



Estudio de la estructura y reactividad  
de superficies y nanopartículas  
de carburos de metales de transición

Francesc Viñes Solana

Febrero 2008





Universidad de Barcelona

Facultad de Química

Departamento de Química Física

Química Teórica y Computacional  
Programa de Doctorado del bienio 2003-2005

Estudio de la estructura y reactividad  
de superficies y nanopartículas  
de carburos de metales de transición

Memoria que, para optar al grado de  
**Doctor por la Universidad de Barcelona**, presenta

**Francesc Viñes Solana**

Barcelona, Febrero 2008

Director:  
Dr. Francesc Illas Riera  
Dpto. Química Física  
Universidad de Barcelona

Codirectora:  
Dra. Carme Sousa Romero  
Dpto. Química Física  
Universidad de Barcelona



Para Raquel



# Agradecimientos

Esta sección es, sin duda, la que está resultando ser más difícil de escribir de toda la Memoria, tanto es que al final la acabo el día antes de su impresión a las 2 de la mañana. Tal vez sea porque hace ya más de cuatro años que me embarqué en esta empresa, y son tantas las personas a las que debo estar agradecido que cuesta saber por donde empezar, o tal vez sea simplemente porque lo que cuesta es poner punto y final a esta etapa. Me metí sin saber bien bien como era, pero salgo plenamente orgulloso y satisfecho, tanto que recomiendo la experiencia vivamente, a pesar de que estos años hayan sido de todos los colores, con etapas estresantes, prisas, agobios, nervios, mudanzas, accidentes y ojeras, pero con risas, viajes inolvidables, fiestas, investigación, alegrías, nuevas amistades, curiosidades, inventiva, mejora, conocimiento, y con la satisfacción de irse a casa sabiéndose de un trabajo (en mi honesta opinión) bien hecho.

Por eso quiero ante todo dar las gracias a mi director, el Prof. Francesc Illas (per mi sempre seràs el Jefe, o si m'escaus el Xino), por todo su inestimable apoyo durante todo este tiempo, desde los momentos más tempranos hasta éstos últimos, en los momentos más sencillos como en los más difíciles. Su reconocida y dilatada experiencia como investigador y su amplio conocimiento como químico han sido la fuente de sabiduría de la que me he nutrido y aprendido durante estos años. También debo dar las gracias aquí a la Dra. Carme Sousa, mi codirectora de Tesis, de la que espero haberme contagiado de su increíble ojo clínico y de su increíble ojo crítico, patentes en todo lo que hace, así como agradecerle su inconmensurable esfuerzo más allá del deber en la extenuante corrección de la memoria, impoluta tras su paso (ja sense vestir-se pels peus, ni rebanades ni magdalenes).

Quisiera también dar las gracias al resto de miembros del grupo, como por ejemplo a los Davides por su orientación en el principio. A Iberio por sus ánimos y las charlas a pie de pasillo. A Christoph por ser a la vez tan campechano como buen tío. A Annapaola por su energía y sinceridad. De Jacek me llevo sus esfuerzos por ser doblemente polaco, los buenos momentos y su experiencia bajo Linux. A Stefan quería agradecerle el haberme contagiado la curiosidad por el saber, así como su humor inglés y su simpatía. Querría dar las gracias en especial a Konstantin Neyman por brindarme su apoyo y atención desinteresados casi desde el primer día, y por haber sido como mi tercer director de Tesis. Espero haber heredado de él su dedicación, su afán de superación y su amor por las cosas bien hechas, características que, me atrevo a decir, consagran su trabajo a la altura de una artesanía. También agradecerle a Pablo los buenos ratos y el haberse comido los marrones mientras yo no estaba (:p). A Alberto su ayuda, su gran interés y el haberme dejado explicarle las cosas con acento manchego. Agradecer también todos aquellos momentos con la gente que ha pasado por el grupo: Jose Gomes, Yuri, Marion, Ricardo, Mer, Winyoo, Marcos, Danielle, Edwin, Martijn, Umberto, Mónica, Coen, Cristiana, Francesco, Jenny, Sofía, Sebastien... También agradecer al Jefe, a Konstantin por la financiación, y sobretodo, al Ministerio de Ciencia y Educación por la beca FPU y las bolsas de viaje.

Tengo que escribir un párrafo aparte para mis antiguos compañeros de despacho. Javi, Silvia y Dani, que siempre han estado dispuestos a ayudarme y enseñarme, cada uno en lo suyo, los pormenores de los cálculos, así como discutir activamente los

problemas que surgían del día a día. Entre todos construimos un muy buen espacio de trabajo, en el que uno se sentía, con perdón de la expresión, de puta madre. En particular quería agradecer a Javi las paridas, o mejor dicho, chorradas, con las que nos partíamos el ojete, como el Toxeiro o los Zombis. A Dani por aguantar el tipo cuando Linux daba pol saco y su afición por lo oscuro y la pelis de serie Z. A Silvia quiero agradecerle el abrimo su más sincera amistad y el saber recibirte cada día con una amplia sonrisa. Aunque no son del grupo quiero dar las gracias aquí a mi eterno compañero Cristian, amigos desde el principio de la carrera. Gracias por todo lo que hemos pasado juntos durante todos estos años. Por último a Iñigo, frikipedia viviente, por su amistad y por saber enaltecer mi vena freak hasta límites insospechados. Gracias a todos por haberme sufrido/aguantado.

De mi estancia en el Brookhaven Nacional Laboratory tengo que agradecer a Jose y Ping por todo el conocimiento en carburos que me aportaron, y destacar de ellos su enorme calidad profesional, solo comparable a su calidad humana. También agradecer de allí la hospitalidad de Haiyen y Akira, pero en especial de Wen y Jean. De mi estancia en Erlangen agradecer la cálida acogida y la discusión científica con Jörg Libuda, Aine y Thorsten, así como la hospitalidad y apoyo de Andreas Göring, Peter, Andreas Hesselman, Wolfgang, Karl-Georg, Andrey, Martin, Katrin y Leo, pero especialmente a Belen, Tino y Thorsten Wölflle. Agradecer también las horas de cálculo concedidas en la supercomputadora MARENOSTRUM, dentro del Barcelona Supercomputing Center, sin las cuales la realización de esta tesis directamente no habría sido posible.

También agradecer a mucha otra gente por los buenos ratos en los que uno se evadía del trabajo. Gente de la Uni, como Santi y Gema, el Padi con el Magic, las risas con la Eli, Carlos y Lucía, a la Isabel pels cafés, la Charo y los wikis, a Ari entre otras por aquél susto de Navidad del que aún me río, a la Yoli, a la Elena, a los de rol (Rumi, Angel, Santi, Xtreme, Toni, Juan, Shadow, Chus...), a gente del departamento (Emiliana, Pablo, Carina, Quim, Héctor, Mariona, Laurita...), los sufridos a la par que joviales técnicos informáticos (1 Edgar, 2 Miguels, 3 Jordis... lo próximo, 4 Joans?), que se merecen mi más profunda admiración por ser capaces de atender a todo el mundo en un tiempo récord. La gente de los cursos de doctorado, las de los otros cursos, la del pueblo, ufl, no sé... Un montón de gente. A todos, gracias.

Por último, agradecer a mi familia que me haya apoyado tanto y sin contemplaciones durante todo este tiempo, y que me hayan aguantado en mis horas más bajas, cuando más irritable e insoportable estaba. A mi padre y a mi madre por estar aquí y ser como soy, por su cariño y su amor. A mi hermano por enseñarme a dialogar y entender otros puntos de vista, a ser espabilado y tratar con las personas, pero sobretodo, por aparte ser de mi hermano ser mi amigo. Gracias también al resto de mi familia, Rosi, Esther, Pau, Jose, Clarisa...

Pero ante todo tengo que dar gracias a Raquel, porque sin ella y sin su ayuda sin duda no habría acabado la Tesis. Gracias por hacerme reír, por consolarme, por alegrarte conmigo, por los viajes hechos, por aguantarme mi pesadez, por reírme los chistes malos, por aceptarme como freaky que soy, por levantarme el ánimo cuando andaba por los suelos, por charlar y pasear, por cuidarme con cariño, por tu amor ... Tantas son las razones que no cabrían en esta memoria. Por todas ellas, Gracias Raquel.



La paciencia es la mare de la ciencia  
*El meu pare*

El genio es un 10% de inspiración y un 90% de transpiración  
*Thomas A. Edison*



# Índice General

<b>Capítulo I – Introducción</b>	<b>17</b>
1 – Introducción	17
2 – Estructura de la memoria	20
<b>Capítulo II – Metodología y modelos</b>	<b>23</b>
1 – Métodos de función de onda	23
2 – Teoría del funcional de la densidad	26
2.1 – Primer teorema de Hohenberg-Khon	27
2.2 – Segundo teorema de Hohenberg-Khon	28
2.3 – Método Khon-Sham	29
3 – Funcionales de correlación e intercambio	31
3.1 – Aproximación local de la densidad	31
3.2 – Aproximación del gradiente generalizado	32
3.3 – Intercambio exacto	34
3.4 – Funcionales híbridos	34
4 – Modelos teóricos en sólidos	35
4.1 – El modelo periódico	36
4.1.1 – Estructuras cristalinas	36
4.1.2 – El Teorema de Bloch	38
4.1.3 – El espacio recíproco	39
4.1.4 – Índices de Miller	41
4.1.5 – Superficies	41
4.2 – Modelo de agregado	43
4.2.1 – Agregados periódicos	45
5 – Pseudopotenciales	46
5.1 – Conservantes de la norma	47
5.2 – Ultrasuaves	47
5.3 – Proyector de ondas planas aumentadas	48
6 – Análisis de los estados estacionarios	50
6.1 – Frecuencias vibracionales	50
6.2 – Densidad de estados	51
6.3 – Función de localización electrónica	53
6.4 – Átomos en moléculas	54
6.5 – Análisis de la densidad de carga	56
6.6 – Funciones de trabajo	56

7 – Catálisis	57
7.1 – Tipos de catálisis	58
7.2 – Catálisis heterogénea	59
7.2.1 – Adsorción en superficies	60
7.2.2 – Isotermas de adsorción	61
7.2.3 – Cinética de reacciones catalíticas	65
7.2.4 – Mecanismos catalíticos	66
7.3 – Teoría del estado de transición	69
<b>Capítulo III – Estructura electrónica y propiedades</b>	<b>73</b>
1 – Bulk	73
2 – Superficies	84
3 – Nanopartículas	86
<b>Capítulo IV – Oxidación de carburos</b>	<b>91</b>
1 – Adsorción de O	93
2 – Adsorción de O <sub>2</sub>	101
3 – Disociación de O <sub>2</sub>	106
<b>Capítulo V – Reacción de <i>Water Gas Shift</i></b>	<b>115</b>
1 – Adsorción de especies	116
2 – Mecanismos de reacción	121
<b>Capítulo VI – Conclusiones</b>	<b>129</b>
<b>Capítulo VII – Apéndices</b>	<b>135</b>
A – Cálculo de parámetros internos	135
A.1 – Optimización del parámetro de celda	135
A.2 – Cálculo del módulo de bulk	136
B – Métodos de búsqueda de estados de transición	138
B.1 – Método de la banda elástica	138
B.2 – Banda elástica de imagen ascendente	140
B.3 – Aproximación de la banda elástica adaptada	140
C – Cálculo de una constante de velocidad	142
<b>Capítulo VIII – Artículos publicados</b>	<b>147</b>
<b>Capítulo IX – Bibliografía</b>	<b>253</b>

# Introducción



# Capítulo I

## 1. Introducción

A lo largo de la historia de la ciencia, el conocimiento de los carburos de metales de transición (*Transition Metal Carbides* — TMC) ha sido básicamente nulo (Figura I.1), aún a pesar de la vital importancia que representó para el desarrollo del ser humano la fabricación del acero. Para diversos metales de transición, la incorporación de carbono incluso en pequeñas cantidades puede cambiar drásticamente las propiedades físicas, ópticas, electrónicas y químicas de éste. En el caso concreto del acero, en comparación con el hierro, es de lejos mucho más resistente tanto mecánicamente como químicamente, y todo gracias a la inserción de una pequeña cantidad de carbono en su red cristalina<sup>1</sup>. Tan extraordinarias son sus propiedades que su uso hoy en día en muchos y diversos ámbitos es innegable e inigualable.

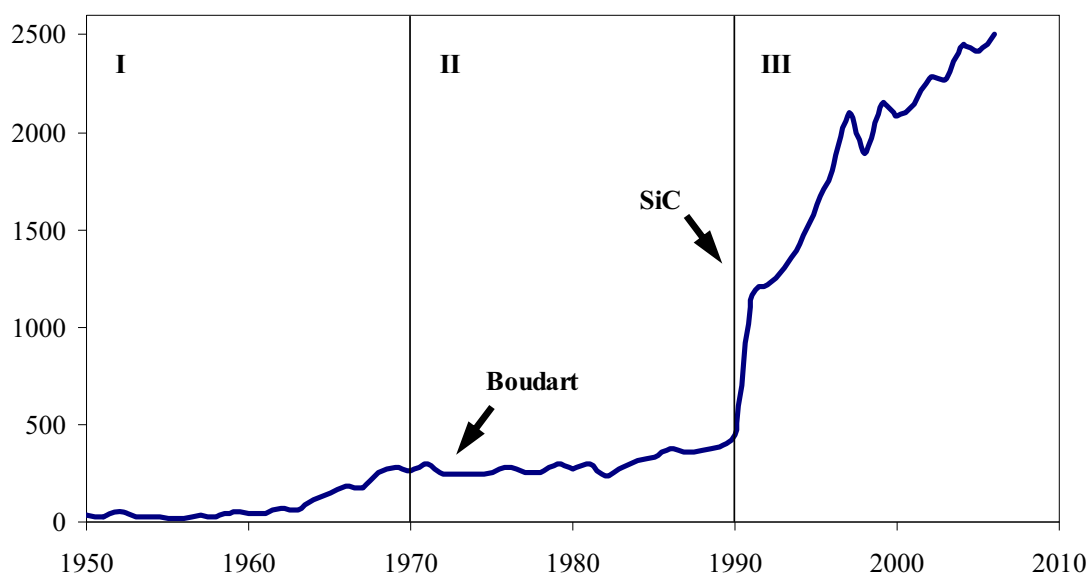
El interés del mundo científico por los TMC le ha ido a la par históricamente hablando. Sólo a partir de los años 70, y gracias a dos ámbitos de estudio se despertó el interés en estos materiales. Un primer trabajo publicado en 1971 por Toth<sup>2</sup> recopilaba las propiedades fisicoquímicas de los TMC; dichos materiales presentan una combinación única de propiedades típicas de compuestos cerámicos, metálicos y covalentes. Son compuestos muy duros aunque frágiles, y presentan estructuras cristalinas simples y regulares. Tienen puntos de fusión muy altos, lo que los convierte en compuestos refractarios, y además presentan una buena conductividad tanto térmica como eléctrica. Por último, son superconductores, aunque a temperaturas muy cercanas al cero absoluto<sup>3</sup>. Gracias a estas propiedades, el uso de los TMC hoy en día puede ser tan cotidiano como el de recubrimientos en las brocas de los taladros o su uso en joyería hasta tan dispar como el de recubrimientos de la cubierta externa de transbordadores espaciales.

Un segundo punto a favor de los carburos fue el hito que supuso el trabajo publicado en 1973 por Levy y Boudart<sup>4</sup> sobre las inusuales capacidades catalíticas que los TMC presentan en medio acuoso en reacciones de hidrogenación, deshidrogenación, isomerización, desnitrógenación y, especialmente, en reacciones de desulfuración, gracias a su elevada resistencia al envenenamiento por azufre. Los metales de transición por sí solos son demasiado activos, pero la incorporación de carbono en sus redes cristalinas modifica su actividad por efecto ensamblaje (*ensemble effect*), al limitar el número de átomos metálicos en la superficie, y a través del efecto ligando (*ligand effect*) modificando la estructura electrónica del metal, rebajando su nivel de Fermi debido a una transferencia de carga metal→carbono y haciéndolo menos activo y mejor catalizador por el principio de Le Chatelier<sup>5</sup>. Así pues, la reactividad de los TMC resulta ser similar a la presentada por los metales de las tríadas del Pt (Ir, Os, Ru, Rh, Pd y Pt), catalizadores habituales en las reacciones ya comentadas y en muchas otras.

Desde el punto de vista catalítico, el uso de los TMC como catalizadores presenta diversas ventajas respecto a los metales nobles, y prácticamente ninguna desventaja. Por un lado, no se envenenan por ninguno de los elementos que acostumbran a desactivar a los metales nobles: el azufre y el carbono. Por el otro, su

actividad y/o selectividad son similares y en algún caso, superiores a dichos metales. Por último, pero no menos importante, son marcadamente más baratos de obtener que los citados metales, ya que la cantidad de dichos metales en la tierra es muy reducida, cosa que los convierte en metales muy preciados. —A modo anecdótico, el Rh es el metal más caro debido a su escasez. De hecho, el tipo de rocas donde se encuentra un tanto por ciento mayor son rocas meteóricas—

Sin embargo, los TMC se pueden desactivar fácilmente envenenándose por oxígeno. El oxígeno puede eliminar el carbono superficial de los TMC e introducirse intersticialmente formando oxycarburos, modificando irreversiblemente las propiedades del carburo, como por ejemplo rebajando la dureza o la conductividad eléctrica del mismo, así como su actividad catalítica. Los oxycarburos son materiales que tienen propiedades interesantes por sí mismos, aunque en un principio no desde el punto de vista catalítico.



**Figura I.1** — Número de trabajos publicados sobre carburos a lo largo de la historia. I) Época de indiferencia II) Trabajos sobre materiales de carburos III) Creciente interés en el estudio de SiC y de las capacidades químicas de los carburos

Aun a pesar del trabajo de Boudart<sup>4</sup>, el empuje del estudio de los TMC no empezó de manera efectiva hasta los años 90, acompañado por el estudio simultáneo de otro carburo, el SiC, que a pesar de no ser un TMC, es de vital importancia hoy en día en el ámbito de los semiconductores y la tecnología electrónica. Aproximadamente un 50% de los estudios llevados a cabo en las últimas dos décadas ha sido sobre el SiC y el otro 50% sobre el resto de carburos. En la última década se ha estudiado la posible elevada actividad catalítica de los TMC en los procesos de formación de gas de síntesis (*Synthesis Gas* — *Syngas*), en la reacción de desplazamiento de gas de agua (1) (*Water Gas Shift reaction* — *WGS*) y en la síntesis de metanol, procesos de gran interés industrial, así como los de transformación de hidrocarburos anteriormente mencionados.

La reacción de WGS es especialmente interesante ya que convierte el monóxido de carbono, un gas inútil y mortalmente venenoso para los seres vivos, en CO<sub>2</sub>, un gas inocuo, a la par que se genera hidrógeno a partir del agua.





Se prevé y espera que el hidrógeno sustituya a la gasolina como combustible en un futuro cercano. Las implicaciones de dicho proceso catalítico en el ámbito tecnológico de interés de las pilas de combustible (*fuel cells*) —celdas que obtienen corriente eléctrica a partir de un combustible como fuente de energía, en este caso  $\text{H}_2$ — es inmediato y de mucha relevancia en la futura creación de motores eléctricos para vehículos más respetuosos con el medio ambiente, ya que su rendimiento energético es superior al de los motores convencionales, e incluso al de las pilas de combustible usando un combustible fósil.

No menos importante que el descubrimiento de Boudart<sup>4</sup> fue el descubrimiento en 1992 a manos del grupo del Prof. Castleman<sup>6</sup> de las nanopartículas (*nanoclusters*) de carburos de estequiometría  $\text{M}_8\text{C}_{12}$  (comúnmente llamados *MetCars*, acrónimo de *Metallo Carbohedrenes*). Un año más tarde Pilgrim y Ducan<sup>7</sup> conseguían ver por espectrometría de masas otro tipo de nanopartícula, de estequiometría  $\text{M}_{14}\text{C}_{13}$ , llamada *nanocrystal*. Estas nanopartículas pueden presentar propiedades químicas diferentes de las de los TMC debido a su mayor o menor saturación de carbono. Estos compuestos también podrían ser útiles como catalizadores de la WGS, y servir como puntos para delimitar reactividades respecto a la proporción carbono/metal.

Así como la inclusión de carbono en la matriz cristalina de los metales de transición afecta su actividad catalítica, los TMC no restringen su importancia al propio ámbito catalítico sino que suponen a su vez un interesante soporte para otros catalizadores, afectando la actividad catalítica de los materiales soportados. Los TMC son buenos soportes de nanopartículas metálicas, típicamente metales nobles, ya que por un lado determinan la forma de éstos (*ensemble effect*), y en este sentido, las caras que exponen y la actividad catalítica global de éstos, pero por otro lado también afecta la estructura electrónica de la partícula soportada (*ligand effect*). Dichos metales soportados en TMC pueden ser también excelentes catalizadores para las reacciones nombradas anteriormente.

Parte de las propiedades y los procesos mencionados tanto de superficies de TMC (limpias o con metales soportados) como de nanoclústeres de carburos metálicos han sido estudiados experimentalmente mediante diversas técnicas espectroscópicas, pero el detalle de lo que sucede realmente a nivel atómico escapa de la precisión de dichas técnicas, y un estudio teórico mediante modelos que simulen dichos sistemas es necesario, tanto para entender la naturaleza de ciertas propiedades así como para discernir el mecanismo de reacción de un proceso concreto o determinadas señales espectroscópicas. Un entendimiento profundo de dichos aspectos no es sólo interesante académicamente hablando, si no que lo es más si desvela maneras en las que se pueda potenciar la actividad catalítica y poner a punto dispositivos útiles para un desarrollo humano sostenible.

## 2. Estructura de la memoria

Después de la visión general sobre la importancia y el interés tecnológico de los TMC y derivados en la catálisis heterogénea así como en ciencia de materiales se presentan a continuación las líneas fundamentales en las que se estructura esta memoria.

En primer lugar se presenta en el capítulo II los fundamentos teóricos de este estudio, que abarcan los métodos y técnicas computacionales usados dentro del marco de la química cuántica y física del estado sólido. Se describen aquí también los modelos usados para simular estados físicos de la materia. Tal descripción es vital para establecer una precisión y rango de fiabilidad de los resultados que se presenten, siempre que no se puedan comparar con resultados experimentales. Por otro lado, se incluye una descripción de los métodos utilizados, y en particular de la teoría del funcional de la densidad electrónica (*Density Functional Theory – DFT*) sobre la que se han obtenido los resultados teóricos, así como una comparativa con otros métodos *ab-initio*.

En el capítulo III se presentan y discuten los resultados referentes a las propiedades físicas y químicas de los TMC, como la conductividad electrónica, constantes elásticas, energías de enlace y puntos de fusión, así como un estudio en detalle de las diferentes contribuciones a la naturaleza del enlace entre los átomos metálicos y los de carbono. También se incluyen resultados sobre la estabilidad, estructura y reactividad de las superficies de éstos. Por último se incluyen y discuten también los datos referentes a las nanopartículas de carburos. El tema preocupante de la oxidación de los TMC es abordado en el capítulo IV, donde se aporta información relevante respecto a la termodinámica y cinética de los procesos de adsorción de oxígeno molecular sobre las superficies de TMC y su posterior disociación, de manera que eventualmente el oxígeno atómico puede incorporarse a la red cristalina y/o eliminar carbono superficial en forma de óxidos de carbono. Los resultados recopilados e información conseguida sobre la reacción de WGS sobre los distintos soportes de carburos se recogen en el capítulo V. En él se demuestra la viabilidad de dichos materiales como catalizadores y se detallan los posibles mecanismos de reacción, así como los datos termodinámicos y cinéticos que se extraen de los cálculos computacionales.

Para cerrar esta memoria, se presentan en el capítulo VI un resumen de las principales conclusiones a las que se ha llegado desglosadas según las diferentes temáticas tratadas a lo largo de cada capítulo. En el capítulo VII recoge varios apéndices sobre el cálculo de ciertas magnitudes, como el módulo de bulk o constantes cinéticas, amén de un listado de métodos para obtener estados de transición. Por último se incluyen en el capítulo VIII los artículos publicados relacionados con la presente tesis doctoral. La bibliografía consultada se recoge en el capítulo IX.

# **Metodología y modelos**



# Capítulo II

## 1. Métodos de función de onda

Los métodos de la química cuántica —sean *ab-initio* o semiempíricos— se basan en un primer principio en la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (2.1) para un sistema químico polielectrónico dado, usando a tal efecto un operador Hamiltoniano ( $\hat{H}$ ) no relativista (2.2), que incluye tanto las contribuciones cinéticas ( $T$ ) de electrones —con coordenadas  $\mathbf{r}$ — como la de los núcleos atómicos —con coordenadas  $\mathbf{R}$ — y las interacciones potenciales entre dichas partículas ( $V$ ).

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

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \equiv \hat{T}(\mathbf{r}) + \hat{T}(\mathbf{R}) + \hat{V}(\mathbf{r}) + \hat{V}(\mathbf{R}) + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.2)$$

Una de las primeras aproximaciones que se aplica para solucionar esta ecuación es la llamada aproximación de Born-Oppenheimer, que radica en desacoplar el movimiento de electrones y núcleos fundamentándose en que la masa relativa de los núcleos es muy superior a la de los electrones. De esta manera la energía cinética de los electrones no depende del movimiento de los núcleos y la repulsión entre núcleos es una constante para una determinada configuración nuclear. Así pues el problema se reduce considerablemente a resolver el Hamiltoniano electrónico ( $\hat{H}_{elec}$ ) y la función de onda depende solo paraméricamente de las posiciones de los núcleos atómicos.

$$\hat{H}_{elec} \equiv \hat{T}_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (2.3)$$

$$\hat{H}_{elec} \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Theta(\mathbf{R}) = E_{elec} \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Theta(\mathbf{R}) \quad (2.4)$$

El principal escollo que surge llegado a este punto es la imposibilidad de encontrar la solución exacta a la ecuación de Schrödinger para un sistema polielectrónico, debido a las interacciones electrón-electrón. Sin embargo se puede aproximar dicha interacción como un potencial en el que un electrón interactúa con un promedio del resto de electrones. Bajo esta premisa se puede llegar a una solución bastante aproximada con el método Hartree-Fock<sup>8-10</sup> (*HF*). Sin embargo, a parte del método HF hace falta funciones de onda aproximadas, la más sencilla de las que se plantearon inicialmente fue el producto de Hartree, que no es otra cosa que un producto directo de espínorbitales monoeléctricos (2.5). Sin embargo el producto de Hartree no cumple con el principio de antisimetría debido a la naturaleza fermiónica de los electrones.

$$\Psi = \prod_{i=1}^N \psi_i \quad (2.5)$$

Los determinantes de Slater (2.6) son funciones antisimetrizadas que incluyen además la correlación de intercambio —correlación al movimiento entre dos electrones con igual componente de espín que han intercambiado sus espínorbitales—, sin embargo, los determinantes de Slater no incluyen la correlación entre electrones con diferente componente de espín, con lo que la aproximación de HF usando determinantes de Slater como base se considera una aproximación sin correlación. Aún así, este método supone la base de todo un conjunto de métodos llamados *post-HF*, con el único fin de incluir en cierta medida la correlación sea con métodos perturbativos o variacionales.

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

Por ejemplo sobre el HF se puede aplicar la teoría perturbativa de Møller-Plesset<sup>11</sup> (*MP*) añadiendo un operador perturbativo al Hamiltoniano electrónico dentro de la ABO (2.7). Las funciones y valores propios se pueden así expandir en una serie de Taylor (2.8) que se puede truncar al orden deseado. Por ejemplo, un MP expandido hasta términos de segundo orden se llama MP2.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad \lambda \in [0,1] \quad (2.7)$$

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \dots \quad ; \quad E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (2.8)$$

Aunque el método HF adolece de parte de la correlación electrónica, supone una buena primera aproximación, y abre las puertas a toda una serie de métodos cuya última meta es la descripción correcta y precisa del sistema estudiado, incluyendo tanto la energía de intercambio como la correlación. De esta última se pueden considerar dos contribuciones, la correlación dinámica y la no dinámica. La falta de correlación no dinámica del HF se debe a la descripción monoconfiguracional del método. La correlación dinámica<sup>12</sup> se debe al denominado hueco de Coulomb, que es debido a la carga intrínseca de los electrones, éstos no pueden acercarse mucho, cosa que afecta a su movimiento.

Varios métodos se han desarrollado para incluir la correlación de una manera efectiva. Primeramente está la Interacción de Configuraciones (*Configuration Interaction – CI*) que se basa en expandir la función de onda en una combinación lineal de determinantes de Slater, cada una correspondiente a una determinada configuración electrónica (2.9).

$$\Psi_{CI} = c_0 \Psi + \sum_i^a c_i^a \Psi_i^a + \sum_{ij}^{ab} c_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \dots \quad (2.9)$$

Merece la pena resaltar que un CI en el que se incluyen *todas* las posibles configuraciones (*Full CI – FCI*) proporciona el resultado *exacto* para la base dada, y si ésta es infinita, da el resultado exacto al problema. Sin embargo, el coste computacional para sistemas realistas es exorbitante, y normalmente se trabaja truncando la expansión,

como por ejemplo, limitando el CI al HF de referencia y a aquellas configuraciones que correspondan a excitaciones simples y dobles (*Single & Double CI – SDCI*).

Por otro lado, para incluir la correlación no dinámica un buen punto de partida es incluir funciones multiconfiguracionales, con lo que se desarrolló el método multiconfiguracional de campo autoconsistente (*Multiconfigurational Self-Consistent Field – MCSCF*). De esta manera la función de onda está constituida por una combinación lineal de determinantes de Slater en la que se han optimizado variacionalmente tanto los espínorbitales como los coeficientes de cada determinante, a diferencia del CI, donde solo se optimizaban estos últimos. El equivalente del CI para sistemas multiconfiguracionales es la interacción de configuraciones multireferencial (*Multi-Reference Configuration Interaction – MRCI*), empleando una función de referencia tipo MCSCF sobre la que se incorporan las diferentes excitaciones.

A parte de los métodos anteriores hay otras maneras de recuperar la correlación dinámica, como por ejemplo el método de los clústeres acoplados (*Coupled Cluster – CC*), que intenta encontrar la solución FCI con la ventaja que no presenta problema de consistencia con el tamaño aunque la resolución no es variacional —con lo que puede dar energías inferiores al mínimo real—. Se basa en aplicar un operador de clúster a una función de partida, que suele ser habitualmente la HF (2.9). Los operadores de clúster ( $T$ ) son un conjunto de operadores de excitación posibles (2.10) que al aplicarse a una función de onda equivalen a la correspondiente parte del CI (2.11).

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Psi_{HF} \quad (2.9)$$

$$\hat{T} = \sum_i^N \hat{T}_i \quad (2.10)$$

$$\hat{T}_1 \Psi = \sum_i^a c_i^a \Psi_i^a \quad (2.11)$$

Aun así, el coste computacional sigue siendo grande, y se suele truncar el método a excitaciones simples y dobles<sup>13</sup> (*CCSD*) o incluso añadiendo perturbativamente las excitaciones triples<sup>14</sup> a la solución CCSD (*CCSD(T)*). Los resultados CC suelen ser comparables a su equivalente en la interacción de configuraciones cuadráticas (*Quadratic CI – QCI*), una variante del CI para solucionar el problema de autoconsistencia del CI.

En conjunto el HF abrió la puerta a una gran variedad de métodos para describir de manera correcta tanto estados fundamentales como estados excitados, que fue hasta no hace mucho el pilar que sostenía el campo de la ciencia llamado química teórica, cuántica y computacional. Sin embargo, los sistemas estudiados se hacían cada vez más grandes y complejos, y los costes computacionales de su estudio incluyendo una correcta descripción de la correlación aumentaban exponencialmente, con lo que se tenía que recurrir a aproximaciones o algoritmos simplificados para poder realizarlos de una manera práctica. Aún así, hoy en día hay ciertos ámbitos de la química que no se pueden estudiar a los niveles anteriormente comentados, por ejemplo, la bioquímica o la catálisis heterogénea. Los sistemas bioquímicos, que incluyen proteínas de miles de

átomos en disolución acuosa, o enormes cadenas de ADN, solo pueden ser estudiados con dinámica molecular clásica, o como mucho tratando sólo una cierta parte de interés a nivel *ab-initio*, y el resto con dinámica clásica. En catálisis heterogénea pasa algo similar. Se tenía que describir una parte del sistema, donde se realizaba la reacción química, y el resto se obviaba, o se incluía con técnicas de *embedding*. Sin embargo, la gran revolución de la química computacional de los últimos tiempos ha sido la teoría del funcional de la densidad, que resuelve varios de los problemas comentados, y que se detalla en el siguiente punto. La totalidad de los cálculos realizados durante la tesis doctoral se han obtenido usando la teoría del funcional de la densidad.

## 2. Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad (*Density Functional Theory – DFT*) representa una alternativa a los métodos tradicionales basados en la función de onda y comentados en el punto anterior. Como ya se ha visto, el cálculo de la energía de correlación en sistemas complejos resulta extremadamente difícil y costoso, y sin embargo, el DFT es un método, que aunque aproximado, es capaz de describir la correlación y el intercambio de una manera más fácil y menos costosa que los métodos post-HF.

La base del DFT radica en la idea de que la energía del estado fundamental de un estado polieletrónico dado depende solamente de la función de densidad electrónica — $\rho(\mathbf{r})$ — así que bajo esta premisa, no es necesario conocer la función de onda que describe el sistema. El DFT supone una gran ventaja en los costes computacionales porque es mucho menos exigente para obtener la energía del estado fundamental. De una manera sencilla, si para un sistema con  $N$  electrones necesitamos conocer una función de onda que depende de  $3N$  coordenadas espaciales, en el DFT necesitamos una función —la densidad electrónica— que sólo depende de 3 coordenadas espaciales, sea lo grande que sea el sistema. La función de densidad electrónica (2.12) viene a suponer la probabilidad de encontrar un electrón en un volumen  $d\mathbf{r}$  —con espín arbitrario— y tiene que cumplir algunas condiciones, que son que su integral en todo el espacio dé el número de electrones del sistema (2.13) y que su valor a distancias infinitas sea 0 (2.14).

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1, d\mathbf{x}_2, \cdots, d\mathbf{x}_N \quad (2.12)$$

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2.13)$$

$$\rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.14)$$

Los predecesores del DFT son por un lado el modelo de Thomas-Fermi<sup>15,16</sup> del año 1927, donde se pretendía obtener la energía cinética como un funcional —una función de otra función— de la densidad electrónica, y por el otro, el funcional de energía de intercambio de Dirac<sup>17</sup> que se añadía un año después al de Thomas-Fermi. En 1951 Slater<sup>18</sup> proponía el método Hartree-Fock-Slater o  $X_\alpha$ , para incluir el potencial de correlación e intercambio al método HF, por medio de una función proporcional a la densidad electrónica y dependiente de un parámetro semiempírico  $\alpha$ .



$$E_{x_\alpha}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{9}{8} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \alpha \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r} \quad (2.15)$$

Sin embargo, estos formalismos eran aproximados en exceso y no eran capaces de describir el enlace químico, como señaló Teller en 1962.<sup>19</sup> Sin embargo, fueron Hohenberg y Khon en el mismo año quienes con sus dos teoremas fundamentales forjaron la base del DFT, rematada por un formalismo computacional propuesto un año más tarde por Kohn y Sham. Ambos teoremas y el formalismo se detallan a continuación aunque una descripción más extensiva puede encontrarse en libros especializados.<sup>20,21</sup>

## 2.1 Primer teorema de Hohenberg y Kohn

El primer teorema de Hohenberg y Kohn<sup>22</sup> (*HK1*) o teorema de existencia y unicidad, establece que la densidad electrónica del estado fundamental,  $\rho_0(\mathbf{r})$ , no puede derivar de dos potenciales externos distintos —  $V_{ext}(\mathbf{r})$ —, salvo que ambos difieran en una constante. Esto prueba que cualquier observable correspondiente a un estado fundamental estacionario no-degenerado —incluyendo la energía— está irrevocablemente determinado por  $\rho_0(\mathbf{r})$  y puede por tanto escribirse como un funcional de la función de densidad electrónica.

$$E_o = E_o[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.16)$$

En otras palabras, determina que la densidad electrónica viene determinada por el potencial externo (el potencial que surge de las cargas positivas de los núcleos) y la relación a la inversa (*V-representabilidad*), como un mapeado inverso.

$$\rho(\mathbf{r}) \Rightarrow V_{ext}(\mathbf{r}) \quad ; \quad V_{ext}(\mathbf{r}) \Rightarrow \rho(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

La prueba de esto es una demostración *ad absurdum* tal y como se detalla a continuación. Sean dos potenciales externos  $V_{ext}$  y  $V_{ext}'$  que difieren por más que una constante y que determinan la misma densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ .

$$V_{ext}(\mathbf{r}) \neq V_{ext}'(\mathbf{r}) \quad ; \quad V_{ext}(\mathbf{r}) \Rightarrow \rho(\mathbf{r}) \Leftarrow V_{ext}'(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

Cada potencial externo construye un Hamiltoniano diferente, con dos funciones del estado fundamental diferentes:

$$\hat{H} = H_o + V_{ext} \quad ; \quad \hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.19)$$

$$\hat{H}' = H_o + V_{ext}' \quad ; \quad \hat{H}'\Psi' = E'\Psi' \quad (2.20)$$

Puesto que  $\Psi$  y  $\Psi'$  son funciones de onda diferentes, y aplicando el teorema variacional podemos escribir la siguiente inecuación:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad (2.21)$$

Y debido a que ambos Hamiltonianos solo se diferencian en el potencial externo:

$$E < E' + \langle \Psi' | V_{ext} - V'_{ext} | \Psi' \rangle \quad (2.22)$$

Sabiendo que la interacción entre el potencial externo y la densidad electrónica es puramente electrostática debido a la atracción entre las cargas positivas de los núcleos y las cargas negativas de los electrones obtenemos:

$$E < E' + \int \rho(r) \{V_{ext} - V'_{ext}\} d\mathbf{r} \quad (2.23)$$

Recorriendo el mismo camino para la otra inecuación tenemos:

$$E' < E + \int \rho(r) \{V'_{ext} - V_{ext}\} d\mathbf{r} \quad (2.24)$$

Y sumando las dos inecuaciones tenemos el siguiente resultado absurdo.

$$E + E' < E + E' \quad (2.25)$$

Con lo que se deduce que la hipótesis que ambos potenciales externos definían la misma densidad electrónica es falsa y que la asignación de un potencial externo a una densidad electrónica es excluyente.

## 2.1 Segundo teorema de Hohenberg y Kohn

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn<sup>22</sup> (HK2) o teorema del principio variacional, establece que la energía de un estado fundamental no-degenerado puede ser obtenida variacionalmente y que la densidad que minimiza la energía total es en efecto la densidad electrónica exacta de dicho estado fundamental no-degenerado y por tanto define el correcto potencial externo. Así pues;

$$E_o \leq E[\rho] \quad (2.26)$$

salvo cuando tenemos  $\rho_o$ , en cuyo caso tenemos la energía exacta del estado fundamental.

