

# Adsorpcija klora na Cu(111)

## DFT pristop

Sebastijan Peljhan

3. junij 2009

mentor: prof. dr. Jože Koller  
somentor: dr. Anton Kokalj

# Smisel obravnave adsorpcije Cl na Cu

Velika praktična uporabnost bakra.

Kloridni medij je eden izmed najbolj agresivnih.

Boljše razumevanje:

- korozije;
- katalize;
- elektrodepozicije.



# Smisel obravnave adsorpcije Cl na Cu

Velika praktična uporabnost bakra.

Kloridni medij je eden izmed najbolj agresivnih.

Boljše razumevanje:

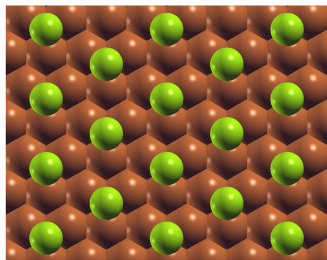
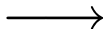
- korozije;
- katalize;
- elektrodepozicije.



## Ugotovitve v preteklosti

## Eksperiment:

- uporaba STM, LEED...
- preferenčna vezava na *fcc* mesto;
- najstabilnejša je t. i. struktura  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  pri zasedenosti površine  $\Theta = 1/3$  monoplasti (ML).



# Smisel obravnave adsorpcije Cl na Cu

Velika praktična uporabnost bakra.

Kloridni medij je eden izmed najbolj agresivnih.

Boljše razumevanje:

- korozije;
- katalize;
- elektrodepozicije.



## Ugotovitve v preteklosti

### Eksperiment:

- uporaba STM, LEED...
- preferenčna vezava na *fcc* mesto;
- najstabilnejša je t. i. struktura  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  pri zasedenosti površine  $\Theta = 1/3$  monoplasti (ML).

### Teorija:

- večinoma samo  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  struktura;
- energijske in strukturne lastnosti;
- manjši poudarek na elektronskih lastnostih.

# Obravnavani sistem - Cl@Cu(111)

Izračuni na osnovi teorije gostotnega funkcionala (DFT).

**Funkcional:** GGA-PBE.

**Bazni set:** ravni valovi + zelo mehki pseudopotenciali.

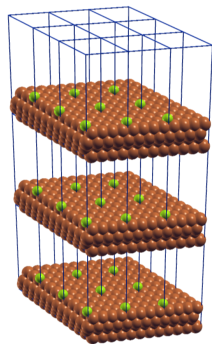
**Program:** *PWscf @ Quantum ESPRESSO*

<http://www.quantum-espresso.org/>

**Vizualizacija:** *XCrySDen*

<http://www.xcrysden.org/>

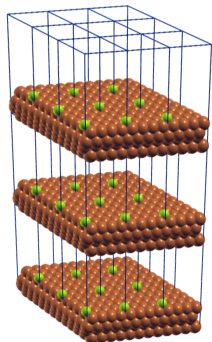
Periodični ploščni  
model



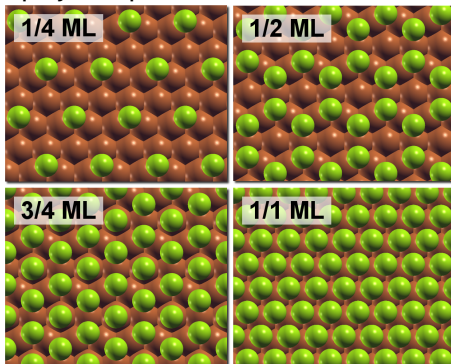
# Obravnavani sistem - Cl@Cu(111)

Izračuni na osnovi teorije gostotnega funkcionala (DFT).

Periodični ploščni model



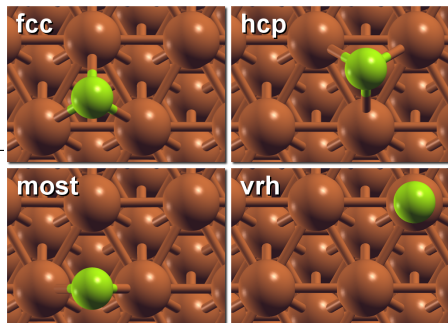
Adsorpcija na površini - različne zasedenosti



# Adsorpcija na površini

Relativna stabilnost vezavnih mest na površini:

| vezavno mesto    | $\Delta E = (E - E_{fcc})$<br>[eV] |
|------------------|------------------------------------|
| fcc <sup>a</sup> | 0.00                               |
| hcp <sup>b</sup> | 0.01                               |
| most (bridge)    | 0.08                               |
| vrh (top)        | 0.42                               |

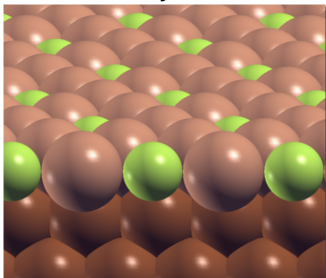


<sup>a</sup>Ploskovno centrirani kubični sklad.

