of 1π and 2π orbitals that polarizes the 1π towards the C atom and increase the interaction with the metal states. The 2π is partially occupied because the mixing between d_{xz} and d_{yz} orbitals below Fermi level. This corresponds to back donation of the metal to the molecule and it is more significant for the C-down mode, although it is always less important than for CO [47]. When the CN coordination increases, the σ interaction with the metal orbitals weakens and the π interaction increases. These two contributions compensate each other and this is the cause of the small difference in adsorption energy between different sites. Now, for the hollow site, the σ orbitals interact mainly with d_{xy} and $d_{x^2-y^2}$ orbitals, but this interaction is weaker than with the s and d_{z^2} orbitals on the top site. In the C-down hollow site adsorption, the π rehybridization increases, polarizing the 1π towards the C atom. The 1π is of bonding character; its depopulation due to the mixing with the antibonding 2π and with metal orbitals causes a weakening of the intramolecular bond. This explains the reduction of the CN frequency as the coordination increases.

Total electronic density and difference density maps for CN adsorbed on top via C and via N are shown in Fig. 4. It can be seen a slightly larger electronic density between C and Pt than between N and Pt, in agreement with a larger binding energy in the former case. Moreover, the electronic density in the C–N region is also larger for C-down, producing a stronger bond and, consequently, a higher stretching frequency. These trends are also evidenced from the density difference maps. For C-down, there is an increase of density in the C–N region with respect the CN molecule while for N-down there is a decrease. It can be also seen that the dominant changes are for σ orbitals, while π orbitals are less affected.

The bond can be also analysed using the wave function obtained from the cluster model approach. To this end we have computed the expectation value of the projection operators constructed from the CN^- molecular orbitals on the wave function of the whole system for the various adsorption modes. These values, presented

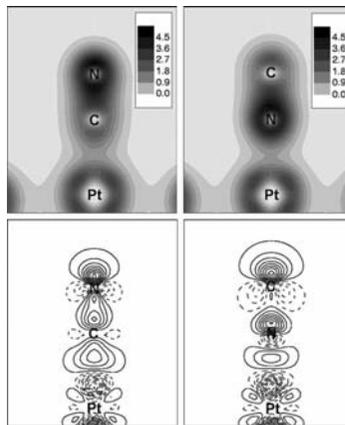


Fig. 4. Electronic density (above) and density difference (below) respect separated fragments, CN and Pt slab, calculated with the periodic approach for the C-down (left) and N-down (right) adsorption modes. The values are in electrons/Å³. Note the low density in the center of the atoms due to the pseudopotential approach. Differences between contiguous curves in the difference maps are of 7×10^{-2} electrons/Å³. Continuous and dashed lines correspond to an increase and decrease of the density upon adsorption.

in Table 4, give a measure of the extent to which an orbital is contained in the wave function [59], and can be used as a population analysis.

For the C-down mode the projections show that the 4σ orbital is almost fully occupied. As the 4σ orbital is of antibonding character, its depopulation would produce a strengthening of the C–N bond [22]. Although qualitatively comparable, the present results do not show a larger depletion of the 4σ orbital as was found in [22]. The 5σ is partially depopulated with respect to the cyanide, CN^- , reference state, showing a charge transfer to the metal surface. This effect slightly weakens the CN bond as deduced from gas phase CN and CN^- frequencies [37]. The 2π orbitals, LUMO in the free molecule, are partially occupied upon chemisorption because its interaction with the valence metal bands. The 2π system has a major interac-

Table 4
Projection of free CN⁻ molecular orbitals on the wave functions of the C-down (left) and N-down (right) adsorbed CN on the Pt₁₀ cluster model

CN orbital	Top		Hollow	
1σ, 2σ, 3σ	2.00	2.00	2.00	2.00
4σ	1.98	1.72	1.98	1.96
1π	3.95	3.95	3.71	3.78
5σ	1.37	1.74	1.33	1.81
2π	0.22	0.12	0.45	0.12
Charge on CN	-0.52	-0.53	-0.47	-0.67

A 6-31G* basis set was used for C and N.

tion with the metal states via C than via N as it has a major participation of C in the free molecule. This induces more π-back donation via C than via N. It is seen that the π back donation is much more smaller than for CO [47]. As pointed by Illas et al. [76] for CO on Pt, the CO frequency is red shifted upon adsorption as a result of the balance between the “wall effect” or Pauli repulsion [82] that increases the frequency and both σ and π donations, being the π one the leading term, which act in the contrary sense. The small π back donation in the case of CN would not compensate the “wall effect” thus explaining the positive shift in the frequency. For the adsorption via N, the 5σ is much more populated than for C-down. Although the π-back donation is even lower, the net result is a weakening of the CN bond and a slightly lower stretching frequency. Adding up the values of the projections, a charge of ~-0.5e is estimated. This value cannot be taken as a quantitative measure and should be taken with caution. However, this value is similar to the one of -0.55e reported in [51] for CN on Cu(100) by means of the charge

distribution analysis and it is also close to the value of -0.46e found in [47] integrating the electronic density for CN on Pt(111).

For the hollow site, the 1π orbitals are more depopulated (Table 4). As they are of bonding character, their depopulation lead to a significant weakening of the CN bond. The interaction with the metal orbitals increases with the coordination and, consequently, the back donation. As 2π is antibonding, its population weakens the C–N bond and reduces the frequency. Therefore, the qualitative picture of the bond obtained using the localized approach is in good agreement with the trends extracted using the plane waves basis set and the periodic model.

The cluster calculations were performed for systems carrying a net charge of -1 but it was found that there are not significant differences with the total charge of the system, even if this is positive. Table 5 show the projections for the adsorbed CN on top of a Pt₁₀ cluster model with a total charge of -1, 0 and +1. The orbital populations are very similar and, comparing with the Pt₁₀ cluster model, the net charge on CN is only slightly higher when the charge is negative or neutral and slightly lower when the total charge is positive. Moreover, as the adsorbed CN is a partially negative charged species, either CN or CN⁻ orbitals can be used leading to the same qualitative results.

The present analysis can be compared with the one of Nelin et al. [41] for CN interacting with Cu and CH₃. It was found that the bonding for CuCN and CuNC is in large measure ionic while the bonding for CH₃CN and CH₃NC is covalent. CN is a good electron acceptor, but it can also form

Table 5
Projection of the free CN or CN⁻ molecular orbitals on the wave functions of the chemisorbed C-down CN on top using a Pt₁₀ cluster model

System Projected on	(Pt ₁₀ CN) ⁻ CN ⁻	Pt ₁₀ CN CN ⁻	Pt ₁₀ CN CN	(Pt ₁₀ CN) ⁺ CN ⁻
1σ, 2σ, 3σ	2.00	2.00	2.00	2.00
4σ	1.98	1.98	1.98	1.98
1π	3.96	3.96	3.96	3.93
5σ	1.46	1.45	1.46	1.36
2π	0.23	0.23	0.22	0.20
Charge on CN	-0.63	-0.62	-0.62	-0.48

The total charge of the system was set to -1, 0 and +1.

strong covalent bonds with either the 5σ or the 4σ orbitals depending on the orientation. Hence, the properties of the other component of the system determine whether its bond with CN is ionic or covalent. The CH_3 radical has a large IP (9.84 eV), while for the Cu atom the IP is lower (7.72 eV). In the case of the Pt surface the work function of 5.91 eV should favour a more ionic bond. However, we have seen that covalent contributions play a key role on the bonding as was also noted by Daum et al. [22]. Therefore, the classification of the bond as covalent or ionic is not simple, both covalent interactions and charge transfer, estimated to $\sim -0.5e$, have to be considered to describe the bond.

4. Conclusions

We have provided structural and energetic data for CN adsorbed on Pt(111) surface by means of DFT calculations using both periodic and cluster models. The CN species adsorbs mostly via C on top of platinum atoms. N-down adsorption is also achievable but the binding energy for the top site is about 1 eV lower than for C-down. Hollow sites are also stable modes on the surface, although bridge sites are second order saddle points on the surface. Top and hollow sites have similar binding energies, thus making CN a mobile species on the surface. The computed C–N frequency for the top position is 2094 cm^{-1} , close to the experimental value. The small difference in adsorption energy between different sites and the difference between C-down and N-down adsorption modes have been rationalized by means of orbital interactions. The structural data coming from periodic slab or cluster models show only small differences. However, computed vibrational frequencies are always higher in the localized approach. Although binding energies are not directly comparable, because different unbound fragments, CN and CN^- have been used, they can be related by means the electron affinity of CN and the work function of the Pt surface. The charge on adsorbed CN has been estimated to about $-0.5e$ and the bonding can be viewed as a mixing of ionic and covalent contributions.

Acknowledgements

The authors thank Dr. Daniel Curulla for helpful discussions. Funding from the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología (BQU2002-04029-CO2-02) and the Catalan Government (2001SGR00315) are acknowledged. F.A. is indebted, to the University *Rovira i Virgili* for a predoctoral grant. Part of the computer time was provided by the *Centre de Supercomputació de Catalunya*.