Llegados a este punto lo único que hace falta es ver cuál es el funcional de la densidad electrónica. Este funcional se puede dividir en dos partes, una que incluye la parte correspondiente a la interacción entre la densidad electrónica y el potencial externo, comentado anteriormente, y otra contribución  $F[\rho]$ .

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.27)$$

Donde  $F[\rho]$  es un funcional universal que depende intrínsecamente de la componente electrónica del sistema y que incluye una parte correspondiente a la energía cinética de los electrones  $T[\rho]$ , y otra  $V_{ee}[\rho]$  que incluye la repulsión de Coulomb amén de las energías de correlación e intercambio.

$$F[\rho] \equiv T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.28)$$

## 2.3 Método Kohn-Sham

El último paso crucial para el desarrollo del DFT fue el formalismo de Kohn-Sham<sup>23</sup> (KS) nombrado anteriormente. Estos autores señalaron que un sistema polielectrónico descrito por una densidad  $\rho(\mathbf{r})$  podía ser sustituido por otro sistema de electrones no interaccionantes con la misma densidad  $\rho(\mathbf{r})$ , que se puede expresar como la suma de cuadrados de  $N$  espínoorbitales monoeléctronicos,  $\phi_i$ , llamados orbitales Kohn-Sham.

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{KS}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.29)$$

Para este sistema de electrones no interaccionantes, la energía cinética de los electrones en el sistema fundamental viene dada por la siguiente expresión:

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \quad (2.30)$$

Suponiendo la existencia de este sistema de electrones no interaccionantes es posible expresar la energía del sistema real como un funcional de la densidad del sistema no interaccionante y la energía de sistema fundamental,  $E_o$ , puede determinarse minimizando la siguiente expresión:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{[\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')]}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.31)$$

$$E \equiv T_s + E_{ext} + J + E_{xc} \quad (2.32)$$

El primer término,  $T_s$ , corresponde a la energía cinética de los electrones, el segundo,  $E_{ext}$ , como se ha comentado anteriormente, es la parte correspondiente a la atracción entre el potencial externo con la densidad electrónica. El tercer término,  $J$ , es la parte correspondiente a la repulsión de Coulomb entre los electrones. Por último,  $E_{xc}$  incluye la diferencia entre la energía cinética del sistema real y el sistema no interaccionante, así como las energías de correlación e intercambio. Este funcional es una caja negra donde se

incluyen todas aquellas contribuciones energéticas de las cuales no se conoce una expresión simple dependiente de la densidad electrónica;

$$E_{xc}[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.33)$$

donde  $(V_{ee}[\rho] - J[\rho])$  es la parte no clásica de  $V_{ee}[\rho]$  y  $(T_s[\rho] - T[\rho])$  es la contribución a la energía cinética que se deriva de las interacciones interelectrónicas.

Puestos a minimizar el funcional de la ecuación (2.31) se pueden utilizar los multiplicadores de Lagrange aplicando a efecto de restricción la ecuación (2.14) con lo que se obtiene lo que se conoce como el funcional de la energía total de Kohn-Sham, el cual no depende de una densidad electrónica si no de una serie estados electrónicos doblemente ocupados,  $\{\phi_i\}$ . En caso que se quisiera tener en cuenta la polarización de espín, se tendrían dos conjuntos de estados  $\alpha$  y  $\beta$ . El conjunto de estados que minimiza el funcional KS se encuentra resolviendo el correspondiente sistema autoconsistente, conocido como las ecuaciones de Kohn-Sham<sup>23</sup>;

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.34)$$

donde  $V_{eff}(\mathbf{r})$  es un potencial efectivo que se puede descomponer como sigue;

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.35)$$

donde la primera parte es el potencial externo, la segunda la interacción de Coulomb y la última el potencial de correlación e intercambio, que se puede obtener a través de la derivada del funcional de correlación e intercambio con respecto la densidad electrónica:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{dE_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{d\rho(\mathbf{r})} \quad (2.36)$$

El Hamiltoniano de la expresión (2.34) depende de  $V_{eff}(\mathbf{r})$ , que a su vez depende de la densidad  $\rho(\mathbf{r})$  (2.36), que se deriva de las funciones de Kohn-Sham,  $\phi_i$ , (2.29), que se obtienen a través de las ecuaciones de Kohn-Sham (otra vez la ecuación 2.34), con lo que a partir de una densidad de partida e iterando se puede llegar a encontrar una densidad electrónica constante, que podemos usar en la ecuación (2.31) para encontrar la energía del sistema.

El único problema que tiene el DFT llegados a este punto es que no se conoce la expresión universal del funcional de correlación e intercambio. Cabe resaltar que las ecuaciones de KS son formalmente equivalentes a las ecuaciones de Fock que surgen en el desarrollo del HF, cambiando  $V_{eff}(\mathbf{r})$  por el intercambio de Fock y como principal diferencia que en las ecuaciones de KS se incluye la correlación. También hay que hacer hincapié en el hecho que si se dispusiera de

un funcional de correlación e intercambio universal conocido, el DFT daría la solución exacta del sistema estudiado. Sin embargo, no se conoce (aún) y desde los años 90, la búsqueda de funcionales de correlación e intercambio ha sido tan general como su utilización dentro de la química cuántica. En el siguiente punto se detallan las diferentes aproximaciones más importantes a los funcionales de correlación e intercambio.

### 3. Funcionales de correlación e intercambio

El funcional de correlación e intercambio es la llave para la correcta aplicación del DFT. Como ya se aventuraba en el apartado anterior, si se conociera el funcional universal de correlación e intercambio obtendríamos la solución exacta a través del método KS. Es por esto que el desarrollo de funcionales cada vez más exactos ha sido y es un campo de investigación de suma importancia dentro de la química cuántica. Una de las estrategias más extendidas en el desarrollo de funcionales de correlación e intercambio es la llamada escalera de Jacob<sup>24</sup> (*Jacob's Ladder*). Esta estrategia consta de cinco peldaños de mejora de los funcionales de correlación e intercambio, hasta alcanzar el funcional universal o divino. Al subir un peldaño se parte del anterior para incorporarle una mejora. Se ha utilizado dicha ordenación a la hora de describir los funcionales disponibles en la actualidad.

Sin embargo, casi todos los funcionales desarrollados hasta la fecha adolecen de ciertas carencias, siendo una al ejemplo la incorrecta descripción de una rotura de enlace —siendo el caso más típico la disociación de  $H_2$ —, también subestiman el *band gap* de materiales semiconductores y aislantes<sup>25</sup>, debido a la autointeracción electrónica dentro de funcional de correlación e intercambio —es decir, la repulsión de un electrón consigo mismo no es nula, como se ve en el formalismo matemático detallado en el apartado anterior— aunque puede ser subsanado con la incorporación de correcciones semiempíricas tales como la repulsión de Hubbard<sup>26</sup> (*DFT+U*). Por último, las diferentes aproximaciones del DFT sólo pueden describir el estado electrónico fundamental, aunque recientes estudios en el ámbito del DFT dependiente del tiempo<sup>27-29</sup> (*Time Dependent DFT – TDDFT*) permiten usar el DFT para estudiar estados excitados.

A continuación se detallan las diferentes aproximaciones al funcional de correlación e intercambio disponibles actualmente.

#### 3.1 Aproximación local de la densidad

La aproximación local de la densidad (*Local Density Approximation – LDA*) es el primer eslabón de la escalera de Jacob<sup>24</sup> y la manera más sencilla posible para calcular la energía de correlación e intercambio. Se basa en la suposición de que la densidad  $\rho_0(\mathbf{r})$  casi no varía con la posición —dicho de otro modo, que su derivada con respecto de la posición es aproximadamente cero—, por lo que se puede igualar ésta a la densidad de un sistema de un gas de electrones uniforme e ideal (2.36) —llamado sistema Jellium— del que se conoce el funcional de correlación e intercambio,  $\varepsilon_{xc}$ . A partir de éste se deriva

fácilmente que el potencial de correlación en intercambio se puede separar (2.34) en una parte de intercambio, que puede derivarse exactamente y fácilmente de el sistema Jellium (2.38), y otra de correlación, de la que inicialmente en 1980 Ceperley y Alder<sup>30</sup> encontraron una serie de valores a través de integraciones de Monte Carlo, creando el funcional CA, aunque pocos meses después la interpolación sobre el CA por parte de Vosko, Wilk y Nussair<sup>31</sup> permitiera un uso más exacto y general del funcional CA, creando así el funcional VWN.

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.36)$$

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (2.37)$$

$$E_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \quad (2.38)$$

Otra aproximación se puede derivar de manera igual desde el LDA para sistemas abiertos, la llamada aproximación local de la densidad de espín (*Spin LDA – LSDA*) que es matemáticamente equivalente a lo expuesto anteriormente, aunque teniendo dos funciones de densidad electrónica distintas para las diferentes componentes de espín  $\alpha$  y  $\beta$ , aunque el tratamiento del espín en el DFT sigue siendo un problema abierto<sup>32-34</sup>.

A pesar de la simplicidad del LDA, éste puede dar buenos resultados para ciertos sistemas, como por ejemplo metales —que son los sistemas más similares al sistema Jellium—. Provee además buenas constantes de red y las distancias de enlace generalmente concuerdan muy bien con las experimentales. La razón principal de este éxito es que el LDA describe los efectos de correlación e intercambio mediante un sistema físico real, el gas uniforme de electrones, y por tanto cumple con ciertas relaciones universales tales como la regla de la suma<sup>20</sup> para el agujero de correlación e intercambio o el requisito de Lieb-Oxford<sup>35</sup>. La principal desventaja del LDA es que sobrestima el enlace y falla completamente, incluso cualitativamente, al intentar describir sistemas fuertemente correlacionados como por ejemplo óxidos magnéticos<sup>36</sup>.

### 3.2 Aproximación de gradiente generalizado

El segundo peldaño de la escalera de Jacob<sup>24</sup> es la aproximación de gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation – GGA*), que, en contraste con el LDA, supone que el funcional de correlación e intercambio no es un efecto meramente local, es decir, que no depende exclusivamente del valor de la densidad electrónica en cada punto del espacio. El GGA introduce en su fórmula las variaciones de la densidad con la posición, es decir, el gradiente de densidad. Se trata en este sentido de una aproximación semilocal. De esta manera, el funcional GGA se expresa como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.39)$$

Los funcionales GGA también se pueden separar en una parte de correlación y otra de intercambio, por lo que se pueden hacer combinaciones de partes, como ocurre con el funcional BLYP, que es una combinación del funcional de intercambio de Becke del año 1988<sup>37</sup> (*B88*) con el de correlación de Lee, Yang y Parr<sup>38</sup> (*LYP*) del mismo año, ajustando los valores usando datos experimentales del Helio. Tal vez el más común de los funcionales GGA sea el de Perdew y Wang del año 1991<sup>39</sup> (*PW91*), mejora ostensible de una primera aproximación de los mismos autores en el año 1986<sup>40</sup> (*PW86*), porque es capaz de dar energías de enlace razonables y cumple con las reglas de la suma<sup>20</sup> y el criterio de Lieb-Oxford<sup>35</sup> para los funcionales de correlación e intercambio. Otros funcionales más recientes derivados del PW91 son el de Perdew, Becke y Ernzerhof<sup>41</sup> (*PBE*) del año 1996, que supone una versión que consigue los mismos resultados del PW91 pero con menos parámetros y haciendo del funcional PBE un cálculo más sencillo, aunque para ello el PBE deja de cumplir las reglas universales para los funcionales de densidad. Una parte notable del PBE es la incorporación de un parámetro  $k$  — $k=0.804$ — que afecta la parte de intercambio del PBE:

$$E_x[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{LDA}(\mathbf{r}) F_x(s(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.40)$$

$$F_x(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \mu s^2 / k} \quad (2.41)$$

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2(3\pi^2)^{1/3} \rho(\mathbf{r})^{4/3}} \quad (2.42)$$

El PBE revisado<sup>42</sup> (*revised PBE – rPBE*) cambia el valor de este parámetro  $k$  — $k=1.245$ — y ayuda de esta manera a mejorar las energías de atomización para un gran número de moléculas pequeñas y también ayuda a describir mejor los procesos de quimisorción de átomos y moléculas en superficies de metales de transición. El RPBE<sup>43</sup> se asemeja al PBE pero con una formulación alternativa de la función  $F_x(s)$ . En general, los funcionales GGA sobreestiman las distancias de enlace aún más que los LDA aunque a cambio dan energías de enlace más ajustadas a las experimentales.

Cabe señalar aquí que la tercera etapa en la escalera de Jacob<sup>24</sup> es añadir la densidad de energía cinética, o lo que es lo mismo, que el funcional de correlación e intercambio dependa también de la Laplaciana de la densidad, en lo que se llaman funcionales meta-GGA. En general éstos no presentan una gran mejora con respecto a los GGA, e incluso fallan al tratar con sistemas extendidos, con la salvedad del funcional meta-GGA de Perdew del año 1999<sup>44</sup>, que se ha demostrado que funciona sensiblemente bien tanto para sistemas extendidos como aislados<sup>45</sup>.

En el presente trabajo se ha usado el PW91 por varias razones. Primero, el PW91 es un funcional puramente *ab-initio*, cumple con los requisitos para cualquier funcional de correlación e intercambio y es un funcional no parametrizado, con lo que no depende de parámetros ajustados de valores experimentales y sin sentido físico. Por otro lado, los pseudopotenciales usados para describir los electrones internos —o de *core*— de los átomos utilizados han sido obtenidos usando el PW91 —más detalles dentro del punto II.5—, con lo que usando éste para los electrones de valencia evitamos inconsistencias. Por último, pero no menos importante, y como se detallará en el capítulo III, el PW91 resultó ser el funcional que entre los disponibles describía en general mejor las propiedades de estos sistemas.

### 3.3 Intercambio exacto

La última innovación —y cuarto escalón de la escalera de Jacob<sup>24</sup>— en el desarrollo de funcionales de correlación e intercambio viene dado por el intercambio exacto, con la especial contribución en estado sólido por la implementación de Görling<sup>46</sup> (*Exact Exchange – EXX*). La principal novedad es que mediante la utilización de una base de orbitales moleculares, se puede derivar matemáticamente una expresión exacta de la parte de intercambio de  $E_{xc}$ , además de corregir a su vez el problema de la autointeracción, con lo cual solo queda desconocida la parte correspondiente a la correlación electrónica. EXX permite obtener valores buenos para los band gaps, describe correctamente la rotura de la molécula de hidrógeno e incluso resulta muy exacto para describir estados excitados dentro del TDDFT. EXX supone un gran adelanto en el campo, aunque adolece de carencias. Así pues, las interacciones de van der Waals continúan sin ser descritas correctamente por la falta de exactitud en la parte de correlación. Además, aunque más exacto, EXX es más costoso, y su utilización en sistemas grandes puede ser fuertemente reducida por falta de recursos computacionales. Su reciente novedad ha imposibilitado su uso en el presente trabajo debido a que no estaba implementado en el programa utilizado. El quinto y último peldaño de la escalera de Jacob sería la incorporación en el EXX de la correlación exacta, aún no desarrollada.

### 3.4 Funcionales híbridos

Otra estrategia de desarrollo de funcionales a banda de la escalera de Jacob<sup>24</sup> es la implementación de los llamados funcionales híbridos. La idea básica es tener una combinación lineal de contribuciones de correlación e intercambio de funcionales LDA y GGA conocidos, con partes fundamentadas en la función de onda, como el intercambio HF, todo ello ajustando una serie de parámetros a datos termodinámicos de moléculas, fundamentalmente orgánicas<sup>47</sup>. De esta manera, Becke propuso a partir del PW91 su funcional híbrido B3PW91<sup>48</sup>, donde el número 3 se refiere al número de parámetros que incluye la expresión,  $a$ ,  $c$  y  $\beta$ .



$$\begin{aligned}
E_{xc}^{B3PW91} &= \beta E_x^{HF}[\{\psi_i\}] + (1-\beta)E_x^{LDA}[\rho] + \\
&+ a\Delta E_x^{B88}[\rho] + E_c^{LDA,PW91}[\rho] + c\Delta E_c^{PW91}[\rho]
\end{aligned}
\tag{2.43}$$

Por otro lado, el funcional híbrido más usado, ya que proporciona energías de enlace bastante buenas<sup>48,49</sup>, es el B3LYP<sup>38,48</sup>, creado de la misma forma que el anterior, pero con diferentes contribuciones.

$$\begin{aligned}
E_{xc}^{B3LYP} &= \beta E_x^{HF}[\{\psi_i\}] + (1-\beta)E_x^{LDA}[\rho] + \\
&+ a\Delta E_x^{B88}[\rho] + E_c^{LDA,VWN}[\rho] + c\Delta E_c^{LYP}[\rho]
\end{aligned}
\tag{2.44}$$

Sin embargo, en el presente trabajo no se han utilizado dichos funcionales porque no estaban implementados dentro del programa empleado. Sin embargo, los valores obtenidos por funcionales GGA no distan mucho de los obtenidos para funcionales híbridos.

## 4. Modelos teóricos en sólidos

En este punto se aborda los diferentes modelos disponibles para representar la fase condensada de la materia. Existen dos grandes grupos, el modelo periódico y el modelo de agregado o clúster, con sus respectivas ventajas y limitaciones a la hora de aportar información importante sobre el comportamiento de los materiales así como de los fenómenos físicos, químicos y catalíticos que tienen lugar en su interior o superficie. A parte del modelo periódico y de clúster, existen otros dos modelos mezcla de los anteriores, donde en uno, por ejemplo, se estudia una cierta región a un nivel muy alto, ya que por ejemplo, es la región activa desde el punto de vista catalítico, y el resto se describe de manera más aproximada. Por último, existe también un modelo de clúster periódico, donde el clúster aislado es repetido periódicamente, y que puede ser de mucha utilidad a la hora de estudiar superestructuras. Los detalles de dichos modelos se exponen a continuación.

### 4.1 El modelo periódico

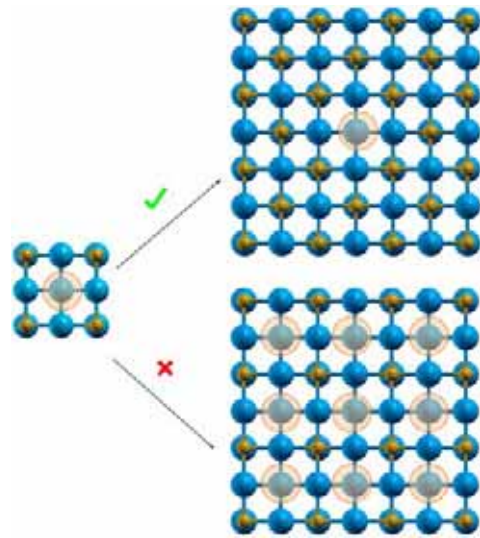
Está dentro de la naturaleza de la materia condensada, o compuestos sólidos cristalinos, el presentar una estructura ordenada que en ocasiones condiciona su aspecto macroscópico, como la sal común o los calcos de pirita. Dicha estructura ordenada es importante también cuando se estudian nanopartículas soportadas, que presentan muchas veces determinadas formas resultado de su estructura cristalina intrínseca.

La importancia del modelo periódico es que la imposición de las condiciones periódicas simplifica mucho el estudio de dichos sólidos. Por un lado, la ecuación de Schrödinger se tiene que resolver sólo para los átomos de la celda unitaria, bajo la condición que la función de onda (o la densidad electrónica) en un determinado punto no se afecta al aplicar el operador de

translación —Esto se verá con más detalle cuando se hable de teorema de Bloch en un apartado posterior—.

Sin embargo, cuando se quiere introducir algún elemento perturbativo dentro del sistema, como un defecto puntual, se tiene que ampliar la celda unidad, creando una supercelda, a efecto de que los elementos perturbativos estén aislados y no interaccionen con otros elementos perturbativos de celdas replicadas (Figura II.1).

A continuación se describen diversos aspectos relacionados con el modelo periódico de estas estructuras cristalinas.



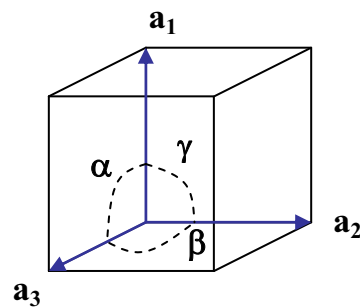
**Figura II.1** — Uso correcto de una supercelda para describir defectos discretos (círculos).

#### 4.1.1 Estructuras cristalinas

Los sólidos cristalinos tienen la propiedad que sus átomos adoptan una estructura perfectamente ordenada y periódica —a 0 K—. Esta ordenación y periodicidad son la clave para poder describirlos de manera sencilla, centrandó el estudio en una porción del sólido, la cual repetida translacionalmente en el espacio reproduce la totalidad del sólido. A nivel atómico, se puede aproximar que el sólido macroscópico es un sólido infinito. La porción de sólido que se repite translacionalmente en el espacio se conoce como celda unidad y ésta es un modelo adecuado para estudiar las propiedades del interior del sólido (*bulk*). Esta celda unidad contiene una serie de átomos, llamados base atómica de la celda unidad. El arreglo o patrón periódico se llama red cristalina o red de Bravais (Figura II.2). Ésta última viene definida por los tres vectores ortogonales de la celda unidad  $\mathbf{a}_i$ , sobre los que se construye el operador translacional  $\hat{T}$  de la siguiente forma:

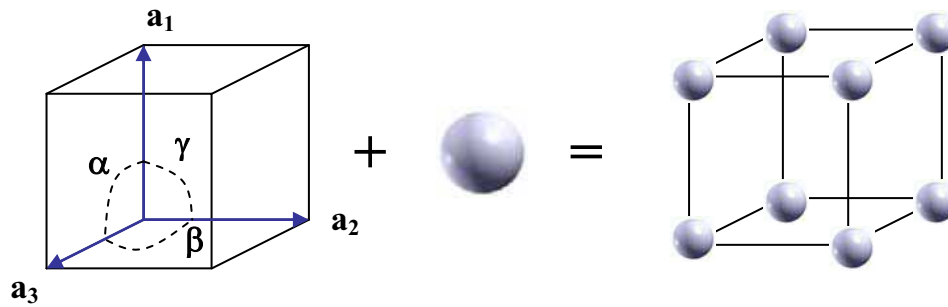
$$\hat{T} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.45)$$

De manera que cualquier punto dentro de la celda unidad se puede ver replicada a base de translaciones —que han de ser enteras, ya que los números  $n_i$  han de ser enteros— sobre los vectores de la celda  $\mathbf{a}_i$ . La combinación de la base atómica, cuya posición es la que tiene que ser replicada translacionalmente en el espacio, con la red



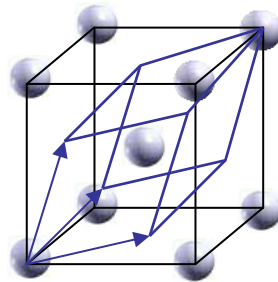
**Figura II.2** — Ejemplo de red de Bravais cúbica, con  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

crystalina, definida por los vectores de celda de la red de Bravais, forma lo que se llama estructura cristalina (Figura II.3).



**Figura II.3** — Red cristalina cúbica resultante de la celda de Bravais cúbica y un átomo situado en el origen de coordenadas.

Llegados a este punto hay que destacar que pueden ser muchas las maneras o arreglos con los que podemos construir una celda unidad que describa nuestro sólido, pero sólo hay una que sea la celda unidad más pequeña e irreducible, llamada celda primitiva. El resto de celdas unitarias se pueden construir a partir de la celda primitiva (Figura II.4).

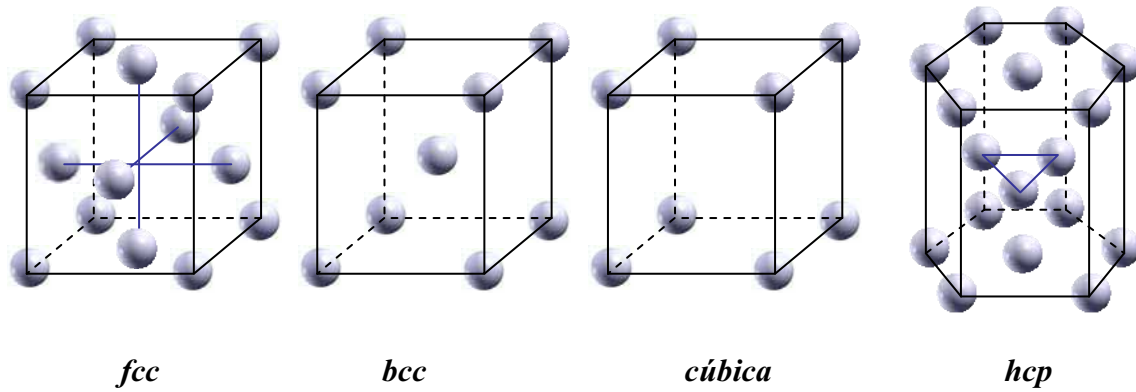


**Figura II.4** — Ejemplos de celda unidad (cubo) o la celda primitiva (líneas azules).

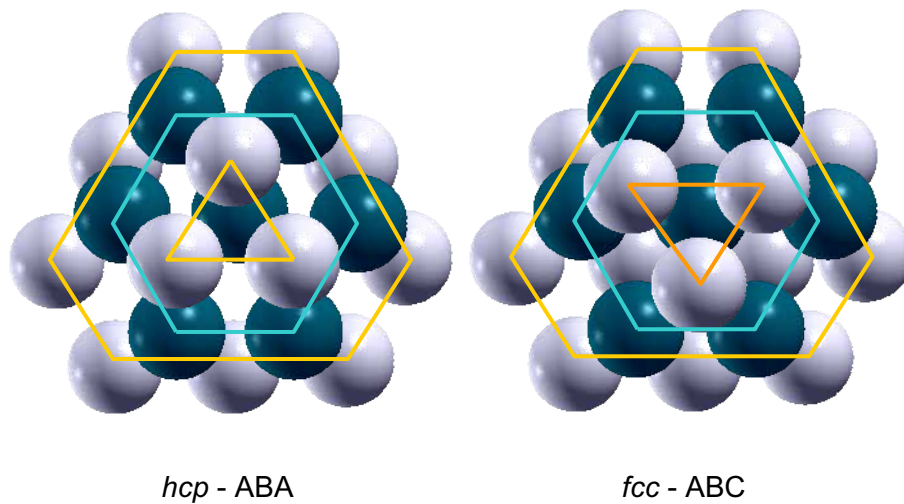
Las celdas unitarias más comunes (Figura II.5) de los sólidos cristalinos metálicos e iónicos son las siguientes:

- Cúbica
- Cúbica centrada en el cuerpo (*body centered cubic – bcc*)
- Cúbica centrada en las caras (*face centered cubic – fcc*)
- Hexagonal (*hexagonal closed packed – hcp*)

El empaquetamiento del *fcc* y el *hcp* es el mayor posible, y se diferencian en que el apilamiento *hcp* es tipo ABA en cuanto el *fcc* es ABC (Figura II.6).



**Figura II.5** — Estructuras cristalinas más comunes.



**Figura II.6** — Empaquetamiento ABA de la estructura cristalina *hcp*, y la ABC de la estructura cristalina *fcc*.

### 4.1.2 El Teorema de Bloch

Para describir la celda unidad de un sólido se necesita tener una función de onda que la describa y que ha de cumplir con las condiciones periódicas de la celda unidad. Así, al trasladar un punto  $\mathbf{r}$  a un punto equivalente  $\mathbf{r} + \mathbf{R}$  de una celda replicada al aplicar el operador de translación  $\hat{T}$  tendríamos la misma expresión de la función de onda salvo por un cambio de fase:

$$\hat{T}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}) \quad (2.46)$$

Así pues, el valor de la función de onda de un punto no se debe ver afectada al ser trasladada a su punto equivalente en una celda replicada, y por tanto, sus propiedades son periódicas. El responsable de que esto sea así es el potencial externo,  $V(\mathbf{r})$ , que es el que presenta una periodicidad y determina la

densidad electrónica dentro de la celda unidad y a la larga, toda la estructura electrónica, como se explicó con los teoremas de Hohenberg y Kohn.<sup>22</sup>

Se puede demostrar que el operador de translación  $T$  conmuta con el Hamiltoniano electrónico, con lo que se forma un grupo Abelian. Por lo tanto, las funciones de onda pueden ser funciones propias (*eigenfunctions*) de los dos operadores.

El teorema de Bloch postula que en un sistema periódico cada función de onda electrónica se puede expresar como un producto de dos funciones, una con la periodicidad intrínseca de la celda, y otra que resulta ser una onda plana.

$$\psi_i(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \nu_i(\mathbf{r}) \quad (2.47)$$

La primera parte es una onda plana con vector de onda  $\mathbf{k}$ , y  $\nu(\mathbf{r})$  es la función periódica, que se puede expandir como una combinación lineal de ondas planas a su vez, pero cuyos vectores de onda  $\mathbf{G}$  son recíprocos a los vectores de la red directa  $\mathbf{a}$ .

$$\nu_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad ; \quad \mathbf{G}\mathbf{a}_i = 2\pi m \quad \forall m \in \mathbf{Z} \quad (2.48)$$

Combinando las ecuaciones (2.47) y (2.48) obtenemos una expresión donde la función de onda se escribe como una suma de ondas planas.

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (2.49)$$

De esta manera vemos la utilidad de representar las funciones de onda del sistema real como una suma de ondas planas del espacio recíproco. Cada onda plana viene caracterizada por una energía cinética concreta  $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \hbar^2/2m$ . De esta manera, se puede aumentar la base de ondas planas definiendo un límite para su energía cinética, y teniendo así una base finita de funciones de base. Es usual aumentar la base hasta observar convergencia en un observable sensible, como es la energía.

A pesar de todo lo anterior, la resolución de la ecuación de Schrödinger es imposible aún porque que los infinitos electrones de un sólido infinito son tratados con un número infinito de vectores de onda  $\mathbf{k}$ . Más detalles de cómo se solventa dicho problema se encuentra en el siguiente punto dedicado al espacio recíproco.

### 4.1.3 El espacio recíproco

El espacio recíproco es un espacio alternativo al espacio real de la red de Bravais, que resulta muy útil para el estudio de sólidos, tal y como se ha visto en el punto anterior. El espacio recíproco viene definido por sus vectores de celda

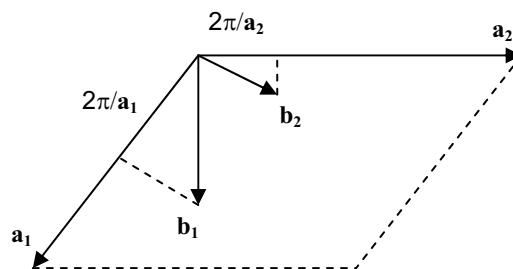
b. Dichos vectores están relacionados con los vectores de la celda real (Figura II.7) de la siguiente manera:

$$\mathbf{b}_i = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_i \cdot (\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k)} \quad \forall_{i,j,k} \in \{1,2,3\} \quad (2.50)$$

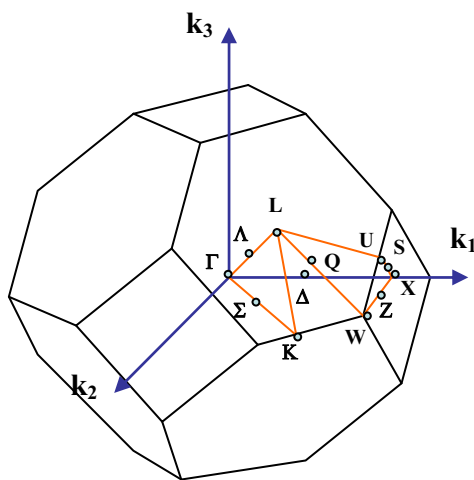
$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.51)$$

La descripción de la celda primitiva se puede realizar estudiando su correspondiente celda primitiva del espacio recíproco — llamada primera zona de Brillouin o celda de Wigner Seitz—. El único escollo reside que aunque se utilice una base finita de ondas planas, y por lo tanto, el subconjunto de vectores de onda  $\mathbf{k}$  de la celda de Wigner Seitz (Figura II.8) tiene un número finito de estados, el número de vectores de onda  $\mathbf{k}$  continua siendo infinito.

Para simplificar esto se aprovechan elementos de simetría de la zona de Brillouin para estudiar solamente una parte de ella, y a la vez, se considera que los valores propios de los vectores de onda  $\mathbf{k}$  cercanos en el espacio son básicamente iguales con lo que se necesita estudiar sólo un número discreto de vectores de onda  $\mathbf{k}$ , también llamados puntos  $\mathbf{k}$  ( $k$ -points) (Figura II.8). En la práctica, se usan unas mallas de puntos generadas por Monkhorst-Pack<sup>50</sup> o la más reciente de Evarestov-Smirnov<sup>51</sup> para empaquetamientos cúbicos, o de Chadi-Cohen<sup>52,53</sup> para empaquetamientos hexagonales. En la práctica, se usa paulatinamente mallas más finas, o más puntos  $\mathbf{k}$ , hasta que se consigue convergencia para un observable sensible, como es la energía.



**Figura II.7** — Esquema de la relación bidimensional entre los vectores de celda ( $\mathbf{a}_i$ ) y los del espacio recíproco ( $\mathbf{b}_i$ )



Por último reseñar que el volumen del espacio recíproco se reduce en cuanto se aumenta el espacio directo, y viceversa. A efectos prácticos, se necesita una malla fina, o muchos puntos  $\mathbf{k}$ , para celdas unidades pequeñas, y solo un punto  $\mathbf{k}$  —el llamado punto  $\Gamma$ — para celdas unidades con un volumen grande.

**Figura II.8** — Celda de Wigner Seitz correspondiente a la primera zona de Brillouin de una celda cúbica.  $k_i$  son los vectores del espacio recíproco y  $\Gamma, \Lambda, \Delta, \dots$  los puntos  $\mathbf{k}$  irreducibles.

### 4.1.4 Índices de Miller

Un plano dentro de la red de Bravais viene determinado por la posición de tres puntos no colineales. La manera habitual de nombrar dichos planos es mediante los índices de Miller. Éstos índices se definen mediante el vector más pequeño de la red recíproca normal al plano. Así pues, teniendo un vector de la red recíproca con índices de Miller  $h, k, l$ :

$$h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 \quad (2.52)$$

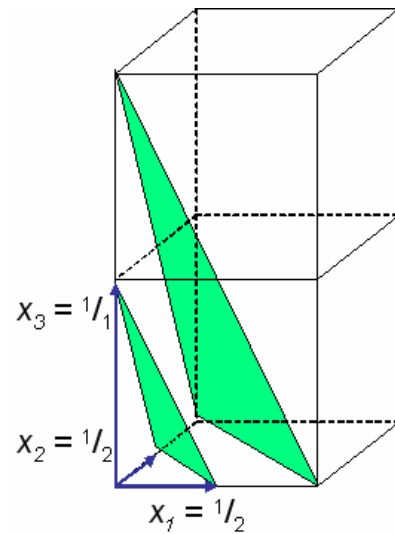
tenemos un plano  $(hkl)$  normal a dicho vector, cuya dirección sería  $[hkl]$  usando los índices de Miller. Los puntos donde intersecta dicho plano con los vectores de la red directa  $\mathbf{a}$  son  $x_1, x_2$  y  $x_3$ :

$$x_1\mathbf{a}_1 + x_2\mathbf{a}_2 + x_3\mathbf{a}_3 \quad (2.53)$$

La relación entre los índices de Miller con los puntos de intersección es la siguiente (Figura II.9):

$$h = \frac{1}{x_1} ; k = \frac{1}{x_2} ; l = \frac{1}{x_3} \quad (2.54)$$

De manera que un índice de Miller 0 significa que el punto de corte es  $\infty$  con lo que implica que el plano es paralelo al vector de la celda directa en cuestión y que no se cortan nunca.

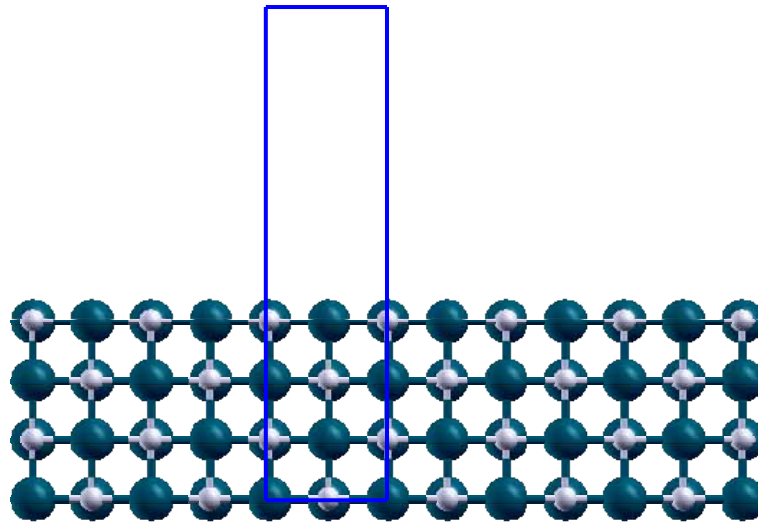


**Figura II.9** — Ejemplo de planos paralelos (221) y relación con los índices de Miller.

### 4.1.5 Superficies

El estudio de las superficies de los sólidos se realiza mediante el sencillo modelo llamado de *slab* en inglés —corte del material de cierto grosor—. El modelo de slab simplemente se construye a partir de la celda unidad, aumentando ésta en la dirección del plano que se quiera estudiar creando así un vacío, que tiene que ser suficientemente grande para evitar interacciones entre un slab y su réplica en la dirección del vacío (Figura II.10). Normalmente los metales y sólidos covalentes necesitan menos vacío, y los compuestos iónicos más, debido a que sus interacciones pueden ser importantes a distancias intermedias. Un vacío de 10 Å es un valor razonable para cualquier sistema.

El modelo de slab implica tener una serie de capas atómicas suficientes como para que se tenga, por un lado, una correcta descripción de las propiedades electrónicas de la superficie así como del bulk. De esta manera hace falta mirar qué grosor, medido en capas atómicas, es necesario para tener convergencia en un observable sensible, como puede ser en este caso la energía superficial.



**Figura II.10** — Vista lateral de un modelo de slab de 4 capas. Las líneas azules representan la celda unidad, en la que se ha añadido un vacío suficiente para evitar las interacciones entre réplicas.

Hay dos maneras de construir un modelo de slab, mediante un slab simétrico o no simétrico. Un slab simétrico es aquel en que ambos lados del slab son modelos de superficie, y por tanto, se dejan relajar cuando se estudia la química en su superficie, mientras que las capas internas se fijan para simular el bulk del material. Un slab no simétrico sólo tiene un lado que represente la superficie, y el otro se fija para representar el bulk. El modelo simétrico suele necesitar el doble de capas que el no simétrico para una representación equivalente, con lo cual se opta por el segundo para estudios regulares de superficies. El modelo simétrico sin embargo es útil si se quiere estudiar posibles interacciones vía substrato entre dos especies adsorbidas en diferentes superficies del slab.

Sin embargo, los modelos de slab puede adolecer de ciertas **limitaciones**. En concreto:

- Pueden ser inadecuados para estudiar partículas dispersas en un soporte, constituidas por cientos de átomos agregados. Estas partículas soportadas son catalizadores habituales, y presentan defectos en su estructura cristalina, tales como lados y esquinas, que son precisamente más activos que los átomos en estructuras regulares.<sup>54,55</sup>

Sin embargo presentan varias **ventajas**:

- Describen perfectamente los materiales con superficies perfectas, obtenidos mediante cortes cristalinos en condiciones controladas.