<sup>b</sup>Heksagonalni najgostejši sklad.

# Substitucijska adsorpcija

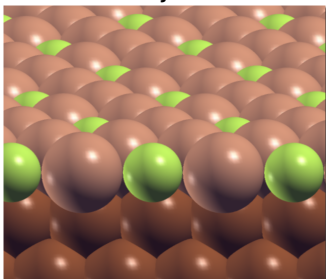
## Substitucijski sistem



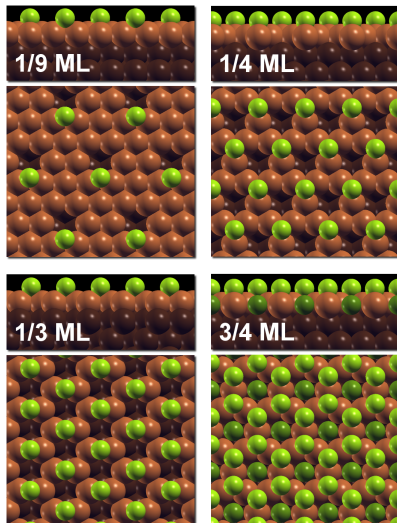


# Substitucijska adsorpcija

## Substitucijski sistem



- Sistemi niso stabilni → atom Cl na robu praznine.
- Stabilen je mešani površinsko-substitucijski sistem.

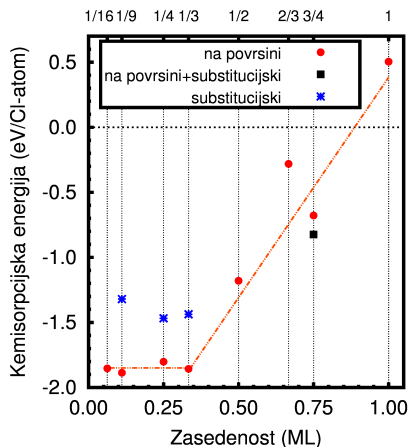


# Adsorpcijska energija kot funkcija zasedenosti

$$E_{\text{kem}} = \frac{1}{n} [E_{\text{Cl/plošča}} - (E_{\text{plošča}} + \frac{n}{2} E_{\text{Cl}_2})]$$

Adsorpcijska energija obravnavanih sistemov:

- približno konstantna za  $\Theta \leq 1/3$  ML;
- magnituda linearno pada za  $\Theta > 1/3$  ML.



# Katera struktura je termodinamsko najstabilnejša?

Gibbsova prosta adsorpcijska energija:

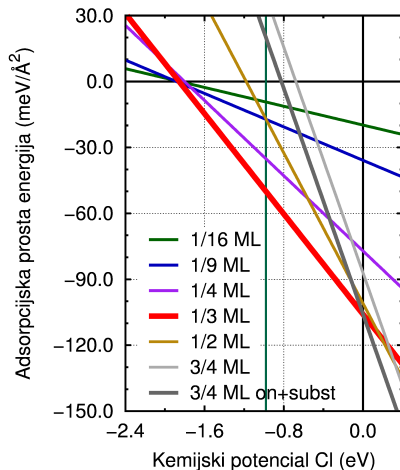
$$\gamma_{\text{ads}} = \frac{n(E_{\text{kem}} - \mu_{\text{Cl}})}{A}$$

$n$  – št Cl-atomov/supercelico

$A$  – površina supercelice

- Termodinamsko najstabilnejša struktura pri določenem  $\mu_{\text{Cl}}$  je tista, ki ima najnižji  $\gamma_{\text{ads}}$ .
- V širokem intervalu je najstabilnejša  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  struktura  $\Rightarrow$  ujemanje z eksperimenti.

Fazni diagram



# Elektronske lastnosti

Klor in baker sta elementa z različnima elektronegativnostma (v Paulingovi skali)<sup>1</sup>:

Cl: 3.16

Cu: 1.90

Pričakujemo:

- prebitek elektronov na kloru;
- primankljaj elektronov na bakru.

---

<sup>1</sup>Vir: CRC Handbook of Chemistry and Physics.

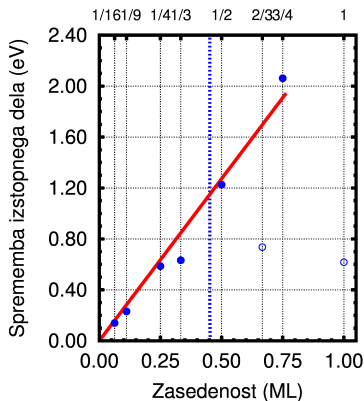
# Izstopno delo, $\Phi$

Delo, za prenos elektrona iz površine v vakuum.

$$\Phi = E_{\text{vakuum}} - E_{\text{Fermi}}$$

$$\Delta\Phi = \Phi_{\text{Cl/površina}} - \Phi_{\text{površina}}$$

- Sprememba izstopnega dela je pozitivna  $\Rightarrow$  Cl negativno nabit.
- Izstopno delo narašča z zasedenostjo površine.