References

- [1] F.P. Netzer, M.G. Ramsey, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 17 (1992) 397.
- [2] J.J. McKetta, in: Encyclopedia of Chemical Processing and Design, vol. 27, M. Dekker, New York, 1988, p. 7.
- [3] I. Kardinal, F.P. Netzer, M.G. Ramsey, Surf. Sci. 376 (1997) 229.
- [4] N.A. Booth et al., Surf. Sci. 416 (1998) 448.
- [5] J. Somers, M.E. Kordesch, Th. Lindner, H. Conrad, A.M. Bradshaw, G.P. Williams, Surf. Sci. Lett. 188 (1987) L693.
- [6] J. Somers, M.E. Kordesch, R. Hemmen, Th. Lindner, H. Conrad, A.M. Bradshaw, Surf. Sci. 198 (1988) 400.
- [7] M.E. Kordesch, W. Stenzel, H. Conrad, Surf. Sci. 186 (1987) 601.
- [8] C.S. Kim, C. Korzeniewski, J. Phys. Chem. 97 (1993) 9784.
- [9] C. Stuhlmann, I. Villegas, M.J. Weaver, Chem. Phys. Lett. 219 (1994) 319.
- [10] C. Stuhlmann, Surf. Sci. 335 (1995) 221.
- [11] K.A. Friedrich, W. Daum, C. Klünker, D. Knabben, U. Stimming, H. Ibach, Surf. Sci. 335 (1995) 315.
- [12] F.J. Huerta, E. Morallón, J.L. Vázquez, A. Aldaz, Surf. Sci. 396 (1998) 400.
- [13] E. Hesse, J.A. Creighton, Chem. Phys. Lett. 303 (1999) 101.
- [14] M. Lennartz, M. Arenz, C. Stuhlmann, K. Wandelt, Surf. Sci. 461 (2000) 98.
- [15] B. Ren, X.-Q. Li, D.-Y. Wu, J.-L. Yao, Y. Xie, Z.-Q. Tian, Chem. Phys. Lett. 322 (2000) 561.
- [16] F. Dederichs, A. Petukhova, W. Daum, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 5210.
- [17] C. Matranga, P. Guyot-Sionnest, J. Chem. Phys. 112 (2000) 7615.
- [18] C. Matranga, P. Guyot-Sionnest, Chem. Phys. Lett. 340 (2001) 39.
- [19] R.A. Gu, P.G. Cao, Y.H. Sun, Z.Q. Tian, J. Electroanal. Chem. 528 (2002) 121.
- [20] F. Huerta, E. Morallón, C. Quijada, J.L. Vázquez, L.E.A. Berlouis, J. Electroanal. Chem. 463 (1999) 109.
- [21] Y.-G. Kim, S.-L. Yau, K. Itaya, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 393.

- [22] W. Daum, F. Dederichs, J.E. Muller, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 766.
- [23] F. Solymosi, L. Bugyi, Surf. Sci. 147 (1984) 685.
- [24] S.Y. Hwang, A.C.F. Kong, L.D. Schmidt, J. Phys. Chem. 93 (1989) 8327.
- [25] R.M. Hardeveld, R.A. van Santen, J.W. Niemantsverdriet, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 7901.
- [26] F. Bondino, A. Baraldi, H. Over, G. Comelli, Phys. Rev. B 64 (2001) 085422.
- [27] W.H. Weinberg, D.F. Johnson, Y.Q. Yang, J.E. Parmeter, M.M. Hills, Surf. Sci. 235 (1990) L299.
- [28] N.J. Guddle, R.M. Lambert, Surf. Sci. 124 (1983) 372.
- [29] A.F. Carley, M. Chinn, C.R. Parkinson, Surf. Sci. 537 (2003) 64.
- [30] M.E. Kordesch, W. Feng, W. Stenzel, M. Weaver, H. Conrad, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 44 (1987) 149.
- [31] F. Solymosi, J. Kiss, Surf. Sci. 108 (1981) 368.
- [32] M.E. Kordesch, W. Stenzel, H. Conrad, M. Weaver, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 1878.
- [33] T. Yamada, R. Sekine, T. Sawaguchi, J. Chem. Phys. 113 (2000) 1217.
- [34] A. Tadjeddine, A. Le Rille, Electrochim. Acta 45 (1999) 601.
- [35] G.L. Beltramo, T.E. Shubina, S.J. Mitchell, M.T.M. Koper, J. Electroanal. Chem. 563 (2004) 111.
- [36] J. Berkowitz, W.A. Chupka, T.A. Walter, J. Chem. Phys. 50 (1969) 1497.
- [37] S.E. Bradforth, E.H. Kim, D.W. Arnold, D.M. Neumark, J. Chem. Phys. 98 (1993) 800.
- [38] K.P. Huber, G. Herzberg, Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- [39] W. Daum, F. Dederichs, J.E. Muller, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 2655.
- [40] P.S. Bagus, C.J. Nelin, W. Müller, M.R. Philpott, H. Seki, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 559.
- [41] C.J. Nelin, P.S. Bagus, M.R. Philpott, J. Chem. Phys. 87 (1987) 2170.
- [42] Z. Ru-Hong, C. Pei-Lin, Surf. Sci. Lett. 243 (1991) L49.
- [43] J.A. Rodríguez, C.T. Campbell, Surf. Sci. 185 (1987) 299.
- [44] H. Yang, T. Caves, J.L. Whiten, J. Chem. Phys. 103 (1995) 8756.
- [45] H. Yang, J.L. Whiten, J. Chem. Phys. 107 (1997) 8518.
- [46] H. Yang, J. Mol. Catal. A 119 (1997) 425.
- [47] F. Ample, D. Curulla, F. Fuster, A. Clotet, J.M. Ricart, Surf. Sci. 497 (2002) 139.
- [48] M. Tadjeddine, J.P. Flament, Chem. Phys. 240 (1999) 39.
- [49] F. Ample, J.M. Ricart, A. Clotet, D. Curulla, J.W. Niemantsverdriet, Chem. Phys. Lett. 385 (2004) 52.
- [50] H. Sellers, Surf. Sci. 459 (2000) 33.
- [51] P.S. Bagus, A. Clotet, D. Curulla, F. Illas, J.M. Ricart, J. Mol. Catal. A 119 (1997) 3.
- [52] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 47 (1993) 558.
- [53] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 48 (1993) 13115.
- [54] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 49 (1994) 14251.
- [55] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46 (1992) 6671.
- [56] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892.
- [57] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [58] M. Kaack, D. Fick, Surf. Sci. 342 (1995) 111.
- [59] P.S. Bagus, F. Illas, The surface chemical bond, in: P.v.R. Schleyer, N.L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P.A. Kollman, H.F. Schaefer III, P.R. Schreiner (Eds.), The Encyclopedia of Computational Chemistry, vol. 4, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 1998, p. 2870.
- [60] G. Pacchioni, Heterogen. Chem. Rev. 2 (1996) 213.
- [61] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648.
- [62] A. Valcárcel, J.M. Ricart, A. Clotet, A. Markovits, C. Minot, F. Illas, Surf. Sci. 519 (2002) 250.
- [63] D. Curulla, R. Linke, A. Clotet, J.M. Ricart, J.W. Niemantsverdriet, Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 5372.
- [64] S. González, C. Sousa, F. Illas, Surf. Sci. 531 (2003) 39.
- [65] A. Gil, A. Clotet, J.M. Ricart, G. Kresse, M. García-Hernández, N. Rösch, P. Sautet, Surf. Sci. 530 (2003) 71.
- [66] P.J. Hay, W.R. Wadt, J. Chem. Phys. 82 (1985) 299.
- [67] M. Frisch et al., Gaussian98, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1999.
- [68] A. Markovits, M. García-Hernández, J.M. Ricart, F. Illas, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 509.
- [69] S.A. Wasileski, M.J. Weaver, J. Electroanal. Chem. 524–525 (2002) 219.
- [70] A. Valcárcel, J.M. Ricart, A. Clotet, A. Markovits, C. Minot, F. Illas, J. Chem. Phys. 116 (2002) 1165.
- [71] P. Paredes-Olivera, E.M. Patrito, H. Sellers, E. Shustorovich, J. Mol. Catal. A 119 (1997) 275.
- [72] P. S. Bagus, G. Pacchioni, J. Chem. Phys. 102 (1995) 879.
- [73] A.M. Ferrari, K. Neyman, T. Belling, M. Mayer, N. Rösch, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 216.
- [74] G. Blyholder, J. Phys. Chem. 68 (1964) 2772.
- [75] H. Aizawa, S. Tsuneyuki, Surf. Sci. 399 (1998) L364.
- [76] F. Illas, S. Zurita, A.M. Márquez, J. Rubio, Surf. Sci. 376 (1997) 279.
- [77] P. Hu, D.A. King, M.-H. Lee, M.C. Payne, Chem. Phys. Lett. 246 (1995) 73.
- [78] B. Hammer, J.K. Nørskov, Adv. Catal. 45 (2000) 47.
- [79] G. Kresse, A. Gil, P. Sautet, Phys. Rev. B 68 (2003) 073401.
- [80] A. Föhlich, M. Nyberg, J. Hasselström, O. Karis, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 3309.
- [81] P. Bennich, T. Wiell, O. Caris, M. Weinelt, N. Wassdahl, A. Nilsson, M. Nyberg, L.G.M. Pettersson, J. Stöhr, M. Samant, Phys. Rev. B 57 (1998) 9274.
- [82] P.S. Bagus, G. Pacchioni, Electrochim. Acta 36 (1991) 1669.



Competitive CN and N₂ formation on Rh(1 1 1): a case of entropic stabilization

Francisco Ample^a, Josep M. Ricart^a, Anna Clotet^a, Daniel Curulla^{b,*},
J.W. (Hans) Niemantsverdriet^b

^a *Departament de Química Física i Inorgànica, Universitat Rovira i Virgili, Plaça Imperial Tàrraco n.1, 43005 Tarragona, Spain*

^b *Schuit Institute of Catalysis, Technische Universiteit Eindhoven, Den Dolech 2, P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands*

Received 3 November 2003; in final form 9 December 2003

Published online: 10 January 2004

Abstract

Cyanide formation and nitrogen recombination on Rh(1 1 1) have been studied using density functional theory. CN can interact with the surface via several adsorption modes, all of them within a very narrow range of adsorption energies. CN can be regarded as a highly mobile species on the surface, and dissociation is associated with a considerable loss of entropy, which is by no means compensated from an energetic point of view. Consequently, CN dissociation is largely unfavored, which agrees with the experimental observation that CN is stable for a wide range of temperatures on Rh(1 1 1) (450–850 K).