- Se requiere una celda unidad pequeña que describe perfectamente la naturaleza extendida de la superficie gracias al uso del teorema de Bloch. Esto se traduce en un bajo coste computacional.
- Permite el estudio de propiedades no locales, tales como el nivel de Fermi, constantes elásticas del material, efectos de recubrimiento, y valores de la energía de adsorción independiente del tamaño.
- Aún su limitación para estudiar agregados en catálisis, se pueden usar como modelos indicativos de la reactividad en las caras de dichos agregados, al igual que se usan los modelos de slab con escalones (*steps*) para estudiar la reactividad de los lados de los agregados. Sin embargo, los resultados obtenidos deben tratarse con cautela, y usarse para elucubrar más que para afirmar.

Como hemos visto el modelo de slab cojea en el estudio de los agregados, que son de vital importancia en el estudio de catalizadores soportados. A continuación se exponen otros modelos para estudiar estos sistemas.

## 4.2 El modelo de agregado

El modelo de agregado, en contraste con el periódico, contempla estudiar sólo unos cuantos átomos agregados en un clúster. Este conjunto de átomos puede representar una región del sólido donde se lleva a cabo el fenómeno superficial, que puede ser la adsorción de especies e incluso fenómenos catalíticos, sirviendo como modelo del centro activo del catalizador. Sin embargo, este modelo tiene algunas **limitaciones**:



**Figura II.11** —  
Modelo de Agregado  
de Au<sub>13</sub>.

- Puede ser inadecuado para estudiar sistemas metálicos, cuya densidad electrónica se caracteriza por su gran deslocalización y que sólo se logra alcanzar a un cierto tamaño de partícula.
- El tamaño del modelo está dentro de la escala nanoscópica, donde cada átomo cuenta, y puede cambiar completamente la estructura electrónica del clúster.
- Si se estudia un sistema de capas cerradas éste puede condicionar la estructura del clúster, a fin de que el número de electrones a describir sea par.
- Sólo permite calcular con precisión propiedades de carácter local, como geometrías de adsorción o frecuencias de vibración de

moléculas adsorbidas. Las propiedades con carácter no-local pueden no converger con el tamaño.<sup>56-58</sup>

- Otras propiedades importantes que dependen cuantitativamente del tamaño, como la energía de adsorción, no quedan bien descritas, por culpa de artefactos debidos a efectos de borde. Por desgracia, aumentar el tamaño de clúster sólo aumenta el número de átomos de borde, con lo que es un problema no fácilmente solucionable.

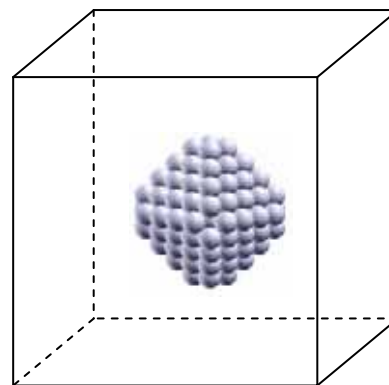
Como **ventajas** de este modelo podríamos destacar:

- Su forma geométrica se puede asimilar mucho a la de los catalizadores en forma de partículas soportadas, aunque los costes computacionales hacen que mayoritariamente se estudie la partícula aislada, sin efecto de substrato, con una determinada estructura que no tiene porque ser la el mínimo absoluto para dicho tamaño de partícula.
- Pese a su sencillez, ha demostrado su efectividad al obtener propiedades locales<sup>59,60</sup>.
- Su limitado tamaño permite aplicar en este modelo todos los métodos de la química cuántica, sean basados en la función de onda como los basados en la densidad electrónica, incluyendo el estudio de estados excitados.
- Al tratarse de un sistema aislado no hay cabida a interacciones ficticias con otras imágenes como sucede con los sistemas periódicos.
- Se puede, sin embargo, estudiar correctamente partículas metálicas con docenas de átomos sin efectos de borde fabricando un modelo cohesionado.<sup>61-63</sup> Sin embargo, para que los costes computacionales no sean prohibitivos, se tiene que restringir el cálculo a nivel DFT aplicando restricciones de simetría utilizando códigos especialmente diseñados para ello.<sup>64-67</sup>

Un método para paliar el efecto de los átomos de borde y representar así mejor la naturaleza extendida del sólido es la utilización de técnicas de modelización del entorno<sup>56,68,69</sup> o *embedding*, especialmente efectivo para sistemas iónicos. Se trata de recubrir el clúster de una zona con cargas puntuales<sup>70,71</sup>, que representan el potencial de Madelung. Sin embargo, estas cargas puntuales pueden polarizar los átomos de borde, provocando un comportamiento incorrecto del potencial electrostático. Para solventar esto se recurre a los potenciales iónicos modelo, que se aplican a los átomos de interficie entre ambas zonas. Éstas técnicas han demostrado su efectividad en sistemas iónicos, aunque la misma filosofía aplicada a sistemas covalentes o metálicos se vuelve más difícil y complicada, e incluso, impracticable.

### 4.2.1 Agregados periódicos

Otro modelo posible de relativamente reciente aplicación son los modelos de agregados periódicos. Por un lado comparten origen con el modelo de slab, debido a que los clústeres se construyen a imagen y semejanza, partiendo de una supercelda unitaria del bulk se añade vacío en todas las direcciones del espacio, cortando la partícula por los planos adecuados para tener el modelo deseado. Como ocurría con los slabs, 10 Å de vacío en cada dirección de la celda es normalmente un vacío suficiente. De esta manera la partícula está aislada dentro de la celda unidad, y no interacciona con otras imágenes réplica.



**Figura II.12** — Modelo de agregado periódico de Pd<sub>140</sub>.

Las principales **ventajas** que tiene son:

- Permite estudiar correctamente sistemas metálicos<sup>72,73</sup>, amén de covalentes e iónicos<sup>74</sup>.
- Evita los efectos de borde al tratar con partículas tridimensionales bien definidas.
- Las diferentes propiedades del sistema quedan bien descritas, dependen o no del tamaño del sistema.
- Las partículas así descritas pueden ser del orden de unos pocos nanómetros, siendo modelos perfectamente viables para ciertos catalizadores en forma de partículas soportadas.
- Al no tener restricciones de simetría en el cálculo, se puede estudiar reactividad en la superficie de los clústeres a bajo recubrimiento.
- Se puede aprovechar las condiciones periódicas para estudiar superestructuras como nanocables<sup>73</sup> o zeolitas<sup>75</sup>.

Sin embargo presenta algunas **limitaciones**:

- Al usar el modelo periódico, se restringe su utilización a métodos DFT.
- Sigue habiendo un problema de coste computacional, con lo que en la actualidad se hace impracticable estudiar sistemas con más de ~ 200 átomos.

Como se ha visto en éste y otros puntos, el coste computacional de dichos métodos y modelos es elevado. Es por esto que se buscan maneras de acelerar el cálculo sin comprometer la precisión del mismo. Una manera usual dentro de los códigos de estado sólido es usar pseudopotenciales, cuyo fundamento se detalla en el siguiente punto.

## 5. Pseudopotenciales

El uso de pseudopotenciales viene ligado como solución al elevado coste computacional que puede tener el estudio de sistemas con muchos electrones, como por ejemplo, cuando se tratan metales de transición. La idea radica en que los electrones internos o de *core* de un átomo no resultan prácticamente afectados por un cambio en el entorno químico del átomo, debido esencialmente a la fuerte atracción entre dichos electrones de *core* y el núcleo atómico. De esta manera se pueden juntar el efecto del núcleo atómico con los electrones de *core* en forma de un potencial efectivo — suponiendo que los electrones no cambian en absoluto, con lo que dentro de esta aproximación se conocen dichos electrones como electrones congelados, o *frozen electrons*—. El resultado final es que se consigue ahorrar mucho en la extensión del grupo de funciones de base, porque no necesita describir dichos electrones de *core*, sino sólo los electrones de valencia, que son normalmente los responsables de los procesos químicos.

Esta aproximación fue propuesta simultáneamente por Fermi y Hellmann de manera independiente ya en los años 30, pero desarrollada de manera efectiva en los años 80 con los pseudopotenciales conservantes de la norma, y en los 90 con los pseudopotenciales ultrasuaves y el método del proyector de ondas planas aumentadas, que se detallan más adelante. Existen otras formulaciones alternativas<sup>76</sup>, como los pseudopotenciales Durand-Barthelat y los de Hay-Wadt, de uso más general en química cuántica molecular.

En lo concerniente a las funciones de onda de los electrones de valencia, todas las aproximaciones comentadas anteriormente tienen en común el definir un radio de *core*,  $\Omega_c$ , y resolver la ecuación de Schrödinger esférico-radial para un átomo en su configuración de referencia, obteniendo las funciones de onda radiales o funciones de Bessel:

$$-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\Psi_{nl}(r)) + \frac{l(l+1)}{r^2} \Psi_{nl}(r) + V_{sc} \Psi_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} \Psi_{nl}(r) \quad (2.55)$$

Luego dentro de dicho radio  $\Omega_c$  las funciones de onda  $\Psi_{nl}$  son substituidas por pseudofunciones de onda  $\tilde{\Psi}_{nl}$ , teniendo que cumplir que  $\Psi_{nl}$  sea igual a  $\tilde{\Psi}_{nl}$  en la región fuera de  $\Omega_c$ . La peculiaridad de dichas  $\tilde{\Psi}_{nl}$  es que no presentan nodos. También hay que señalar que los posibles efectos relativistas que se dan especialmente en los electrones de *core*, ya que son estos los que poseen mayor energía cinética, quedan enmascarados dentro de los pseudopotenciales. A continuación se detallan los pseudopotenciales más comunes junto con sus puntos fuertes y débiles.

## 5.1 Conservantes de la norma

Los potenciales conservantes de la norma —*norm-conserving pseudopotentials*— fueron históricamente los primeros y fueron desarrollados por Hamman y colaboradores<sup>77</sup> en el año 1979. Dichos pseudopotenciales cumplían con las siguientes condiciones:

- Para un átomo dado, sus pseudofunciones parciales de onda  $\tilde{\Psi}_{nl}$  y sus funciones de onda parciales incluyendo todos los electrones,  $\Psi_{nl}$ , *all-electron*, tienen que coincidir exactamente más allá del radio  $\Omega_c$ .

$$\Psi_{nl}(r) = \tilde{\Psi}_{nl}(r) \quad ; \quad \forall r > \Omega_c \quad (2.56)$$

- Los valores propios y la primera derivada logarítmica de las funciones parciales tienen que estar en consonancia con las *all-electron*.
- La norma se conserva entre las pseudofunciones de onda parciales y las *all-electron*. Es decir, se proporciona una solución a la ecuación de Schrödinger que integra la misma carga que la solución *all-electron*.

$$4\pi \int_0^{\Omega_c} \Psi_{nl}(r)^2 r^2 dr = 4\pi \int_0^{\Omega_c} \tilde{\Psi}_{nl}(r)^2 r^2 dr \quad (2.57)$$

En general los pseudopotenciales conservantes de la norma funcionan bien para todos los elementos menos aquellos con orbitales de valencia muy localizados, como ocurre en el primer periodo o los metales de transición 3d, donde el pseudopotencial solo eleva el máximo de la función de onda de valencia y no la mejora en absoluto.

## 5.2 Ultrasuaves

Los pseudopotenciales ultrasuaves —*Ultra-soft*— surgieron como respuesta a las carencias de los pseudopotenciales conservantes de la norma y fueron presentados por Vanderbilt<sup>78</sup> en el año 1990. Su filosofía radica en eliminar la condición de conservación de la norma, con lo que como consecuencia, las pseudofunciones de onda no están normalizadas y no se tiene una densidad electrónica completa. Es por ello por lo que se fuerza a incluir operadores de aumento de carga para contrarrestar tal efecto en las funciones de valencia. A pesar de tener una descripción más pobre que con los pseudopotenciales conservantes de la norma, el hecho que reduzca el número de funciones de base entre un 60 y un 80 por ciento compensa absolutamente el mayor esfuerzo computacional que puede requerir el incluir dichos operadores de aumento de carga. Es por esto mismo que dichos pseudopotenciales sean hoy en día ampliamente utilizados.

### 5.3 Proyector de ondas planas aumentadas

El método del proyector de ondas planas aumentadas (*Projector Augmented Wave – PAW*) fue desarrollado por Blöchl<sup>79</sup> en 1994 y permite incorporar la ventaja de los pseudopotenciales respecto al coste computacional sin perder una descripción precisa y adecuada de los electrones de *core*, asemejándolo a un cálculo *all-electron*.

Las funciones de onda tienen diferente comportamiento en diferentes regiones del espacio, y este comportamiento es la fuente de las dificultades de los métodos computacionales para describir todas las regiones con un alto nivel de precisión. Por un lado las funciones de onda son suaves en las regiones de enlace, lejos del núcleo, pero al acercarse a éste oscilan rápidamente debido al enorme potencial electrónico nuclear. El método PAW pretende resolver este problema dividiendo las funciones de onda en dos regiones, una suave para las regiones enlazantes y otra para la región de *core*. La primera parte se resuelve usando funciones de recubrimiento expandidas en ondas planas u otras funciones de base adecuadas. La segunda región se resuelve expandiendo la función de onda en funciones de onda parciales esféricas centradas. Se impone que la función de onda de ambas regiones coincida en valor y derivada en el punto de tránsito entre regiones.

Con más detalle, el método PAW plantea en un principio una transformación lineal ( $T$ ) que conecta la función de onda *all-electron*,  $\Psi$ , con la pseudofunción de onda,  $\tilde{\Psi}$ . La transformación difiere de la identidad por un sumatorio de contribuciones atómico-dependientes.

$$T = 1 + \sum_R \tilde{T}_R \quad (2.58)$$

Así cada contribución local  $\tilde{T}_R$  actúa solo en la región por debajo del radio  $\Omega_c$  de cada átomo. Esta transformación afecta tanto a la función de onda como a sus propiedades.

$$|\Psi\rangle = 1 + \tilde{T}_R |\tilde{\Psi}\rangle \quad \text{cuando } r < \Omega_c \quad (2.59)$$

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle \quad \text{cuando } r > \Omega_c \quad (2.60)$$

Dentro de la región delimitada por  $\Omega_c$  la pseudofunción de onda se expande linealmente en funciones de onda parciales, que normalmente son ondas planas,

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \cdot c_i \quad (2.61)$$

$$|\Psi\rangle = T |\tilde{\Psi}\rangle \quad ; \quad |\phi_i\rangle = T |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (2.62)$$

$$|\Psi\rangle = T |\tilde{\Psi}\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle \cdot c_i \quad (2.63)$$

donde el índice  $i$  se refiere tanto a las posiciones atómicas  $\mathbf{R}$  como al número cuántico principal  $n$  y los números cuánticos de momento angular  $m$  y  $l$ .

Los coeficientes de dicha combinación lineal se pueden expresar como productos entre la pseudofunción de onda y ciertas funciones fijas que Blöchl denominó funciones de proyección.

$$c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle \quad (2.64)$$

Estas funciones de proyección deben cumplir la siguiente condición:

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| = 1 \quad (2.65)$$

Con lo que implica que los dos grupos de funciones  $\tilde{p}_i$  y  $\tilde{\phi}_i$  son ortogonales:

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.66)$$

y que la transformación lineal se puede expresar como:

$$T = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i| \quad (2.67)$$

Además, la función de onda *all-electron* se puede expresar en función de pseudofunciones de onda:

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle \quad (2.68)$$

Las magnitudes variacionales que deben determinarse durante el cálculo del estado fundamental implican el uso de  $\tilde{\Psi}$ . Sin embargo, a diferencia de lo que sucede para otros tipos de pseudopotenciales, la búsqueda de una determinada magnitud física  $A$  implica el uso de las formas asociadas de la función de onda;

$$\tilde{A} = A + \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle \langle \phi_i | A | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | A | \tilde{\phi}_j \rangle \langle \tilde{p}_i | \quad (2.67)$$

siendo esta expresión válida sólo para magnitudes locales o cuasilocales, como puede ser la energía cinética, aunque se puede exportar para el cálculo de magnitudes no locales aunque su resolución es más compleja.

Hemos visto en esta sección los tres grandes grupos de pseudopotenciales. Cabe destacar por último que los pseudopotenciales conservantes de la norma se pueden derivar de los PAW imponiendo las condiciones de conservación de norma. El método PAW en este sentido requiere menos esfuerzo computacional y es más ventajoso, porque en su naturaleza se asemeja más a un método *all-electron* que a un método de pseudopotenciales. Comparado con los pseudopotenciales ultrasuaves, el método PAW converge igualmente bien, aunque requiere menos ondas planas y aporta una

descripción más correcta del sistema, con lo cual se ha usado este último método en los cálculos realizados a lo largo de la tesis y expuestos en esta memoria.

## 6. Análisis de los estados estacionarios

Una vez localizado un estado estacionario —definiéndose como un punto de la hipersuperficie de energía potencial donde los gradientes con respecto a cada modo normal de vibración son 0— se hace necesario caracterizar el tipo de estado de que se trata. Éste bien puede ser un mínimo local o total de la hipersuperficie de energía potencial, o bien un punto de silla, y es preciso realizar un análisis en detalle de su configuración electrónica y el cómputo de ciertas propiedades del sistema. Algunos resultados, como la estructura electrónica o las fuerzas que se aplican en los átomos son directamente accesibles de la función de densidad electrónica o la función de onda. Otros, como el espectro vibracional, requieren el cómputo de diferentes configuraciones atómicas cercanas al punto estacionario. A lo largo de esta sección se describen ciertos métodos o herramientas para el estudio de dichos estados estacionarios.

### 6.1 Frecuencias de vibración

El análisis de las frecuencias de vibración de un estado estacionario es importante a diversos niveles. Por un lado, el espectro de frecuencias de vibración nos confirma la existencia de un mínimo en la hipersuperficie de energía potencial cuando las frecuencias de todos los modos normales de vibración (*MNV*) son positivas. También nos indica que estamos observando un estado de transición cuando existe una —punto de silla de primer orden— o varias —punto de silla de orden  $n$ — frecuencias imaginarias.

En otro nivel, el espectro de frecuencias de vibración supone un nexo de unión entre la teoría y el experimento, pudiéndose comparar ambas en las espectroscopias infrarroja (*IR*) o Raman y la espectroscopia de pérdida de energía electrónica de alta resolución (*High Resolution Electron Energy Loss – HREELS*). Debido a que las frecuencias de vibración dependen de forma crucial con el entorno químico se usan para extraer conclusiones de la configuración atómica del sistema.

Por último, las frecuencias de vibración son esenciales en catálisis, por un lado para corregir las energías del punto cero —es decir, añadir la energía vibracional al punto calculado— así como para definir las funciones de partición vibracionales, que luego se pueden usar para calcular propiedades macroscópicas del sistema, como entalpías o entropías, así como para obtener en una primera aproximación las constantes de reacción para un determinado proceso, si se conocen las funciones de partición vibracionales del sistema inicial —reactivos— así como del estado de transición. También se pueden calcular constantes de equilibrio de la misma manera. Todos estos cálculos se explicarán con más detalle en un capítulo posterior. Solo recalcar aquí la importancia que puede tener el conocer el espectro de frecuencias vibracionales.

Hay dos grandes maneras para determinar el espectro vibracional. Por un lado las llamadas técnicas de respuesta lineal, consistentes en expresar la matriz dinámica en



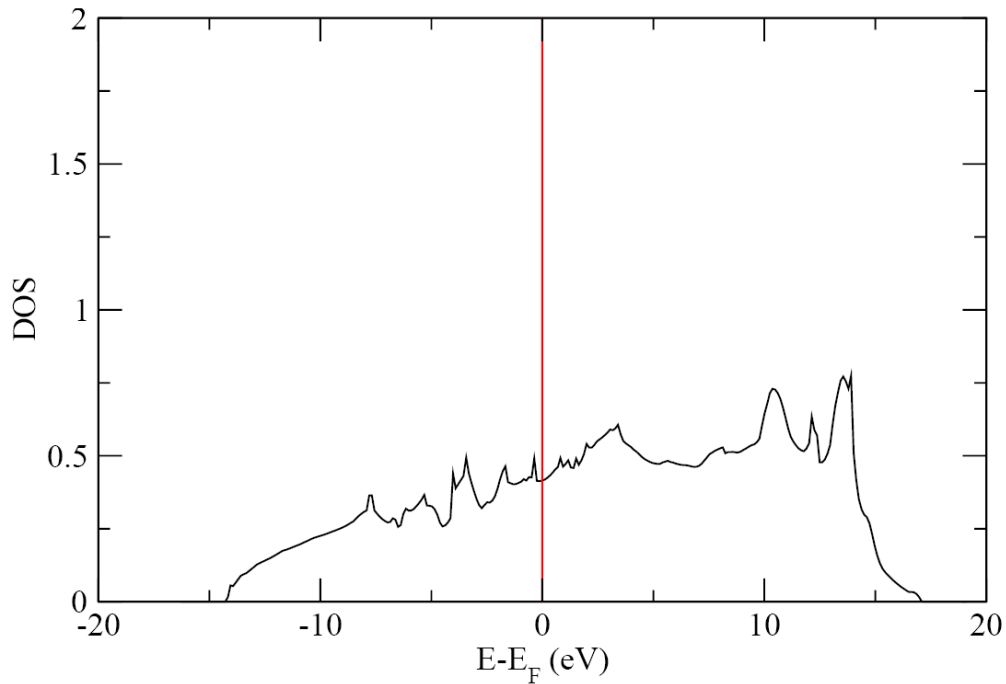
términos de la matriz dieléctrica inversa, describiendo así la respuesta de la densidad electrónica de valencia a una perturbación periódica de la estructura atómica. La segunda manera es obtener la matriz de constantes de fuerza del estado estacionario directamente, calculando las derivadas segundas de la energía del estado estacionario o bien aplicando pequeños desplazamientos independientes para cada átomo y cada dirección respecto al punto de equilibrio y calculando entonces la fuerza inducida. Éste último método requiere un elevado coste computacional, aunque se puede ahorrar tiempo aprovechando la simetría del sistema o ciñéndose a las frecuencias de una determinada zona del sistema.

Las frecuencias de vibración calculadas en la presente tesis se han obtenido mediante el último método, aproximando así la matriz Hessiana de la energía mediante diferencias finitas sin aplicar consideraciones de simetría. De esta manera se ha desplazado cada átomo considerado seis veces, una para cada sentido de las tres direcciones del espacio. De la diagonalización de la matriz Hessiana se obtienen los valores propios de los distintos modos normales de vibración. Sin embargo, en los cálculos hechos, se ha aplicado una aproximación para el caso de especies adsorbidas. Debido a la gran diferencia entre las frecuencias de vibración del sustrato y del adsorbato, se puede considerar que las frecuencias de éste último están desacopladas de las del sustrato. De esta manera, se estudia solamente una subespacio de la Hessiana, con lo que se ahorra mucho tiempo de cálculo sin comprometer la precisión. La fuente de errores que esta aproximación puede llevar se cuantifica calculando las vibraciones incluyendo el sustrato, y como norma se observa que las diferencias debido al acoplamiento con el sustrato son siempre menores que la precisión química  $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ , con lo que se valida la aproximación.

## 6.2 Densidad de estados

Cada punto  $k$  de la zona de Brillouin presenta un número finito de estados o niveles energéticos. La evolución de dichos niveles energéticos a través de todos los puntos  $k$  forma las bandas de energía, que se representan mediante los diagramas de bandas a través de un camino de puntos  $k$ . El número de bandas permitidas aumenta al aumentar el número de átomos del sistema. Cuando tratamos con sistemas con un número muy elevado de átomos, como los sólidos o materia condensada, las bandas son tan numerosas que dejan de ser discretas y forman una banda continua de estados permitidos. Normalmente se distinguen dos bandas, la banda de valencia, formada por los estados ocupados por debajo del nivel de Fermi ( $E_f$ ), el último nivel ocupado, el equivalente en sólidos al último orbital molecular ocupado u HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital* – HOMO), y la banda de conducción, formada por los estados no ocupados.

Los diagramas de bandas pueden llegar a ser muy complicados de interpretar, y una representación alternativa se ofrece a través de la densidad de estados (*Density of States* – DOS). La DOS se obtiene calculando el número de estados posibles para un determinado nivel de energía, incluyendo todos los estados en todos los puntos  $k$  de la zona de Brillouin y dividiéndolos por el volumen de la celda de Brillouin. Esto se hace para diferenciales de energía y se representan los valores de DOS frente a los rangos de energía para tener el típico espectro de densidad de estados.



**Figura II.13** —DOS del Si *fcc*. Las energías están corregidas al nivel de Fermi, a fin de que éste sea el cero en energía (línea roja).

Matemáticamente, la DOS es el número de electrones asociado a cada nivel energético,  $\varepsilon_n^k$ , para un sistema de capas cerradas:

$$n(\varepsilon) = 2 \sum_{n,k} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n^k) \quad (2.68)$$

donde  $\delta$  corresponde a la función de Dirac. Debido al número infinito de puntos  $k$  en la zona de Brillouin, el sumatorio de puntos  $k$  se puede expresar como una integral:

$$n(\varepsilon) = 2 \sum_n \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_n^k) dk \quad (2.69)$$

Cuando se estudia un sistema de capas abiertas el desarrollo es el mismo pero con dos DOS, una para los estados  $\alpha$  y otra para los  $\beta$ , teniendo cada estado una ocupación de uno en vez de dos.

La DOS es un instrumento útil sobretodo desde el punto de vista cualitativo para entender la estructura electrónica de un sólido. Especialmente útil es la DOS proyectada o local (*Projected DOS – PDOS, Localized DOS – LDOS*), donde los diferentes estados que conforman la DOS se asocian a los distintos átomos constituyentes del sistema, de forma similar al análisis de Mulliken en química cuántica molecular. De cierta manera se puede ver la DOS como un diagrama energético de orbitales moleculares del sólido. Con la PDOS se pueden ver qué electrones y de qué átomos conforman un determinado nivel.

### 6.3 Función de localización electrónica

La función de localización electrónica (*Electron Localization Function – ELF*) es un modelo matemático que intenta reproducir dentro del marco de la química cuántica los modelos de Lewis o de repulsión de pares de electrones de las capas de valencia (*Valence Shell Electron Pair Repulsion – VSEPR*). De una manera muy sencilla, la ELF se basa en el hecho de que contra más energía cinética tiene un electrón menos localizado está en el espacio, y viceversa. La formulación original de la ELF de Becke y Edgecombe<sup>80</sup> se basa en el cociente entre el llamado exceso de energía cinética electrónica del sistema en cuestión,  $D(\mathbf{r})$ , y la correspondiente del gas homogéneo de electrones,  $D_h(\mathbf{r})$ . Mirado a través del cristal de la física cuántica, la diferencia de energía cinética entre un sistema bosónico y uno fermiónico —que es positiva— es un valor adecuado para medir la influencia del principio de exclusión de Pauli. De esta manera:

$$D(\mathbf{r}) = T_0(\mathbf{r}) - T_{Bose}(\mathbf{r}) \quad (2.70)$$

$$D_h(\mathbf{r}) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \rho(\mathbf{r})^{5/3} \quad (2.71)$$

La función ELF,  $\eta(\mathbf{r})$ , viene dada por la siguiente expresión:

$$\eta(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + \left( \frac{D(\mathbf{r})}{D_h(\mathbf{r})} \right)^2} \quad (2.72)$$

Cabe destacar que la energía cinética de un sistema fermiónico y de un sistema bosónico se pueden expresar de la siguiente forma:

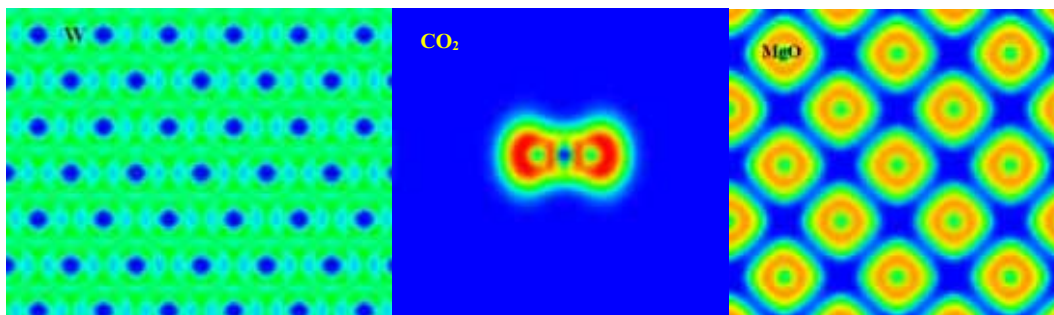
$$T_0(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N |\nabla\Psi(\mathbf{r})|^2 \quad (2.73)$$

$$|\nabla\Psi(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{2} \Delta\rho(\mathbf{r}) - \Psi(\mathbf{r})\Delta\Psi(\mathbf{r}) \quad (2.74)$$

$$T_{Bose}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar}{8m} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} \quad (2.75)$$

Con esta definición, valores de  $\eta(\mathbf{r})$  cercanos a 1 implican que los electrones están más localizados que en el gas uniforme de electrones para igual densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ . Por el contrario, valores cercanos a 0 indican un carácter deslocalizado. La ELF resulta muy útil a la hora de identificar la naturaleza iónica, covalente o metálica de los enlaces en un material. También, dada su similitud con la función densidad electrónica, se le puede aplicar un análisis topológico como el que se detalla en la próxima sección, definiendo atractores electrónicos, cuencas, etc... En particular, si existe algún tipo de enlace iónico se observan cuencas electrónicas aisladas, también

llamadas regiones monosinápticas, centradas en cada átomo. Si existen enlaces covalentes se encuentran regiones polisinápticas interatómicas. Por último para enlaces metálicos se observan canales deslocalizados en toda la estructura, debido a la deslocalización de los electrones en el enlace tipo metálico.



**Figura II.14** —Ejemplos de mapas de ELF; caso del W puramente metálico con deslocalización electrónica, CO<sub>2</sub> con globos de elevada ELF en los enlaces covalentes y pares no enlazantes, caso iónico del MgO, con carga localizada alrededor de los átomos.

Por último hay una formulación alternativa a la definición original de la ELF. La expresión de la ELF es la misma, pero el cociente entre  $D(\mathbf{r})$  y  $D_h(\mathbf{r})$  difiere. En ésta última formulación se consideran tres funciones adimensionales que tienden a cero para configuraciones perfectas de espines paralelos, a saber,  $D_{anti}(\mathbf{r})$ ,  $D_{tot}(\mathbf{r})$  y  $D_s(\mathbf{r})$ :

$$D_{anti}(\mathbf{r}) = \frac{N_{\parallel}(\mathbf{r})}{N_{\perp}(\mathbf{r})} \quad (2.76)$$

$$D_{tot}(\mathbf{r}) = \frac{N_{\parallel}(\mathbf{r})}{N_{\perp}(\mathbf{r}) + N_{\parallel}(\mathbf{r})} \quad (2.77)$$

$$D_s(\mathbf{r}) = 2 \frac{N_{\parallel}(\mathbf{r})}{N(\mathbf{r})^2} \quad (2.78)$$

Las funciones  $N_{\parallel}(\mathbf{r})$ ,  $N_{\perp}(\mathbf{r})$  y  $N(\mathbf{r})$  denotan la concentración de pares de electrones con espín paralelo, antiparalelo y total, respectivamente, calculados como integrales volumétricas para una región arbitraria colindante al punto  $\mathbf{r}$ .

## 6.4 Átomos en moléculas

La teoría de átomos en moléculas<sup>81-84</sup> (*Atoms in Molecules – AIM*) desarrollada por Bader a principios de los años 90 permite justificar los modelos de Lewis y VSEPR desde un punto de vista matemático a partir del análisis topológico de la densidad electrónica. En un primer principio esta teoría estaba destinada al estudio de moléculas aisladas, como su propio nombre indica, aunque su extensión a sistemas periódicos es inmediata y puede ser de gran utilidad en el análisis e interpretación de la densidad electrónica en sistemas de materia condensada.

La premisa inicial de la teoría AIM es que, en un sistema aislado, los electrones se distribuyen en el espacio dentro de un campo externo atractivo originado por los núcleos. A los núcleos se les llaman atractores, que están sumergidos en una nube de carga negativa resultado de la densidad electrónica. Los núcleos atómicos corresponden a un máximo local de la topología de la densidad electrónica.

Desde el punto de vista físico, no sólo se debe considerar el valor de la densidad electrónica en cada punto, sino el campo obtenido mediante trayectorias generadas a partir de los vectores gradientes de densidad,  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ , vectores que apuntan en la dirección del mayor incremento de densidad. Como se ha comentado anteriormente, la función densidad,  $\rho(\mathbf{r})$ , presenta máximos locales en la posición de los átomos, con lo que todas las trayectorias posibles terminan necesariamente en los diferentes núcleos, de ahí que se les conozca como atractores del campo gradiente asociado a la densidad electrónica.

Una consecuencia importante de esto es la definición de cuencas, o zonas delimitadas del espacio atravesadas por vectores de campo que acaben todos en un mismo atractor o núcleo atómico. Como solamente existe una cuenca por núcleo, se define el átomo como la suma del atractor y la cuenca. Los límites entre átomos vienen definidos por las superficies de flujo cero, superficies que cumplen con la siguiente condición:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}_s)n(\mathbf{r}_s) = 0 \quad (2.79)$$

donde  $n(\mathbf{r}_s)$  es el vector unitario normal a la superficie en el punto  $\mathbf{r}_s$ . De una manera más sencilla, una superficie de flujo cero no es atravesada por ningún vector gradiente, o visto de otra manera, las trayectorias de los vectores gradientes pueden nacer en dichas superficies y acaban en un atractor, salvo en las direcciones de la superficie de flujo cero. También se pueden identificar la presencia de puntos críticos cuando el gradiente de la densidad es cero. Estos puntos tienen asociados una serie de líneas de campo que comienzan en el infinito y acaban en dicho punto crítico. A parte, solo existe un par de trayectorias que teniendo su origen en un punto crítico dado acaben en diferentes átomos vecinos, con lo que se puede definir una línea de densidad máxima. En la geometría de equilibrio se conoce a esta línea de densidad máxima como camino de enlace, ya que el conjunto de caminos para una molécula dada se corresponde con la red de enlaces atómicos asignados en base a consideraciones químicas como el modelo de Lewis o VSEPR.

Vemos pues que la teoría AIM proporciona una conexión satisfactoria entre los conceptos de átomo, enlace y estructura, aunque este modelo sigue sin explicar los pares de electrones no enlazantes del modelo de Lewis. La base física para poder tratar éstos requiere un nivel de abstracción superior al de la simple topología de  $\rho(\mathbf{r})$  e incluir la laplaciana de la densidad,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , la derivada escalar del gradiente,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ , determina dónde se concentra localmente la carga electrónica, mientras que  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$  determina dónde se reduce. La concentración local de carga se puede asociar directamente con los pares de electrones de los modelos de Lewis y VSEPR. Sin ir mas lejos, el número de máximos locales de  $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  para la capa de valencia, junto con sus posiciones y magnitudes relativas, coincide con el número y propiedades de la

localización de pares electrónicos asumidos por el modelo VSEPR para la determinación de la geometría molecular.

Sin embargo otra de las grandes ventajas de la teoría AIM es su definición de átomo como atractor y cuenca delimitados por superficies de flujo cero. Esta definición es sistemática y no arbitraria, y define unas regiones espaciales propias de cada átomo. De esta manera se puede integrar la carga en dichas regiones para cada átomo para tener unos valores de carga, llamados cargas de Bader. La principal ventaja de usar dichas cargas atómicas en la discusión de resultados es dicho criterio de integración, y que no dependen de unos radios atómicos impuestos *a priori* donde se integra la densidad electrónica, como ocurre con las cargas de Mulliken.

## 6.5 Densidad electrónica

El análisis de la densidad electrónica se hace muy difícil debido a la gran densidad que hay cercana a los núcleos atómicos. Por eso se trabaja normalmente con mapas de diferencias de densidad. Así pues, para ver el efecto de ciertos compuestos o de una determinada interacción se trata de ver el efecto provocado por éste en la densidad electrónica obteniendo la diferencia de densidad entre el propio sistema y cada una de sus partes.

Para el caso de un adsorbato, a la densidad electrónica del sistema adsorbido se le resta la densidad electrónica del substrato sin el adsorbato y la del adsorbato sin el substrato. Debido a que normalmente el proceso de adsorción provoca algún tipo de reconstrucción superficial y también de la propia molécula se restan las densidades de las conformaciones finales congeladas.

Así pues tendremos un claro mapa con zonas de evasión de carga y de acumulación de carga, que se pueden relacionar directamente con transferencia de carga y creación de enlaces tipo covalente, si se acumula en una región interatómica. En este sentido supone una herramienta útil para distinguir naturalezas de enlace, así como se puede obtener del análisis de la función ELF o incluso de la DOS.

## 6.6 Funciones trabajo

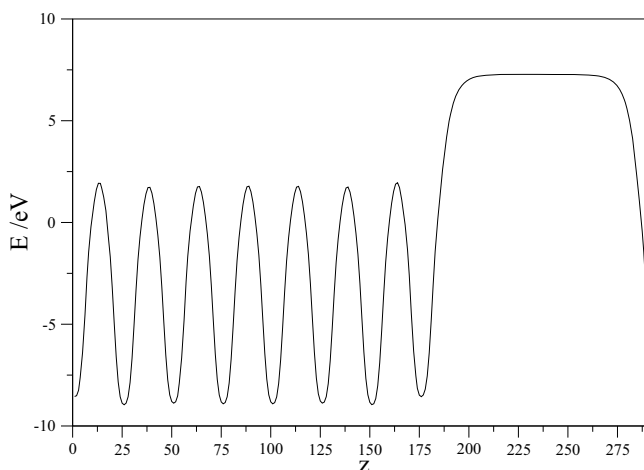
La función trabajo se define como la energía necesaria para llevar un electrón desde el último nivel ocupado o nivel de Fermi,  $E_f$ , hasta el vacío. Viene a ser un equivalente del primer potencial de ionización atómico pero tratando el sólido completo. De manera matemática, la función trabajo,  $\phi$ , se define como:

$$\phi = V - E_f \quad (2.80)$$

donde  $V$  es la energía potencial de un electrón en el vacío. La función trabajo está íntimamente relacionada con las transferencias de carga substrato-adsorbato. Así, un valor bajo de la función trabajo implica que es fácil que el substrato dé carga a una molécula adsorbida, y viceversa. Normalmente el cálculo de la función trabajo se hace

para una determinada superficie del material. En los cálculos de esta tesis doctoral, realizados usando un código periódico, se obtiene por un lado el nivel de Fermi de la ocupación de los estados electrónicos, y por otro, se calcula la energía potencial electrostática en toda la celda unidad. Para tener el valor de la energía potencial en el vacío se calcula la media a cada altura en la dirección de la superficie (Figura II.15). Se puede apreciar que dentro del sólido la energía potencial oscila coincidiendo con las posiciones atómicas, debido a la atracción núcleo-electrón y fuera del sólido aumenta hasta alcanzar un valor constante.