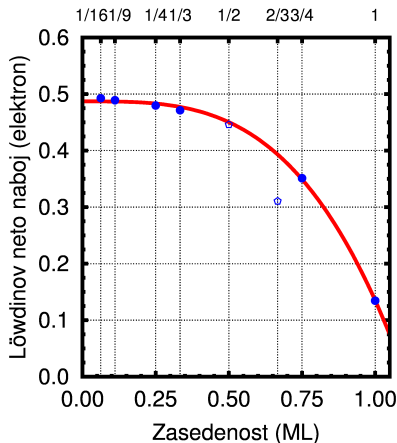


# Löwdinova populacijska analiza

Naboj ( $q$ ) na atomu Cl:

- $\Theta < 1/3$  ML;  $q_{\text{Löwdin}} \approx \frac{1}{2} e^-$ .
- $\Theta > 1/3$  ML; z znižanjem naboja se zmanjšajo lateralne odbojne interakcije med atomi Cl.

Deviacija pri  $\Theta = 2/3$  ML je posledica neidealne razporeditve atomov Cl.



# Razlika elektronske gostote

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{Cl/plošča}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{plošča}}(\mathbf{r}) - \sum_{i=1}^n \rho_{\text{Cl}_i}(\mathbf{r})$$

Splošna značilnost razporeditve:

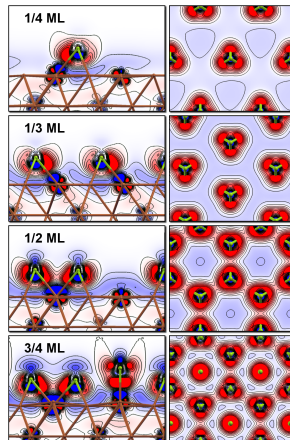
- **Prebitek** elektronov na atomih Cl.
- **Primankljaj** elektronov na atomih Cu.

Nizke zasedenosti ( $\Theta \leq 1/3$ ):

“Oblaki” prebitka elektronov na atomih Cl so ločeni, adsorpcijska energija je konstantna.

Višje zasedenosti ( $\Theta > 1/3$ ):

Prekrivanje “oblakov”; znižuje se magnituda adsorpcijske energije in Löwdinov naboj atomov Cl.



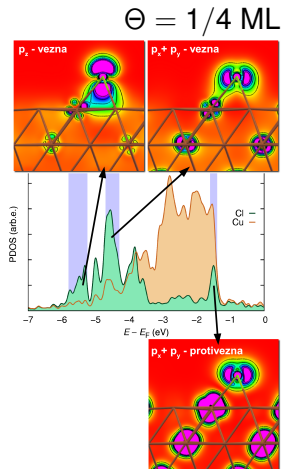
# Gostota stanj – PDOS in ILDOS

DOS projeciran na atom A:

$$n_A(\epsilon) = \sum_{\mu \in A} \sum_i \sum_{\mathbf{k}} |\langle \Psi_{i,\mathbf{k}} | \tilde{\Phi}_\mu \rangle|^2 \times \delta(\epsilon - \epsilon_{i,\mathbf{k}})$$

$\tilde{\Phi}_\mu$  – ortonormirana atomska orbitala po Löwdinovem receptu.

- Prekrivanje pasov Cl in Cu.
- Vezna in protivezna stanja: kovalentni prispevek k vezi Cl–Cu.
- Pri višji pokritosti površine se kovalentni delež poveča (pojavi se tudi Cl–Cl kovalentna interakcija).





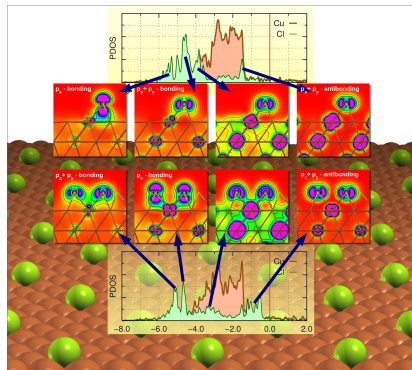
## Objave

Članek in ilustracija na naslovnici v  
poteku objave:

S. Peljhan et al.

*Adsorption of chlorine on Cu(111):  
a density-functional theory study*

*J. Phys. Chem C*, vol 113 (32),  
13. avgust 2009.



# Nadaljevanje

Korozijski inhibitorji:

- Adsorpcija organskih molekul na površine kovin.
- Vpliv medmolekulskih interakcij na inhibicijske lastnosti.