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The chemistry of CN on metal surfaces is of fundamental interest for large scale industrial processes such as, e.g., the Andrussov process [1], and in the context of car exhausts. CN bond formation has been found in the reduction of nitric oxide (NO) by hydrocarbons on transition-metal and noble-metal surfaces, such as rhodium [2–4]. Adsorption of CN has been studied on several transition metal surfaces; the CN bond-breaking takes place rapidly on Ni(1 1 1) [5], but it does not dissociate on Pt(1 1 1) [6]. Rh(1 1 1) exhibits an intermediate behaviour [7]. Van Hardeveld et al. [8] studied the reaction between nitrogen atoms and ethylene (C₂H₄) on Rh(1 1 1) using temperature-programmed reaction mass spectroscopy (TPRS), temperature-programmed desorption mass spectroscopy (TPD) and secondary-ion mass spectroscopy (SIMS). TPRS experiments showed that nitrogen is the main product of the reaction at low ethylene doses. However, the se-

lectivity of the reaction towards hydrogen cyanide increased with increasing ethylene exposure. Further, cyanogen (C₂N₂) was also produced by reaction between atomic nitrogen and ethylene, though the selectivity towards it was very low. Moreover, it was reported that whereas nitrogen desorbs between 500 and 750 K (with a peak maximum at ~600 K) from Rh(1 1 1) without ethylene dosing, desorption was retarded to higher temperature (650–850 K) with increasing ethylene exposure. Cyanide formation was accounted to be responsible for the delay of nitrogen desorption. Formation of cyanide was indeed observed above 450 K using secondary ion mass spectroscopy, and unexpectedly, it was reported to be stable for a wide range of temperatures (450–850 K) in the absence of hydrogen.

In this Letter, we present a density-functional-theory (DFT) study of cyanide formation and nitrogen recombination on Rh(1 1 1). The aim of this study is to get a more profound comprehension of the reactivity of carbon, nitrogen, cyanide and dinitrogen on Rh(1 1 1) in order to explain why cyanide is preferentially formed instead of molecular nitrogen, and why it is stable over such a large range of temperatures.

* Corresponding author. Fax: +31402473481.

E-mail address: d.curulla.ferre@tue.nl (D. Curulla).

2. Computational details

We have modelled the Rh(111) surface within the slab model approximation using a three metal layer slab model, describing a $p(3 \times 3)$ unit cell, and seven vacuum layers. The calculations have been carried out using the Vienna ab initio simulation package (VASP) [9,10], which performs an iterative solution of the Kohn–Sham equations in a plane-wave basis set. Plane-waves with a kinetic energy up to 400 eV have been included in the calculation. The exchange–correlation energy has been calculated within the generalized gradient approximation (GGA) using the form of the functional proposed by Perdew and Wang [11,12], usually referred to as Perdew–Wang 91. Projector-augmented-wave (PAW) potentials have been used to describe the electron–ion interactions [13,14]. The reciprocal space has been sampled with a $(5 \times 5 \times 1)$ k -points grid automatically generated using the Monkhorst–Pack method [15]. For the calculation of the fractional occupancies, a broadening approach proposed by Methfessel and Paxton is used with $N = 2$ and $\sigma = 0.2$ eV [16].

The adsorption energy of CN species and N_2 has been calculated with respect to the cyanogen molecule and the nitrogen molecule in the gas-phase, respectively.

$$E_{\text{ads}}(\text{CN}) = E(\text{CN–Rh slab}) - E(\text{Rh slab}) - 1/2E(\text{C}_2\text{N}_2), \quad (1)$$

$$E_{\text{ads}}(\text{N}_2) = E(\text{N}_2\text{–Rh slab}) - E(\text{Rh slab}) - E(\text{N}_2), \quad (2)$$

where $E(\text{CN–Rh slab})$ is the total energy of the CN–Rh slab model, $E(\text{N}_2\text{–Rh slab})$ is the total energy of the N_2 –Rh slab model, $E(\text{Rh slab})$ is the total energy of the Rh slab model, $E(\text{C}_2\text{N}_2)$ is total energy of the cyanogen molecule and $E(\text{N}_2)$ is the total energy of the nitrogen molecule.

3. Results and discussion

First, we have investigated the adsorption of carbon and nitrogen atoms on the Rh(111) surface. Both carbon and nitrogen have a similar energy profile; the preferred adsorption site is the hcp threefold hollow site with an adsorption energy of -8.12 eV for atomic carbon and -5.40 eV for atomic nitrogen, with respect to the atoms in the gas-phase. The hcp site is slightly more favoured than the fcc site by ~ 0.30 eV. The interaction of carbon and nitrogen atoms at bridge sites is less favourable, with a relative adsorption-energy of ~ 0.70 eV with respect to the adsorption energy at hcp threefold hollow sites. The atomic adsorption at atop sites is highly unfavourable with relative adsorption energies larger than ~ 2.00 eV for both carbon and nitrogen atomic species. Frequency calculations reveal that only

threefold hollow sites are stable minima in the potential energy surface (PES), while bridge sites are saddle points for the diffusion of the atomic species, and atop sites are local maxima in the PES.

Next, we have explored how the CN species bind to the surface: CN can interact with the surface either via the carbon atom (C-down adsorption modes), the nitrogen atom (N-down adsorption modes) or via both atoms (flat adsorption modes). The adsorption energy of the C-down modes ranges between -0.61 and -0.85 eV, with respect to the cyanogen in the gas phase (Fig. 1), whereas the adsorption of N-down and flat modes is endothermic and not favoured with respect to the cyanogen in the gas-phase. In addition, the stability of the cyanide species (C-down modes) is similar to that of the coadsorbed atoms (C + N) on the surface. On the other hand, the adsorption of molecular nitrogen on the surface is only stable at atop sites with an adsorption energy of -0.50 eV, and with the N=N bond axis perpendicular to the surface. The chemisorbed N_2 molecule is 0.35 eV more stable than two adsorbed N atoms. Adsorption at bridge and threefold hollow sites has been found to be non-favourable. Flat modes, such as the nitrogen molecule parallel to the surface at bridge sites, have been found to be unfavourable as well.

We have used then the climbing-image nudged-elastic-band method (CI-NEB) [17] in order to locate the transition state structures for cyanide formation and nitrogen recombination. CN formation can follow two likely reaction pathways; one in which the N atom moves towards the C atom to produce a C-down CN species and a second one in which the C atom moves towards the N atom to form an N-down CN species. We have not calculated the activation energy in the second reaction pathway because it leads to a much more unstable species than the first reaction pathway. The calculated activation energy for cyanide formation

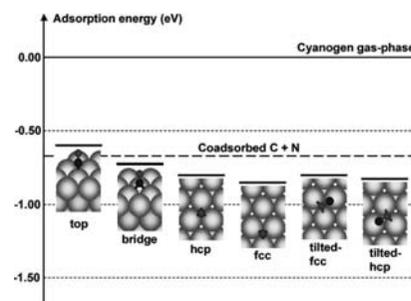


Fig. 1. Adsorption of CN on Rh(111). Only the C-modes are shown: atop, bridge, hcp, fcc, and two tilted modes. The adsorption energy of the coadsorbed C+N atoms is represented with the thick dash-line.

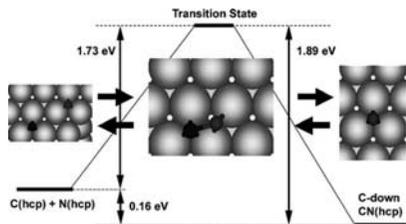


Fig. 2. Reaction pathway and transition state geometry for the CN formation/dissociation step.

following the first reaction pathway, from its constituent atoms adsorbed at hcp threefold hollow sites, is 1.73 eV, while its decomposition has a somewhat larger activation energy of 1.89 eV (see Fig. 2). Both the energetics and the structure of the transition state, where C is at the hollow site and N is at the bridge site agree with the results from Michaelides and Hu for CN on Pt(111) [18]. The calculated activation energy for nitrogen recombination is 2.10 eV, which is larger than the calculated activation barrier for CN formation and this explains why CN forms preferentially over N_2 in a temperature-programmed experiment.

However, we cannot explain why CN is so stable over such a wide temperature interval only in terms of the calculated energy barriers, since the activation energy barriers for CN formation and decomposition do not differ significantly. We believe that the stability of the CN species on Rh(111) in the absence of hydrogen is closely related to the fact that we have found several adsorption modes for the CN within a narrow range of adsorption energies; in other words, the CN species is likely to have a high mobility on the surface and therefore dissociation of CN would mean a considerable loss of entropy, which is by no means compensated from an energetic point of view, and consequently dissociation of CN is largely unfavored. Actually, statistical thermodynamics can be used to estimate the equilibrium constant for CN dissociation. Assuming that both carbon and nitrogen atoms are tightly bound species and that the CN species can move freely on the surface, the equilibrium constant for CN dissociation is of the order of 10^{-20} or even smaller. Qualitatively, one can also argue that the rate constant of CN dissociation has a low pre-exponential factor, because dissociation proceeds through a tight transition state while the reactant state of CN is mobile [19]. The usual pre-exponential factor ($k_B T/h$) is then modified with the ratio of the partition functions q^{TST}/q^{CN} , which is clearly much smaller than 1. Accordingly, the rate of dissociation is small, and dissociation occurs at temperatures higher than expected on ground of the activation barrier alone.

4. Conclusions

In summary, we have calculated the activation energies for CN formation and dissociation on the Rh(111) surface as well as the activation energy for N_2 recombination. It can be concluded that CN forms preferentially because it has a lower activation-energy than nitrogen recombination. In addition, it has been shown that the CN species is able to interact with the surface in several different adsorption modes (all of them within a very narrow range of adsorption energies). CN can be regarded as a highly mobile species on the Rh(111) surface and dissociation of the CN species is associated with a considerable loss in entropy. Consequently, the stability of the CN species on the Rh(111) can be considered to be strongly favoured because of an entropic factor.

Acknowledgements

We thank The Netherland Organization for Scientific Research (NWO), Spanish (BQU2002-04029-CO2-02) and Catalan (2001SGR315) governments for funding this project and the 'Stichting Nationale Computerfaciliteiten (NCF)' as well as CESCA-CEPBA (HPRI-1999-CT-00071) for granting us with supercomputational time.

References

- [1] J.J. McKetta, in: M. Dekker (Eds.), *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, vol. 27, New York, 1988, p. 7.
- [2] V.P. Zhdanov, B. Kasemo, *Surf. Sci. Rep.* 29 (1997) 31.
- [3] B.E. Nieuwenhuys, *Adv. Catal.* 44 (1999) 259.
- [4] R.M. van Hardeveld, A.J.G. Schmidt, R.A. van Santen, J.W. Niemantsverdriet, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997) 1642.
- [5] J.C. Hemminger, E.L. Muetterties, G.A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 62.
- [6] J.R. Kingsley, D. Dahlgren, J.C. Hemminger, *Surf. Sci.* 139 (1984) 417.
- [7] F. Solymosi, L. Bugyi, *Surf. Sci.* 147 (1984) 685.
- [8] R.M. van Hardeveld, R.A. van Santen, J.W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem. B* 40 (1997) 7901.
- [9] J. Hafner, G. Kresse, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558.
- [10] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- [11] Y. Wang, J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 13298.
- [12] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [13] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [14] G. Kresse, J. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [15] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1972) 5188.
- [16] M. Methfessel, A.T. Paxton, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 3616.
- [17] G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9901.
- [18] A. Michaelides, P. Hu, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 579.
- [19] R.A. van Santen, J.W. Niemantsverdriet, *Chemical Kinetics and Catalysis*, Plenum Press, New York, 1995.