Por otro lado, la adsorción de una partícula que implique algún tipo de transferencia de carga puede cambiar la función trabajo. De esta manera, si una especie resulta cargada negativamente cuando se adsorbe, se crea un dipolo en la superficie que va en contra de esta extracción electrónica. El electrón que ha de ir al vacío se encuentra en su camino una barrera negativa que le repele y le hace más costoso el camino. Por el contrario, especies cargadas positivamente pueden rebajar la función trabajo, ya que el dipolo va en este último caso a favor de gradiente. Éste último caso es el fundamento de la activación de moléculas por coadsorción con metales alcalinos, que resultan cargados positivamente y favorecen la transferencia de carga del sustrato a la molécula.



**Figura II.15** — Energía potencial electrónica, en eV, en función de la altura,  $z$ , en valores arbitrarios.

Por último destacar que al usar el modelo de slab resulta conveniente contrarrestar dichos dipolos en la región del vacío para así poder tener medidas constantes de la energía potencial en el vacío para ambas caras del slab.

## 7. Catálisis

El concepto de catálisis fue acuñado por Berzelius<sup>85</sup> en 1836 aunque el uso de catalizadores era patente desde años antes. A lo largo del siglo XIX se fueron descubriendo y patentando nuevos métodos de síntesis<sup>86,87</sup>, hasta que ya en el siglo XX Paul Sabatier escribiera el primer libro<sup>88</sup> sobre el fenómeno catalítico. A lo largo del siglo XX la catálisis heterogénea ha sido vital para el desarrollo industrial<sup>89-92</sup>, pero solo a partir de los años setenta se han abordado estos procesos desde un punto de vista fuera de lo empírico, abarcando ramas de la ciencia desde la ingeniería química, las ciencias de materiales y de superficies, y concretamente, la química física, centrándose en la termodinámica y la cinética de las reacciones químicas. Hoy en día la catálisis heterogénea no solo es importante desde el punto de vista de desarrollo industrial, sino también para hacer de éste un proceso sostenible y respetuoso con el medio ambiente.

También puede resultar importante para la lucha contra el cambio climático y el efecto invernadero<sup>93,94</sup>.

La catálisis<sup>95</sup> es el proceso mediante el cual una determinada sustancia, sin ser reactivo ni producto, acelera la velocidad de una reacción. Dicha sustancia se conoce como catalizador. Existen tres parámetros que determinan la eficiencia de un catalizador: la actividad, la selectividad y la estabilidad.

La actividad determina en cuantos órdenes de magnitud puede un determinado catalizador incrementar la velocidad de una reacción. Se habla de una fase activa que tiene que entrar en contacto con los reactivos. Para que esto ocurra el catalizador debe estar bien disperso para maximizar de esta manera su contacto con los reactivos. Es usual usar un material de soporte sobre el que se pone el catalizador para obtener una máxima dispersión. A veces, aunque un catalizador es suficientemente activo, mejora su actividad en presencia de otra sustancia, llamada promotor, que resultaría ser una especie de catalizador del catalizador.

La selectividad implica que un catalizador es capaz de hacer llevar una reacción a unos productos determinados, ya que normalmente existen otros caminos de reacción que pueden llevar a productos secundarios. El catalizador puede beneficiar un determinado camino, o cerrar las puertas a otros, con lo que tratamos entonces con un catalizador selectivo.

La estabilidad determina la vida útil de un catalizador en las condiciones de reacción. Las maneras en que un catalizador pierde actividad pueden ser diversas, pero las más comunes son el desgaste mecánico, químico, o la adsorción de impurezas o venenos, que son compuestos que suprimen la actividad catalítica.

## 7.1 Tipos de catálisis

Las reacciones catalíticas se pueden clasificar fácilmente distinguiendo entre el número y fase de los sistemas reaccionantes. De esta manera se pueden clasificar en tres grandes grupos: catálisis homogénea, enzimática y heterogénea.

En las reacciones catalizadas homogéneamente, tanto los reactivos, los productos como el catalizador se encuentran en la misma fase. Normalmente se incluyen en este grupo aquellas reacciones en las que un reactivo está en fase gas y el resto en fase líquida, ya que el reactivo gaseoso se disuelve en la fase líquida y la reacción *per se* se realiza en el seno del líquido, y no en la interfase gas-líquido. Generalmente el catalizador es un compuesto organometálico y las reacciones se dan a temperaturas bajas con selectividades elevadas siempre y cuando se cuiden las condiciones de reacción, así como la elección de un buen disolvente y un correcto catalizador organometálico. Las principales ventajas de estas reacciones catalíticas son que el mecanismo de reacción es usualmente fácil y por lo tanto se puede controlar igual de fácilmente el proceso catalítico. También la posibilidad de envenenamiento es reducida y se pueden obtener altos rendimientos y productos de mucha pureza. La principal desventaja de estos procesos es que es difícil separar el catalizador del medio reaccionante.



Las reacciones enzimáticas se dan en cada momento dentro de los organismos vivos. Son por lo tanto reacciones orgánicas naturales, y el catalizador que las lleva a cabo se llama enzima. Una enzima es una proteína con una secuencia de aminoácidos característica que le confiere una forma y una actividad especiales frente a ciertos compuestos. Se las separa de las reacciones de catálisis heterogénea porque se presentan en forma coloidal. Las reacciones enzimáticas presentan actividades y selectividades muy elevadas bajo condiciones muy específicas, como la temperatura. Cambios en la temperatura de apenas unos pocos grados pueden bastar para desnaturalizar las enzimas y acabar con su actividad catalítica. Normalmente las enzimas son las encargadas de sintetizar determinados compuestos esenciales para el organismo vivo. Uno de los grandes retos de la ciencia es crear catalizadores que mimeticen a las enzimas, dada su elevada eficacia, sin embargo su funcionamiento es muy complicado y su estudio forma toda una rama de la ciencia, especializada en la bioquímica.

Por último las reacciones heterogéneas se llevan a cabo en la interficie entre dos fases. De esta manera el catalizador se encuentra en una fase diferente a la de los reactivos o productos. Normalmente el catalizador es un componente sólido y los reactivos se presentan en fase fluida —usualmente en fase gas—. Las reacciones estudiadas en esta tesis doctoral corresponden a este último tipo, y por lo tanto se profundizará en ellas en el siguiente punto.

## 7.2 Catálisis heterogénea

Las reacciones catalíticas heterogéneas implican no sólo la formación y rotura de enlaces de diferentes especies como sino también las interacciones con el catalizador, con lo que su estudio resulta complicado. Paul Sabatier<sup>88</sup> sugirió en 1918 que el catalizador es un reactivo adicional que forma una especie inestable y transitoria sobre la superficie. Si la energía de formación de esta especie es elevada, entonces la velocidad global de la reacción depende de la rapidez en como se forme dicho intermediario. Por otra parte, si este intermediario es estable, la velocidad global dependerá de cuán rápido se rompe este intermediario para dar los productos de reacción. En términos generales, la velocidad de una reacción es máxima cuando los enlaces de los reactivos adsorbidos con el catalizador no son demasiado fuertes como para que se queden en la superficie ni demasiado débiles como para que no se adsorban.

Otra racionalización del proceso catalítico fue propuesta por Taylor<sup>96</sup> en el año 1925 introduciendo el concepto de sitio activo, o zona del catalizador que interviene directamente en la catálisis interaccionando con los reactivos. Otros modelos destacan la importancia de la densidad electrónica en el proceso, a través de la facilidad que tenga el catalizador o sustrato para dar o recibir densidad de carga a los reactivos y favorecer así la reacción.

Normalmente se distinguen en el proceso catalítico heterogéneo cinco pasos elementales:

1. Difusión de los reactivos gaseosos a la superficie del catalizador.
2. Adsorción de los reactivos.
3. Reacción sobre la superficie.
4. Desorción de los productos.
5. Difusión de los productos al seno de la fase gaseosa.

Los pasos determinantes del proceso global son los pasos de adsorción/desorción y reacción, ya que pueden presentar mayores costos energéticos que el resto. En superficies donde la adsorción es rápida, la reacción pasa a ser la etapa limitante debido al coste energético de la formación/rotura de enlaces. Estos pasos se detallan en los siguientes puntos.

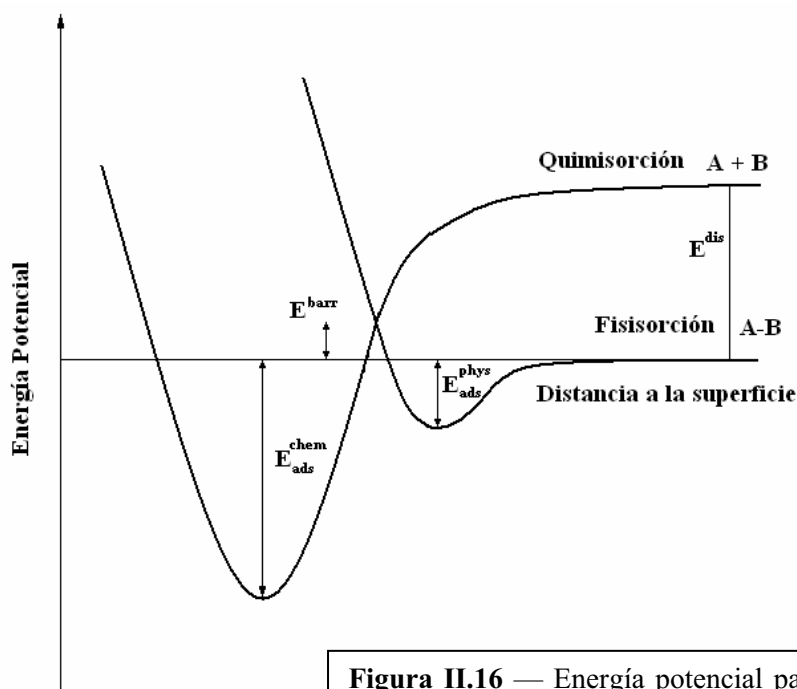
### **7.2.1 Adsorción en superficies**

Todo sólido puede adsorber moléculas o átomos en su superficie, siendo la adsorción normalmente un proceso exotérmico. Sin embargo, depende de la naturaleza de éste el cuán fuerte se adsorban dichas partículas. Esta adsorción en la superficie se debe a la menor saturación o coordinación de los átomos superficiales, o visto de otra manera, los átomos superficiales no son tan estables como en el bulk porque les faltan átomos con los que enlazarse, y esto ocasiona una especial reactividad de la superficie, generándose una especie de energía libre superficial. En química de superficies a la superficie donde se adsorben las partículas se le llama sustrato mientras que a la especie adsorbida se la denomina adsorbato. Para la realización de la catálisis heterogénea es necesario que al menos uno de los reactivos se adsorba en la superficie del catalizador, pero no muy fuertemente como se ha visto anteriormente, porque si no se inhibiría la reactividad del catalizador, envenenando la superficie al ocupar sitios activos. Por ello es recomendable que la adsorción de los reactivos en el catalizador sea moderada.

Atendiendo a cuán fuerte se puede adsorber una especie en una superficie se pueden distinguir dos casos bien diferenciados. El primero es una adsorción física o fisisorción, que se caracteriza por una interacción débil con la superficie, de tipo van der Waals, en la que no hay arreglo geométrico ni electrónico ni en el sustrato ni en el adsorbato. Debido a esto no hay especificidad en sitios activos y la adsorción se puede dar en cualquier punto de la superficie. Presenta también la opción de que ocurra una adsorción multicapas, en la que se adsorben una o más capas de adsorbato sobre la primera capa en contacto con el sustrato. Las energías de adsorción rondan entre los 0 y los 20 kJ/mol.

En segundo lugar está la adsorción química o quimisorción, en la que un enlace químico, sea de naturaleza iónica, covalente o metálica, se crea entre el

sustrato y el adsorbato. Debido a esto y en contraposición a la fisisorción, hay especificidad de adsorción con el sustrato, para formar dichos enlaces, y por lo tanto la existencia de sitios activos. Las energías de adsorción son mayores de 20 kJ/mol y pueden llegar a ser de cientos de kJ/mol. En los procesos de adsorción en multicapas se puede dar el caso que la primera capa esté quimisorbida mientras que la segunda y posteriores suelen estar fisisorbidas.



**Figura II.16** — Energía potencial para la fisisorción o quimisorción de una molécula AB.

Cabe destacar por último que puede darse una barrera de activación para la quimisorción. Tal y como se muestra en la Figura II.16, un compuesto puede fisisorberse y luego, superando una barrera de potencial, quimisorberse, aunque dicha barrera suele ir asociada a alguna reestructuración de enlaces. Por ejemplo, una molécula diatómica, como el hidrógeno, puede disociarse de esta manera, aunque otras moléculas biatómicas, con órdenes de enlace mayores, pares de electrones no enlazantes o electrones tipo  $\pi$  pueden quimisorberse sin disociarse, como por ejemplo monóxido de carbono.

Como se ha comentado anteriormente, para la catálisis heterogénea es necesario que uno de los reactivos esté adsorbido, por lo que es importante saber la cantidad de reactivo adsorbido, o concentración superficial. Esto se obtiene mediante las isotermas de adsorción, que se detallan en el siguiente punto.

## 7.2.2 Isotermas de adsorción

El concepto de isoterma fue acuñado por Langmuir<sup>97</sup> en el año 1923, cuando descubrió una relación directa entre la cantidad de gas adsorbido en un sustrato y la presión de dicho gas en equilibrio, a una determinada temperatura constante —razón por la que se les llama isotermas—. Se encontró que para una

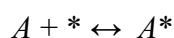
temperatura dada, la cantidad de gas adsorbido aumentaba al aumentar la presión. Langmuir sugirió que en este punto era cuando se formaba una monocapa de gas adsorbido. Este estudio sentó un precedente para la comprensión de las cinéticas superficiales mono y bimoleculares. A continuación se detallan la isoterma de Langmuir y posteriores isothermas postuladas.

### Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir representada en la Figura II.17 describe la adsorción en sólidos no porosos a temperaturas superiores al punto de ebullición del gas. Considera también que todos los sitios de adsorción son equivalentes y que la energía de adsorción es constante e independiente del recubrimiento del adsorbato. El recubrimiento,  $\theta$ , se define como la fracción de sitios ocupados,  $x$ , respecto al máximo de sitios que pueden llegar a ser cubiertos por el adsorbato,  $x_{\max}$ , tomándose el valor constante de la isoterma para presiones de gas elevadas.

$$\theta = \frac{x}{x_{\max}} \quad (2.81)$$

Para la adsorción de un compuesto,  $A$ , y existiendo una serie de sitios activos en la superficie, representados por  $*$ , podemos esquematizar el proceso como:



siendo un proceso en equilibrio termodinámico, tal y como lo presentó Langmuir. Podemos entonces escribir las velocidades de reacción para la adsorción de  $A$  y su desorción.

$$V_a = k_a[A][*] \quad (2.82)$$

$$V_d = k_d[A^*] \quad (2.83)$$

Al ser un sistema en equilibrio debemos igualar las velocidades de adsorción y desorción:

$$k_a[A][*] = k_d[A^*] \quad (2.84)$$

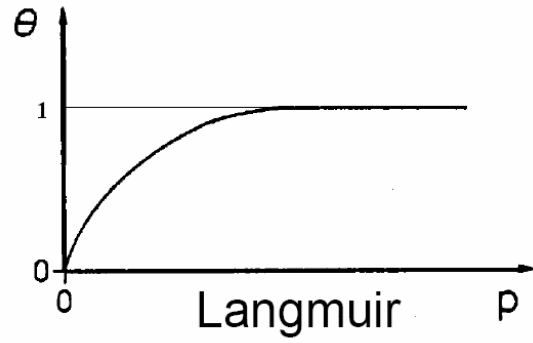
Podemos ahora expresar la concentración del gas  $A$  usando su presión de gas, la concentración del gas adsorbido como el recubrimiento,  $\theta_A$ , y la concentración de sitios libres como  $(1-\theta_A)$ :

$$k_a p_A (1 - \theta_A) = k_d (\theta_A) \quad (2.85)$$

Como consecuencia, podemos despejar la concentración de A adsorbido, medida como recubrimiento, en función de la presión de gas y el parámetro  $b$ , llamado coeficiente de adsorción siendo éste el cociente entre las constantes de velocidad de adsorción y desorción, siendo su valor un reflejo de la fuerza con la que se adsorbe el gas  $A$ .

$$b = \frac{k_a}{k_d} \quad (2.86)$$

$$\theta_A = \frac{k_a p_A}{k_d + k_a p_A} = \frac{b p_A}{1 + b p_A} \quad (2.87)$$



**Figura II.17** — Isotherma de Langmuir.

### Isotherma de Freundlich

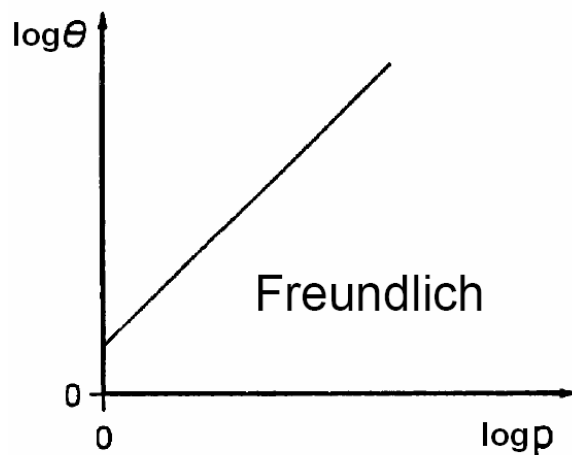
La isoterma de Freundlich es más precisa que la de Langmuir ya que presupone la existencia de varios sitios de adsorción posibles, pero restringe su uso a presiones bajas. La expresión de la isoterma de Freundlich es la siguiente:

$$\theta = k p^n \quad (2.88)$$

donde  $k$  y  $n$  son constantes características del sustrato. Los valores de estas constantes se pueden obtener con la representación logarítmica de la isoterma y los valores de la pendiente y ordenada en el origen (Figura II.18):

$$\log \theta = \log k + n \log p \quad (2.89)$$

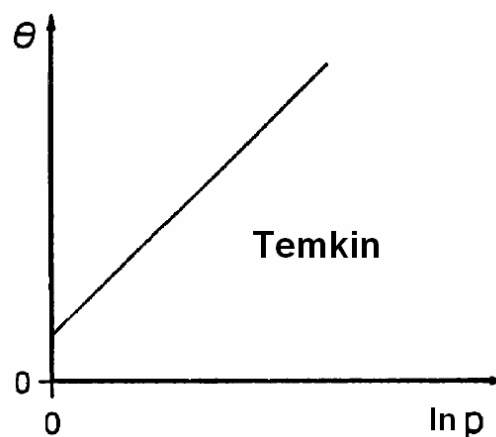
**Figura II.18** — Representación de la Isotherma de Freundlich.



### Isoterma de Temkin

La isoterma de Temkin presupone que en la superficie del sustrato coexisten diferentes sitios de adsorción, y es válida en los casos en los que la energía de adsorción disminuye con el recubrimiento. Se introducen a tal efecto las constantes,  $a$  y  $b$ , que dependen de la energía de adsorción inicial. La ecuación de la isoterma es la siguiente:

$$\theta = a \ln(bp) \quad (2.90)$$



**Figura II.19** — Representación de la isoterma de Temkin.

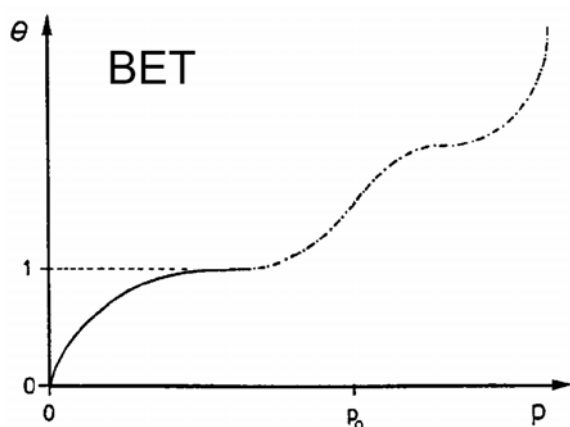
De manera similar a la isoterma de Freundlich, los valores de  $a$  y  $b$  se pueden obtener de la pendiente y ordenada en el origen de la representación del recubrimiento frente al logaritmo de la presión.

$$\theta = a \ln p + a \ln b \quad (2.91)$$

### Isoterma de Brunauer, Emmett y Teller

La isoterma de Brunauer, Emmet y Teller (*BET*)<sup>98</sup> es importante cuando tratamos sistemas en los que se puede dar un proceso de fisisorción en multicapas. Para la isoterma de BET es muy importante la unidad de área superficial, expresada en  $m^2$ , aunque tratando con sustratos porosos es más adecuado proporcionar dicha área superficial a la cantidad de sustrato que tengamos, expresada en gramos. La expresión de la isoterma de BET es la siguiente:

$$\frac{p}{x(p_o - p)} = \frac{1}{x_{\max} c} + \frac{c-1}{x_{\max} c} \frac{p}{p_o} \quad (2.92)$$



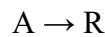
**Figura II.20** — Isoterma de BET, con varias multicapas (líneas discontinuas).

donde  $x$  es la cantidad de gas adsorbido,  $x_{\max}$  la cantidad de gas para formar un monocapa,  $P_o$  la presión de saturación del adsorbato y  $c$  una constante que relaciona la energía de adsorción de la primera capa con la de las capas sucesivas.

Sin embargo, otro aspecto fundamental en la catálisis heterogénea es la cinética de las reacciones catalizadas, tema que se detalla en el siguiente punto.

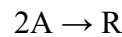
### 7.2.3 Cinética de las reacciones catalíticas

Como se ha apuntado en apartados anteriores, la cinética de las reacciones catalizadas es vital, ya que con el catalizador se busca acelerar la velocidad de una determinada reacción. De una manera muy sencilla, para una reacción para pasar de un compuesto A a uno R la velocidad se define como la cantidad, expresada en concentración, de R que se forma por unidad de tiempo, o la cantidad de reactivo que desaparece —con lo que es preciso añadir un signo negativo a la ecuación—



$$V = \frac{d[R]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} \quad (2.93)$$

En el caso que la reacción sea entre varias partículas, con una relación estequiométrica, se pondera la velocidad con el número estequiométrico correspondiente de la especie.



$$V = \frac{d[R]}{dt} = -\frac{d[A]}{2dt} \quad (2.94)$$

Para muchas reacciones la velocidad de reacción depende de las concentraciones de reactivos, incorporando una constante de velocidad,  $k$ , y un orden de reacción,  $n$ , que mide la relación de la velocidad con la concentración de reactivo.

$$V = k[A]^n \quad (2.95)$$

La constante de velocidad se puede relacionar con la energía de activación de la reacción mediante la ecuación empírica dada por Arrhenius<sup>99</sup> en 1889, incorporando por ello un factor,  $A$ , llamado factor preexponencial o factor de frecuencia, que se obtiene empíricamente.

$$k = Ae^{-\frac{E_{act}}{k_B T}} \quad (2.96)$$

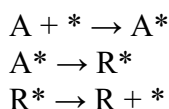
Normalmente las reacciones complejas en las que intervienen diversos reactivos no ocurren directamente, ya sea en fase gas o superficialmente, por el simple hecho que las probabilidades de reacción directas entre más de dos especies son ínfimas. Por ello se restringe el estudio a reacciones con molecularidad —número de moléculas que intervienen en una reacción— una o dos. Así pues, las reacciones con varios reactivos se suceden a través de una serie de pasos, o etapas elementales, con molecularidad uno o dos. El conjunto de etapas que conectan los reactivos con los productos es conocido como mecanismo o camino de reacción. En este sentido, Ostwald<sup>100</sup> determinó en los años 30 que la actividad de un catalizador se debe a que éste puede crear o favorecer nuevos caminos de reacción. Debido a esto se puede estudiar cualquier reacción catalizada como una serie de reacciones unimoleculares o bimoleculares, cuyos detalles se exponen en el siguiente punto.

## 7.2.4 Mecanismos de reacción

Como se ha nombrado en punto anteriores, la cinética química de una reacción depende de un número de pasos o reacciones en las que intervienen pocas especies. Podemos dividir los pasos que conforman un mecanismo de reacción en reacciones unimoleculares y reacciones bimoleculares.

### Reacciones unimoleculares

Un mecanismo de reacción propuesto para una reacción mediada por un catalizador se pueden expresar de la siguiente forma, donde la etapa limitante es una reacción unimolecular con la especie adsorbida en el catalizador y la que determina la velocidad global de la reacción:



Así, podemos expresar la velocidad en función de la concentración superficial de reactivo, o en otras palabras, de su recubrimiento.

$$V = k[A^*] \quad (2.97)$$

$$V = k\theta_A \quad (2.98)$$

Sustituyendo la expresión de recubrimiento por la de la isoterma de Langmuir (2.87) tenemos:

$$V = k \frac{bp_A}{1 + bp_A} \quad (2.99)$$

En los casos que el recubrimiento de A sea muy grande, la presión de A será pequeña,  $1 \gg bp_A$  y por lo tanto la velocidad será de orden uno respecto  $p_A$ .



Por el contrario, para recubrimientos cercanos a cero la presión de A será muy grande y la velocidad de orden cero e igual a la constante de velocidad.

## Reacciones bimoleculares

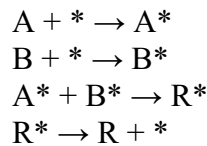
Una reacción bimolecular es aquella en la que reaccionan dos especies, como el siguiente ejemplo:



Dentro de la catálisis heterogénea podemos distinguir dos mecanismos de reacción bimoleculares, el mecanismo de Langmuir-Hinselwood, cuando ambas especies están adsorbidas, y el mecanismo de Eley-Rideal, cuando sólo una de las especies está adsorbida y reacciona con la otra que está en la fase gaseosa.

### Mecanismo Langmuir-Hinselwood

Supongamos que los dos reactivos, A y B, compiten por los mismos sitios de adsorción. El mecanismo global de reacción sería el siguiente:



La etapa limitante suele ser, como en el caso anteriormente descrito, la etapa de reacción. La velocidad de reacción se puede expresar en función del recubrimiento de ambos reactivos:

$$V = k[A^*][B^*] = k\theta_A\theta_B \quad (2.100)$$

sabiendo que la concentración de sitios libres se puede expresar como:

$$\theta_* = 1 - \theta_A - \theta_B \quad (2.101)$$

podemos expresar el recubrimiento de ambos reactivos siguiendo un desarrollo análogo al expuesto para la isoterma de Langmuir para conseguir la ecuación (2.87):

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \quad ; \quad \theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \quad (2.102)$$

con lo que sustituyendo en la ecuación (2.100) tenemos:

$$V = k \frac{b_A p_A b_B p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B)^2} \quad (2.103)$$

Para el caso de adsorciones débiles de ambos reactivos los valores de  $b p$  son menores que la unidad, con lo que tenemos una ecuación de velocidad simplificada:

$$V = k' p_A p_B \quad (2.104)$$

$$k' = k b_A b_B \quad (2.105)$$

de manera que es una reacción de segundo orden, de primer orden respecto a cada reactivo.

En el caso que la adsorción sea débil para uno de los dos reactivos, digamos el  $A$ , entonces la expresión de la ecuación de velocidad resultaría en:

$$V = k'' \frac{p_A}{p_B} \quad (2.106)$$

$$k'' = k \frac{b_A}{b_B} \quad (2.107)$$

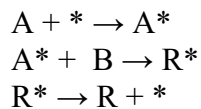
con lo que la reacción resulta de orden uno respecto a  $A$ , y de orden menos uno respecto a  $B$ . La adsorción tan fuerte de  $B$  resulta un inhibidor de la reacción.

Para el caso en que ambos reactivos se adsorban en sitios diferentes se demuestra de forma análoga que la velocidad de reacción tiene la siguiente expresión:

$$V = k \theta_A \theta_B = k \frac{b_A p_A b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B + b_A p_A b_B p_B} \quad (2.108)$$

### Mecanismo Eley-Rideal

El mecanismo de Eley-Rideal considera que sólo uno de los reactivos se adsorbe, y éste reacciona con el otro reactivo que se encuentra en fase gas.



siendo la etapa limitante la reacción propiamente dicha se demuestra, como en los casos anteriormente descritos, que la ecuación de velocidad es:

$$V = k \theta_A p_B = k \frac{b_A p_A p_B}{1 + b_A p_A} \quad (2.109)$$

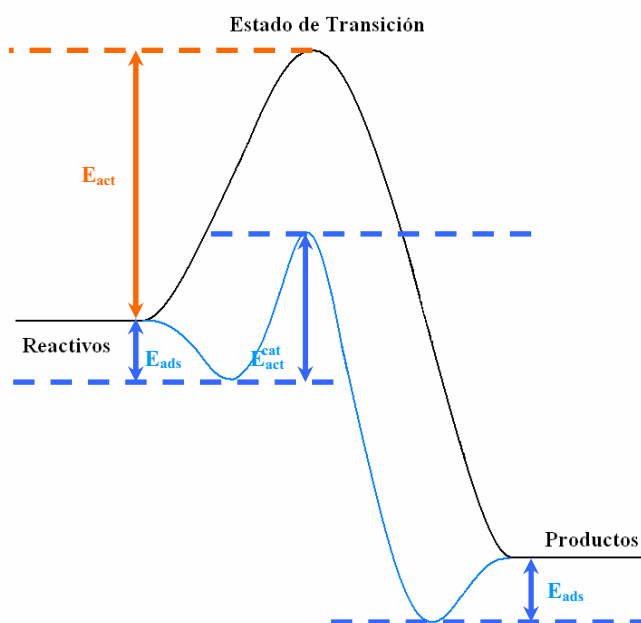
Hemos visto pues como la velocidad de reacción se relaciona con las concentraciones de reactivos, e incluso como la constante de velocidad se relaciona con la energía de activación mediante la ecuación empírica de

Arrhenius, aunque una versión más exacta de esta relación surge de la teoría del estado de transición, que se detalla en el siguiente punto.

## 7.3 Teoría del estado de transición

La teoría del estado de transición fue elaborada paralelamente por Eyring y Polanyi a principios del siglo XX entre otras propuestas para obtener una expresión de la constante de velocidad.<sup>101,102</sup> En concreto se basaron en los principios de la química cuántica para obtener una expresión sencilla. Las formulaciones de Eyring y Polanyi<sup>103,104</sup> del año 1935 postulan la existencia de un complejo activado o estado de transición formado a partir de los reactivos y que posteriormente se descompone para dar lugar a los productos de reacción. Se presupone que la formación de este estado de transición está en equilibrio termodinámico con los reactivos y que la velocidad de reacción viene determinada entonces por la velocidad de descomposición de dicho estado de transición para dar los productos. El proceso en sí se muestra esquematizado en la Figura II.21. En sí la presencia de un catalizador, como se aventuraba anteriormente, permite otros caminos de reacción que rebajen la energía de activación y aceleren la reacción global.

La teoría del estado de transición relaciona la energía de activación de una reacción con la barrera energética necesaria para formar dicho complejo activado, además, explotando los recursos de la termodinámica estadística se puede obtener una expresión acertada de la constante de velocidad. Así pues, Herzfeld determinó ya en 1919 la expresión de la constante de velocidad para la disociación de una molécula diatómica:



**Figura II.21** — Esquema de una reacción sin catalizar (naranja), y una mediada por un catalizador (azul).

$$k = \frac{1}{d_{AB}^2 h} \left( \frac{k_B T}{8\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right)^{\frac{1}{2}} \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \right) e^{-\frac{E_{barr}}{RT}} \quad (2.110)$$

donde  $E_{barr}$  es la energía necesaria para la formación del complejo activado,  $m_A$  y  $m_B$  las masas atómicas,  $d_{AB}$  la distancia entre los dos átomos y  $\nu$  la frecuencia de vibración. Se puede simplificar dicha expresión si la distancia interatómica se iguala a la distancia de colisión:

$$k = \left( \frac{k_B T}{h} \right)^{\frac{1}{2}} \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \right) e^{-\frac{E_{barr}}{RT}} \quad (2.111)$$

Esta ecuación de Herzfeld es una versión simplificada de la ecuación general postulada por Eyring y Polanyi derivada de la teoría del estado de transición:

$$k = k' \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q^o} e^{-\frac{E_{barr}}{RT}} \quad (2.112)$$

donde  $k'$  es el coeficiente de transmisión, y  $Q^\ddagger$  y  $Q^o$  las funciones de partición del estado de transición y el estado inicial respectivamente. Esta última se calcula como el producto de funciones de partición de cada reactivo, funciones que surgen del tratamiento termodinámico estadístico de los sistemas estacionarios. La función de partición de un sistema se puede expresar como un producto de funciones de partición vibracionales,  $q_v$ , rotacionales,  $q_r$ , translacionales,  $q_t$ , y electrónica,  $q_e$ .

$$Q = q_v q_r q_t q_e \quad (2.113)$$

Una de las aproximaciones más usuales es considerar que las rotaciones y translaciones del estado de transición y de los reactivos por separado son similares, y que la reacción se lleva a cabo sin cambios en el estado electrónico de los reactivos, es decir, reacciones que no conllevan excitaciones. En dicho caso se puede simplificar la ecuación de la constante de velocidad usando solo las funciones de partición vibracionales del estado de transición y de los reactivos:

$$k = k' \frac{k_B T}{h} \frac{q_v^\ddagger}{q_v^o} e^{-\frac{E_{barr}}{RT}} \quad (2.114)$$

Todas las variables de dicha ecuación se pueden obtener mediante cálculos teóricos y así obtener un valor aproximado de la constante de velocidad de una reacción, que aunque no se puede considerar un valor exacto permite tener una idea del orden de velocidad de una reacción y comparar distintos casos. Los métodos para encontrar un estado de transición se detallan en el apéndice B, mientras que un ejemplo de cálculo de una constante de velocidad se encuentra en el apéndice C.

Entre este capítulo —junto con algunos casos aclaratorios y prácticos que se explican en los apéndices— se han detallado todos los métodos, modelos, aproximaciones y teorías bajo las que se han estudiado las propiedades de los TMC y las reacciones de oxidación y catálisis de la WGS, cuyos resultados se presentan en el capítulo siguiente.

# **Estructura electrónica y propiedades**



# Capítulo III

## Estructura electrónica y propiedades

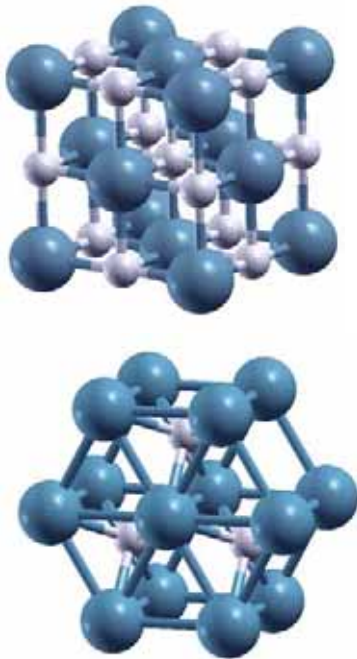
Los carburos de metales de transición o TMC son materiales muy interesantes desde el punto de vista tecnológico, no sólo por su actividad catalítica, que se discutirá en posteriores capítulos, sino porque presentan un amplio abanico de propiedades tanto químicas como físicas.<sup>2</sup> Las propiedades que presentan son características de compuestos iónicos, covalentes y metálicos. Así pues, al igual que los compuestos iónicos presentan puntos de fusión elevadísimos, siendo conocidos todos ellos como materiales refractarios —de hecho el TiC fue durante unos años el compuesto conocido con mayor punto de fusión—. También suelen presentar estructuras cristalinas simples, como la *fcc* o también llamada de cloruro de sodio, para carburos de estequiometría 1:1 —estudiados en esta tesis doctoral— y por último hasta presentan superconductividad, aunque nunca por encima de los 10 K.<sup>3</sup> De los compuestos covalentes presentan ultradureza y fragilidad, como si fuera el caso del diamante. De los materiales metálicos presentan la comparable actividad catalítica con los metales del grupo del Pt descubierta por Boudart<sup>4</sup> y muy buenas conductividades eléctricas y térmicas.

Muchas de estas propiedades surgen del enlace intrínseco de estos materiales, que se presupone que es una mezcla única de enlaces covalentes, iónicos y metálicos. Otras propiedades, como las funciones trabajo o energías superficiales, dependen de la estructura de la superficie de dichos materiales. Por último, a partir de estos carburos se pueden obtener diversas nanopartículas, que presentan estructuras específicas, enlaces diferentes, y en consecuencia, propiedades físicas y químicas especiales. El estudio de todas ellas se presenta a continuación dividida en tres secciones, una para el bulk de dichos materiales, otra para las superficies, y la última para las nanopartículas.

### 1. Bulk

Desde los años 90 se han llevado a cabo diversos estudios que atañen a las propiedades de bulk de los TMC. Existen algunos trabajos experimentales publicados basados en técnicas espectroscópicas de rayos X, como la espectroscopia de fotoemisión de rayos X<sup>105</sup> (*X-ray Photoemission Spectroscopy – XPS*) o la espectroscopia de absorción de estructura fina de rayos X extendida a una superficie<sup>106</sup> (*Near Edge X-ray Absorption Spectroscopy – NEXAFS*), aunque la cantidad de información obtenida en estos es escasa y en ciertos aspectos contradictoria.

Nuestro estudio de las propiedades del bulk<sup>107</sup> se centra en aquellos carburos de metales de transición de estequiometría 1:1 y estructura cristalina *fcc* (Figura III.1) formados de los metales del grupo IV (TiC, ZrC y HfC) y del grupo V (VC, NbC y TaC). Del grupo VI no existe un carburo de cromo de la forma CrC, pero sí de WC y MoC. El carburo de molibdeno con estructura *fcc* es la fase de éste llamada  $\delta$ -MoC. Del WC no existe una fase *fcc*, sino *hcp*, aunque se incluyó en un primer momento en el estudio por su difundido uso como recubrimiento en taladradores y hojas cortantes. Aquí hay que señalar por un lado que existen otros carburos de estequiometrías



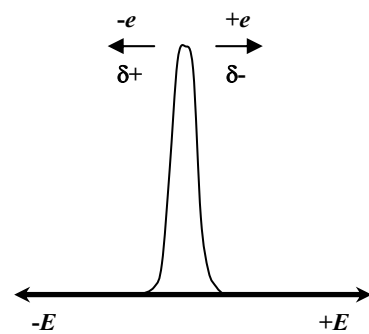
**Figura III.1** — Estructura *fcc* del TiC y *hcp* del WC.

diferentes, siendo los más comunes los de fórmula química MC, MC<sub>2</sub> y M<sub>2</sub>C y basados en la estructura *fcc*, llenando huecos octaédricos o tetraédricos de la estructura cristalina. Sin embargo existen fases *hcp* y también estequiometrías más dispares, como M<sub>4</sub>C<sub>3</sub> o M<sub>3</sub>C<sub>4</sub>, aunque menos comunes. También, en algunos casos los sólidos cristalinos no son la forma más estable, desarrollando espontáneamente defectos de vacantes en su red, para presentar estequiometrías MC<sub>1-x</sub>. Sin embargo, el presente estudio se restringe principalmente a sólidos tipo MC sin defectos de vacantes.

Uno de los temas más recurrentes en el estudio del bulk de dichos materiales es la posible transferencia de carga metal→carbono, íntimamente relacionada con el enlace iónico. Todos los estudios experimentales revelan la existencia de dicha transferencia de carga, a través de desplazamiento de bandas internas o de *core* —*core level shift*—, debido a la incorporación o pérdida de carga.<sup>108,109</sup> Así pues, un nivel de *core* sufre un desplazamiento hacia energías totales más negativas cuando el átomo pierde carga, con lo que dicha pérdida se traduce en una carga nuclear efectiva superior que fuerza a los

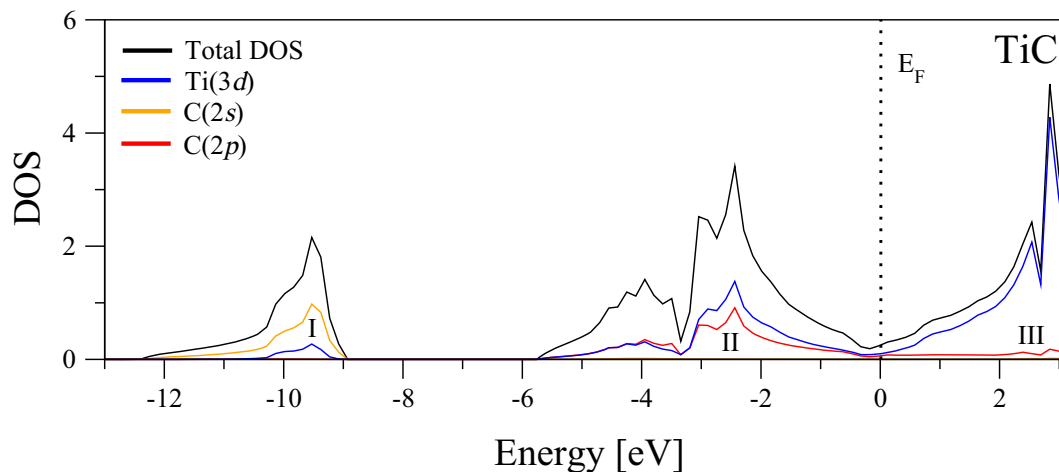
electrones a estar más ligados al núcleo (Figura III.2). Una ganancia de electrones provoca el efecto inverso. De todas maneras, y a pesar de los estudios realizados, no es posible determinar la cuantía de dicha transferencia de carga basándose a tal efecto sólo en los desplazamientos de niveles de *core*<sup>110</sup>. Además, el tema no está libre de contradicciones, como en el estudio de Zehner y Gruzalski donde observan desplazamientos de niveles de *core* en sentidos contrarios para el TaC y el HfC.<sup>111</sup>

En una revisión de Chen<sup>112</sup> se determina que el enlace en estos compuestos tiene tres contribuciones, una metálica proveniente de la reorganización de los átomos metálicos, una covalente entre átomos metálicos y átomos de carbono, y una iónica proveniente de la ya comentada transferencia de carga. Sin embargo, diferenciar la cuantía de cada componente es una tarea ardua, y en ella la química teórica puede desempeñar un papel importante. Varios son los estudios que ha habido hasta la fecha, con resultados diversos. Por un lado, Djellouli<sup>113</sup> demostró, en base a unos cálculos a nivel GGA usando una base de orbitales lineales de potencial entero (*Full Potencial Linear Muffin-Tin Orbitals – FP-LMTO*) y en base a una descomposición de la PDOS, mostraba una banda de *semicore* formada por electrones



**Figura III.2** — Esquema del desplazamiento de un nivel de *core* por la transferencia de carga.





**Figura III.3** — PDOS del TiC en la que Djellouli<sup>113</sup> propone tres zonas, (I) una de semicore de electrones C(2s), (II) una enlazante hibridizando electrones C(2p) y Ti(3d) y (III) una no enlazante formada por electrones Ti(3d).

2s del carbono (Figura III.3) — de aquí en adelante llamados orbitales o electrones C(2s) —, a energías más altas encontraba una banda por debajo del nivel de Fermi que correspondía a la hibridación de orbitales C(2p) y Ti(3d) que llamó banda enlazante. Por encima del nivel de Fermi encontró una banda formada básicamente por electrones Ti(3d) con una leve hibridación con electrones C(2p) que llamó banda antienlazante. Sin embargo, declaró que existía un enlace más covalente en las direcciones [001] y más iónico en las [111], algo difícil de entender para un sistema con alta simetría, aunque dicho resultado se extraía del análisis de la densidad electrónica, cuyo tratamiento cuantitativo es resbaladizo. Resultados similares fueron encontrados por Häglund y colaboradores<sup>114-120</sup> y más recientemente por Hugonsson,<sup>121,122</sup> usando en ambos casos orbitales FP-LMTO pero a nivel LDA.

Centrándonos en los sistemas a estudiar —TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC,  $\delta$ -MoC y WC—, en un primer paso se ha estudiado el valor óptimo de ciertos parámetros de cálculo para cada caso. Todos los cálculos se han llevado a cabo usando el código VASP<sup>123-125</sup> un código periódico que realiza cálculos DFT usando ondas planas como funciones de base, y pseudopotenciales PAW para los electrones de core. Partiendo de los parámetros de celda experimentales, se ha optimizado la energía cinética de corte para las ondas planas, siendo el valor óptimo de 415 eV para todos los casos. El número de puntos k necesarios se ha optimizado también y las mallas óptimas obtenidas se recogen en la Tabla III.1. De esta manera aseguramos una convergencia con un error en la energía debido al número de ondas planas o de puntos k considerados menor que 1 meV. El uso de mallas de puntos k impares tipo Monkhorst-Pack es adecuado cuando se trata con estructuras cúbicas, como la *fcc*, ya que ciertos puntos así generados coinciden con puntos característicos del espacio recíproco, como el punto central o punto gamma  $\Gamma$ . El uso de mallas pares

TMC	Malla puntos k
TiC	13×13×13
ZrC	11×11×11
HfC	11×11×11
VC	15×15×15
NbC	13×13×13
TaC	11×11×11
$\delta$ -MoC	17×17×17
WC	11×11×11

**Tabla III.1** — Mallas de puntos k optimizadas para cada TMC.

implica un reajuste de los puntos  $k$  irreducibles generados para hacerlos coincidir con dichos puntos especiales de la celda de Wigner-Seitz, y, aunque este reajuste no compromete la precisión de cálculo sí que implica un mayor coste computacional. Para el caso del WC, de empaquetamiento hexagonal, es mejor una malla tipo Chadi-Cohen. Cálculos de capas abiertas o *spin-polarized* sobre dichos sistemas desvelan que no se trata de sistemas con comportamientos magnéticos ni con electrones desapareados. En este sentido, todos los cálculos posteriores fueron realizados con capas cerradas o *non spin-polarized*, que ciertamente reduce el tiempo de cálculo aproximadamente a la mitad al tener que describir solo una densidad electrónica y no dos, una para cada componente de espín electrónico.

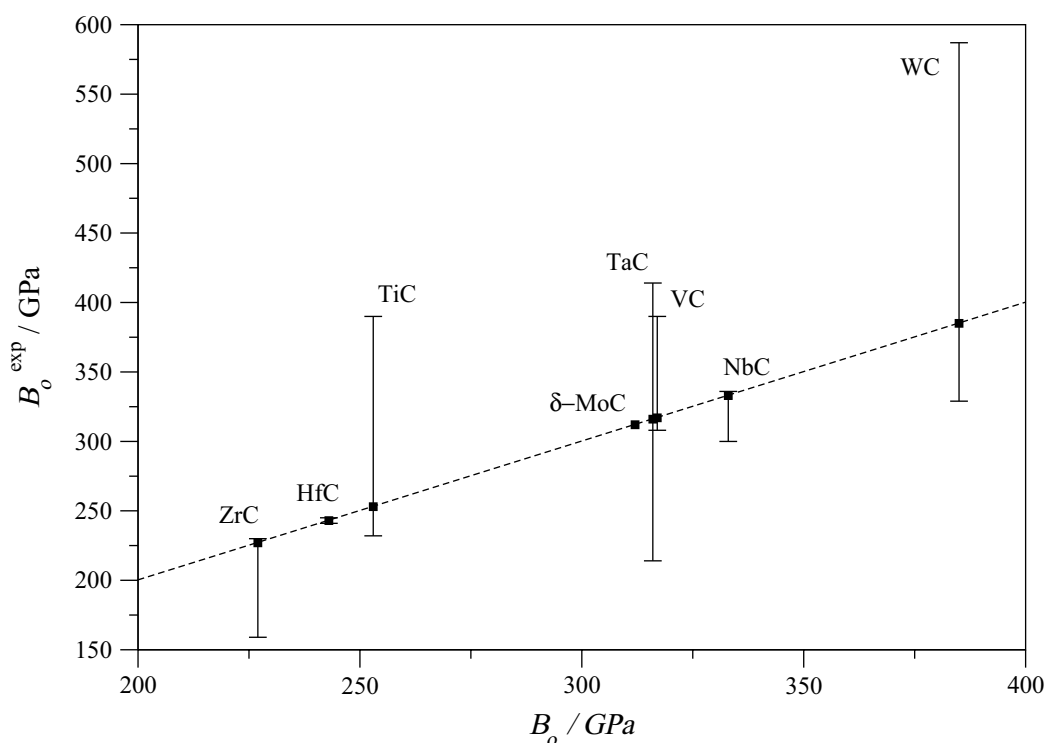
Una vez determinadas la energía cinética de corte para las ondas planas y el número o malla de puntos  $k$  se optimizó el parámetro de celda ( $a_o$ ) de la celda usando los pseudopotenciales y funcionales disponibles. A nivel LDA se probaron el CA<sup>30</sup> y el VWN<sup>31</sup>. A nivel GGA se probaron los funcionales PB<sup>37,40</sup>, PW86<sup>40</sup>, PW91<sup>39</sup>, PBE<sup>41</sup> y RPBE<sup>42</sup>. De todos ellos el PW91 fue el que dio mejores resultados en cuanto a las constantes de celda, en comparación con las constantes de celda experimentales, como se puede ver en la Tabla III.2, aunque otros funcionales GGA daban resultados similares. Los detalles de estos cálculos así como un ejemplo explicativo se encuentran en el apéndice A. Lo importante es resaltar aquí que el funcional PW91 puede reproducir con mucha exactitud las constantes de celda experimentales, siendo las diferencias como mucho del orden de las centésimas de Angstrom y la diferencia relativa en general menor del 1%. No contentos con esto se aprovecharon los cálculos para obtener el módulo de

bulk ( $B_o$ ) de dichos carburos, cuyo cálculo también se detalla en el apéndice A. El módulo de Bulk no es solo interesante como dato experimental en el que validar nuestros cálculos, sino que también porque estudios previos de Zhukov y Gubanov<sup>126</sup> sobre él en los TMC demostraban las posibles relaciones entre el módulo de bulk y las zonas de la densidad de estados, así como otro trabajo de Simunek<sup>127</sup> relacionaba los desplazamientos del nivel de *core* con los módulos de bulk. En lo referente a su uso

para validar nuestros modelos y nivel de cálculo hay que señalar que según el sistema que sea, se pueden encontrar muchos valores experimentales y dispares. De cualquier manera, los valores teóricos obtenidos se encuentran siempre en el rango de valores experimentales<sup>128,129</sup> (Figura III.4), e incluso el valor es muy próximo en el caso del HfC donde sólo hay un valor experimental. A la vista de los resultados obtenidos referentes a los módulos de bulk y constantes de celda, se puede dar por sentado que cálculos DFT usando el funcional PW91 son suficientemente adecuados para el estudio de los carburos de metales de transición de los grupos IV, V y VI.

TMC	$a_o$	$a_o^{(exp)}$	% $a_o$	$B_o$	$B_o^{(exp)}$
TiC	4.323	4.328	0.12	253	232-390
ZrC	4.724	4.683	0.89	227	159-224
HfC	4.653	4.641	0.26	243	241
VC	4.167	4.165	0.05	317	308-390
NbC	4.514	4.469	1.01	333	300-330
TaC	4.485	4.454	0.69	316	214-404
$\delta$ -MoC	4.391	4.270	2.84	312	—
WC	2.929	2.906	0.76	385	329-587

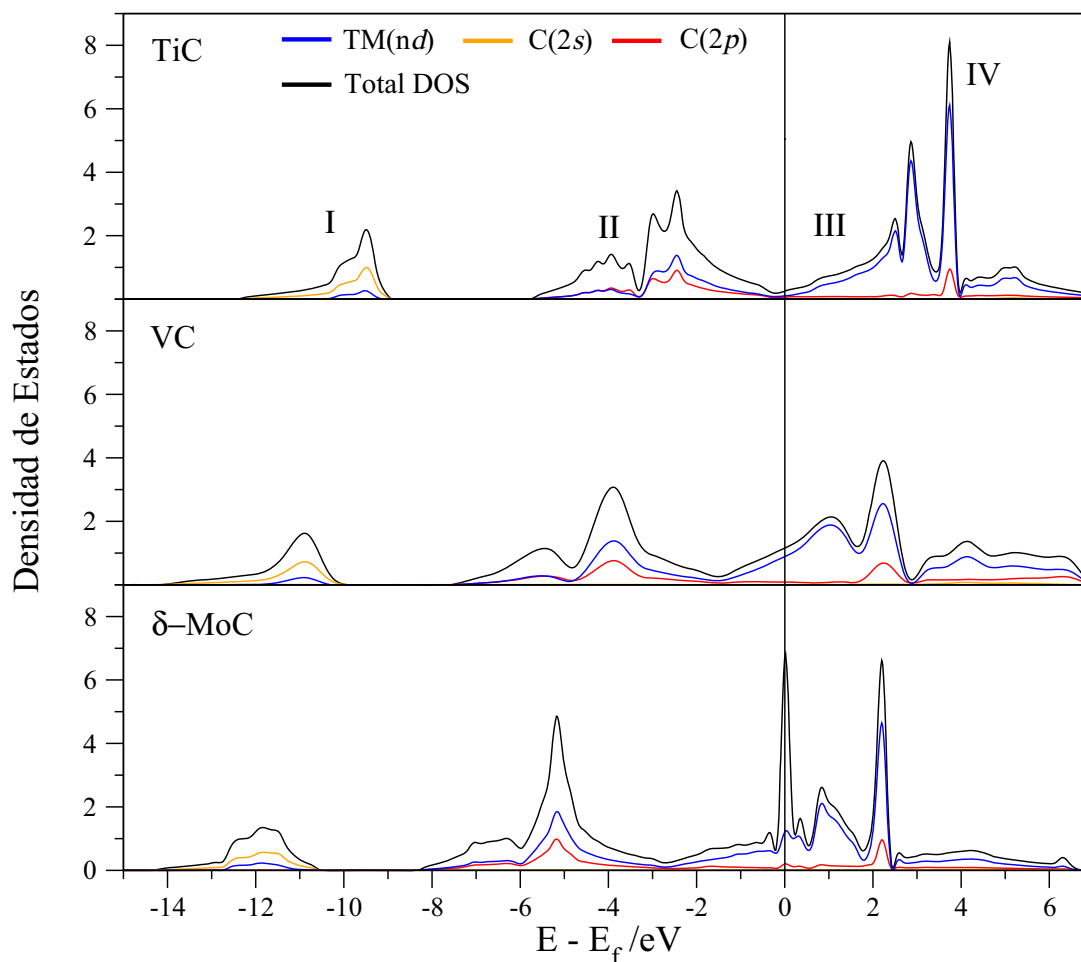
**Tabla III.2** — Constantes de celda ( $a_o$ ) —en Å— tanto teóricas, calculadas a nivel PW91, como experimentales ( $a_o^{(exp)}$ ), así como el % de diferencia entre ellas. Módulos de bulk ( $B_o$ ) teóricos y rango experimental de valores ( $B_o^{(exp)}$ ).



**Figura III.4** — Correspondencia entre el módulo de bulk ( $B_o$ ) teórico y rango experimental de valores ( $B_o^{(exp)}$ ).

El siguiente paso dado fue el estudio del enlace de dichos carburos. Previamente Zhang y colaboradores<sup>130</sup> realizaron una descomposición de la energía cohesiva en interacciones metal-metal, carbono-carbono y metal-carbono estudiando las redes cristalinas de carburos MC 1:1 de toda la tercera serie, así como las subredes de metal o de carbono, con lo que para los casos reales de TiC y VC determinaron que por un lado las interacciones C-C eran despreciables y por otro lado que las interacciones entre metales, y por lo tanto, la contribución de carácter metálico al enlace en estos casos era la responsable del 25% aproximadamente de la energía cohesiva. Las contribuciones covalentes e iónicas provienen entonces de las interacciones carbono-metal, aunque su distinción no resulta trivial.

Así pues, un análisis de la PDOS de los carburos estudiados con la constante de celda optimizada revela, por una parte y de manera clara, el carácter metálico de dichos compuestos, ya que no se observa ningún salto energético entre el último nivel energético ocupado, el nivel de Fermi u HOMO, y el siguiente nivel desocupado, o LUMO, también llamado *band gap*. Se trata pues de compuestos con un continuo de estados, siendo los niveles desocupados cercanos al nivel de Fermi los responsables de la conductividad eléctrica similar a la de los metales de los que se forman, y sus fonones o frecuencias vibracionales de baja energía los responsables de su conductividad térmica. Ciertamente es un problema dentro del formalismo DFT la incorrecta representación de los band gaps, siendo bien conocido el hecho que sea cual sea el funcional utilizado, se infravalora dicho band gap, con lo que un lector cuidadoso podría pensar que el carácter metálico exhibido por dichos carburos puede ser simple-



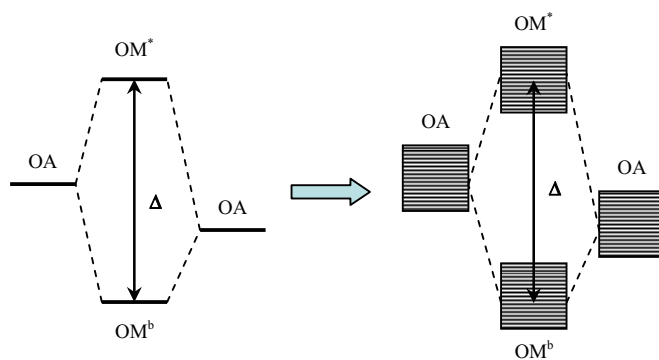
**Figura III.5** — Densidad de estados para TiC, VC y  $\delta$ -MoC. La densidad total se descompone en contribuciones C(2s), C(2p) y M(nd). Las energías se dan respecto al nivel de Fermi ( $E_f$ ) y en eV.

mente un artefacto del DFT, especialmente para los carburos del grupo IV, donde el nivel de Fermi se encuentra en el valle entre dos bandas o regiones. Sin embargo, no nos encontramos ante uno de estos casos. Los cálculos DFT infravaloran el valor del *band gap* cuando éste existe, pero no yerran al describir un carácter metálico *cuando éste existe*. Era meritoria una aclaración en este aspecto.

La Figura III.5 muestra ejemplos de PDOS para casos representativos de carburos de los grupos IV, V y VI, en este caso, TiC, VC y  $\delta$ -MoC. Sea cual sea el sistema observado, se distinguen siempre 4 regiones claras. Por un lado, la banda I o de semi-core formada esencialmente por electrones C(2s). Seguidamente y bajo el nivel de Fermi la región II formada por la banda enlazante solapando orbitales C(2p) y TM(nd). Algunas de estas bandas habían sido descritas en trabajos anteriores<sup>113,114</sup>. La contrapartida antienlazante se encuentra en la región IV, teniendo también una significativa mezcla de orbitales C(2p) y TM(nd), al contrario de lo que se había propuesto anteriormente.<sup>113</sup> Lo que se conocía como zona antienlazante no es tal sino una banda no enlazante, correspondiente a los electrones metálicos deslocalizados que no se encuentra solamente energías superiores a la banda antienlazante, sino también entre ésta y la banda enlazante. Otra discrepancia con los estudios previos es la

importancia de incorporar los electrones 5s en los casos de NbC y  $\delta$ -MoC, ya que estos casi no se mezclan con estados del carbono y se sitúan como una banda muy estrecha en el nivel de Fermi, con lo que favorecerían a priori la conductividad electrónica en dichos carburos.

La hibridación de orbitales *d* de los metales con los 2*p* del carbono es la prueba concluyente del enlace covalente en dichos materiales. Una manera fácil de verlo es imaginar el diagrama de orbitales moleculares formados a partir de combinaciones lineales de orbitales atómicos, dentro de la teoría de orbitales moleculares (*Molecular Orbital Theory – TOM*). Así pues, en un molécula, se pueden combinar orbitales atómicos para formar orbitales moleculares, que pueden ser enlazantes o antienlazantes. Hay también combinaciones en las que algunos orbitales atómicos no se hibridizan y por tanto no cambian su energía, formando orbitales moleculares no enlazantes. Cuando tratamos con un infinito número de estados en un sólido, tenemos entonces bandas en vez de orbitales discretos, aunque los principios de hibridación o solapamientos son los mismos (Figura III.6). De una manera bastante intuitiva, el grado de covalencia está relacionado con el grado de estabilización/desestabilización de los estados enlazantes/antienlazantes. Así pues, podemos calcular la variable  $\Delta$  definida como la separación energética entre los centros de las bandas enlazantes y antienlazantes y asociarla al grado de covalencia en dichos materiales. Debido a que los electrones *d* del metal están involucrados en el enlace metálico se ha calculado el centro de las bandas en base a los electrones C(2*p*) involucrados en los enlaces covalentes. Los valores de  $\Delta$  se encuentran en la tabla III.3.



**Figura III.6** — Esquema de la TOM para moléculas (izquierda) y su extrapolación a sólidos (derecha).

Por otro lado se puede calcular la energía cohesiva ( $E_{coh}$ ) de dichos carburos como la diferencia en energía del estado sólido con respecto al caso donde cada átomo estuviera aislado en el vacío ( $E_M$  y  $E_C$ ). Para ello se calcularon las energías atómicas en el vacío usando una celda de simetría rota de dimensiones  $9 \times 10 \times 11$  Å para la correcta ocupación de los orbitales atómicos, realizando cálculos a punto  $\Gamma$  y *spin-polarized*. La energía cohesiva se obtiene con la siguiente fórmula

genérica aunque los valores listados en la tabla III.3 están dados por pareja de átomos MC, con lo que teniendo 2 parejas de átomos en cada celda unidad (*n*) se ha dividido la energía cohesiva por la mitad.

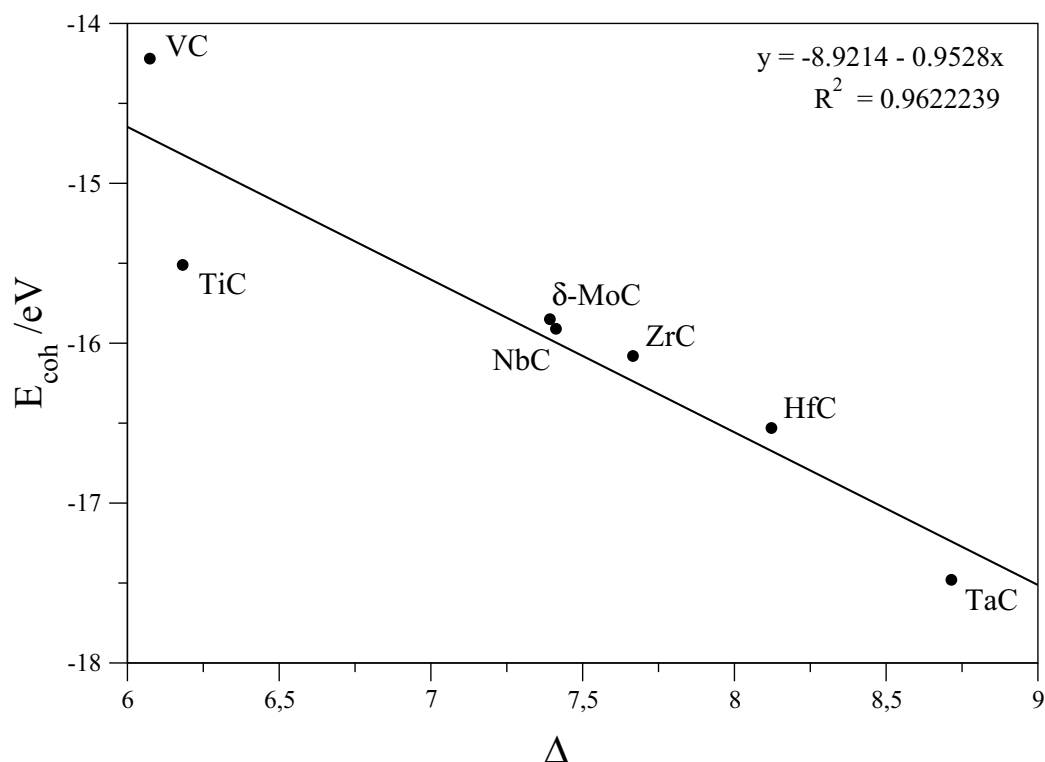
$$E_{coh}^{MC} = E_{MC} - n(E_M + E_C) \tag{3.1}$$

Llegados a este punto se observa, por un lado, una muy elevada energía cohesiva, que explicaría los elevadísimos puntos de fusión en dichos materiales. Comparando los valores de la energía cohesiva calculados con los valores experimentales se encuentra una muy buena concordancia<sup>126,131-134</sup>, siendo al menos

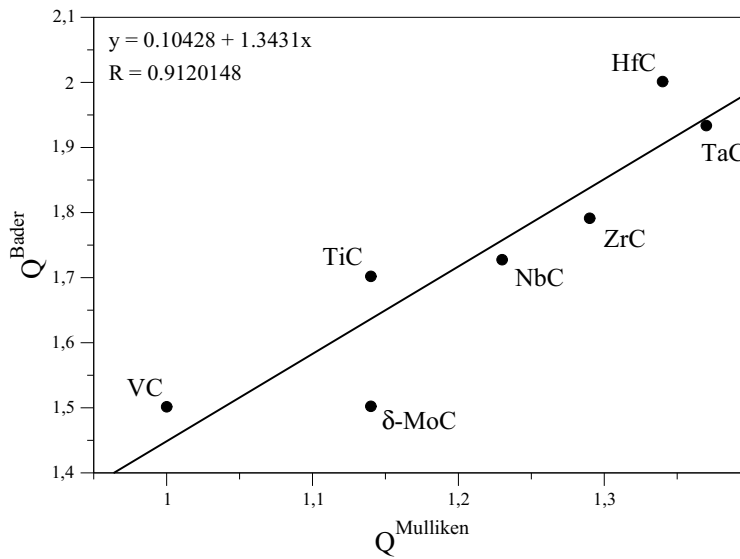
significativamente mejores que anteriores cálculos a nivel LDA<sup>116-118</sup> que sobreestimaban el enlace. Por otro lado, se encuentra una dependencia lineal (Figura III.7) entre la energía cohesiva y la separación entre bandas enlazantes y antienlazantes — el término  $\Delta$  se ha calculado usando los valores de energía del centro de la componente C(2p) de ambas bandas—. Así pues se puede concluir que la covalencia del enlace en los carburos es la marca distintiva entre ellos, observándose más covalencia en aquellos Carburos más cohesionados, y disminuyendo en general al bajar por un grupo. La disminución a lo largo de una serie no es tan patente. De forma aproximada se podría obtener el valor de la energía cohesiva cuando el grado de covalencia es nulo, es decir, la ordenada en el origen, que es 8.9 eV. Este valor correspondería a las contribuciones metálica e iónica juntas.

TMC	$E_{coh}^{PW91}$	$E_{coh}^{exp}$	$E_{coh}^{LDA}$	$\Delta$
TiC	15.11	14.31 ± 0.14	18.29	6.18
ZrC	16.08	15.86 ± 0.19	17.69	7.67
HfC	16.53	16.22 ± 0.16	—	8.12
VC	14.22	13.88 ± 0.16	17.44	6.07
NbC	15.91	16.52 ± 0.19	17.25	7.41
TaC	17.48	17.12 ± 0.14	—	8.72
$\delta$ -MoC	15.85	14.45 ± 0.19	15.78	7.39
WC	16.67	16.49 ± 0.22	—	5.45

**Tabla III.3** — Energías cohesivas por par de átomos MC calculadas a nivel PW91;  $E_{coh}^{PW91}$ , a nivel LDA<sup>116-118</sup>;  $E_{coh}^{LDA}$  y el valor experimental<sup>126,131-134</sup>,  $E_{coh}^{exp}$ . Diferencia de energías entre las bandas enlazante y antienlazante;  $\Delta$ . Todos los valores se dan en eV.

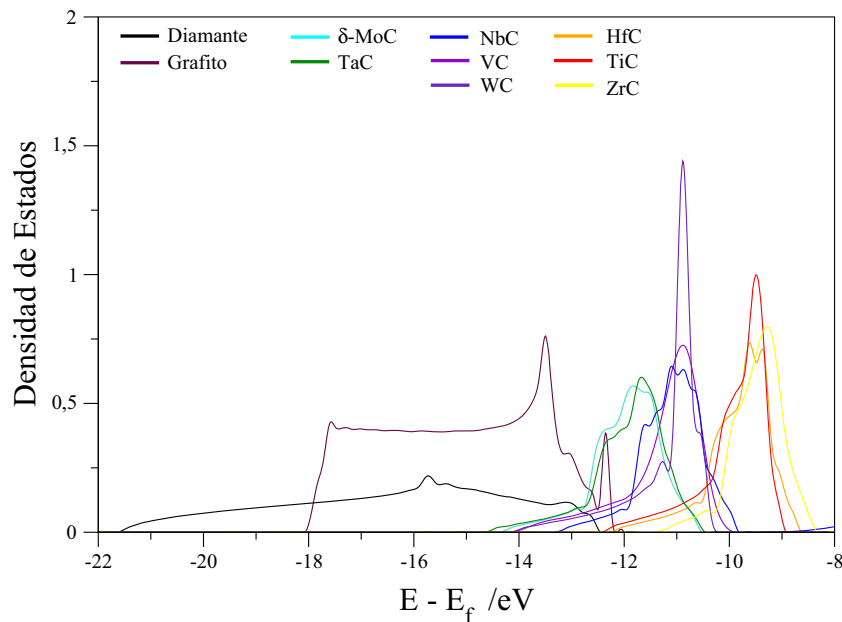


**Figura III.7** — Dependencia lineal y regresión de la energía cohesiva,  $E_{coh}$ , frente a la separación entre las zonas enlazante y antienlazante,  $\Delta$ .



**Figura III.8** — Proporcionalidad de valores entre las cargas de Mulliken,  $Q^{\text{Mulliken}}$ , y las obtenidas del análisis topológico de Bader,  $Q^{\text{Bader}}$ .

La parte iónica del enlace surge de la transferencia de carga metal→carbono y se puede cuantificar sea con las cargas de Mulliken o las cargas de Bader obtenidas mediante el análisis de la densidad electrónica. Ambas magnitudes, aunque discrepan en valor, no discrepan en tendencia, como se puede observar por la proporcionalidad de valores en la Figura III.8. Por otro lado, esta transferencia de carga es responsable de los desplazamientos o *shifts* observados de los niveles de core. El nivel C(2s), aún siendo de *semicore*, también sufre de estos desplazamientos originados por el carácter iónico del enlace (Figura III.9). Así pues, si comparamos la energía de este nivel o banda con un caso 100% covalente como es el diamante, o incluso un caso covalente con conductividad electrónica como el grafito, no solamente vemos un desplazamiento a niveles más positivos, sino que dichos niveles se agrupan. Podemos ver así una



**Figura III.9** — Desplazamiento de la banda C(2s) de los TMC respecto a los casos covalentes de grafito y diamante debido a la transferencia de carga.

distribución de los carburos por grupos, aunque con un intercambio de TaC y WC entre los grupos V y VI, siendo posible que el WC se presente en otra zona por su diferente estructura cristalina. Por otro lado dicha banda es más estrecha en los carburos, lo que implica una mayor localización electrónica. Las tendencias de dicha representación concuerdan con las de la transferencia de carga evidenciando un mayor carácter iónico a lo largo de una serie, aunque la tendencia de mayor ionicidad al bajar en un grupo sólo se evidencia mirando las cargas. En este sentido ionicidad y covalencia son caracteres opuestos a lo largo de los grupos por sus tendencias diferentes.

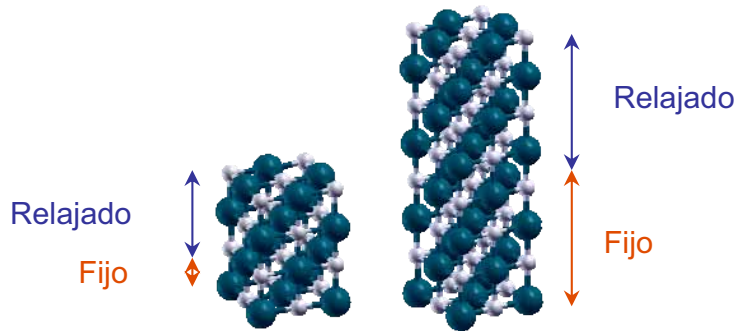
Hasta aquí hemos explicado la triple naturaleza del enlace en los carburos metálicos, su mayor o menor importancia y explicado varias propiedades como la conductividad eléctrica y térmica, sus altos puntos de fusión y su estructura cristalina. Sin embargo, la química que se pueda realizar con ellos está íntimamente ligada con su estructura superficial, que es donde se realizará el fenómeno catalítico. El siguiente punto trata de la estructura electrónica y geométrica de dichas superficies.

## 2. Superficie

Existen varios trabajos previos que tratan con las superficies de los carburos aquí estudiados. Por un lado, las superficies con bajos índices de Miller han sido estudiadas experimentalmente y con detalle para el TiC<sup>135</sup>, determinándose que la más estable es la (001), seguida por la (111) que se revela terminada en una capa de átomos metálicos. Por último, la superficie (011) no es estable sino que a cambio es una superficie (310) exponiendo planos (001). Otro tema recurrente son los desplazamientos de los niveles de *core* de los átomos superficiales debidos a la presencia de la superficie, o mirado de otro modo, a la falta de coordinación en dichos defectos de la estructura cristalina infinita. Sin embargo, los estudios previos se centran en el caso del TiC, y además, presentan contradicciones, al igual que pasaba en el bulk con el HfC y TaC<sup>111</sup>. Así pues, cálculos DFT a nivel LDA<sup>136</sup> no muestran ningún cambio en el nivel C(1s) y apenas un desplazamiento (*shift*) positivo de 0.05 eV para el Ti(2s). Sin embargo, experimentos de fotoemisión muestran un shift para el nivel C(1s)<sup>137</sup>. Análisis teóricos al detalle sobre la causa del los *core level shift* superficiales demuestran que éstos tienen varias causas que se contraponen y cancelan, con lo que frecuentemente se da el caso de shifts de menos de 0.5 eV<sup>110,138</sup>. En general se precisa más información experimental usando la espectroscopia de niveles de *core* de alta definición usando luz sincrotrón.

Por último, un tema con mucha menos controversia es el referente a la ondulación de la superficie (001). Aunque en un primer momento no se apreciaba ondulación en la superficie (001) del TiC<sup>139</sup>, mediante experimentos de espectroscopia de dispersión iónica por impactos de colisión (*Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy – ICISS*) no revelaban ninguna ondulación en la superficie, si lo hacían para el TaC<sup>140</sup>. Experimentos de difracción electrónica de baja intensidad (*Low Energy Electron Diffraction – LEED*) mostraban una ondulación (*rumpling* o *rippling*) de las superficies de TiC<sup>141</sup>. En cambio, experimentos de espectroscopia de dispersión electrónica de energía media de alta resolución (*High Resolution Medium-Energy Ion Scattering Spectroscopy – HRMEISS*) mostraban la ondulación tanto para TiC como para TaC<sup>142</sup>. El *rumpling* de ambos sistemas ha sido reproducido a nivel LDA usando una base FP-LMTO<sup>143,144</sup>. Experimentalmente se ha intentado observar la ondulación en otros casos, como el HfC<sup>145</sup>, aunque desde el punto de vista teórico y con la salvedad de

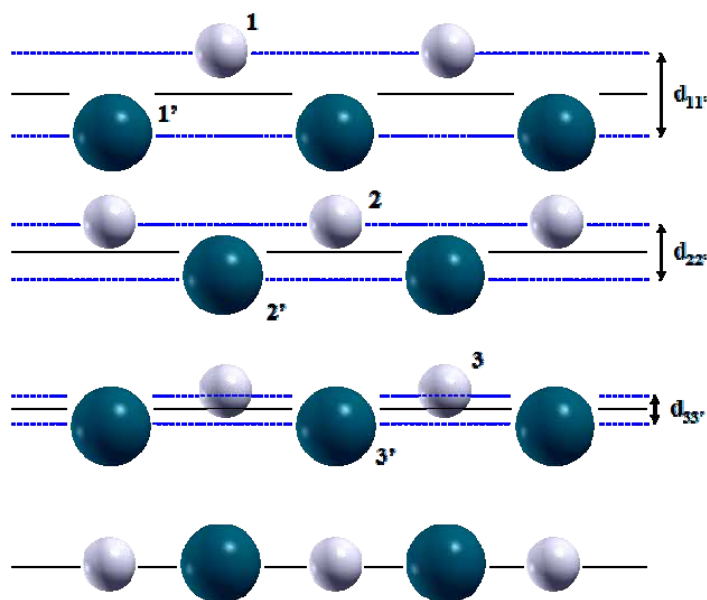




**Figura III.10** — Modelos de slab de 4 y 8 capas, indicando qué capas se han fijado a las distancias del bulk optimizado, y cuales se han dejado optimizar para representar la superficie.

un estudio de Hugosson y colaboradores<sup>146</sup> sobre la uperficie (001) sin relajar, o congelada del bulk (*bulk-frozen*) de diversos carburos, estas superficies no han sido estudiadas.

Para mediar en este asunto se realizaron una serie de cálculos<sup>107</sup> de la superficie (001) de los carburos estudiados para el bulk salvo el WC, ya que debido a su diferente estructura cristalina la discusión de la ondulación superficial y estabilidad relativa de superficies está fuera de ámbito. Para la realización del los cálculos de superficie se ha utilizado el modelo de slab. En un primer principio se utilizaron dos modelos diferentes, de 4 y 8 capas respectivamente, fijando 1 o 4 capas en uno de los lados del slab para representar el bulk y optimizando las posiciones de los átomos en el resto (Figura III.10). Los resultados de las relajaciones de la geometría revelan que los átomos de carbono superficiales se desplazan hacia afuera, alejándose del bulk, mientras que los átomos metálicos lo hacen a la inversa. Este comportamiento se observa tanto para los átomos de la primera capa como para el resto, aunque la magnitud disminuye al adentrarse en capas más internas. La magnitud de dicho *rumpling* se puede calcular midiendo el desplazamiento de las subcapas de átomos de carbono o de átomos metálicos respecto a la posición que ocuparían si no existiesen dichos desplazamientos.