Theoretical Studies of N₂O Adsorption and Reactivity to N₂ and NO on Rh(111)

Jean-François Paul,[†] Javier Pérez-Ramírez,[‡] Francisco Ample,[§] and Josep M. Ricart^{*§}

Laboratoire de Catalyse de Lille, USTL/CNRS, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France, Catalysis and Nitric Acid Technology, Yara Technology Centre Porsgrunn, P.O. Box 2560, N-3908 Porsgrunn, Norway, and Departament de Química Física i Inorgànica, Universitat Rovira i Virgili, E-43005 Tarragona, Spain

Received: April 29, 2004; In Final Form: July 13, 2004

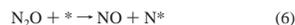
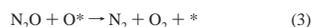
Periodic DFT calculations have been performed to investigate the adsorption, activation, and reactivity of N₂O on a Rh(111) surface. Several adsorption modes in a narrow range of energies have been found. The most stable situation corresponds to a weak bonding (0.39 eV) via the N-terminal atom on top of a Rh atom, with the lineal N₂O molecule situated nearly perpendicular to the surface. Other flat adsorption modes via the two N atoms or the terminal N and O atoms have also been identified, with adsorption energies around 0.20 eV. These modes activate the molecule by weakening the N–O or N–N bonds, leading to its dissociation and subsequent formation of N₂ or NO. Mechanisms leading to these products have been analyzed, identifying the intermediates and transition states. Both pathways were found to be exothermic but decomposition to N₂ presents significantly lower activation barriers and higher kinetic constants.

1. Introduction

Nitrous oxide (N₂O) is a harmful gas in our environment, contributing to the ozone layer depletion and to the greenhouse effect (310 and 21 times more powerful than CO₂ and CH₄, respectively).¹ The N₂O emission associated with chemical production (namely, in nitric acid manufacture) and stationary combustion processes is concentrated in a limited number of large sources and can be reduced in the short term. Catalytic decomposition of N₂O into N₂ and O₂ represents an attractive and cost-effective technology to reduce N₂O emissions in tail gases.^{2,3} Rh-based catalysts on different supports, including single oxides, zeolites, and mixed oxides derived from hydroxalates, are considered as the most active systems for direct N₂O decomposition at low temperature (<550 K), as compared to catalysts based on other noble metals (Ru, Pd, Pt) and transition metals (Cu, Co, Fe).^{4–11}

Classically, the reaction over oxide catalysts is described by the kinetic scheme in eqs 1–4.¹² The reaction is initiated by the adsorption of the N₂O molecule at the active center (eq 1), followed by its decomposition, giving formation of N₂ and a surface oxygen (eq 2). This surface oxygen can desorb by direct reaction with another N₂O (eq 3, Eley–Rideal type) or by recombination of adsorbed oxygen atoms (eq 4, Langmuir–Hinshelwood type). The steps of N₂O adsorption and oxygen recombination are generally assumed to be in quasi-equilibrium under the reaction conditions. In practice, eqs 1 and 2 are combined to give eq 5, since not all the adsorption sites in the catalyst are active for the decomposition.¹³ Application of a tracer technique, pulsing N₂¹⁶O over ¹⁸O₂-pretreated Rh black and Rh/USY catalysts at 493 K, indicated that O₂ desorption occurs via recombination of atomic oxygen species (eq 3),^{14,15} while isotopic transient studies of N₂O decomposition over Pt–

Rh alloy gauze at 1023 K have identified two separate routes of oxygen formation represented by eqs 3 and 4.¹⁶



Experimental studies have been published on the adsorption and decomposition of N₂O on well-defined metallic surfaces.^{17–32} Li and Bowker¹⁷ applied molecular beam adsorption and reaction in combination with LEED and XPS and concluded that N₂O decomposes to N₂ at low temperature on Rh(111) and Rh(110). In a related isothermal kinetic study using molecular beams, Zaera and Gopinath^{18,19} postulated that N₂O may be an intermediate species during the NO reduction to N₂ by CO over Rh(111). On this basis, a competitive decomposition of adsorbed N₂O into N₂ or NO, according to eqs 5 and 6, can be in principle envisaged, although the formation of NO upon interaction of N₂O with catalyst surfaces in steady-state or transient experiments has not been reported in the literature, N₂ and O₂ being the decomposition products. Despite extensive work, the mechanism of NO reduction to N₂ by CO over Rh-based catalysts has not been definitively elucidated, and the particular implication of N₂O as a reaction intermediate in this process is controversial.³³ Further understanding requires the determination of the most stable adsorption mode and reactivity of the N₂O molecule on close-packed metallic surfaces.

Theoretical studies of N₂O adsorption on metal surfaces are scarce. To our knowledge, only the adsorptions of N₂O on Pd(110),^{30,34,35} Ni(755),³⁶ and Pt(111)³⁷ have been investigated. N₂O adsorbs on Pd(110) via both terminal N and O atoms,

* To whom correspondence should be addressed Fax: +34 977 559 563. E-mail: ricart@quimica.urv.es.

[†] USTL/CNRS.

[‡] Yara Technology Centre Porsgrunn.

[§] Universitat Rovira i Virgili.

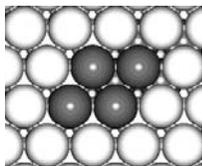


Figure 1. Rh(111) surface (2×2) supercell used in this study.

although the energetic differences between the various adsorption modes are very small and the adsorption energies depend on the coverage of the surface. On Ni(755) or Ni[6(111)×(100)], various adsorption modes have been considered.³⁶ The adsorption energies on the flat (111) surface were small, independent of the geometry analyzed. Oppositely, adsorption energies around 1 eV have been computed for the adsorption on steps, the molecule being adsorbed via terminal N and O atoms. Orita and Itoh³⁶ stressed that the activation energy for N₂O decomposition on step sites is very small, as some geometry optimizations lead to formation of N₂ and O. Theoretical studies on N₂O decomposition have been carried out on different systems, including atomic 3d transition metals and metal zeolites^{38–40} Both experimental^{41,42} and theoretical^{38,43,44} N₂O decomposition studies have been carried out over metal oxides. However, on an oxide surface, the most important parameter is the polarization of the molecule induced by the electrostatic field, and hence, the mechanisms are in principle not extrapolable to metals.

On the basis of the above analysis, this work was undertaken to obtain a rational understanding of the adsorption, activation, and reactivity of N₂O over rhodium. These are essential aspects in catalyst design for an optimized performance. To this end, periodic DFT calculations on N₂O adsorption on a Rh(111) surface have been carried out. A large number of adsorption geometries by one or two atoms on the various classical adsorption sites have been systematically computed, and likely reaction pathways for the N₂O decomposition into N₂ or NO have been analyzed.

2. Computational Details

The ab initio calculations were performed with the Vienna Ab-initio Simulation Program (VASP).^{45,46} It is based on Mermin's finite-temperature local density functional theory (DFT)⁴⁷ and solves the Kohn–Sham equations with the development of the one-electron wave function in a basis of plane waves. The electron–ion interactions are described through the projector augmented wave (PAW) method.^{48,49} The resolution of the Kohn–Sham equations is performed using an efficient matrix diagonalization routine based on a sequential band-by-band residual minimization method for the one-electron energies. An improved Pulay mixing is used to update the charge density. The optimization of the atomic positions is performed via a conjugate gradient minimization of the total energy using the Hellmann–Feynman forces on the atoms.

In this study, a 2×2 super cell (Figure 1) containing four Rh atoms per layer and five layers in the z direction was used. A vacuum of 10 Å has been added to separate the layers. The three upper rows were allowed to relax, while the two lower ones were kept fixed at the bulk geometry to simulate bulk constraints. The calculations were performed with at least five k -points (separation below 0.05 Å⁻¹), a cutoff energy of 400 eV, and a Methfessel–Paxton smearing⁵⁰ with $\sigma = 0.1$ eV. Preliminary calculations were performed to optimally adjust the

previous parameters. The exchange–correlation function originally developed by Ceperley and Alder and parametrized by Perdew and Zunger⁵¹ was used, accounting for the generalized gradient corrections proposed by Perdew et al.⁵²

The Rh–Rh distance was the one corresponding to the optimized bulk, with a lattice parameter of 3.85 Å, very close to the experimentally determined value of 3.803 Å. The geometry optimization includes all degrees of freedom of the adsorbates and the two uppermost metal layers, while the three lowest metal planes were kept fixed at the bulk geometry. The adsorption energy (E_{ads}) was calculated according to

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{sub}} + E_{\text{N}_2\text{O}} - E_{\text{N}_2\text{O}/\text{sub}}$$

where E_{sub} is the naked substrate energy, $E_{\text{N}_2\text{O}}$ is the energy of the molecule in the gas phase, and $E_{\text{N}_2\text{O}/\text{sub}}$ is the energy of the adsorbed molecule. A positive E_{ads} indicates an exothermic process.

To localize the various transition states (TSs), we have used the nudged elastic band (NEB)⁵³ method implemented in VASP, modified following the Johnson group method,⁵⁴ to have a significant image density close to that of the transition state. To characterize the TSs, frequency calculations have been performed through numerical differentiation of the force matrix including all the optimized degrees of freedom, i.e., the coordinates of the molecule and of the atoms of the three upper rows of the slab. It has thus been checked that all the TSs presented in this study have one, and only one, imaginary frequency. Using the computed frequencies for the normal modes, the zero-point energy (ZPE) correction has been included for the most stable structures. The pressure diagrams have been determined by application of a simple thermodynamic model^{55–58} where the gas phase plays the role of a reservoir in equilibrium with the substrate and the adsorbed phase. Then, the gas phase imposes its pressure and temperature on the adsorbed phase. Only the chemical potential of the gas-phase reference is explicitly considered, while the effects of the pressure and temperature on the metal have been neglected.