**Figura III.11** — Esquema del *rumpling* en la superficie (001) de los TMC.

Así pues definimos para una cierta capa  $n$ , los átomos  $n$  y  $n'$  para átomos de carbono y metálicos respectivamente, y  $d_{nn'}$  la magnitud del *rumpling* en la capa  $n$ , mientras que  $d_{n(n+1)'}$  o  $d_{(n+1)n'}$  las distancias entre átomos metálicos y de carbono de capas diferentes. El tanto por ciento de *rumpling* se calcula con respecto a la distancia entre capas para un caso en el que no haya ondulación. Los valores de ondulación y distancias para cada capa de cada carburo se detallan en las Tabla III.4 para los modelos de slab de 4 y 8 capas. Mirando los va-

lores calculados en el slab de 4 capas y comparando con aquellos disponibles experimentalmente para los casos de TiC<sup>140</sup>, TaC<sup>141</sup> y HfC<sup>145</sup>, se observa una muy buena descripción del fenómeno, estando todos los valores dentro del rango de precisión de los experimentos (0.03 Å), con la sola salvedad de la segunda capa para el TaC. De toda manera, el slab de 8 capas corrige esta salvedad. Estos valores PW91 son mucho más cercanos a los valores experimentales que aquellos obtenidos a nivel LDA por Kobayashi<sup>147</sup>, que encontraron un *rumpling* significativo para los sistemas estudiados experimentalmente, amén del NbC y ZrC, aunque los valores obtenidos a nivel LDA están sobreestimados en un 2% respecto a los presentes calculados a nivel GGA.

	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	Ta	δ-MoC
d <sub>11</sub> '	0.14/6.5* 0.11/5.1	0.09/3.8	0.11/4.7* 0.09/3.9	0.18/8.7	0.18/8.0	0.20/9.0* 0.20/8.9	0.25/11.4
d <sub>22</sub> '	0.03/1.4* 0.04/1.8	0.05/2.1	0.03/1.3* 0.04/1.7	0.07/3.4	0.05/2.2	0.04/1.8* 0.05/2.2	0.08/3.6
d <sub>33</sub> '	0.02/0.9	0.02/0.8	0.01/0.4	0.02/1.0	0.02/0.9	0.03/1.3	0.00/0.0
d <sub>44</sub> '	0.00/0.0	0.00/0.0	0.00/0.0	-0.02/-1.0	-0.04/-1.8	-0.05/-2.2	-0.01/-0.5
d <sub>11</sub> '	0.11/5.1	0.08/3.4	0.08/3.4	0.17/8.2	0.17/7.6	0.22/9.8	0.24/10.9
d <sub>22</sub> '	0.03/1.4	0.03/1.3	0.03/1.3	0.09/4.3	0.12/5.3	0.16/7.1	0.05/2.3
d <sub>33</sub> '	-0.03/-1.4	-0.03/-1.3	-0.03/-1.3	-0.09/-4.3	-0.14/-6.2	-0.17/-7.6	-0.06/-2.7

**Tabla III.4** — Valores calculados y experimentales<sup>140,141,145</sup> (\*) del *rumpling* en cada capa, dados en Å; tanto por ciento respecto a un sistema sin *rumpling* (azul). Los valores superiores pertenecen al modelo de slab de 8 capas. Los valores inferiores, al modelo de slab de 4 capas.

De cualquier manera, con ambos modelos de slab se observa que el *rumpling* disminuye capa a capa, y que aumenta a lo largo de una serie de la tabla periódica. La ondulación de la primera capa, la más afectada, ronda un valor promedio de 4% para los carburos del grupo IV, casi el 9% en el grupo V, y del 11% en el grupo VI. En el slab de 4 capas observamos que la tercera capa percibe el efecto de la superficie por el lado del bulk, teniendo un *rumpling* inverso, o la imagen especular del *rumpling* de la segunda capa. Lo mismo ocurre para la cuarta capa en el slab de 8 capas, aunque en mucho menor grado. De estos últimos valores se puede sentenciar que la ondulación se puede despreciar en la tercera capa al ser en general menor del 1%, con la salvedad del TaC donde es del 1.3%.

La energía superficial, o energía necesaria para formar una determinada superficie por átomo superficial a partir del bulk del material, se puede calcular para ambos modelos. Debido a que en nuestro modelo generamos dos superficies, una relajada, y otra sin relajar, hace falta calcular la energía de la superficie sin relajar y sustraerla de la relajada. El cálculo se realiza mediante las siguientes fórmulas:

$$E_{unrelax} = \frac{E_{slab}^{unrelax}(n) - 2nE_{bulk}}{2n_{sup}} \quad (3.2)$$

$$E_{relax} = \frac{E_{slab}^{relax}(n) - 2nE_{bulk}}{n_{sup}} - E_{unrelax} \quad (3.3)$$

donde  $E_{unrelax}$  es la energía superficial de una superficie sin relajar,  $E_{slab}^{unrelax}(n)$  la energía de un slab sin relajar de  $n$  átomos,  $E_{bulk}$  la energía por átomo del bulk y  $n_{sup}$  el número de átomos superficiales del slab. En la tabla III.5 se recogen las energías superficiales para los casos sin y con relajación para los slabs de 4 y 8 capas, comparados con los

	Slab 4		Slab 8		Slab 7
	$E_{relax}$	$E_{unrelax}$	$E_{relax}$	$E_{unrelax}$	$E_{unrelax}$
TiC	0.48	0.52	0.48	0.52	0.83
ZrC	0.55	0.58	0.54	0.57	0.86
HfC	0.55	0.64	0.59	0.63	0.90
VC	0.28	0.43	0.30	0.44	0.77
NbC	0.38	0.55	0.47	0.52	0.87
TaC	0.37	0.71	0.48	0.61	0.88
δ-MoC	0.19	0.44	0.28	0.46	0.77

**Tabla III.6** — Energías de formación de las superficies (001) relajadas,  $E_{relax}$ , y sin relajar,  $E_{unrelax}$ , de los TMC, dadas en eV. Las dos primeras columnas corresponden a los resultados obtenidos para el slab de 4 capas. Las 2 siguientes corresponden al slab de 8 capas, y la última columna a los valores obtenidos a nivel LMTO/LDA de Hugosson y colaboradores<sup>146</sup>.

valores obtenidos previamente por Hugosson y colaboradores<sup>146</sup> a nivel LDA usando LMTO sobre un slab de 7 capas. Sobre dichos valores hay que destacar, por un lado, que el *rumpling* favorece la formación de las superficies, cuanto más en cuanto más *rumpling* haya, rebajando la energía superficial, o energía necesaria para formar dicha superficie.

En una segunda instancia, el incorporar el *rumpling* es importante para la correcta descripción

de la superficie, sobretodo en aquellos casos donde es más acusado, como el TaC o δ-MoC. Por último, que las energías superficiales son mucho menores que las energías cohesivas, demostrando así la relativa fragilidad de estos materiales. Las diferencias obtenidas para la energía superficial incluyendo el *rumpling* para el slab de 4 capas no difieren mucho de las mismas para el slab de 8 capas, siendo la diferencia como mucho de 0.1 eV y solo en algunos casos. Esto contrasta con la diferencia sistemática de los valores comparados con estudios previos donde las diferencias son siempre como mínimo de 0.3 eV.<sup>146</sup> Esta diferencia se explica por un lado del uso en anteriores estudios de la aproximación esférica atómica (*Atomic Sphere Approximation – ASA*), que en algunos casos puede ser de ~0.15 eV, y por otro lado al uso LDA, que sobrevalora el enlace, aumentando el coste de generación de dichas superficies y siendo responsable del resto de la diferencia en energías no explicada por el uso de la ASA.

	$\phi_{unrelax}$	$\phi_{relax}$	$\phi_{LDA}$	$\phi_{exp}$
TiC	4.08	4.40	4.94	3.8/4.1
ZrC	3.73	3.97	4.45	3.5
HfC	3.75	4.02	4.45	4.63
VC	3.94	4.19	5.02	4.3
NbC	3.38	3.66	4.45	4.1
TaC	3.33	3.61	4.36	4.38
δ-MoC	4.00	4.38	5.10	—

**Tabla III.6** — Funciones trabajo ( $\phi$ ) calculadas para el modelo de slab de 8 capas relajado ( $\phi_{relax}$ ) y sin relajar ( $\phi_{unrelax}$ ), así como los valores anteriormente obtenidos a nivel LDA/LMTO<sup>146</sup> y los valores experimentales<sup>148-150</sup>.

No sólo el *rumpling* es importante para la correcta descripción de las superficies sino para su reactividad. También afecta a la función trabajo, una suerte de potencial de ionización de la superficie extendida, que está íntimamente relacionada con los procesos de transferencia de carga sustrato→adsorbato. La tabla III.6 muestra las  $\phi$  calculadas para los slabs relajados y sin relajar, comparados con los valores teóricos de de Hugosson<sup>146</sup> a nivel LDA/LMTO y los valores experimentales.<sup>148-150</sup> Los resultados revelan que salvo para contadas ocasiones (TiC, ZrC), el rumpling aumenta los valores de  $\phi$  y los acerca a los valores experimentales. Por otro lado, los anteriores cálculos a nivel LDA proporcionan valores de  $\phi$  mucho más grandes y alejados de los valores experimentales que los GGA, debido a la sobrevaloración del enlace. Por último, una valoración de la DOS con respecto a la del bulk muestra en todos los casos un estrechamiento de las bandas enlazantes y antienlazantes, debido a una desestabilización de los niveles bajo el nivel de Fermi y una estabilización de los niveles por encima del nivel de Fermi. Esta diferencia emerge de la falta de coordinación debido a la formación de la superficie, de manera que los átomos superficiales pierden su simetría cúbica y los orbitales degenerados en tres direcciones se separan en dos componentes (tipo  $a_1$  y  $e$ ). Por otro lado, el *rumpling* implica una mayor separación de los átomos de carbono y metálicos, que se desplazan en sentidos opuestos.

### 3. Nanopartículas

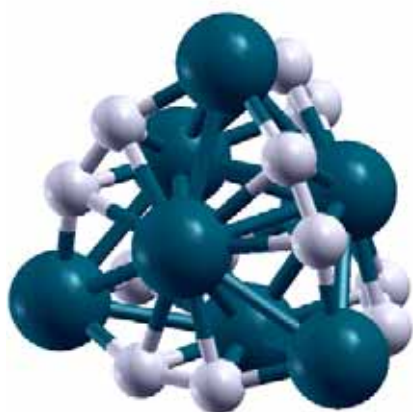
Diversos experimentos de espectroscopia de masas revelaron a principios de los noventa la existencia de nanopartículas de carburo metálicos con determinadas estequiometrías o números mágicos. Así por un lado el grupo de Castleman<sup>6,151,152</sup> descubrió la existencia del  $Ti_8C_{12}$  en 1992, y dos años más tarde el grupo de Pilgrim descubrió la de la nanopartícula con estequiometría  $Ti_{14}C_{13}$ .<sup>7</sup> Estas nanopartículas tienen una estabilidad especial, y debido a su diferente proporción C/M pueden tener reactividades similares. El descubrimiento de ambos se hizo sobre el TiC aunque es extensivo a carburos similares, como el  $V_8C_{12}$ ,  $Mo_8C_{12}$ .<sup>7</sup> De otros nanocrisales, sólo se han estudiado los de  $V_{14}C_{13}$ ,<sup>7</sup> y solo desde el punto de vista experimental. De todas maneras, toda la discusión posterior ha terciado sobre los carburos de Ti. Por un lado un tema de controversia ha sido la estructura del  $Ti_8C_{12}$  (denominado *MetCar*). Castleman apuntó en un principio a una estructura esferooidal, como la planteada para los fulerenos, ilustrada en la Figura III.12, que se basa simplemente en una suerte de dodecaedro, aunque con simetría  $T_h$ . Esta se puede ver también como un cubo de átomos metálicos en los que grupos  $C_2$  sobresalen de las caras. En esta estructura todos los átomos metálicos son equivalentes, al igual que los átomos de carbono. Otra estructura más cerrada fue propuesta a posteriori, en la que se forma un tetraedro con simetría  $T_d$  (Figura III.13) en la que coexisten átomos metálicos internos ( $Ti^I$ ) situados en los centros de las caras del tetraedro, y átomos metálicos externos ( $Ti^0$ ) situados en los vértices. Los grupos  $C_2$  se sitúan en los lados.



**Figura III.12** — Estructura  $T_h$  de  $Ti_8C_{12}$ .

Aunque en un principio se hablaba de coexistencia de ambos isómeros<sup>153</sup>, hoy en día se reconoce que el isómero  $T_d$  es más estable, ya que presenta una mayor energía de formación, como es natural ya que implica 36 enlaces frente a los 24 de la forma  $T_h$ .

Asimismo los datos experimentales por Wang<sup>154,155</sup> en 1997 señalaban también a esta última estructura, ante la cual Castleman claudicó<sup>156</sup> en detrimento de la dodecaédrica propuesta inicialmente. Por otro lado estudios usando algoritmos genéticos<sup>157,158</sup> también demostraban que la estequiometría  $Ti_8C_{12}$  y forma  $T_d$  eran un mínimo global de la hipersuperficie de potencial, quedando patente su especial estabilidad<sup>159</sup>, aunque no desvelaban las razones del porqué. A parte de este último trabajo ha habido varios estudios que demostraban la especial estabilidad de la forma  $T_d$ <sup>160</sup>, especialmente concluyentes fueron unos estudios sistemáticos realizados por Rohmer y colaboradores<sup>161-163</sup>, en los que analizaban la topología de siete estructuras incluyendo formas distorsionadas del  $T_d$ , como la  $D_2$ ,  $D_{2d}$ ,  $C_{2v}$ , distintos tipos de  $D_{3d}$  y  $C_s$ , y otros por Dance<sup>164,165</sup> a nivel DFT. Éstos ponían el punto final a una discusión a nivel teórico sobre cuál es el mínimo global, en la que se habían defendido las estructuras de dodecaedro de Castleman<sup>166-169</sup>, e incluso otras estructuras más dispares como cubos<sup>170</sup>



**Figura III.13** — Estructura  $T_d$  de  $Ti_8C_{12}$  (MetCar).

o cajas  $C_{12}$  recubiertas de átomos metálicos.<sup>171</sup> La estructura de la partícula  $Ti_{14}C_{13}$ , a la que se denominó nanocrystal, ha sufrido sin embargo mucha menos controversia estableciéndose su estructura como cúbica (Figura III.14) con átomos metálicos en los centros de las caras y vértices, mientras que los átomos de carbono se sitúan en los lados y en el centro de la nanopartícula.

Aún así la discusión de la forma tetraédrica para el MetCar no está cerrada. Por un lado varios estudios a nivel teórico por Dance<sup>164,165</sup> a nivel CI y Liu<sup>172</sup> con cálculos DFT demuestran que, aunque cercano en energía, una forma ligeramente distorsionada del  $T_d$  con grupo de simetría  $D_{2d}$  es la forma más estable. Así lo demuestran las comparaciones entre los espectros IR teóricos calculados y los experimentales<sup>173,174</sup>, que remarcan la especial estabilidad de la forma distorsionada del  $T_d$ . Por otro lado, respecto a la discusión del estado fundamental del MetCar, Rohmer y colaboradores encontraron que el estado fundamental calculado a nivel HF era un quintuplete  $^5A_2$ , en el que había cuatro estados degenerados correspondientes a orbitales  $dz^2$  de los metales interiores. Sin embargo, cálculos CI demostraban que, aunque cercano en energía, el estado fundamental era un singulete  $^1A_2$ . Sin embargo, la distorsión Jahn-Teller del estado quintuplete podría explicar la estabilidad extra de la forma  $D_{2d}$ .

Estas nanopartículas se han estudiado, fundamentalmente desde el punto de vista teórico, como posibles catalizadores para procesos que incluyan azufre, como la descomposición de  $SO_2$ <sup>172,175</sup> con tiofeno<sup>176</sup>, procesos de desulfurización<sup>177</sup>, sulfonización de carburos<sup>178</sup>, así como procesos con halógenos<sup>153</sup> y más recientemente, la posible utilización de los MetCar y nanocrystal, sea en forma asilada o formando superestructuras, como sistemas de almacenaje de  $H_2$  en vehículos.<sup>179,180</sup>



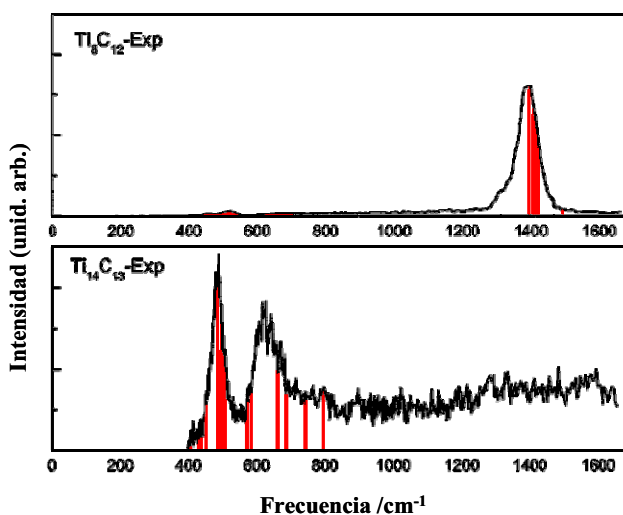
**Figura III.14** — Estructura cúbica del  $Ti_{14}C_{13}$ .

Para la realización de nuestro estudio sobre el MetCar y nanocrystal de carburo de titanio se ha optado por la forma ligeramente distorsionada del  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  y la forma cúbica del  $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13}$ . Hemos dispuesto los modelos estudiados dentro de una celda cúbica de dimensiones grandes ( $15 \times 15 \times 15 \text{ \AA}$ ) para evitar interacciones entre nanopartículas vecinales. Las optimizaciones geométricas corroboran las estructuras propuestas anteriormente. Más allá, las energías cohesivas por átomo, listadas en la Tabla III.8 junto con otros valores de la estructura son consistentes con los datos anteriormente calculados a nivel RPBE por Liu.<sup>172</sup> Por otra parte, cálculos *spin-polarized* corroboran la pequeña diferencia entre los estados singlete y triplete. De aquí en adelante, y dado que se ha demostrado que las energías de reacción sobre estos sistemas son poco dependientes del estado en que se encuentre<sup>179</sup>, se optará por realizar los cálculos a nivel spin-restricted, debido a su menor coste computacional.

	$E_{\text{coh}}$
TiC	-7.56
$\text{Ti}_8\text{C}_{12}$	-6.60
$\text{Ti}_{14}\text{C}_{13}$	-6.37

**Tabla III.8** — Energías cohesivas por átomo, en eV.

La validez de nuestras aproximaciones y nivel de cálculo para estudiar estas nanopartículas se ha confirmado comparando el espectro vibracional tanto teórico como experimental. En la Figura III.15 se puede observar claramente como en ambos casos se reproduce con bastante exactitud las posiciones de las bandas de los espectros vibracionales experimentales<sup>172,181</sup>, con lo que corroboramos que estamos tratando con un modelo suficientemente adecuado y podemos, por lo tanto, usarlo para estudiar reactividad sobre ellos, estudio que se detallada en el capítulo V.



**Figura III.15** — Espectros vibracionales del MetCar ( $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$ ) y nanocrystal ( $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13}$ ) así como las posiciones de las vibraciones calculadas (líneas en rojo).

# **Oxidación de carburos**

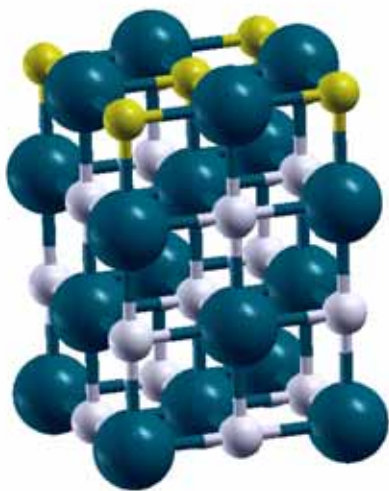




# Capítulo IV

## Oxidación de Carburos

Además de su comportamiento catalítico similar a los elementos del grupo del platino<sup>4</sup>, los TMC son catalizadores muy atractivos debido a su tolerancia al envenenamiento por azufre<sup>178,182,183</sup> y su resistencia a la formación de carbón<sup>184,185</sup>, siendo ambos procesos una de las causas más comunes de la desactivación de catalizadores basados en dichos metales nobles. Esto los convierte en potenciales catalizadores para la reconversión de vapor<sup>183,184</sup> e incluso en la industria de celdas de combustible.<sup>186</sup> Sin embargo los TMC adolecen de un agente nocivo, el oxígeno molecular. Es por ello que el estudio de las interacciones del O<sub>2</sub> con las superficies de TMC es de vital interés. Así lo demuestran numerosos artículos experimentales en los que se estudian TMC con diversas técnicas de ciencia de superficie, como LEED<sup>187-189,204</sup>, espectroscopia de fotoemisión electrónica con resolución angular<sup>202</sup> (*Angle Resolved Photoemission Electron Spectroscopy – ARPES*), difracción energética de alta resolución<sup>190</sup> (*High Resolution Energy Electron Diffraction – HREED*), HREELS<sup>188,191</sup>, NEXAFS<sup>191</sup>, XPS<sup>191-195</sup>, las espectroscopias de absorción de rayos X<sup>188</sup> (*X-ray Absorption Spectroscopy – XAS*), electrónica Auger<sup>196</sup> (*Auger Electron Spectroscopy – AES*), de dominio temporal<sup>189</sup> (*Time-Domain Spectroscopy – TDS*), y de fotoemisión de rayos ultravioletas<sup>189</sup> (*Ultraviolet Photoemission Spectroscopy – UPS*), por microscopio electrónico<sup>197</sup> (*Scanning Electron Microscope – SEM*), difracción de rayos X<sup>198</sup> (*X-Ray Diffraction – XRD*), microscopio de efecto túnel<sup>199</sup> (*Scanning Tunneling Microscope – STM*) y con microscopio de fuerzas atómicas<sup>204</sup> (*Atomic Force Microscope – AFM*). Sin embargo todos estos estudios se restringen a sólo unos pocos sistemas: MoC<sup>189,191,193-195,200,201</sup>, TiC<sup>196,198,199,202</sup> y ZrC<sup>187,197,204,210</sup>, y muy pocos se centran en la superficie (001).



**Figura IV.1** — Ilustración del oxycarburo de titanio, en el que en la primera capa se han sustituido los átomos de carbono por átomos de oxígeno.

Para los TMC, la superficie más estable es la (001), amén de ser la más interesante desde el punto catalítico por su moderada actividad, en contraste con la (111), con una actividad similar al metal del que procede un determinado TMC. Sin embargo, al exponer dicha superficie (001) a O<sub>2</sub>, como se ha observado con el TiC<sup>202</sup> y ZrC<sup>203,204</sup>, y llevándola a temperaturas elevadas de aproximadamente 1000 °C, se acaba generando una capa de óxido en la superficie con estructura regular (1×1), una parte del oxígeno insiriéndose dentro de la estructura cristalina (Figura IV.1), y otra parte eliminando el carbono superficial en forma de CO<sub>x</sub>, con lo que al final se forma un compuesto llamado oxycarburo. La actividad de esta estructura superficial es comparable a la de las superficies (111)<sup>205-207</sup>, con lo que resultan demasiado reactivas y en principio inútiles para procesos

catalíticos. Aún a pesar de esto, la adsorción de oxígeno no es completamente inútil, y puede tener salidas en otras aplicaciones, como por ejemplo, aplicaciones mecánicas. Por ejemplo, se ha comprobado mediante estudios AFM que la adsorción de oxígeno sobre VC(001) rebaja las propiedades de fricción de éste en un 40%.<sup>208</sup> Sin embargo, el uso de oxycarburos cae fuera del ámbito de esta tesis doctoral, y sólo nos centraremos en su formación.

La formación de oxycarburos en las superficies (001) de los TMC se puede dividir en varios procesos:

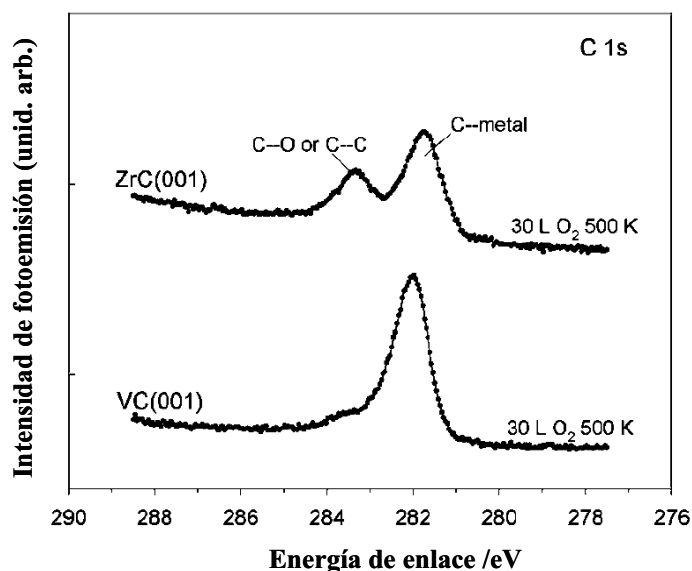
- Adsorción de O<sub>2</sub>
- Disociación de O<sub>2</sub>
- Adsorción de oxígeno atómico
- Intercambio de oxígeno con carbono superficial
- Reacción de carbono superficial con oxígeno
- Desorción de compuestos CO<sub>x</sub>

Los tres últimos procesos pueden ocurrir de diferentes maneras. Así pues se puede concebir una reacción directa del O<sub>2</sub> con carbono superficial para formar CO<sub>2</sub>, aunque es más plausible la reacción de oxígeno atómico con carbono para formar CO, que luego puede desorber o continuar reaccionando con oxígeno atómico para formar CO<sub>2</sub>, que desorbería finalmente. El intercambio del oxígeno con el carbono superficial puede ocurrir asimismo de diversas maneras. Una simple es que si el oxígeno adsorbido elimina el carbono superficial, se forman vacantes de carbono que se ocupan por átomos de oxígeno. Sin embargo, la reacción directa de oxígeno, sea en forma atómica o molecular, con el carbono es mucho más costosa energéticamente hablando si se hace con el carbono intersticial que si se hace con carbono adsorbido. De esta manera, es más plausible un intercambio inicial entre oxígeno y carbono, y una posterior reacción del carbono adsorbido con más oxígeno para eliminarse de la superficie en forma de compuestos CO<sub>x</sub>. Bajo esta premisa se han realizado diversos estudios teóricos a nivel DFT para la superficie (001) de TiC<sup>209</sup>, ZrC y VC<sup>210</sup>. En estos casos, por un lado se ha encontrado que, termodinámicamente hablando, el intercambio directo entre átomos de carbono y oxígeno puede ser endotérmico (TiC, VC) o exotérmico (ZrC), dependiendo del parámetro de celda del compuesto, o de cómo se acomoda el oxígeno en su red cristalina. Sin embargo, en todos los sistemas estudiados se ha encontrado que la reacción directa entre átomos de oxígeno y carbono para formar CO adsorbido demanda mucha energía y hace que dicho mecanismo sea casi imposible, principalmente por que se forma una vacante. Sin embargo, si se tienen concentraciones de oxígeno más elevadas sobre la superficie, varios átomos de oxígeno pueden actuar al unísono haciendo que la barrera energética a superar se rebaje e incluso desaparezca.

Debido a esto, el estudio de la oxidación de los TMC realizada en la presente tesis doctoral se centra en las primeras etapas de esta oxidación, es decir, la adsorción y disociación del O<sub>2</sub> en la superficie (001) de éstos, ya que la eliminación de carbono y formación de oxycarburos se ha demostrado que puede ser un proceso natural, espontáneo e irreversible cuando se tiene una elevada concentración de oxígeno en la superficie. Un estudio de la adsorción y disociación del oxígeno puede arrojar luz sobre su mecanismo y aportar ideas de cómo evitarla o potenciarla.

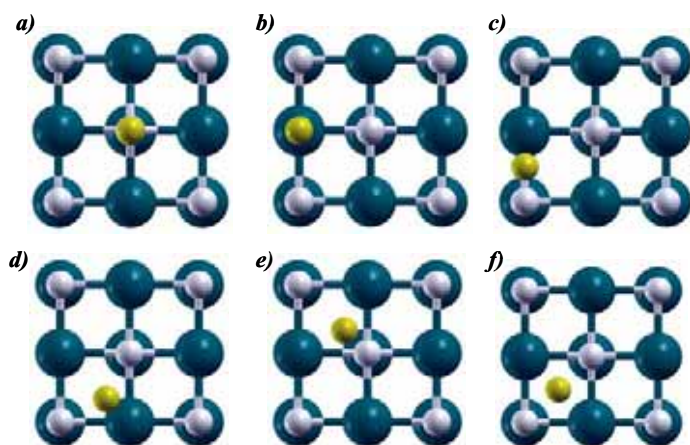
## 1. Adsorción de O

Para estudiar el proceso de adsorción y disociación de  $O_2$  hace falta analizar el estado final, donde los átomos de oxígeno están adsorbidos sobre la superficie (001) de los TMC. Los datos experimentales son escasos, por un lado en algunos estudios experimentales se observa la formación de oxycarburos en  $TiC^{202}$  y  $ZrC^{203,204}$ , y por otro lado estudios de fotoemisión en el seno del grupo del Prof. Rodríguez muestran un comportamiento dispar del nivel  $C(1s)$  para los casos de exposición de oxígeno sobre  $TiC^{209}$  y  $ZrC^{210}$  en comparación con el  $VC^{210}$ . En los casos de  $TiC$  y  $ZrC$  se observa un pico correspondiente a la interacción carbono-oxígeno, prácticamente inexistente en el  $VC$  (Figura IV.2), con lo que se intuye una interacción diferente del oxígeno sobre la superficie de éstos; preferencia por el carbono en  $TiC$  y  $ZrC$ , mientras que afinidad por el vanadio en el  $VC$ . Para vislumbrar el porqué de este comportamiento dispar frente al oxígeno se ha estudiado<sup>211</sup> la adsorción de oxígeno atómico sobre la superficie (001) de los distintos TMC y la naturaleza de su enlace con la superficie.



**Figura IV.2** — Cambios en el nivel  $C(1s)$  del carbono en la superficie (001) de  $ZrC$  y  $VC$  por adsorción de oxígeno.

Como se ha explicado en el punto anterior dedicado a las superficies, el punto de partida para la adsorción de oxígeno atómico es un slab de 4 capas de las que dos capas se han fijado por un lado a la geometría del bulk, calculado previamente, para modelizar el interior del material mientras que las otras dos capas se han dejado relajar para simular el *rumpling* superficial. Se han realizado cálculos a tres recubrimientos diferentes:  $\theta = 1/4, 2/4, 4/4$ . El recubrimiento total se considera aquél en el que hay un átomo de oxígeno por cada par de átomos MC superficiales. Para cada recubrimiento se han utilizado diferentes superceldas:  $(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})45^\circ$  para  $\theta = 1/4$  y  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})45^\circ$  para los otros dos recubrimientos. Para recubrimientos  $1/4$  y  $4/4$  se han dispuesto dos átomos por celda, mientras que solo uno para recubrimiento  $2/4$ . Inicialmente se han puesto los átomos de oxígeno sobre la superficie relajada a una distancia de 2 Å, para luego dejar relajar completamente, al igual que las dos capas de la superficie. Se ha usado un criterio 0.001 eV para la convergencia estructural, asegurando que los mínimos encontrados presentan fuerzas entre átomos siempre menores de 0.1 eV/Å. De esta manera se han estudiado seis sitios de adsorción de elevada simetría (Figura III.16), incluyendo la adsorción directamente encima de átomos de metal o carbono (*on-top*), sirviendo de puentes (*bridge*) entre átomos de metal o carbono, o ambos, y por último en huecos (*hollows*) formados por tres átomos superficiales, pudiendo ser dos átomos metálicos y uno de carbono o a la inversa.

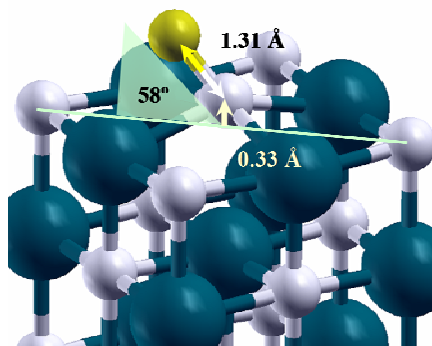


**Figura IV.3** — Vista superior de los sitios de adsorción de elevada simetría en la superficie (001) de un TMC: a) C-Top, b) M-Top, c) MC-Bridge, d) MCC hollow, e) MMC hollow, f) MM-Bridge o CC-Bridge.

Una vez encontrados los mínimos se ha calculado la energía de adsorción con la siguiente fórmula:

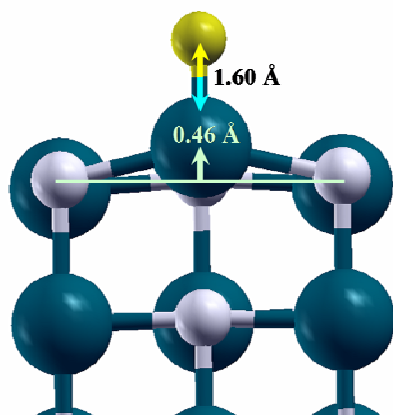
$$E_{ads} = \frac{1}{n}(E_{O/MC(001)} - (nE_O + E_{MC(001)})) \quad (4.1)$$

donde  $n$  es el número de átomos de oxígeno adsorbidos por celda unidad usada,  $E_{O/MC(001)}$  la energía del sistema con los oxígenos adsorbidos,  $E_O$  la energía de un átomo de oxígeno aislado, calculada poniendo un átomo de oxígeno en una celda de simetría rota de dimensiones  $9 \times 10 \times 11 \text{ \AA}$ , y por último,  $E_{MC(001)}$  la energía del slab relajado sin adsorbatos en él. Dicho de otra manera, la energía de adsorción se calcula como la diferencia en energía por átomo de oxígeno entre el sistema con los oxígenos adsorbidos, y el equivalente en la que los oxígenos y la superficie están separados y no interactúan. Los cálculos revelan que sólo dos sitios son los preferibles para la adsorción/acomodación del oxígeno atómico: sea en un hueco formado por dos átomos metálicos y uno de carbono (MMC, Figura IV.4) o encima de átomos metálicos (M-Top, Figura IV.5). El resto de sitios o bien son inestables y el oxígeno migra espontáneamente a otro sitio estable, o bien las energías de adsorción distan mucho de las más estables ya comentadas.



**Figura IV.4** — Adsorción en modo MMC del oxígeno en el la superficie (001) del VC.

Las geometrías de equilibrio encontradas para estos dos sitios de adsorción no dependen del grado de recubrimiento en el que se hayan encontrado, siendo las diferencias en distancias a lo sumo de  $0.01 \text{ \AA}$ , hecho que remarca el elevado carácter local de las interacciones de los átomos de oxígeno con la superficie y su independencia de las interacciones con otros átomos de oxígeno adsorbidos en la vecindad. Un hecho común para ambos sitios es que el átomo de oxígeno empuja hacia afuera los átomos sobre los que se adsorbe. Así pues, en el sitio MMC el átomo de carbono sobresale hacia afuera, alrededor de  $0.1 \text{ \AA}$  para los TMC del grupo IV, y entre  $0.2\text{-}0.3 \text{ \AA}$  para el resto de TMC. Sobre el sitio M-Top, el desplazamiento es superior, del orden de  $0.3 \text{ \AA}$  en el grupo IV y  $0.45 \text{ \AA}$  para el



**Figura IV.5** — Adsorción en modo M-top del oxígeno en el la superficie (001) del VC.

resto de carburos. Esta diferencia en el M-Top se debe a múltiples razones, siendo una de ellas la compensación del rumpling natural de dichas superficies. El resto están relacionadas con la interacción propia con la superficie, que se detalla más adelante.

Sobre la adsorción en los sitios MMC (Figura IV.4) cabe destacar que las distancias con el átomo vecino de carbono son mucho más cortas que con los átomos de metal, situándose entre 1.25 y 1.44 Å (Tabla IV.1). El oxígeno forma un ángulo con el átomo de carbono y la superficie entre 30 y 60°, dependiendo del sistema. Por el contrario, las distancias con los átomos metálicos son marcadamente mayores, entre los 2.12 y 2.65 Å. Estos datos ya aventuran una especial interacción con el carbono, que a la luz de los valores de distancia C-O evocan un enlace covalente, similar al de la molécula CO, con distancia interatómica de 1.11 Å en fase gas. Por último, las distancias a la superficie son mucho menores en el sitio MMC que en el M-Top debido a dos razones: por un lado en los huecos hay menos repulsión estérica entre átomos vecinos, por lo que el átomo de oxígeno puede acercarse más a la superficie. Por otro lado, debido a la importante interacción del oxígeno con el átomo de carbono del hueco, que como se ha dicho, queda patente con una distancia de enlace corta.

	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC	δ-MoC
<b>MMC</b>							
$d(\text{CO})$	1.38	1.41	1.44	1.31	1.37	1.39	1.25
$d(\text{MO})$	2.12	2.26	2.22	2.23	2.27	2.27	2.65
$d_{\uparrow}$	1.19	1.23	1.20	1.43	1.27	1.48	1.59
<b>M-Top</b>							
$d_{\uparrow}(\text{MO})$	1.71	1.87	1.86	1.60	1.75	1.74	1.71

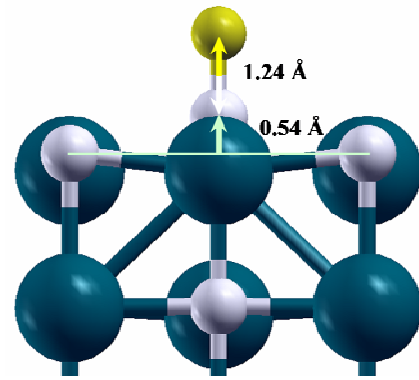
**Tabla IV.1** — Distancias de enlace carbono-oxígeno — $d(\text{CO})$ —, metal-oxígeno — $d(\text{MO})$ —, y perpendiculares a la superficie — $d_{\uparrow}$ —, dadas en Å, para un recubrimiento de  $1/3$ .

Por último cabe remarcar una peculiaridad del δ-MoC. En este sistema existe un tercer sitio de adsorción marcadamente estable. Se trata de la adsorción de oxígeno encima del carbono (C-Top, Figura IV.6), y dista solo 0.1 eV de la MMC. En este sitio el átomo de carbono sobresale de la superficie, moviéndose 0.54 Å de su posición original, formando lo que parece una molécula de CO adsorbida en lo que sería una vacante de carbono superficial. El átomo de oxígeno se sitúa a una distancia de 3.10 Å de los átomos de molibdeno vecinales, con lo que se descarta una interacción directa entre éstos. Por otra parte, al desplazarse el átomo de carbono hacia el vacío, se rompe el enlace entre éste y el átomo de Mo de la capa inferior, situándose también a 3.10 Å de éste. Aún a pesar de que la distancia C-O en este sitio (1.24 Å) aún está lejos de la de la molécula de CO en fase gas (1.1 Å), la estructura sugiere que el δ-MoC es el carburo

más favorable a la formación de monóxido de carbono y a la eliminación de carbono superficial, con la posterior formación de un oxycarburo.

De las energías de adsorción listadas en las Tabla IV.2 se puede extraer diversa información. Por un lado, que las energías de adsorción son muy elevadas, estando entre -5 y -6.5 eV por átomo de oxígeno, aunque siendo unos 2 eV menores que las energías cohesivas por átomo, detalladas en el apartado anterior. Esto apunta ya a una adsorción muy fuerte y una afinidad grande por el oxígeno. A falta de más átomos de carbono o metal, el oxígeno se vuelve un perfecto sustituto por su enlace fuerte, tanto sobre átomos metálicos (M-Top) como de carbono (MMC).

Por otro lado observamos, sea cuál sea el sitio y el carburo tratado, que el valor de las energías de adsorción decrece al aumentar el recubrimiento, debido a la repulsión entre adsorbatos. A la vista de los resultados se pueden sacar varias tendencias con respecto a la posición en la tabla periódica del metal del que se ha formado el carburo, única distinción entre los diferentes sistemas estudiados. De este modo, inmediatamente se ve que para los TMC del grupo IV —TiC, ZrC, HfC— solamente existe un sitio de adsorción, el MMC, ya que el M-Top está demasiado alto en energía. Sin embargo, para otros carburos —VC, NbC,  $\delta$ -MoC—, ambos sitios compiten en energía. Así pues, en estos casos se puede dar un proceso de adsorción en diversos sitios, dependiendo de la temperatura y la presión de oxígeno. Como detalle, siguiendo una distribución de Maxwell-Boltzman entre los diferentes sitios, y a una temperatura de 1000 °C —a la que se han formado los oxycarburos experimentalmente<sup>202-204</sup>—, la población de oxígenos en sitio M-Top para el TiC —grupo IV— es menor del 1%, aunque sin embargo del 40% para el VC —grupo V—. En el caso del TaC se da la tendencia inversa que en el grupo V, encontrándose aquí que el oxígeno atómico se adsorbe solo en sitios M-Top.



**Figura IV.6** — Adsorción en el modo C-Top del oxígeno en la superficie (001) del  $\delta$ -MoC

Finalmente cabe señalar que en el  $\delta$ -MoC y para cualquier recubrimiento el sitio C-Top es estable, aunque siendo más favorable que el MMC por sólo 0.08 eV. Se espera que entre ambos sitios exista, aunque pequeña, una barrera de potencial que evita la evolución espontánea de una conformación a la otra. Sin embargo, a elevadas temperaturas, esta barrera se superaría, formando la ya comentada pseudo-molécula de CO y su posterior desorción, proceso responsable de la formación de vacantes de

		TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC	$\delta$ -MoC
<b>MMC</b>	$1/4$	-5.79	-6.45	-5.90	-5.11	-5.38	-5.00	-5.89
	$1/2$	-5.83	-6.36	-6.01	-5.01	-5.01	-4.83	-5.54
	$4/4$	-5.76	-6.30	-6.06	-4.96	-4.96	-4.76	-5.10
<b>M-Top</b>	$1/4$	-3.44	-3.48	-3.58	-5.14	-5.38	-6.42	-5.85
	$1/2$	-3.26	-3.27	-3.35	-5.08	-5.51	-6.33	-5.77
	$4/4$	-3.10	-2.49	-3.06	-4.60	-4.85	-5.52	-5.51

**Tabla IV.2** — Energías de adsorción,  $E_{ads}$ , dadas en eV, para cada TMC y a diferentes recubrimientos.

carbono, y en última instancia, la ocupación de éstas por oxígeno formando un oxycarburo. La especial facilidad de este proceso en el  $\delta$ -MoC se explica en términos de abertura de la superficie. Aunque el  $\delta$ -MoC presenta una flexibilidad intermedia, medida como inverso de la energía cohesiva, muestra un *rumpling* superficial muy acusado, superior a cualquier otro carburo estudiado en la presente tesis doctoral, con lo que los átomos de carbono se encuentran más alejados de la superficie, y más expuestos a un ataque nucleófilo por parte de los átomos de oxígeno en la superficie.

Los átomos de oxígeno se encuentran cargados negativamente sobre la superficie, y por tanto, son susceptibles de realizar un ataque nucleófilo. Así se puede ver en las cargas de Mulliken de la Tabla IV.3. Mirando las cargas de los átomos superficiales, observamos que los átomos de oxígeno reciben entre 0.4 y 0.6 electrones, debido a la naturaleza electrófila del oxígeno. No pasa así con el sitio C-Top en el  $\delta$ -MoC, donde la carga recibida por el oxígeno es menor  $-0.19 e$  mientras que la carga del carbono disminuye  $-0.62 e$  por la pérdida de enlace con los metales, de los que obtenía carga por transferencia. Fuera de este caso particular hay que distinguir entre los dos principales sitios de adsorción. Por un lado, en el M-Top los oxígenos reciben la carga principalmente a través del metal, aunque realmente de la banda de conducción del carburo, formada por electrones *d* deslocalizados. Esto se observa rápidamente ya que la carga perdida por el metal donde se adsorbe el oxígeno no supe la demanda de este último. El reajuste de carga en los átomos de carbono superficial por la adsorción del oxígeno en el sitio M-Top es prácticamente despreciable, ya que de hecho más que suplir carga la reciben asimismo de la banda de conducción, supuestamente perteneciente a electrones C(2*p*) que formaban enlace con electrones TM(*nd*) de los metales, los cuales han sido cedidos a los adsorbatos.

Por el contrario, en los sitios MMC el carbono desempeña un papel más importante, y supe carga a los átomos de oxígeno adsorbidos, sea con una contribución importante, en los TMC del grupo IV, o con una transferencia directa, como en los carburos del grupo V. Esta es la razón por la que este sitio es el más estable en los

	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC	$\delta$ -MoC
<b>Bulk</b>							
$Q_M$	1.14	1.29	1.34	1.00	1.23	1.37	1.14
<b>Superficie</b>							
$Q_M$	0.92	1.19	1.20	0.77	1.08	1.18	0.86
$Q_C$	-0.92	-1.18	-1.21	-0.74	-1.00	-1.12	-0.83
<b>MMC</b>							
$\Delta Q_M$	0.12	0.11	0.18	0.01	0.03	0.06	0.07
$\Delta Q_C$	0.28	0.27	0.30	0.37	0.42	0.38	0.62
$\Delta Q_O$	-0.46	-0.55	-0.58	-0.36	-0.45	-0.45	-0.19
<b>M-Top</b>							
$\Delta Q_M$	0.16	0.23	—	0.16	0.26	0.31	0.31
$\Delta Q_C$	-0.06	-0.05	—	-0.02	-0.11	-0.16	-0.13
$\Delta Q_O$	-0.44	-0.57	—	-0.37	-0.53	-0.54	-0.46

**Tabla IV.3** — Cargas de Mulliken,  $Q_M$ , del bulk y superficiales, así como las variaciones de la carga por la adsorción de oxígeno atómico.

carburos del grupo IV, ya que los átomos superficiales de estos presentan más carga, y pueden, por lo tanto, desprenderse de ésta más fácilmente que los carburos del grupo V y VI. Esto explica el descenso de la energía de adsorción al moverse a lo largo de la serie, desfavoreciendo el sitio MMC. La tendencia a favorecer el M-Top a lo largo de una serie se debe a la mayor disponibilidad de electrones deslocalizados tipo *d* de los metales en los TMC de los grupos V y VI, con lo que pueden ser transferidos a los átomos de oxígeno adsorbidos sin menoscabo de la energía cohesiva del carburo. En este sentido, al moverse por la serie, el sitio MMC se desestabiliza, y el M-Top se estabiliza, con lo que ambos se sitúan dentro de unos márgenes de energía que propician la convivencia de la adsorción de ambos sitios a temperaturas moderadas.

Las tendencias a lo largo de los grupos también se pueden explicar a la luz de los datos disponibles. Así pues en el sitio M-Top la energía de adsorción aumenta en valor al descender por un grupo, debido a la disminución del potencial de ionización del metal, por el que se cede la carga a los átomos de oxígeno. Por el contrario, la tendencia a lo largo de un grupo sobre el sitio MMC es más complicada, e implica dos factores. Por un lado, la carga en el átomo de carbono superficial, comentada anteriormente, favorece la adsorción al bajar por el grupo. Sin embargo, la adsorción en el sitio MMC implica un acercamiento inusitado a la superficie del átomo de oxígeno, con lo que la superficie ha de abrirse y reorganizarse para acomodar a los átomos de carbono. En este último caso la flexibilidad de la superficie, cuantificada en forma de energía cohesiva, juega un papel importante, haciendo que al bajar por un grupo la adsorción no se vea favorecida. Se trata pues de factores contrarios, que explican el porqué de que en un grupo, sean los TMC de la cuarta serie los más favorables a la adsorción de oxígeno atómico en los sitios MMC. Por último, la tendencia general de disminución de la energía de adsorción al aumentar el recubrimiento se entiende fácilmente como debida a la repulsión electrostática entre átomos de oxígeno vecinos cargados negativamente. Sin embargo, esta tendencia es tenue o inexistente en los sitios MMC de los TMC del grupo 4, y se debe a dicho acercamiento a la superficie, muy remarcado en estos casos. Los átomos de carbono están tan cerca de la superficie que su carga negativa queda apantallada por la carga positiva de los átomos de metal superficial vecinales.

Sea como sea, los átomos adsorbidos (*adatoms*) reciben carga del substrato, y por lo tanto, se forma un dipolo eléctrico en la superficie, que se traduce en un cambio de la función trabajo. Así pues, una acumulación de carga negativa superficial sirve de barrera electrostática para la extracción de electrones desde el nivel de Fermi. Como podemos ver en la Tabla IV.4, el aumento es visible para todos los sistemas y ambos sitios de adsorción. De estos datos se puede extraer información y algunas correlaciones, aunque la interpretación de los cambios de la función trabajo se ha de manejar con precaución<sup>212</sup>, ya que hay varios efectos la afectan<sup>213</sup>. Así por ejemplo, la correlación directa de cambio de  $\phi$  con la carga transferida es cierta, aunque no determinante, especialmente cuando el adsorbato se encuentra muy cerca de la superficie<sup>214,215</sup>. Precisamente esto es lo que pasa para los sitios MMC, en especial para los del grupo IV. Al estar tan cerca de la superficie —recordemos que un dipolo eléctrico

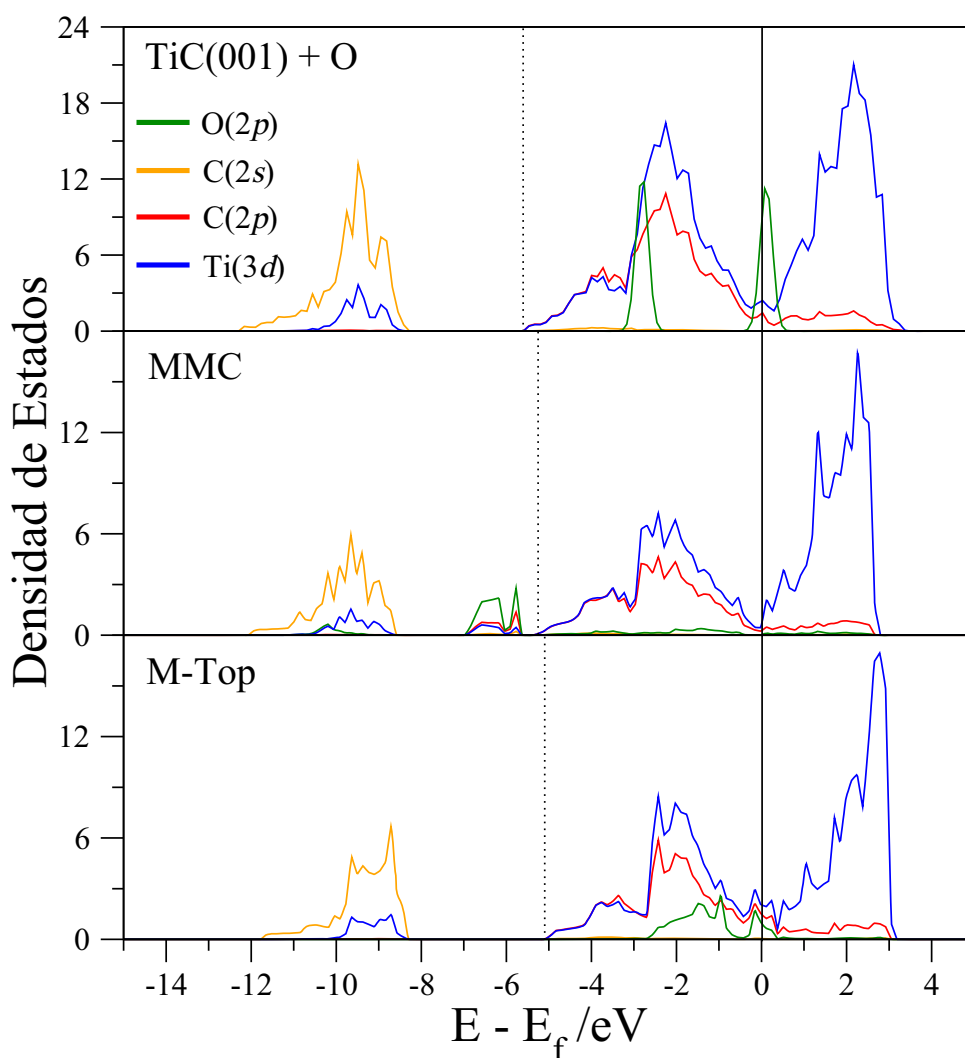
$\phi$	MMC	M-Top
TiC	4.64	8.09
ZrC	4.04	7.95
HfC	4.13	7.98
VC	5.45	7.01
NbC	4.66	7.06
TaC	4.99	7.40
$\delta$ -MoC	5.42	6.38

**Tabla IV.4** — Funciones trabajo calculadas con un recubrimiento de oxígeno atómico de  $\frac{1}{2}$  en los sitios MMC y M-Top.



depende de la carga y la separación de éstas— la separación de cargas no es tan efectiva, y el incremento en la  $\phi$  no es tan acusado como es en el sitio de adsorción M-Top, donde los átomos cargados de oxígeno se encuentran bien separados de la superficie. Esto es más remarcable para la adsorción en el sitio MMC en los TMC del grupo IV. En un sentido físico, la barrera de carga negativa se ve apantallada o envuelta por la carga positiva, en este caso de los átomos metálicos adyacentes, y en definitiva, ve menguado o diluido su efecto.

La adsorción de oxígeno atómico también se traduce en cambios de la estructura electrónica, expresada en la PDOS. Así pues, como se observa en la Figura IV.7, la adsorción de oxígeno atómico evidencia un desplazamiento positivo de los estados electrónicos —líneas punteadas—. Aunque la relación entre transferencia de carga y desplazamientos de niveles electrónicos no es siempre directa<sup>216</sup>, sí que podemos vislumbrar como una mayor transferencia de carga cuando el O se adsorbe en M-Top se traduce en un mayor desplazamiento positivo, en comparación con el caso en que se adsorba en MMC. Aquí cabe mencionar que este desplazamiento es debido principal-

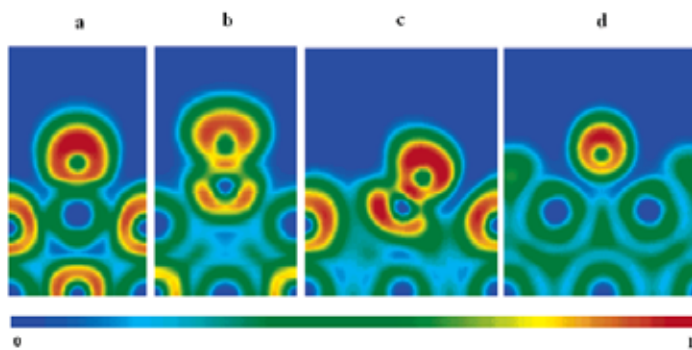


**Figura IV.7** — DOS de la superficie (001) del TiC, junto con los orbitales C(2p) del átomo de oxígeno (panel superior), y la DOS cuando el oxígeno se adsorbe en el sitio MMC (panel del medio) o en el sitio M-Top (panel inferior).

mente al cambio del nivel de Fermi a posiciones más negativas, ya que la transferencia de carga sustrato→O se efectúa a expensas de los niveles más cercanos al nivel de Fermi, en especial para el sitio M-Top. En este sentido, al adsorberse el O, una serie de estados se desocupan para proporcionar carga al átomo adsorbido. Estos niveles desocupados son niveles de la banda no-enlazante para los TMC de los grupos V y VI, pero de la banda enlazante para los del grupo IV, con lo que dicha transferencia merma la cohesión del sustrato, desfavoreciendo dicho sitio para la adsorción de átomos de O. Ésta es la principal razón por la que no se observa oxígeno adsorbido en sitios M-Top para los TMC del grupo IV.

Por último, la adsorción en cualquiera de los dos sitios genera una serie de estados nuevos que se pueden identificar en la DOS. Por un lado, cuando los átomos de O se adsorben en la posición M-Top aparecen una serie de estados cerca del nivel de Fermi —entre 0 y -2 eV— que incluyen principalmente electrones O(2p) con cierta hibridación de orbitales TM(nd) y C(2p) del sustrato. Estos estados en un principio afectarían la conductividad eléctrica y la reactividad en los TMC donde este sitio sea favorable y competitivo —léase VC, NbC, TaC y  $\delta$ -MoC—. Por contra, la adsorción en MMC se traduce en una serie de estados, hibridando marcadamente orbitales O(2p) y C(2p), que se sitúan entre los -5 y -8 eV. Éstos estados se solapan con la cola de la banda enlazante para los TMC de los grupos V y VI, pero aparece de forma aislada en los del grupo IV, con lo que podría ser observada en experimentos de ARPES como una nueva señal en etapas iniciales de la exposición de O<sub>2</sub> sobre TMC del grupo IV, antes de la formación de una capa de oxycarburo.

Respecto este último punto, la hibridación de orbitales de oxígeno y carbono en el sitio MMC se muestra en las imágenes tomadas de la función ELF (Figura IV.8), en las que se observa una zona de elevada probabilidad entre ambos átomos, con lo que se confirma la creación de un enlace tipo covalente entre ambos átomos, así como ocurre también en el caso especial de la adsorción en C-Top del  $\delta$ -MoC y la formación de la pseudo-molécula de CO. No ocurre así con el M-Top, donde la polarización de carga y la falta de densidad de carga entre adsorbato y sustrato indican la formación de un enlace de tipo iónico. La misma naturaleza de interacción se encuentra en el sitio MMC pero entre el adsorbato y los átomos metálicos vecinos.



**Figura IV.8** — Dibujos de la ELF para la adsorción de oxígeno atómico en los sitios a) M-Top y b) C-Top del  $\delta$ -MoC. Para el sitio MMC hay 2 vistas, una c) enseñando la interacción C↔O, y otra d) con la interacción C↔M.

Los datos obtenidos de la adsorción de oxígeno atómico sirven de ayuda para entender diversos experimentos de fotoemisión realizados por Rodríguez y colaboradores por un lado en TiC<sup>209</sup>, y por otro lado comparando ZrC y VC<sup>210</sup>. Lo que observamos es que para los casos de TiC y ZrC, ambos TMC del grupo IV, el sitio de adsorción más estable es el MMC con una fuerte interacción del O con el C superficial, con un fuerte carácter covalente y cierto carácter iónico. Esta interacción se refleja en los espectros de fotoemisión con la aparición de una señal del C(1s) al exponer TiC o ZrC con oxígeno (Figura IV.2). Esta señal apenas se intuye en el caso del VC. Este comportamiento diferencial se puede explicar en parte a la afinidad diferente de los TMC de los grupos V y VI. Como hemos visto, la adsorción en el sitio M-Top es imposible en los TMC del grupo IV pero competitiva o determinante en los TMC de los grupos V y VI. Sin embargo, en el caso particular del VC ambos sitios son muy competitivos, y se esperaría una señal de interacción con C más acusada. Esta falta de ocupación encuentra una explicación en términos de cinética de reacción, que se detalla más adelante en el apartado dedicado a la disociación de O<sub>2</sub>.

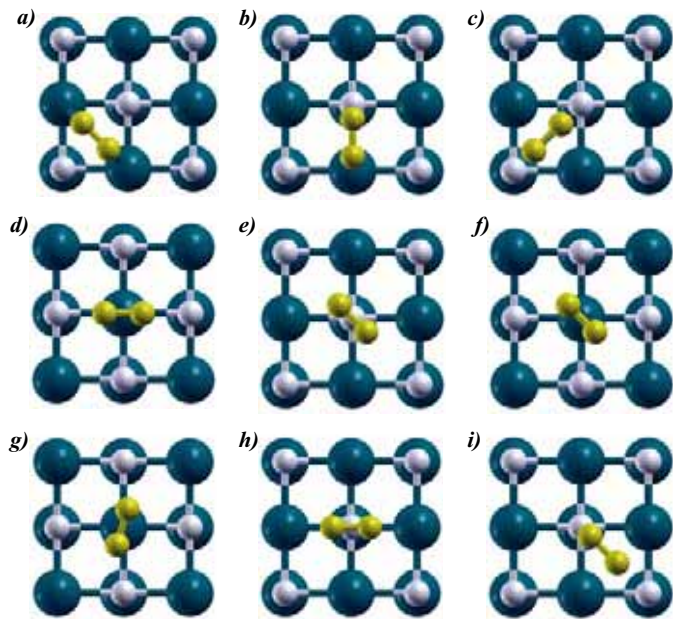
## 2. Adsorción de O<sub>2</sub>

Una vez entendido el estado final —o intermedio, si tomamos el proceso de formación de oxycarburos— de la presencia de átomos de oxígeno en la superficie (001) de los TMC estudiados, cabe estudiar la primera etapa, siendo ésta la adsorción de oxígeno molecular. Al igual que pasaba con el oxígeno atómico, hay pocos estudios dedicados a la interacción del O<sub>2</sub> con la superficie (001) de los TMC estudiados. Solo Rodríguez y colaboradores<sup>209,210</sup>, en un trabajo combinando teoría y experimentos XPS encontraron que el O<sub>2</sub> se disociaba espontáneamente sobre la superficie (001) de TiC, ZrC y VC. Lo mismo han encontrado Didziulis y colaboradores para los casos de TiC y VC, tanto a nivel experimental combinando técnicas de XPS y HREELS<sup>217</sup>, como a nivel teórico a partir de clústeres de M<sub>9</sub>C<sub>9</sub><sup>218</sup>. Sin embargo, dichos artículos se centran más bien sobre el estado disociado. Apenas un par de estudios contemplan la adsorción molecular del O<sub>2</sub>. Por un lado y en un primer momento cabe destacar un artículo del grupo de Rodríguez<sup>209</sup> sobre la interacción de O<sub>2</sub> sobre TiC, en el que encuentran que la adsorción del O<sub>2</sub> en puente entre 2 átomos de carbono es 0.1 eV más estable que sirviendo de puente entre 2 átomos de titanio. Al poco tiempo aparecía un trabajo más exhaustivo, también sobre el TiC, de mano de Zhang y colaboradores<sup>219</sup>, sobre el que cabe señalar diversos resultados: por un lado que I) la adsorción del O<sub>2</sub> perpendicular a la superficie no era favorable, por otro que II) los oxígenos atómicos prefieren adsorberse en un sitio C-Top —resultado discordante con los resultados del apartado anterior, debido a que no exploraron los huecos tricoordinados, como el MMC, que de hecho, es la posición estable— y por último III) señalan un precursor a la disociación correspondiente a una adsorción del O<sub>2</sub> sirviendo de puente entre 2 átomos de titanio, en contraposición a lo anteriormente encontrado<sup>209</sup>.

Debido a la falta de más datos y estudios sobre el tema, y a la controversia entre ambos, hace falta un estudio detallado y exhaustivo de la adsorción del O<sub>2</sub> en la superficie (001) de los TMC estudiados en la presente tesis. Así pues, se ha seguido un esquema computacional idéntico al utilizado para estudiar la adsorción de oxígeno atómico, y detallado en el apartado anterior. Sin embargo, sólo se ha estudiado la adsorción de O<sub>2</sub> a un recubrimiento de  $\frac{2}{4}$ , correspondiente a una sola molécula de O<sub>2</sub> en una supercelda de  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})45^\circ$ . Este recubrimiento de O<sub>2</sub> implica un recubrimiento de

$\frac{4}{4}$  de oxígeno atómico una vez disociado. Una vez puesta la molécula de O<sub>2</sub> paralela a la superficie y a 2 Å de distancia, se ha procedido a la relajación geométrica del O<sub>2</sub> y de las 2 capas más externas del slab usando un algoritmo de gradiente conjugado y un criterio de energía de 0.001 eV, aplicando una segunda relajación con un criterio de fuerzas para asegurar siempre que las fuerzas actuando en los átomos en el mínimo encontrado sean siempre inferiores a 0.03 eV/Å. Los cálculos han sido en un principio *spin-polarized*, aunque, al igual que lo que pasaba con el oxígeno atómico, la naturaleza de capas abiertas del O<sub>2</sub> —que también se trata de una especie con electrones desapareados, con un estado fundamental triplete— se desvanece o resulta mermada a expensas de la adsorción, debido a la transferencia de carga substrato→O<sub>2</sub>, que se discutirá más adelante, aunque específicamente podemos señalar que para los casos de TiC, VC y TaC el carácter de espín polarizado se pierde completamente, y se mantiene aunque severamente reducido para el resto de carburos.

De esta manera se ha estudiado la adsorción del O<sub>2</sub> en 9 sitios de adsorción diferentes, ilustrados en la Figura IV.9, en la que incluyen adsorción en la que el centro de masas del O<sub>2</sub> se sitúa sobre átomos superficiales (*on-top*), sean de carbono o metálicos, sirviendo de puente entre átomos superficiales de carbono, metales o ambos (*bridge*), o casos más dispares como la adsorción sobre un hueco tricoordinado (*hollow*) de tipo MMC. Análogamente a lo que pasaba para el oxígeno atómico, encontramos dos sitios de adsorción preferentes, el M-Top (*d*) y el MM-Bridge (*a*). El resto de sitios o no son tan estables termodinámicamente hablando, o no lo son en absoluto, o acaban cayendo en alguno de los dos sitios ya comentados. Estos resultados coinciden en el MM-Bridge con los obtenidos por Zhang<sup>219</sup> y Rodríguez<sup>209</sup>, aunque discrepan en el M-Top, sitio no explorado en estos trabajos previos. También ilustran que el CC-Bridge no es estable para la adsorción de O<sub>2</sub>, al contrario de lo afirmado anteriormente. La energía de adsorción se ha calculado con la siguiente fórmula:



**Figura IV.9** — Sitios de adsorción de elevada simetría para el O<sub>2</sub>, sean *bridge* —*a,b,c*—, *on-top* —*d,e,f,g,h*—, o *hollow* —*i*—.

$$E_{ads} = E_{O_2/MC(001)} - (E_{O_2} + E_{MC(001)}) \quad (4.2)$$

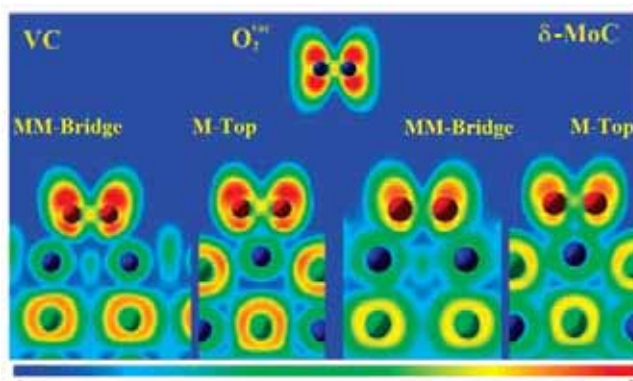
donde  $E_{O_2/MC(001)}$  es la energía del sistema con el O<sub>2</sub> adsorbido, y  $E_{O_2}$  la energía del O<sub>2</sub> en fase gas, calculada mediante un cálculo de optimización *spin-polarized* de la molécula de O<sub>2</sub> aislada en una celda unidad de simetría rota de dimensiones 9×10×11 Å, a fin de obtener una correcta ocupación de estados y representar el estado triplete del O<sub>2</sub>.

Las energías de adsorción para ambos sitios en cada TMC estudiado se exponen en la Tabla IV.5. A la vista de los resultados cabe señalar que siempre es energéticamente más estable la adsorción sobre el sitio M-Top, si bien ambos sitios presentan adsorciones de similar energía. De hecho, para los TMC del grupo IV y el caso del VC la diferencia aunque pequeña se sitúa entre los 0.17-0.25 eV. Sin embargo esta diferencia es prácticamente despreciable —menos de 0.04 eV— para los casos de NbC y TaC, señalando hacia una cuasi-degeneración de sitios. Por último, y como suele ocurrir, el  $\delta$ -MoC se desmarca de tendencias, favoreciendo solamente la adsorción en el sitio M-Top, ya que el otro se sitúa demasiado lejos en energía —0.8 eV—. Las tendencias sea cual sea el sitio de adsorción son claras, favoreciendo el proceso al bajar por un grupo o ir a lo largo de una serie.

	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC	$\delta$ -MoC
<b>MM-Bridge</b>							
$E_{ads}$	-0.45	-0.87	-0.98	-1.07	-1.77	-2.52	-3.69
$d_{\perp}$	1.85	1.99	1.95	1.78	1.85	1.83	1.84
$d(\text{MO})$	2.04	2.22	2.17	1.93	2.05	2.02	2.02
$d(\text{OO})$	1.35	1.35	1.36	1.38	1.40	1.43	1.40
<b>M-Top</b>							
$E_{ads}$	-0.27	-0.69	-0.73	-0.90	-1.73	-2.51	-2.89
$d_{\perp}$	1.87	2.09	2.03	1.70	1.84	1.80	1.80
$d(\text{MO})$	1.99	2.20	2.15	1.84	1.98	1.95	1.94
$d(\text{OO})$	1.37	1.35	1.37	1.43	1.46	1.48	1.44

**Tabla IV.5** — Energías de adsorción, en eV, para la adsorción del  $\text{O}_2$  en la superficie (001) de diferentes TMC.

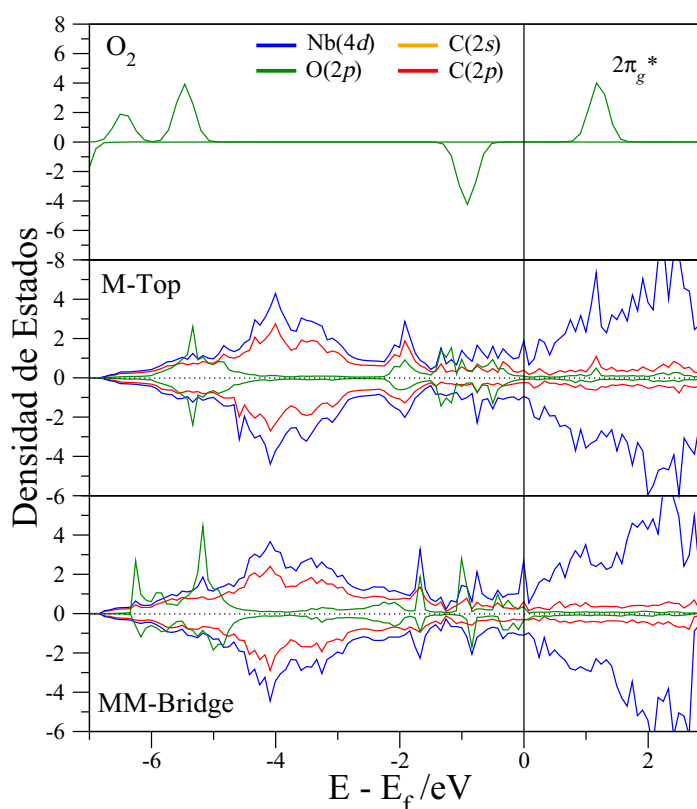
Mirando las distancias, observamos que se produce una elongación de la distancia de enlace del  $\text{O}_2$ ; desde su valor en fase gas de 1.24 Å, a valores alrededor de 1.36 Å para los TMC del grupo IV, y valores que oscilan entre 1.38 y 1.48 Å para el resto de TMC. Este alargamiento se debe al conocido proceso de retrodonación que ocurre al adsorber moléculas con un orbital tipo  $\pi^*$  sobre metales. El metal cede parte de carga al nivel  $\pi^*$  de la molécula, reduciendo el orden de enlace —en otras palabras, debilitando el enlace—, mientras que la molécula usa parte de su carga —o electrones— para formar un enlace con la superficie. Esto lo podemos observar fácilmente mediante las cargas obtenidas del análisis topológico de Bader. Podemos comprobar que no existe una correlación directa entre la energía de adsorción y la cantidad de carga cedida a la molécula de  $\text{O}_2$ . Sin embargo, los mapas de la ELF nos muestran, como se observa en la



**Figura IV.10** — Mapas ELF del  $\text{O}_2$  en el vacío ( $\text{O}_2^{\text{vac}}$ ), así como de los sitios de adsorción M-Top y MM-Bridge en la superficie (001) del VC y  $\delta$ -MoC.

Figura IV.10, que, aparte de la reducción del globo de elevada ELF entre los átomos de oxígeno, se observa una acumulación no despreciable entre la superficie y el sustrato, indicando un cierto carácter covalente en la adsorción. Este carácter parece, desde un punto puramente cualitativo, que decrezca al bajar un grupo, pero aumente al ir al largo de una serie. En resumen, aunque la adsorción del O<sub>2</sub> en los presentes sistemas viene dictada por la transferencia de carga, contiene una interacción de covalencia no despreciable. Así pues, en un principio el carácter más iónico de la interacción correspondería al HfC, mientras que el  $\delta$ -MoC presentaría la máxima —aunque pequeña— contribución covalente. Dicha contribución covalente también se observa en el análisis de la PDOS (Figura IV.11). Así, podemos ver que en el sitio MM-Bridge existe un cierto solapamiento de orbitales, que no es tan evidente para el caso M-Top. Adicionalmente, la PDOS muestra también como el orbital  $2\pi_g^*$  del O<sub>2</sub> se ve poblado, apareciendo parcial, o totalmente, bajo el nivel de Fermi. También se puede observar como el carácter de capas abiertas del O<sub>2</sub> se desvanece al adsorberse en los TMC.

Por último destacar que se encuentran varias tendencias en cuanto a las energías de adsorción. A la vista de los valores de redistribución de carga se observa que la transferencia de carga del sustrato al orbital  $2\pi_g^*$  del O<sub>2</sub> se realiza a expensas de los niveles energéticos cercanos al nivel de Fermi. Así pues, como se observó para la adsorción de oxígeno atómico, los niveles que se desocupan son niveles enlazantes, combinación de orbitales tipo C(2p) y TM(nd), en los TMC del grupo IV. Sin embargo, para los otros TMC se trata de niveles no-enlazantes formados por orbitales tipo TM(nd) deslocalizados, responsables en mayor medida del enlace metálico en éstos últimos. En estos términos se entiende como la adsorción de O<sub>2</sub> en los grupos V y VI es mucho más favorable que en los del grupo IV ya que no comprometen la estabilidad intrínseca del carburo, o, mirado de otra forma, pueden dar más fácilmente electrones, que se encuentran deslocalizados y no contribuyen de una forma determinante a la cohesión del carburo.



**Figura IV.11** — Mapas PDOS de la adsorción del O<sub>2</sub> en fase gas (panel superior) así como en la superficie (001) del NbC (paneles medio e inferior). Se puede apreciar la población del nivel  $2\pi_g^*$  y la hibridación parcial con la superficie.

Por otro lado, el aumento de  $E_{ads}$  al descender en los grupos está directamente relacionado con la distribución de carga en la superficie. Como se puede ver en la Tabla IV.6, la adsorción de  $O_2$  es más favorable cuanto más separación de cargas hay en la superficie, en el sentido que una mayor carga positiva en los átomos metálicos superficiales que intervienen en la adsorción puede estabilizar más fácilmente la

	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC	$\delta$ -MoC
<b>Superficies</b>							
$Q_M$	1.74	1.79	2.00	1.53	1.67	1.90	1.40
$Q_C$	-1.70	-1.77	-1.95	-1.42	-1.57	-1.77	-1.39
<b>MM-Bridge</b>							
$\Delta Q_M$	0.05	0.16	0.14	0.16	0.31	0.31	0.41
$\Delta Q_C$	0.23	0.13	0.15	0.11	0.02	0.04	-0.01
$\Delta Q_O$	-0.36	-0.37	-0.41	-0.38	-0.45	-0.51	-0.40
<b>M-Top</b>							
$\Delta Q_M$	0.12	0.20	0.21	0.29	0.46	0.45	0.68
$\Delta Q_C$	0.25	0.17	0.17	0.10	0.08	0.07	0.08
$\Delta Q_O$	-0.35	-0.33	-0.36	-0.37	-0.44	-0.48	-0.43

**Tabla IV.6** — Cargas de Bader de las superficies (001) de los diferentes TMC, así como la variación de carga cuando se adsorbe  $O_2$ .

molécula de  $O_2$  cargada negativamente. Por otro lado, la distancia de la molécula a la superficie está íntimamente ligada a la función trabajo de la superficie. Como se puede observar en la Tabla IV.7,  $\phi$  es mayor para los TMC de la tercera serie, siendo similar para los de la cuarta y quinta. La distancia del  $O_2$  a la superficie es mucho menor para los TMC de la tercera serie, en cuanto más similar para los de la cuarta y quinta. Estas tendencias similares se aparejan en cuanto la molécula de  $O_2$  debe situarse más cerca de la superficie si la función trabajo es mayor, es decir, cuesta más extraer electrones. Léase de otro modo, para los TMC de la cuarta serie, el  $O_2$  se acerca más a la superficie para compensar el coste adicional de extraer electrones para dichos TMC.

$\phi$	MM-Bridge	M-Top
TiC	7.26	7.03
ZrC	6.96	6.49
HfC	7.04	6.57
VC	7.06	6.81
NbC	6.73	7.05
TaC	6.68	6.91
$\delta$ -MoC	5.90	6.43

**Tabla IV.7** — Funciones trabajo al adsorber  $O_2$  en los sitios MM-Bridge y M-Top.

Llegados a este punto observamos en global que la preferencia del  $O_2$  es hacia los átomos metálicos superficiales, con lo que la interacción  $O \leftrightarrow C$  observada experimentalmente<sup>209,210</sup> depende solamente del estado disociado final. Aún así la ausencia de señal de interacción O-C en el VC<sup>210</sup> sigue sin explicarse, ya que debería de observarse una degeneración de estados<sup>211</sup>. Como se verá más adelante, este hecho se puede explicar en base a la cinética de disociación.