The projected density of states (PDOS) has been calculated using a $7 \times 7 \times 1$ k -point grid by projecting the wave function onto the s, p, or d spherical harmonics, within the limit of a sphere centered on the atom in consideration.

3. Results and Discussion

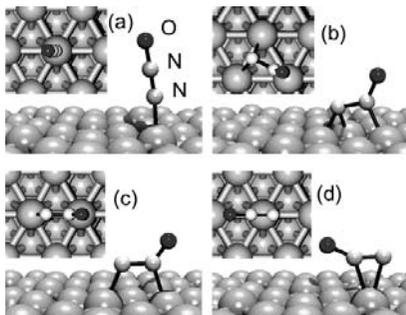
3.1. Adsorption of N₂O on Rh(111). The N₂O molecule in the gas phase is linear, with C_{∞v} symmetry and a ${}^1\Sigma^+$ electronic configuration. The calculated N–N and N–O distances, 1.153 and 1.209 Å, respectively, are in good agreement with the experimentally determined values (1.1273 and 1.1851 Å)⁵⁹ and other theoretical calculations using a variety of methods.^{60–62}

As reported by Kokalj et al.,^{30,34,35} several adsorption modes are possible on a metal surface. These authors computed that the adsorption energies for N₂O adsorption on Pd(110) by the two terminal atoms (N₁, O₁) and by the N₁ atom are equivalent (0.36 and 0.40 eV, respectively). It is thus important to carry out a systematic study of the N₂O adsorption on the surface considered in our study, Rh(111). To this end, five different adsorption modes were computed, including the two η_1 modes (by N₁ or O₁) and the three η_2 modes ((N₁, N₂), (N₁, O₁), and (N₂, O₁)). In some cases, the displacement of the adsorbed N₂O molecule on the Rh surface between the high-symmetry points (top, bridge, hollow fcc, and hollow hcp) has been investigated. The adsorption energies as well as other relevant geometrical parameters are summarized in Table 1, including the ZPE

TABLE 1: Adsorption Energy of N₂O on Rh(111) and Derived Geometrical Parameters^a

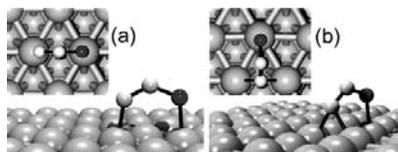
hapticity	bonded atoms	position ^b	figure	E_{ads}/eV	bond distance/Å		
					N-N	N-O	Rh-N (N or O)
gas phase					1.14	1.21	
$\eta 1$	N _i	T	2a	0.39 (0.39)	1.15	1.21	1.98
		B		0.05	1.16	1.21	2.18
		H		0.00	1.17	1.21	2.25
	O	T		-0.03	1.15	1.20	2.95
		B		0.03	1.15	1.20	3.05
$\eta 2$	N _i -N _c	B-T	2b	-0.05	1.15	1.20	2.95
		B-T		0.31 (0.35)	1.35	1.22	2.05/2.01
		T-T(di-o)	2c	0.19 (0.17)	1.25	1.24	2.00/2.08
	N _i -O	T-T(π)	2d	-0.29	1.19	1.22	2.18/2.20
		T-T(di-o)	3a	0.30 (0.31)	1.20	1.32	2.00/2.09
	B-T		3b	0.17 (0.21)	1.26	1.30	2.12/2.08
				-0.28	1.17	1.37	2.07/2.07
N _c -O	T-T(di-o)		-0.15	1.15	1.20	2.95/2.71	
	T-T(π)	4					

^a The E_{ads} values in parentheses include the ZPE correction. ^b T = top, B = bridge, and H = hollow (both fcc and hcp positions have been analyzed).

**Figure 2.** Different adsorption modes of N₂O on Rh(111): (a) N $\eta 1$ top adsorption, (b) N $\eta 2$ adsorption bridge-top, (c) N $\eta 2$ adsorption top-top, and (d) π adsorption. Periodicity has been omitted for clarity.

correction for the most stable structures. No stable adsorption mode involving the three atoms of the molecule was identified.

3.1.1. Adsorption Modes $\eta 1$. The most stable adsorption mode is the adsorption through the terminal N_i atom on top of one Rh atom (Figure 2a), yielding an adsorption energy of $E_{\text{ads}} = 0.39$ eV. This is in agreement with the general behavior found for other widely studied adsorbates such as CO or NO in the sense that the preferred adsorption mode is expected to be via the atom with the lowest electronic density, since this leads to a decreased Pauli repulsion between the metal surface and the adsorbate. Additionally, the 6σ orbital of N₂O, which is dominated by O, is too low in energy to interact with the metal (see below). The molecule is slightly tilted (about 7°), but as reported by Kobal et al.,²⁹ the potential energy surface is very flat as a function of the tilting angle. The adsorbed N₂O molecule hardly suffers any distortion ($d_{\text{N-N}} = 1.145$ Å and $d_{\text{N-O}} = 1.21$ Å), even if the Rh-N distance is rather short ($d_{\text{Rh-N}} = 1.98$ Å). The adsorption can be considered as a strong physical adsorption or a weak chemisorption. Accordingly, it is reasonable to suppose that this adsorption mode will preferentially lead to N₂O desorption rather than a chemical dissociation according to eqs 4 and 5. The adsorption by the N_i atom in other positions of the surface is athermic (-0.05 eV < E_{ads} <

**Figure 3.** Different adsorption modes of N₂O on Rh(111) via the two terminal atoms: (a) top-top, (b) N in a bridge position and O in a top position.

+0.05 eV), which indicates that the displacement of the adsorbed N₂O molecule on the surface will spontaneously lead to its desorption. The adsorption by the terminal oxygen atom is unstable with a distance between the molecule and the surface greater than 3 Å. Such a configuration corresponds to a physically adsorbed state.

3.1.2. Adsorption Modes $\eta 2$. Among the three types of $\eta 2$ adsorption modes, two are stable. The first one is an adsorption via the two N atoms. The adsorption energy is 0.35 eV when the N_i atom is in a bridging position and the N_c atom is in a top position (Figure 2b) and is decreased to 0.17 eV when the N_i atom is also placed in a top position (Figure 2c). This flat adsorption mode is only slightly less stable than the $\eta 1$ N_i top adsorption mode described above. The two flat adsorption geometries described are similar to that of the di- σ adsorption mode of the olefins and induce important variation of the molecular geometry.^{63,64} Due to the formation of a bond between N_i, N_c, and Rh, the molecule is not linear any longer. The N-N-O angles of the optimized structures in parts b and c of Figure 2 are 123° and 130°, respectively. The variation of the hybridization of the N_c atom leads to an important variation of the N-N distance (1.35 Å for Figure 2b and 1.25 Å for Figure 2c) as compared to that in gas-phase N₂O (1.15 Å). On the contrary, the N-O distance remains very similar. For the N_i(bridge)-N_c(top) adsorption mode (Figure 2b), the N-N bond is enlarged by 0.20 Å. Hence, as the N-N bond is largely activated while the N-O one is not distorted, this adsorption mode is considered as a suitable starting point for the dissociation of the N₂O molecule according to eq 6, leading to NO and N species adsorbed on the surface.

The adsorption energy can be rationalized in terms of a cost-benefit analysis. The energetic cost to distort the N₂O molecule from the gas phase to that of the adsorbed geometry in parts b and c of Figure 2 is 3.03 and 1.77 eV, respectively. The interaction energy of the previously distorted molecule becomes 3.34 eV for the formation of three Rh-N bonds, since N_i is in a bridging position and N_c is in a top position, and 1.98 eV for the formation of two Rh-N bonds. Thus, the relatively low adsorption energies computed for the adsorption by the two N atoms reflect not merely a weak interaction between the molecule and the surface, but rather the high energy required to deform the N₂O molecule. The last adsorption by the two nitrogen atoms that we have considered is the π mode on top of one Rh atom (Figure 2d). The adsorption energy for this mode is negative ($E_{\text{ads}} = -0.30$ eV), and its deformation energy is less important than those for the previous adsorption modes ($E_{\text{def}} = 0.55$ eV), but the interaction with only one Rh atom is energetically insufficient to stabilize the system.

The adsorption of N₂O on Rh(111) via the two terminal atoms (N_i and O) is also stable. An adsorption energy of 0.27 eV is computed when the two terminal atoms are in top positions (Figure 3a). If the nitrogen atom is displaced from a top to a bridge position (Figure 3b), the adsorption energy is reduced

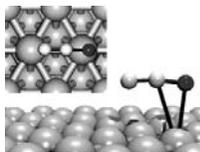


Figure 4. π adsorption of N_2O via the N–O bond.

to 0.21 eV. Once again, the geometries of the adsorbed molecule are very different from the geometry in the gas phase, and N–N–O angles of 128° and 122° are obtained for the configurations represented in parts a and b, respectively, of Figure 3. The associated N–O (1.32 and 1.30 Å) and N–N (1.20 and 1.25 Å) distances are significantly larger compared to those in gas-phase N_2O . The values of the distortion energy are 1.95 and 2.51 eV, which are similar to the computed values in the case of adsorption via the two nitrogen atoms.

The final type of $\eta 2$ adsorption involves the adsorption of N_2O via the central nitrogen and the oxygen atoms (N_c –O). For this case, negative adsorption energies were computed, no matter what starting geometry was applied, thus indicating unstable adsorption. The least unstable adsorption mode corresponds to the top adsorption of both N_c and O in top positions (Figure 4), with $E_{ads} = -0.15$ eV.

To analyze surface coverage effects, it will be necessary to take into account the competition between the vertical adsorption and the two flat modes. However, an increase of the N_2O partial pressure will favor the top adsorption, which involves only one surface Rh atom. To confirm this hypothesis, we have performed calculations at different coverages and computed the effect of the gas-phase pressure on the N_2O surface coverage. The coverage effect on the chemisorption energy is negligible for the top, $N_c(\text{top})$ – $N_c(\text{top})$, and $O_c(\text{top})$ – $N_c(\text{top})$ adsorption modes when a larger 3×3 unit cell is considered, corresponding to a coverage of 0.11, the difference in computed energies being lower than 0.02 eV. The variation for the $N_c(\text{bridge})$ – $N_c(\text{top})$ adsorption mode is slightly larger (0.36 eV vs 0.31 eV for the 2×2 cell). This effect was expected since this adsorption mode involves three Rh atoms. On the 3×3 cell the adsorption energies of the top and $N_c(\text{bridge})$ – $N_c(\text{top})$ modes are similar, but the last one involves an important distortion of the molecule and will correspond to an activated adsorption. The kinetic effect will favor the top adsorption mode. For the $\eta 1$ top mode we have also calculated the effect of the gas-phase pressure on the N_2O surface coverage. Coverages of 0.11, 0.25, 0.33, and 0.5 have been investigated using different unit cells. Up to 0.33, corresponding to a $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ unit cell, the binding energies are very similar, close to 0.39 eV. However, for a coverage of 0.5 (2×1 unit cell), the adsorption energy is only 0.03 eV, thus indicating that this is an upper limit for the coverage. The Gibbs free energy for the adsorption reaction $Rh(s) + N_2O(g) \rightleftharpoons \theta N_2O$ (adsorbed), where θ stands for the coverage, has been computed using^{55–58}

$$\Delta G = \Delta \mu^c(T) + RT \ln(P_{N_2O}/P^0)$$

In this expression, it is assumed that the chemical potential difference between the clean and adsorbed surface, $\Delta \mu^c$, can be approximated by the electronic energy variation and the chemical potential of the gas-phase molecule is estimated by calculating its partition function. Figure 5 shows the dependence of ΔG on the relative pressure at 298 K for coverages ranging

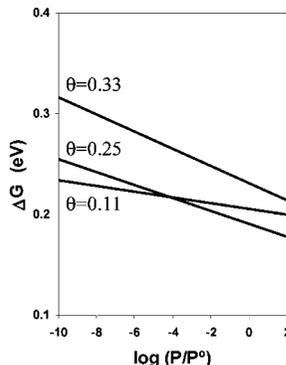


Figure 5. Variation of the Gibbs free energy for the adsorption of N_2O as a function of the decimal logarithm of the relative N_2O pressure for different coverages (θ) at $T = 298$ K.

from 0.33 to 0.11. The N_2O adsorption process is not favored on the Rh(111) surface at 298 K. At this temperature, the coverage will remain low whatever the pressure; for a N_2O partial pressure lower than ca. 10^{-4} bar, the coverage will be 1/9, and it will increase to 1/4 for a higher partial pressure. However, at lower temperatures the adsorption will be spontaneous; for example, $\Delta G^\circ = -0.19$ eV at 100 K. All these data should be cautiously analyzed since the differences in binding energies at low coverage (~ 0.03 eV) are on the order of the computational accuracy.

Further insights into the bonding mechanism and electronic properties can be obtained using the PDOS of the different systems and a simple frontier orbital model.⁵⁵ Figure 6 shows the PDOS for noninteracting free N_2O and the Rh slab, the N_2O adsorbed on top, the most stable mode involving N_c and O, and the $\eta 2$ mode involving the two N atoms.

For N_2O adsorbed on top, the 7σ and 2π orbitals are shifted down in energy (3 and 1.5 eV, respectively), and there appears to be only a small contribution of the metal states at the corresponding energies, but overall, the changes are small, thus suggesting a rather low covalent interaction consistent with a small binding energy. A careful analysis of the projected DOS on the atoms (not shown in the figures) indicates that the atom that participates more in the 7σ orbital of free N_2O is N; thus, for the top adsorption this is the more affected orbital. Additionally, the 3π orbital remains nearly unaffected, indicating the absence of back-donation. As the 7σ orbital is of nonbonding nature, the overall interaction does not change the N–N and N–O bonds with respect to those of the free molecule, in agreement with the experimental results of Haq and Hodgson²⁷ for N_2O adsorption on Pd(110). On the contrary, for the $\eta 2$ modes, the downshift of the 7σ orbital is less important, and the 1π orbitals are upshifted, interchanging the energy order with the 7σ orbital. Moreover, the 2π and 3π orbitals become wider and mix together (in fact, the distortion of the molecule disables a strict classification between σ and π systems), thus indicating an interaction of the π system with the surface. As the 3π orbital is antibonding, its population weakens the intramolecular bonds, thus explaining the longer N–N and N–O bonds. These trends are in qualitative agreement with those

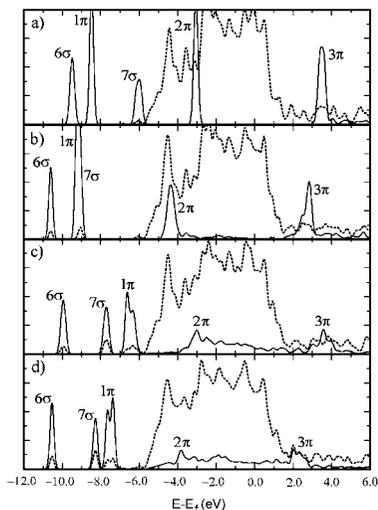


Figure 6. Projected density of states for (a) noninteracting gas-phase N₂O and a Rh slab, (b) adsorbed N₂O on top (Figure 2a), (c) N_i(top)–O(top) (Figure 2c), and (d) N_i(bridge)–N_i(top) (Figure 2b). Key: continuous line, N₂O contribution; dashed line, Rh slab contribution. The labels of the peaks correspond to the molecular states of the gas-phase N₂O.

reported by Kokalj et al.³⁴ on Pd(110), indicating the similar behavior of both surfaces.

3.2. Reactivity of Adsorbed N₂O on Rh(111). The exhaustive analysis of N₂O adsorption geometries in section 3.1 clearly indicates that Rh(111) can activate both the N–N and the N–O bonds of the N₂O molecule when flat adsorption modes are considered. To determine the most favorable decomposition pathway of N₂O once adsorbed, the activation energies have been computed using the stable adsorption geometries as starting points. We have shown that the most stable adsorption mode is the top adsorption by the terminal nitrogen atom ($E_{\text{ads}} = 0.39$ eV). This adsorption mode induces no change in the bond lengths of N₂O (see Table 1) and would likely lead to its desorption rather than further decomposition. Accordingly, the first step for N₂O decomposition should be initiated by the transformation of a top adsorption (Figure 2a) into flat adsorption modes (Figures 2c and 3a).

3.2.1. Mechanism of N₂ Formation. The main decomposition pathway for the N₂O molecule is the formation of N₂ and adsorbed atomic oxygen (eq 5). Since the most stable adsorption mode of N₂ on Rh(111) is in a top position, with an estimated adsorption energy of 0.50 eV,⁶⁶ it can be tentatively put forward that the precursor state for such a reaction pathway is represented by Figure 3a. This adsorption mode induces the activation of the N–O bond and increases the N–N distance of the N₂O molecule. Contrarily, the other stable adsorption modes obtained do not increase the N–O bond distance. This would support the surface parallel form of adsorbed N₂O invoked by Liu et al.³² as a precursor for the N₂ desorption on Rh(110). The geometry of the transition state that leads to this precursor is

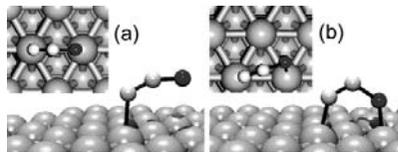


Figure 7. Transition states for (a) the top-[N,O] transformation ($E_{\text{act}} = 0.34$ eV) and (b) the N–N–O dissociation ($E_{\text{act}} = 0.11$ eV) corresponding to the step leading to N₂ formation.

TABLE 2: Geometrical Parameters of the Transition States

transition state ^a	bond distance/Å				N–N–O angle/deg
	N–N	N–O	Rh–N	Rh–O (or N)	
7a	1.16	1.22	2.14		154
7b	1.19	1.45	1.99	2.03	121
8a	1.18	1.21	2.01	2.71	154
8b	1.28	1.24	2.06	1.98	130
8c	1.86	1.19	1.94	1.93	120

^a The number given refers to the figure number.

represented in Figure 7a and involves an activation energy of 0.34 eV.

The N–O distance is 1.53 Å, while the N–N distance is 1.19 Å (Table 2), similar to that of gas-phase N₂. This is followed by the dissociation of N₂O into N₂ and atomic O, which are adsorbed in top and hollow positions, respectively. The activation energy of this step is 0.11 eV. The corresponding transition state is represented in Figure 7b. This second step of dissociation, starting from the most stable adsorption mode, is slightly activated and very exothermic ($\Delta E = -1.89$ eV). Starting from the flat adsorption mode, two reaction pathways are eventually possible: (i) decomposition or (ii) conversion to the top adsorption mode. The smaller activation energy for the dissociation (0.11 eV) as compared to the change in adsorption mode (0.27 eV) clearly indicates that the dominant process upon N₂O adsorption on a flat geometry is the decomposition.

3.2.2. Mechanism of NO Formation. The N₂O decomposition into NO and adsorbed atomic nitrogen according to eq 6 can be postulated as a mechanism occurring via three elementary steps. The first step involves the isomerization from the most stable adsorption mode of N₂O to the di-σ adsorption mode via two nitrogen atoms (Figure 2c). This step is endothermic ($\Delta E = 0.22$ eV) with a computed activation energy of 0.36 eV. The transition state is displayed in Figure 8a. The above isomerization is followed by the displacement of the N_i atom from a top to a bridge position. This exothermic step ($\Delta E = -0.18$ eV) is very fast and hardly involves any activation (0.02 eV) (Figure 8b).

Therefore, the displacement of the N₂O molecule on the surface takes place in two steps. The final step is the breaking of the already activated N–N bond, which is a very exothermic step ($\Delta E = -0.81$ eV) with a computed activation energy of 0.41 eV, the transition state being displayed in Figure 8c. An alternative reaction pathway has been investigated, consisting of a displacement of the vertical molecule from a top to a bridge position and then a bending of the molecule to form the bond between the surface and the N_i atom. This scheme has been discarded since the first displacement of the N_i atom in a bridge position would induce the immediate desorption of the N₂O molecule.

The overall reaction path for N₂O adsorption and decomposition on Rh(111) is summarized in Figure 9. The calculations indicate that the decomposition of N₂O to adsorbed N₂ and O

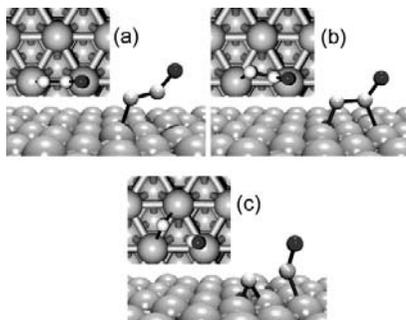


Figure 8. Transition states for (a) the top-[NiNi] transformation ($E_{\text{act}} = 0.36$ eV), (b) the displacement on the surface ($E_{\text{act}} = 0.02$ eV), and (c) the NO + N decomposition ($E_{\text{act}} = 0.41$ eV) corresponding to the step leading to NO formation.

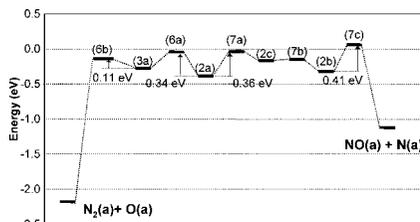


Figure 9. Reaction paths for N₂O activation and decomposition into adsorbed N₂ + O and NO + N. The related figure numbers are given in parentheses. The zero energy level corresponds to a noninteracting surface and N₂O in the gas phase. The energies include the ZPE correction.

species on Rh(111) is an exothermic process. Since the adsorption energy of N₂ on the surface is very low, it rapidly desorbs once produced and leads to a high oxygen coverage on the surface, in agreement with experimental observations. The formation of NO is also an exothermic process, but less exothermic than the formation of N₂. Additionally, starting from the most stable adsorption mode, two transition states of about 0.4 eV must be overcome; thus, it is clear that the favored decomposition process, both thermodynamically and kinetically, is the formation of N₂ and not of NO. Summarizing, the absence of NO during N₂O decomposition over Rh and generally over any catalyst surface is caused principally by a smaller activation energy for N₂ formation than for NO formation, and the small adsorption energy of N₂ molecules on Rh(111). In fact, the adsorption energy is smaller than the activation for N₂O formation, and therefore, N₂ formation can be considered as an irreversible process on Rh(111). Oppositely, the NO adsorption energy (>2.0 eV)⁶⁷ is higher than the activation energy for N₂O formation ($E_{\text{act}} = 1.21$ eV). These interrelated processes lead to a preferential N₂ formation upon interaction of N₂O over Rh(111). The kinetic rate constants of the elementary reactions have been estimated within the harmonic transition-state theory.^{68,69} The values at 300 and 600 K are shown in Table 3.

The set of elementary steps shown in Figure 9 may also explain the production of molecular nitrogen at relatively high temperatures in the reduction of NO by CO on Rh(111) via the

TABLE 3: Estimated Rate Constant of the Surface Reactions

elementary reaction ^a	k (s ⁻¹)		elementary reaction ^a	k (s ⁻¹)	
	T = 300 K	T = 600 K		T = 300 K	T = 600 K
2a → 3a	1 × 10 ⁷	2 × 10 ¹⁰	2c → 2a	3 × 10 ⁷	1 × 10 ¹⁰
3a → N ₂ + O	1 × 10 ¹²	4 × 10 ¹³	2c → NO + N	3 × 10 ⁵	2 × 10 ⁹
2a → 2c	3 × 10 ⁶	3 × 10 ⁹	NO + N → 2c	5 × 10 ⁻⁹	1 × 10 ²

^a The numbers refer to the figure number.

formation and subsequent decomposition of a N–NO surface intermediate, as proposed by Zaera and Gopinath.^{18,19} Although the present activation barrier for the transformation of NO(a) + N(a) to N₂O(a) on Rh(111) is relatively high (1.21 eV), it is lower than the one predicted theoretically by Burch et al.³⁷ for the N₂O formation on Pt(111) of 1.78 eV from NO(a) + N(a) also via a Langmuir–Hinshelwood mechanism. Accordingly, they ruled out this mechanism at low temperatures and speculated on the possibility of an alternative method involving a (NO)₂ dimer species. However, a recent study³¹ of the formation of N₂O and N₂ in a steady-state NO + CO reaction on Pd(110) has shown that the pathway through the intermediate adsorbed N₂O prevails below 600 K. From the present results, the formation of N₂O from NO + N does not occur at low temperatures but should be included in the reaction scheme at higher temperatures. At 600 K, the rate constant for this reaction is estimated to be 10² s⁻¹ (Table 3).

4. Conclusion

The interaction of N₂O with the Rh(111) surface and its decomposition into N₂ + O or NO + N have been studied using density functional theory calculations with a slab model. From the present calculations, it is concluded that the most stable adsorption mode is via the N-terminal, on top of a Rh atom on the surface, with a binding energy of ~0.40 eV. There are two more stable structures in a narrow range of energies involving the interaction of the two N atoms or the N-terminal and the O atoms. Thus, the adsorption energies are small, independent of the type of adsorption mode considered. In competition with other molecules such as NO, at high temperatures, the N₂O coverage will be small on the close-packed rhodium surface, inhibiting the decomposition. We have followed two possible reaction paths, starting from flat adsorption modes via the two terminal atoms (N, and O), which results in activation in the sense that the N–N and N–O bonds are elongated with respect to those of the free N₂O molecule. The most stable adsorption mode is via the terminal N atom, which would preferentially lead to N₂O desorption, since the molecule is not activated and the activation energy for desorption is comparable to that involving surface reactions leading to reactive flat adsorption modes. The decomposition of N₂O on the Rh(111) surface is an exothermic process, adsorbed N₂ and O being thermodynamically favorable products. In addition, the comparison of the activation energy of the two decomposition pathways indicates that the main decomposition path will be the formation of N₂ and not the formation of NO, in agreement with experimental results over Rh-based catalysts.

Acknowledgment. Funding from the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología (Grant BQU2002-04029-CO2-02) and the Catalan Government (Grant 2001SGR00315) is acknowledged. F.A. is indebted to the Universitat Rovira i Virgili for a predoctoral grant. Research was partially supported by the Improving the Human Potential Programme. Access to Research

Infrastructures, under Contract HPRI-1999-CT-00071 established between the European Community and CESA-CEPBA. Computer time was also provided by the Centre de Ressources Informatique de Lille University.

References and Notes

- (1) Pérez-Ramírez, J.; Kaptejin, F.; Schöffel, K.; Moulijn, J. A. *Appl. Catal., B: Environ.* **2003**, *44*, 117.
- (2) Pérez-Ramírez, J.; Kaptejin, F.; Mul, G.; Xu, X.; Moulijn, J. A. *Catal. Today* **2002**, *76*, 55.
- (3) Pérez-Ramírez, J.; Kondratenko, E. V. *Chem. Commun.* **2004**, *4*, 376.
- (4) Doi, K.; Wu, Y. Y.; Takeda, R.; Matsunami, A.; Arai, N.; Tagawa, T.; Goto, S. *Appl. Catal., B: Environ.* **2001**, *35*, 43.
- (5) Li, Y.; Armor, J. N. *Appl. Catal., B: Environ.* **1992**, *1*, L21.
- (6) Dann, T. W.; Schulz, K. H.; Mann, M.; Collings, M. *Appl. Catal., B: Environ.* **1995**, *6*, 1.
- (7) Imamura, S.; Kitao, T.; H. Kanai, H.; Shono, H. S.; Utani, K.; Jindai, H. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1997**, *61*, 201.
- (8) Yuzaki, K.; Yurimizu, T.; Aoyagi, K.; Ito, S.; Kunimori, K. *Catal. Today* **1998**, *45*, 129.
- (9) Oi, J.; Obuchi, A.; Banwenda, G. R.; Ogata, A.; Yagita, H.; Kushiya, S.; Mizuno, K. *Appl. Catal., B: Environ.* **1997**, *12*, 277.
- (10) Pérez-Ramírez, J.; Overeijnder, J.; Kaptejin, F.; Moulijn, J. A. *Appl. Catal., B: Environ.* **1999**, *23*, 59.
- (11) Almi, S.; Basile, F.; Bologna, A.; Montanari, T.; Vaccari, A. *Surf. Sci. Catal.* **2002**, *143*, 131.
- (12) Kaptejin, F.; Rodríguez-Mirasol, J.; Moulijn, J. A. *Appl. Catal., B: Environ.* **1996**, *9*, 25.
- (13) Kobayashi, H.; Kobayashi, M. *Catal. Rev.—Sci. Eng.* **1974**, *10*, 139.
- (14) Tanaka, S.; Yuzaki, K.; Ito, S.; Uetsuka, H.; Kameoka, S.; Kunimori, K. *Catal. Today* **2000**, *63*, 413.
- (15) Tanaka, S.; Yuzaki, K.; Ito, S.; Kameoka, S.; Kunimori, K. *J. Catal.* **2001**, *200*, 203.
- (16) Kondratenko, E. V.; Pérez-Ramírez, J. *Catal. Lett.* **2003**, *91*, 211.
- (17) Li, Y.; Bowker, M. *Surf. Sci.* **1996**, *348*, 1–2, 67.
- (18) Zaera, F.; Gopinath, C. S. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *332*, 209.
- (19) Zaera, F.; Gopinath, C. S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *167*, 23.
- (20) Avery, N. R. *Surf. Sci.* **1983**, *131*, 501.
- (21) Cornish, J. C. L.; Avery, N. R. *Surf. Sci.* **1990**, *235*, 209.
- (22) Ceballos, G.; Wende, H.; Baberschke, K.; Arvanitis, D. *Surf. Sci.* **2001**, *15*, 482.
- (23) Väterlein, P.; Krause, T.; Bässler, M.; Fink, R.; Umbach, E.; Taborski, J.; Wüstenhagen, V.; Würth, W. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 4749.
- (24) Hoffman, D. A.; Hudson, J. B. *Surf. Sci.* **1987**, *180*, 77.
- (25) Sau, R.; Hudson, J. B. *J. Vac. Sci. Technol.* **1981**, *18*, 607.
- (26) Ohno, Y.; Kimura, K.; Bi, M.; Matsushima, T. *J. Chem. Phys. B* **1999**, *110*, 8221.
- (27) Haq, S.; Hodgson, A. *Surf. Sci.* **2000**, *463*, 1.
- (28) Ohno, Y.; Kobal, I.; Horino, H.; Rzeznicka, I.; Matsushima, T. *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *273*, 169.
- (29) Kobal, I.; Kimura, K.; Ohno, Y.; Matsushima, T. *Surf. Sci.* **2000**, *445*, 472.
- (30) Kokalj, A.; Kobal, I.; Horino, H.; Ohno, Y.; Matsushima, T. *Surf. Sci.* **2002**, *506*, 196.
- (31) Ma, Y.; Rzeznicka, I.; Matsushima, T. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *388*, 201.
- (32) Liu, S.; Horino, H.; Kokalj, A.; Rzeznicka, I.; Imamura, K.; Ma, Y.; Kobal, I.; Ohno, Y.; Hiratsuka, A.; Matsushima, T. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3828.
- (33) Zhdanov, V. P.; Kasemo, B. *Surf. Sci. Rep.* **1997**, *29*, 31.
- (34) Kokalj, A.; Kobal, I.; Matsushima, T. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2741.
- (35) Kokalj, A. *Surf. Sci.* **2003**, *213*, 532.
- (36) Orita, H.; Itoh, N. *Surf. Sci.* **2004**, *550*, 166.
- (37) Burch, R.; Daniells, S. T.; Hu, P. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 2902.
- (38) Zhang, Y.; Sun, Y.; Cao, A.; Liu, J.; Fan, G. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2003**, *623*, 245.
- (39) Delabie, A.; Vinckier, C.; Flock, M.; Pierfoot, K. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5479.
- (40) Snis, A.; Miettinen, H. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2555–2561.
- (41) Lu, X.; Xu, X.; Wang, N.; Zhang, Q. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3373.
- (42) Yakovlev, A. L.; Zhidomirov, G. M.; Van Santen, R. A. *Catal. Lett.* **2001**, *75*, 45.
- (43) Karlson, E. J.; Pettersson, L. G. M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5719.
- (44) Karlson, E. J.; Nygren, M. A.; Pettersson, L. G. M. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7868.
- (45) Kresse, G.; Hafner, J. *J. Phys. Rev. B* **1993**, *47*, C558.
- (46) Kresse, G.; Furthmüller, J. *J. Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15.
- (47) Mermin, N. D. *Phys. Rev.* **1965**, *137*, 1141.
- (48) Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B* **1980**, *41*, 7892.
- (49) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Comput. Mater. Sci.* **1994**, *6*, 8245.
- (50) Methfessel, M.; Paxton, A. T. *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 3616.
- (51) Perdew, J. P.; Zunger, A. *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048.
- (52) Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pedersen, M. R.; Singh, D. J.; Frolais, C. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671.
- (53) Mills, G.; Jónsson, H. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 1124.
- (54) Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jónsson, H. *Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9901.
- (55) Reuter, K.; Scheffler, M. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 035406.
- (56) Bollinger, M. V.; Jacobsen, K. W.; Nørskov, J. K. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 085410.
- (57) Cristol, S.; Paul, J. F.; Payen, E.; Bogueard, D.; Clémendot, S.; Hutschka, F. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11220.
- (58) Raybaud, P.; Hafner, J.; Kresse, G.; Kasztelan, S.; Toulhoat, H. *J. Catal.* **2000**, *189*, 129.
- (59) Teffo, J.-L.; Chendin, A. *J. Mol. Spectrosc.* **1989**, *138*, 134.
- (60) Lesar, A.; Hodoseck, M. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 9410.
- (61) Wang, F.; Harcourt, R. D. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1304.
- (62) Solans-Monfort, X.; Sodupe, M.; Branchadell, V. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *368*, 242.
- (63) Anson, C. E.; Sheppard, N.; Bender, B. R.; Norton, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 529.
- (64) Valcárcel, A.; Ricart, J. M.; Clotet, A.; Markovits, A.; Minot, C.; Illas, F. *Surf. Sci.* **2002**, *519*, 250.
- (65) Hoffmann, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 846.
- (66) Ample, F.; Ricart, J. M.; Clotet, A.; Curulla, D.; Niemantsverdriet, J. W. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *385*, 52.
- (67) Loffreda, D.; Simon, D.; Sautet, P. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *291*, 15.
- (68) Laidler, K. J. *Chemical Kinetics*, 3rd ed.; Harper Collins: New York, 1987.
- (69) Loffreda, D.; Simon, D.; Sautet, P. *J. Catal.* **2003**, *213*, 211.

Agradecimientos

Durante el tiempo de trabajo de esta tesis muchas personas han contribuido de una forma u otra en su elaboración. A éstas quisiera manifestarles mis más sinceros agradecimientos.

Agradecer a la Universitat Rovira i Virgili por haberme dado la posibilidad de realizar la tesis doctoral mediante una beca. A mis directores de tesis Josep Manel Ricart i Anna Clotet por su trabajo y dedicación en la dirección de esta tesis. Por las cosas positivas que he aprendido de ellos, por los quebraderos de cabeza que he podido darles y por haberme ayudado cuando se presentaron problemas.

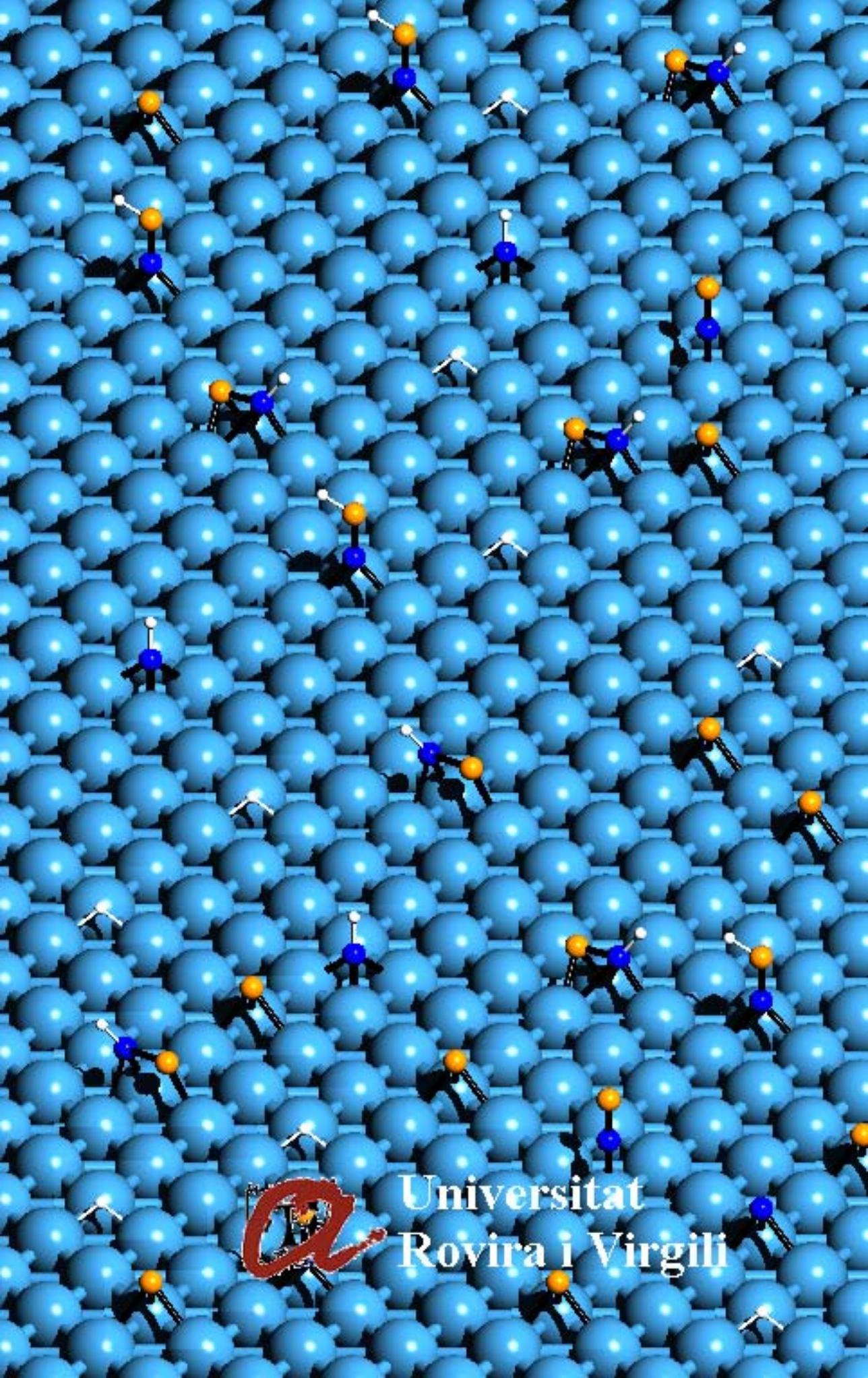
Agradecer especialmente a Daniel Curulla por su ayuda desde el primer día en que empecé la tesis. Su ayuda ha sido muy valiosa para la realización de esta tesis.

Agradecer a Jose Ortiz, Joan Iglesias y Elisenda Mas por el soporte informático. A mis compañeros del departamento de Química Física: Jose Gracia, Alfred Gil, Anna Valcàrcel, Gerard Novell, Benjami Martorell, Xavier Lopez, Elias Daura, Josep Maria Campanera, Joan Miquel Mestre, Susana Romo, Isabel Gomez, Esther Bordas, Jesus Cabrero, Elena Rodriguez, Coen de Graaf, Engelbert Sans, Jorge Fernandez, Nuria Queralt i David Taratiel. Gracias por esos momentos tan buenos.

Querría agradecer a Hans Niemanstverdriet por haberme acogido en su grupo y a todos los compañeros de Eindhoven. Agradecer a la Generalitat de Catalunya por haberme concedido una beca para la estancia en Holanda.

Agradecer a todos los profesores del grupo de Química Física: Rosa Caballol, Mar Reguero, Josep Maria Poblet, Carles Bo i Joan Igual. También querría agradecer a Jean François Paul i Franck Fuster por su colaboración en esta tesis.

Finalmente, agradecer a mi familia y amigos por haber estado siempre ahí.



Universitat
Rovira i Virgili