### 3. Disociación de O<sub>2</sub>

Una vez conocemos al detalle los estados iniciales y finales de la disociación del O<sub>2</sub> podemos estudiar el proceso en sí mismo. A tal efecto hemos contemplado diferentes caminos de reacción que conectan los diferentes estados iniciales<sup>220</sup> —O<sub>2</sub> adsorbido— y finales<sup>211</sup> —O atómico adsorbido—. En este sentido se han explorado tres caminos de forma explícita. Uno parte del modo de adsorción MM-Bridge del O<sub>2</sub> y acaba fácilmente por rotura de enlace en los modos M-Top del O —al que llamaremos de aquí en adelante camino TS<sup>M</sup>—. Por otro lado, el modo de adsorción M-Top del O<sub>2</sub> se puede disociar fácilmente, difundiendo hacia los sitios MMC del O —llamado TS<sup>C</sup>—, precursor no considerado en un estudio inicial de Zhang y colaboradores<sup>221</sup>. Por último, y dado que en varios sistemas el modo MM-Bridge del O<sub>2</sub> es claramente preferente se ha estudiado su disociación también en los estados finales de MMC para el O —al que llamaremos TS<sup>BC</sup>—. El cuarto caso, del modo M-Top del O<sub>2</sub> al M-Top del O se ha descartado porque, por un lado, implicaría una difusión parcial de O<sub>2</sub> hacia el modo MM-Bridge y luego su rotura completa, cosa ya contemplada en el TS<sup>M</sup>, y por otro, que en los casos en que pudiera ser importante existe una cuasidgeneración de estados iniciales con lo que se favorece la disociación directa desde el modo M-Top.

Definidos los posibles caminos de reacción se ha procedido a la búsqueda del estado de transición de cada uno de ellos. Ésta búsqueda se ha efectuado usando el método de la banda elástica de imagen ascendente<sup>222</sup> (*Climbing Image Nudged Elastic Band – CI-NEB*) implementada en VASP —más detalles en el apéndice B—. En un principio se realizaron cálculos con 4 y 8 imágenes conectando estados iniciales y finales, obteniéndose de ambas maneras la misma solución. Aunque el uso de sólo 4 imágenes supone un claro ahorro de tiempo computacional, todos los resultados expuestos en esta memoria corresponden a los cálculos con 8 imágenes. El procedimiento de obtención de los estados de transición (*Transition State – TS*) se ha realizado usando un criterio de fuerza de 0.03 eV/Å para la convergencia, fijando el sustrato y dejando relajar sólo la molécula de O<sub>2</sub>. Una vez obtenido el TS se optimiza éste usando un algoritmo cuasi-Newton con un criterio de fuerza de 0.02 eV/Å pero dejando relajar libremente tanto la molécula como las dos capas más externas del sustrato, a fin de obtener la geometría del estado estacionario. Los valores de barrera obtenidos a nivel PW91 son proporcionales a los casos calculados por Zhang y colaboradores<sup>221</sup> en TiC y VC a nivel RPBE, con lo que se puede concluir en un principio que la comparación entre sistemas calculados a un mismo nivel es válida y extrapolable a niveles de cálculo RPBE.

Todos los TS encontrados de esta manera, así como los estados finales e iniciales han sido caracterizados como tales mediante un análisis de las frecuencias vibracionales del O<sub>2</sub> sin tener en cuenta los acoplamientos con el sustrato. Cabe destacar que en fase gas la molécula de O<sub>2</sub> solo posee un MNV correspondiente al *stretching*. Sin embargo, al adsorberse, los movimientos de rotación y translación ven frustrados sus movimientos por efecto de la superficie y se convierten en modos de vibración efectivos (ver apéndice C).

Las barreras energéticas ( $E_{barr}$ ) desde los estados iniciales se han calculado como diferencia de energía entre el caso del O<sub>2</sub> adsorbido y la energía del TS encontrado. Sin embargo se han corregido al punto cero (ver apéndice C). Adicionalmente, ciertos caminos presuponen una difusión del O<sub>2</sub> desde su sitio de adsorción más estable a uno

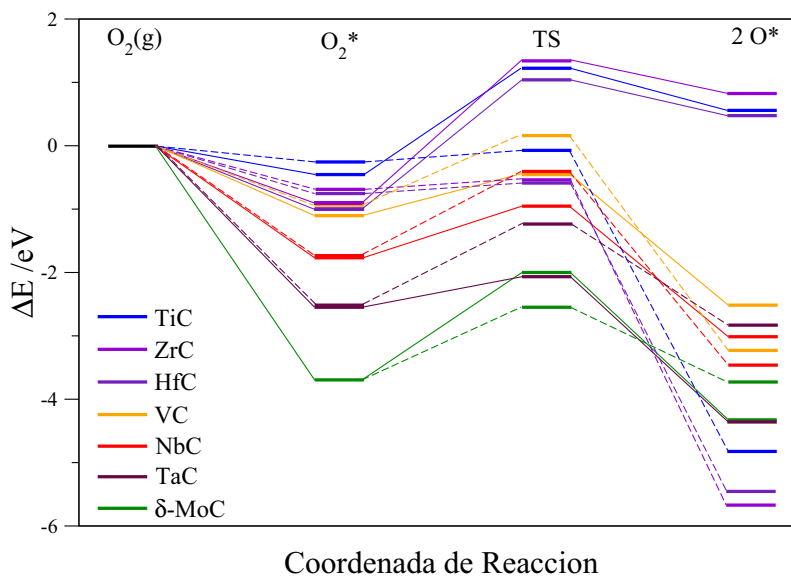


cercano en energía. En estos casos se añade la diferencia de energía corregida entre los dos sitios de adsorción a la barrera energética, para obtener una barrera efectiva ( $E_{barr}^{eff}$ ). Todas las barreras así como detalles estructurales de los TS encontrados están listados en la Tabla IV.8.

		TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC	$\delta$ -MoC
TS <sup>M</sup>	$E_{barr}$	—	—	—	0.64	0.82	0.47	1.70
	$d_{\perp}$	—	—	—	1.66	1.77	1.78	1.77
	$d(OO)$	—	—	—	1.68	1.76	1.69	1.58
TS <sup>BC</sup>	$E_{barr}$	0.22	0.19	0.21	—	—	—	1.15
	$d_{\perp}$	1.78	1.92	1.84	—	—	—	1.67
	$d(OO)$	1.35	1.37	1.38	—	—	—	2.28
TS <sup>C</sup>	$E_{barr}$	0.19	0.16	0.19	1.05	1.30	1.29	—
	$E_{barr}^{eff}$	0.37	0.33	0.42	—	—	—	—
	$d_{\perp}$	1.81	1.88	1.80	1.70	1.33	1.52	—
	$d(OO)$	1.37	1.36	1.38	1.82	1.96	2.15	—
	$d(MO)$	2.00	2.20	2.12	1.77	1.89	1.85	—
	$\alpha(MOO)$	39	35	37	61	62	70	—

**Tabla IV.8** — Barreras de energía directas y efectivas para los caminos TS<sup>M</sup>, TS<sup>BC</sup> y TS<sup>C</sup>, dadas en eV. Parámetros estructurales de los estados de transición, como la distancia oxígeno-oxígeno,  $d(OO)$ , la metal-oxígeno,  $d(MO)$ , la distancia del O<sub>2</sub> a la superficie  $d_{\perp}$ , y el ángulo  $\alpha(MOO)$ . Todas las distancias se dan en Å y los ángulos en grados.

Los resultados obtenidos nos muestran, por un lado, que el camino TS<sup>M</sup> en los TMC del grupo IV no es nada favorable, como queda ilustrado en la Figura IV.12. Esto se debe a que el estado final del oxígeno atómico en M-Top no está favorecido para estos sistemas. De hecho, todos los intentos para obtener un TS fallaron, ya que los puntos más altos obtenidos presentan más de una frecuencia imaginaria, descartándolos como estados de transición. Así pues sólo son posibles los otros dos caminos, TS<sup>C</sup> y TS<sup>BC</sup>, en los que los átomos de oxígeno acaban ocupando los sitios MMC, muy estables termodinámicamente hablando. Las barreras para el camino TS<sup>C</sup> son me-



**Figura IV.12** — Camino de reacción a través de los TS<sup>M</sup> (líneas cortadas) y los TS<sup>C</sup>/TS<sup>BC</sup> (líneas continuas).

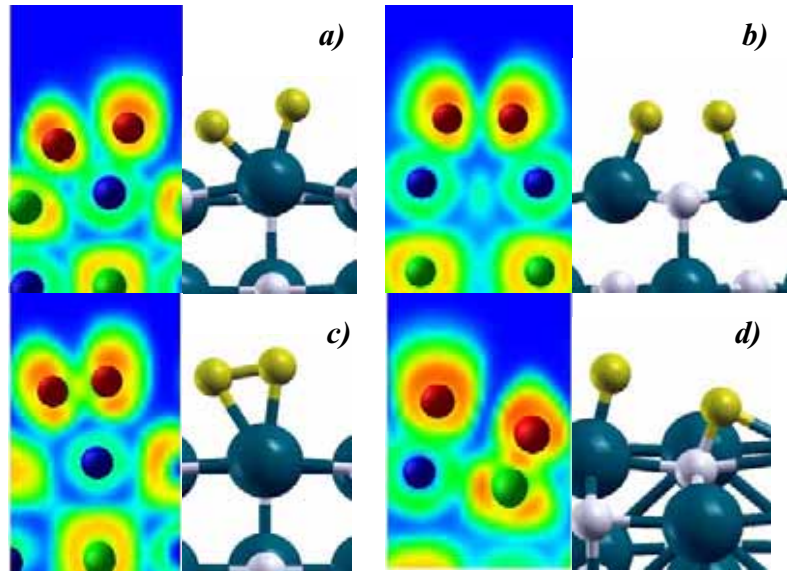
nores que para el camino TS<sup>BC</sup>, con lo que en un principio sería más favorable, pero hay que recordar que el camino TS<sup>C</sup> implica una difusión del O<sub>2</sub> desde el sitio MM-Bridge al M-Top, y la barrera efectiva es marcadamente superior. Sin embargo este camino puede ser realmente competitivo a temperaturas elevadas. De cualquier manera las barreras son muy pequeñas y se espera que la disociación de O<sub>2</sub> sea muy rápida en estos carburos.

Para los TMC del grupo V se han estudiado solamente los caminos TS<sup>M</sup> y TS<sup>C</sup> debido a la cuasi-degeneración de estados iniciales, y a la mayor interacción del oxígeno atómico con los átomos de metal superficial. Aquí observamos un comportamiento muy especial, y es que la barrera del camino TS<sup>M</sup> es marcadamente inferior que la del TS<sup>C</sup>. Esto en un principio nos indica que estando ambos precursores de O<sub>2</sub> igualmente poblados, la reacción de disociación irá mucho más rápida por el camino TS<sup>M</sup>, con lo que se poblarán con oxígeno atómico muchos más sitios M-Top que no sitios MMC. Este efecto cinético va en contra de lo que dicta la termodinámica en estos casos, sobre todo a ciertos recubrimientos, en los que existe una competición directa entre ambos sitios. Así pues, aunque ambos sitios pueden ser similarmente estables, como el VC y el NbC, solo el M-Top se ocupará, debido a que habrá un flujo más rápido en el camino de reacción que desemboca en él. En otro caso como el TaC, la predilección del oxígeno atómico por el M-Top va en acuerdo con un camino de reacción más rápido. Cabe destacar que en los casos en los que hay predilección cinética por el camino TS<sup>M</sup>, cabe esperar que un calentamiento constante durante cierto tiempo pueda propiciar la difusión del oxígeno atómico a sitios igualmente estables como el MMC.

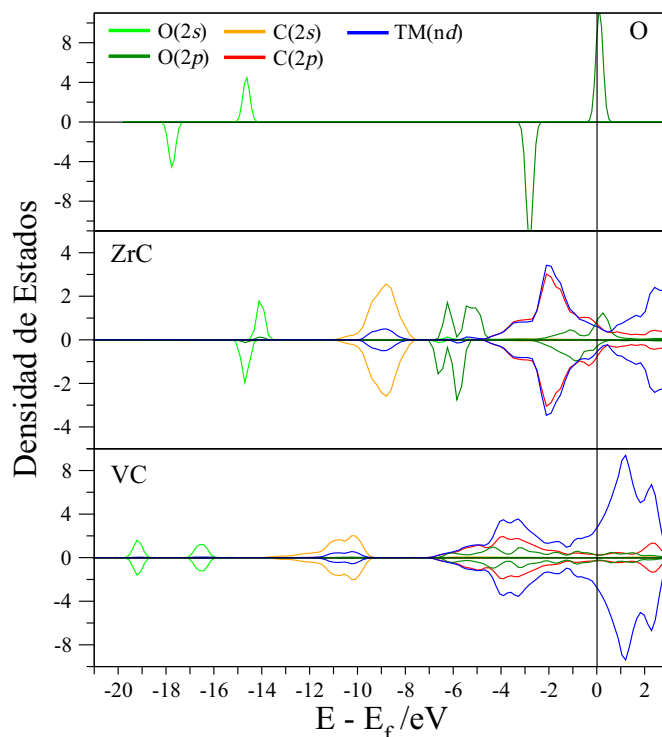
Por último comentar el caso especial del  $\delta$ -MoC. En este caso al final sólo se han considerado los caminos que empiezan en el modo MM-Bridge, es decir, el TS<sup>BC</sup> y el TS<sup>M</sup>, debido a que el camino TS<sup>C</sup>, aunque tiene una barrera casi igual a la del camino TS<sup>BC</sup>, implica una difusión hacia el modo M-Top del O<sub>2</sub> que está situado 0.8 eV más alto en energía, con lo que su población, incluso a temperaturas elevadas, es despreciable, y la barrera efectiva prohibitiva. Aun así, al contrario de los TMC del grupo V, pero de forma similar a los del grupo IV, el camino TS<sup>BC</sup> tiene una barrera significativamente menor que la del camino TS<sup>M</sup>, con lo que esperaríamos una mayor población de sitios tipo MMC en el  $\delta$ -MoC por parte de los átomos de oxígeno, una vez disociados. Estos resultados también se oponen a la competitividad de sitios a bajo recubrimiento, desde el punto de vista termodinámico, y se trata de un factor puramente cinético. También se opone frontalmente a la predilección por los sitios M-Top a grandes recubrimientos. Al igual de lo que pasaba con algunos TMC del grupo V, una exposición durante un cierto tiempo a suficiente temperatura puede favorecer la difusión del oxígeno atómico a sitios igualmente estables como en este caso el M-Top.

En lo que concierne las estructuras, cabe señalar que los TS de los caminos TS<sup>C</sup> y TS<sup>BC</sup> de los TMC del grupo IV son estados de transición tempranos, muy similares al estado inicial. De hecho no se registra una elongación del enlace de la molécula y apenas un cierto acercamiento a la superficie, aunque lo más remarcable es una torsión de la molécula con respecto a la superficie de entre 35-40°. Los análisis de Bader y de la  $\phi$  no aportan ningún cambio significativo. Incluso la DOS aún muestra los orbitales moleculares típicos del O<sub>2</sub>. Sin embargo, los mismos TS para los TMC del grupo V —camino TS<sup>C</sup>— y VI —camino TS<sup>BC</sup>— evidencian una rotura del enlace y estados de transición tardíos. Así pues, la distancia O-O cambia de valores  $\sim 1.45$  Å a valores mayores de 1.82 Å, acompañado de un acercamiento significativo a la superficie. De

hecho, la rotura en el caso especial de TaC y  $\delta$ -MoC es completa, con distancias de 2.15 y 2.28 Å, respectivamente. En los casos del grupo V los TS encontrados implican una torsión significativa y un ángulo con la superficie elevado. De hecho, en el caso del TaC la torsión es muy acusada, llegando a ser casi de 45°. Para el caso particular del  $\delta$ -MoC, el TS implica una interacción entre uno de los oxígenos con un átomo de carbono superficial, formando una especie de enlace C-O que queda reflejado en la DOS así como en la ELF, mientras que el otro átomo de oxígeno interactúa con un átomo de Molibdeno. Por el contrario, los TS del camino  $TS^M$  encontrados presentan más homogeneidad, situando la molécula de  $O_2$  a entre 1.66 y 1.78 Å de distancia de la superficie, y sufriendo una elongación de la distancia de enlace hasta alcanzar valores entre 1.58 y 1.76 Å. De cualquier manera, en este último caso estamos tratando de TS tardíos en los que la molécula se halla rota, como evidencian las imágenes ELF (Figura IV.13) y la DOS Figura IV.14).



**Figura IV.13** — Estructura y ELF de los estados de transición de los caminos *a)*  $TS^C$  del NbC, *b)*  $TS^M$  del NbC, *c)*  $TS^C$  del TiC, *d)*  $TS^C$  del  $\delta$ -MoC.



**Figura IV.14** — PDOS del oxígeno atómico (panel superior) y del estado de transición del camino  $TS^C$  en la superficie ZrC(001) y en la superficie VC(001). Los valores  $\alpha$  y  $\beta$  son los valores positivos y negativos, respectivamente. Las energías se dan corregidas al nivel de Fermi.

Aunque los valores de las barreras nos permiten explicar perfectamente el comportamiento dispar encontrado experimentalmente, se puede obtener una idea de las velocidades de reacción aplicando la teoría del estado de transición, usando las frecuencias vibracionales en la aproximación armónica para estimar la contribución entálpica a la variación de energía libre. Un ejemplo de cálculo se encuentra en el apéndice C. Sin embargo, hay que hacer hincapié en el hecho de que en aquellos casos en los que se usa una barrera efectiva se ha calculado la constante efectiva como:

$$k_{ef} = k \cdot e^{-\frac{E_{dif}}{k_B T}} \quad (4.3)$$

donde  $k_{ef}$  es la constante efectiva y  $E_{dif}$  la diferencia de energía entre ambos modos de adsorción. De esta manera se han calculado las constantes de reacción a una temperatura de 300 K para cada uno de los estados de transición encontrados, y expuestos en la Tabla IV.9. A la vista de los valores obtenidos queda claro que la disociación de O<sub>2</sub> sobre los TMC del grupo IV es muy rápida —del orden de 10<sup>7</sup>-10<sup>8</sup> s<sup>-1</sup>—, y aunque las constantes del camino TS<sup>C</sup> son en un principio ligeramente mayores, las constantes efectivas son tres órdenes de magnitud menores, y sólo se equiparan ambos caminos a temperaturas alrededor de los 1000 °C, es decir, a la temperatura experimental en la que se han formado los oxycarburos<sup>202-204</sup>. Por otro lado, para los TMC del grupo V las constantes del camino TS<sup>M</sup> son ocho órdenes de magnitud mayores que las del camino TS<sup>C</sup>, y catorce para el TaC, con lo que se corrobora de forma inequívoca la disociación del O<sub>2</sub> para ocupar sitios *on-top* del metal superficial en estos carburos, por más que la termodinámica indique que debería haber una distribución similar de sitios M-Top y MMC.

	$k(\text{TS}^{\text{M}})$	$k(\text{TS}^{\text{BC}})$	$k(\text{TS}^{\text{C}})$	$k_{ef}(\text{TS}^{\text{C}})$
TiC	—	$1.33 \times 10^7$	$2.94 \times 10^7$	$2.79 \times 10^4$
ZrC	—	$1.43 \times 10^7$	$9.22 \times 10^7$	$8.72 \times 10^4$
HfC	—	$8.46 \times 10^6$	$2.93 \times 10^7$	$1.85 \times 10^3$
VC	$1.13 \times 10^2$	—	$4.75 \times 10^{-6}$	—
NbC	$1.22 \times 10^2$	—	$8.63 \times 10^{-6}$	—
TaC	$1.26 \times 10^5$	—	$4.94 \times 10^{-9}$	—
$\delta$ -MoC	$1.07 \times 10^{-16}$	$1.02 \times 10^{-9}$	—	—

**Tabla IV.9** — Constantes de velocidad directas o efectivas para cada camino de reacción. Expresadas en s<sup>-1</sup>.

A la vista de los datos, el  $\delta$ -MoC merece una discusión aparte. Aunque la constante del camino TS<sup>BC</sup> es siete órdenes de magnitud superior que la del camino TS<sup>M</sup>, ambas constantes son muy bajas en valor absoluto. Por esto, aunque la disociación del O<sub>2</sub> sobre éste sea favorable termodinámicamente, no lo es tanto cinéticamente hablando, con lo que el  $\delta$ -MoC es, en un principio, el TMC estudiado más resistente a la disociación del O<sub>2</sub>, y por lo tanto, a la formación de un oxycarburo, por mucho que sea a la vez el TMC en el que los átomos de oxígeno puedan reaccionar más fácilmente con el carbono superficial para formar CO y eliminar así el carbono superficial mientras se forma una capa de óxido. El proceso global se ve dinamitado en una de sus primeras etapas, y básicamente a la elevada interacción entre el O<sub>2</sub> molecular y la superficie, equiparable a la de las interacciones de los átomos aislados, que se traduce en un importante incremento de la barrera de disociación y una reducción de la constante de velocidad. De todas maneras, la reacción en defectos de superficie se puede dar más rápidamente, amén de que el intercambio C $\leftrightarrow$ O puede favorecer la propia disociación del O<sub>2</sub>.

Una vez llegados a este punto tenemos un conocimiento profundo del proceso de disociación del  $O_2$ , efectuado de una manera sistemática sobre un conjunto de TMC de los grupos IV, V y VI. En un primer momento se adsorbe la molécula de oxígeno sobre la superficie (001) de los TMC. Esta adsorción puede darse en varios sitios, y su proceso viene regido por la facilidad de una retrodonación de carga y una estabilización iónica entre la molécula  $O_2^{\delta-}$  y los átomos metálicos superficiales  $M^{\delta+}$ . Para los carburos del grupo IV la disociación es rápida, debido a una baja barrera de energía potencial, y se efectúa a temperaturas bajas desde modos de adsorción del  $O_2$  sirviendo de puente entre átomos metálicos y acabando posicionando los átomos de oxígeno en huecos tricoordinados de dos átomos metálicos y uno de carbono, formando un enlace covalente con el carbono e iónico con los metales. Sin embargo a temperaturas elevadas puede acabar en la misma situación pero partiendo de un modo donde el  $O_2$  se sitúa directamente encima de un átomo metálico. En los carburos del grupo V la disociación procede desde el sitio puente pero con un estado final en el que los átomos de oxígeno están enlazados iónicamente sobre átomos metálicos. La velocidad de reacción es más reducida que en los TMC del grupo IV, debido a una mayor interacción del  $O_2$  con la superficie. Lo mismo pasa en el  $\delta$ -MoC aunque de manera más notable, ya que en éste la disociación es muy lenta. En este caso, el  $O_2$  parte del precursor puente hacia una situación en la que los átomos de oxígeno ocupan huecos tricoordinados, como en los TMC del grupo IV.

La predilección por el carbono de los TMC de éste último grupo y el  $\delta$ -MoC los hace especialmente sensibles a la formación de un oxycarburo mediante sustitución del carbono superficial por oxígeno, previa eliminación de este carbono por formación de especies  $CO_x$  que desorban, especialmente fácil en el  $\delta$ -MoC. Los TMC del grupo V son en un principio más resistentes a la formación de un oxycarburo por la predilección cinética del oxígeno a ocupar los sitios metálicos, con lo que se evita en cierta medida la interacción con el carbono, y por lo tanto, la formación de  $CO_x$  y oxycarburo. Sin embargo un calentamiento continuado puede permitir la difusión del oxígeno y la ocupación de los huecos tricoordinados, llevando en última instancia a la formación del oxycarburo en cuestión. A la vista de los resultados obtenidos, se observa que se puede fomentar o minar la desactivación de los TMC explotando su conductividad eléctrica y aplicando una determinada diferencia de potencial. Así pues, para los TMC del grupo IV e incluso V, una diferencia de potencial positiva, en la que el TMC reciba un flujo de electrones permitiría una ocupación de orbitales no-enlazantes, y favorecería los sitios metálicos para la adsorción de tanto el oxígeno molecular como el atómico, disminuyendo la velocidad de disociación, y evitando en la medida de lo posible la corrosión en dichos carburos por la formación de una capa de oxycarburo.



# Reacción de *Water Gas* *Shift*



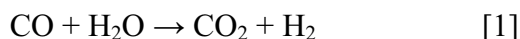


# Capítulo V

## Reacción de *Water Gas Shift*

En la actualidad el 95% de H<sub>2</sub> proviene del procesado de hidrocarburos, mayoritariamente crudo, carbón y gas natural, y en menor medida madera, biomasa o desperdicios orgánicos<sup>223</sup>. Sin embargo, esta reconstitución del fuel contiene entre un 1 y un 10% de CO<sup>224</sup>. El interés de la producción de H<sub>2</sub> va desde su uso en planta industrial como gas de síntesis<sup>225</sup> hasta su utilización reciente en motores de H<sub>2</sub> para vehículos, como alternativa sostenible a la utilización de gas-oil o bio-diesel como combustible, en lo que se conoce como vehículos de pila de combustible<sup>226</sup> (*fuel cells*), implementados en los motores híbridos comercializados actualmente. En este último caso es importante la generación y purificación a bordo del H<sub>2</sub> para las celdas de combustible con una membrana polimérica de electrolitos<sup>227</sup>.

En este aspecto la reacción de WGS es vital para reducir el contenido en CO ya que este degrada la ejecución del electrodo de Pt<sup>224</sup> en la pila de combustible.



Los catalizadores de la WGS deben combinar una elevada actividad con una estabilidad estructural en condiciones ambientales<sup>223,224,227,228</sup> (*air-tolerant*) y en condiciones cíclicas y estacionarias a largo plazo<sup>229</sup>. Sin embargo, ninguno de los catalizadores comerciales hasta la fecha cumple con estos requisitos. Por un lado una primera familia de catalizadores comerciales basados en mezclas de óxidos de Fe-Cr o Zn-Al-Cu se han utilizado en operaciones industriales de la WGS a temperaturas relativamente bajas<sup>230,231</sup> (470-520 K). Sin embargo estos catalizadores presentan problemas para su uso en automóviles. Por un lado requieren largos y complejos pasos de activación y son pirofóricos, es decir, son inestables y pueden explotar en condiciones normales<sup>228</sup>, amén que una condensación de agua sobre ellos los degrada y los desactiva.<sup>232</sup>

En los últimos años se han llevado a cabo varios estudios, tanto teóricos como experimentales para obtener catalizadores que reemplacen los catalizadores citados anteriormente.<sup>233</sup> Por ejemplo, se ha comprobado que los problemas anteriormente citados pueden ser evitados usando metales del grupo del Pt, Cu o Au<sup>234-237,238</sup>, tanto soportados como no soportados, así como aleaciones de éstos<sup>239,240</sup>. Las superficies extendidas de los metales no son muy buenos catalizadores de la WGS de *per se*, mientras que su presencia en forma de nanopartículas soportadas —de manera que supongan entre un 1 y un 10% en peso— incrementa su actividad.<sup>241,242,243</sup> La mayor reactividad se obtiene cuando se soportan dichos metales en soportes de óxidos, como TiO<sub>2</sub>, ZnO, pero encontrando siempre una actividad mejor en CeO<sub>2</sub><sup>242,243</sup>. Este hecho es más remarcable aún en cuanto los soportes no catalizan por sí solos la WGS<sup>228,243</sup>.

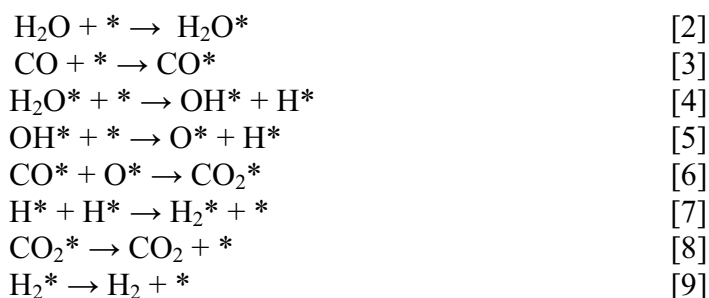
La naturaleza de los sitios activos resulta sin embargo elusiva<sup>235-238,243-246</sup>. Si bien la disposición de los metales en nanopartículas aumenta su actividad<sup>242</sup> no explica el elevado rendimiento en la WGS. Por otro lado, en un primer momento se debatía la

existencia y el papel de centros catiónicos<sup>228,238,243</sup> —tipo  $\text{Au}^{\delta+}$  y  $\text{Cu}^{\delta+}$ —, aunque varios experimentos recientes de NEXAFS demuestran que dichas especies no son estables bajo las condiciones de reacción de la WGS<sup>236,238,245</sup>. El papel fundamental en estos casos viene del soporte, que no es un mero espectador. Así pues, en el caso del  $\text{CeO}_2$ , varios experimentos destacan su importante papel en la reacción.<sup>228,243,247,248</sup> Sólo recientemente y en un trabajo teórico y experimental sobre catalizadores modelo inversos se ha demostrado la bifuncionalidad de dicho catalizador y la importancia de la interficie entre fases<sup>249</sup>. De hecho, el CO genera vacantes de oxígeno en el  $\text{CeO}_2$  que pueden disociar el  $\text{H}_2\text{O}$ , etapa limitante de la reacción en los metales preciosos. Aun a pesar de todo esto, dichos catalizadores presentan desventajas. Por un lado el coste económico, y por el otro, que las partículas de metales preciosos se ven desactivadas con el tiempo en las condiciones de reacción de la WGS, como por ejemplo por la acumulación de CO, reduciendo así su área efectiva<sup>250,251</sup>.

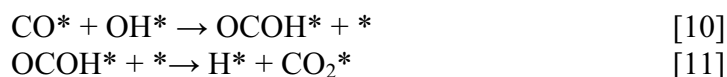
Los TMC suponen una alternativa como sustitutos potenciales a los metales preciosos en la catálisis de la reacción de WGS. Dichos TMC presentan una actividad catalítica similar e incluso superior a los metales del grupo del Pt<sup>4</sup>, amén de que no necesitan complejos sistemas de activación y presentan una estabilidad muy elevada<sup>107</sup>. Por último son marcadamente baratos en comparación con los metales nobles y no se desactivan en un principio por la acumulación de CO. Recientes experimentos señalaban que el  $\text{Mo}_2\text{C}$  presentaba una actividad y estabilidad superior en la reacción de WGS que los catalizadores comerciales basados en el Cu<sup>252,253</sup>. Estudios teóricos a nivel DFT demuestran que la formación de un oxycarburo en la superficie terminada en carbono es la responsable de la elevada actividad catalítica<sup>254</sup>. Sin embargo, el oxycarburo podría degradarse con el tiempo, eliminando el carbono superficial y degradando el catalizador. Otros carburos como el TiC presentan un comportamiento mucho más similar al grupo de metales nobles del Pt que el  $\text{Mo}_2\text{C}$ <sup>4</sup>. Por esta razón se pretende estudiar si dicho carburo o nanopartículas de éste —que pueden ser soportadas—, como lo son el MetCar  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  y el nanocrystal  $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13}$  pueden catalizar de manera efectiva la reacción de WGS.

## 1. Adsorción de especies

Al igual que se hiciera en el estudio de la reacción de disociación del  $\text{O}_2$  en el capítulo anterior, para estudiar la reacción de WGS es necesario analizar los mapas de adsorción de los reactivos — $\text{H}_2\text{O}$  y CO—, de los productos — $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$ — así como de los posibles intermedios (Figura V.1). En este punto existe una controversia en cuanto al camino de reacción. Hasta la fecha se han propuesto dos mecanismos. El primero es el mecanismo redox<sup>255-261</sup>, donde la superficie resulta oxidada y reducida consecutivamente, dicho en otras palabras, el  $\text{H}_2\text{O}$  se disocia completamente y el CO reacciona con el oxígeno atómico adsorbido en la superficie para formar  $\text{CO}_2$ , que desorbe posteriormente. Un segundo mecanismo propuesto es el mecanismo asociativo<sup>262-264</sup>, en el que se forman intermedios estables tipo formato, carbonato o carboxyl, formados de la reacción del CO con radicales hidroxyl, que finalmente disocian en  $\text{CO}_2$  e hidrógeno atómico. Podemos descomponer entonces la reacción global en una serie de etapas sucesivas, que para el mecanismo redox serían las siguientes;

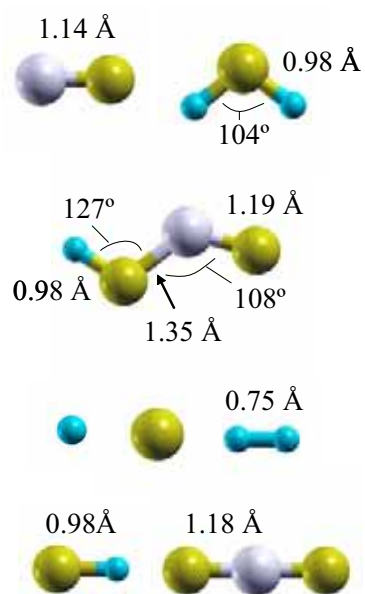


donde \* equivale a un sitio activo de adsorción. La suma de etapas da la reacción global de la WGS [1]. Para el caso del mecanismo asociativo de entre todos los diversos intermedios posibles sólo hemos contemplado la formación de la especie carboxyl ya que es la más plausible en superficie ya que puede formarse de una manera directa, además de que ésta puede disociarse muy fácilmente en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}$ , con lo que no se esperaría que la disociación fuese la etapa limitante (*rate limiting step – rls*; o *rate determining step – rds*). El mecanismo asociativo propuesto se diferencia del redox en que las etapas [4] y [5] se sustituyen por las siguientes:



Así pues, necesitamos tener los mapas de adsorción de los posibles intermedios de reacción —O, H, OH y OCOH—. A tal efecto se han estudiado todos los posibles sitios, conectividades y conformaciones de adsorción, que suman incluyendo todas las combinaciones de especies adsorbidas y sustratos cerca de 400 cálculos de relajaciones geométricas. Éstas se han llevado a cabo con los mismos parámetros de cálculo que los del estudio de la adsorción de  $\text{O}_2$  en TiC y usando un slab de capas idéntico. En el caso de las nanopartículas se han realizado cálculos a punto  $\Gamma$  aislando las nanopartículas previamente relajadas en una celda cúbica de dimensiones  $15 \times 15 \times 15 \text{ \AA}$ .

Durante las optimizaciones de geometría se ha puesto la especie sobre el sitio en cuestión a una distancia  $\sim 2 \text{ \AA}$ . Tanto la especie adsorbida como 2 capas del slab, o la nanopartícula entera se han dejado relajar completamente. Se han realizado cálculos *spin-polarized* cuando era necesario, encontrándose en todos los casos que la diferencia de energía con el caso *non-spin-polarized* es siempre menor de 4 kJ/mol, es decir, dentro de la precisión química. Sin embargo, los cálculos *spin-polarized* han sido importantes al calcular la energía de las especies aisladas, obtenidas mediante cálculos a punto  $\Gamma$  dentro de una celda con simetría rota de dimensiones  $14 \times 15 \times 16 \text{ \AA}$ . Dicha energía es necesaria para calcular la energía de adsorción de la especie en el sustrato, obtenida mediante la siguiente fórmula genérica;



**Figura V.1** — Estructuras optimizadas (de izquierda a derecha, y en orden descendente) del  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OCOH}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ .

$$E_B^A = E_{A/B} - (E_A + E_B) \quad (5.1)$$

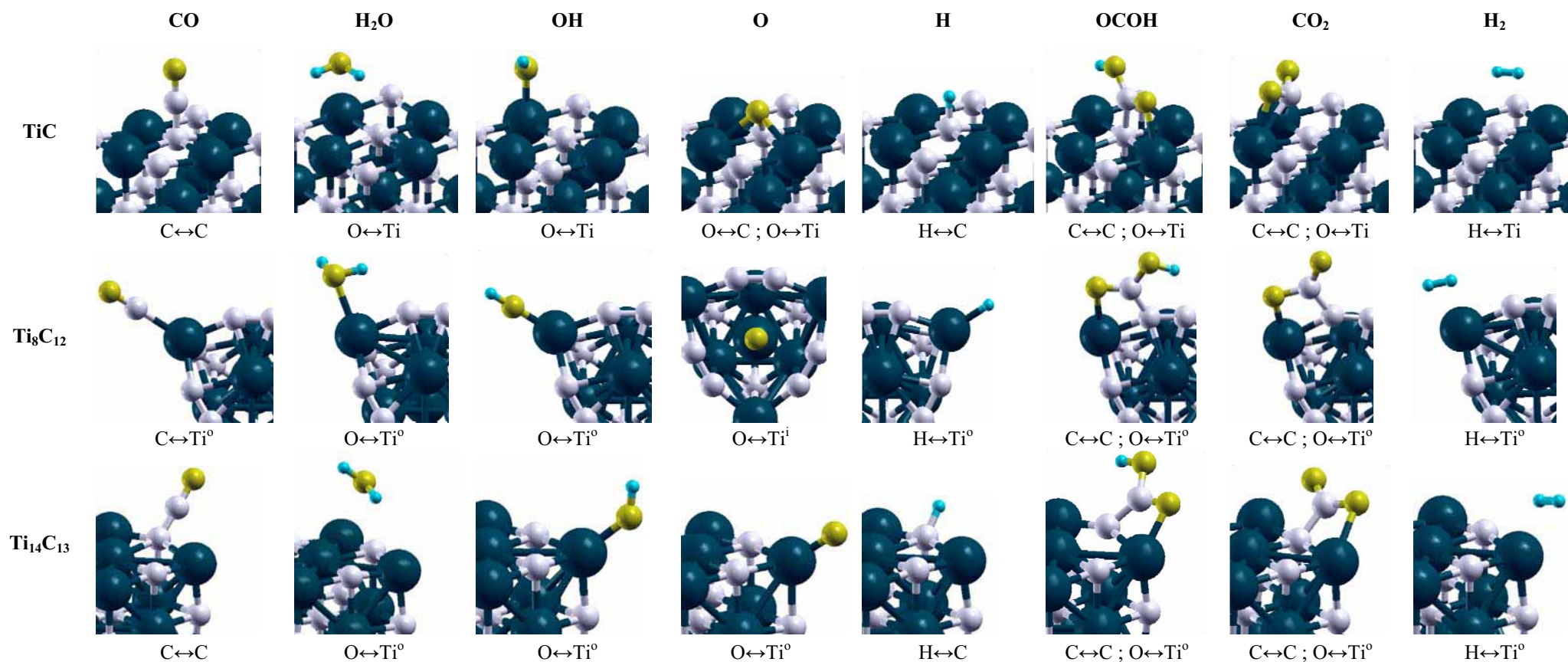
donde  $E_B^A$  es la energía de adsorción de la especie  $A$  en el sustrato  $B$ , obtenida como diferencia de energía entre el sistema adsorbido,  $E_{A/B}$ , y la suma de las energías de la especie  $-E_A-$  o el sustrato  $-E_B-$  aislados. Sin embargo, sólo se detallarán en la presente memoria los sitios de adsorción más estables o aquéllos de interés por su implicación en la reacción WGS desechando el resto, porque o bien caen en uno de los comentados sitios de adsorción o bien alcanzan un sitio de adsorción con una energía demasiado alta como para poblarse en las condiciones de reacción de la WGS.

En la Figura V.2 se ilustran los sitios de adsorción más estables para cada especie y cada sustrato contemplado, y las energías de adsorción en la Tabla V.1. Aquí hay que recordar que distinguiremos entre dos átomos de Ti diferentes para las nanopartículas. Por un lado aquellos situados en las esquinas de las nanopartículas y por el otro los situados en el centro de las caras de las nanopartículas, con lo que emplearemos la notación de  $Ti^0$  (*Titanium Outside*) y  $Ti^i$  (*Titanium Inside*), respectivamente. Liu y colaboradores<sup>173</sup> demostraron que el sitio  $Ti^0$  era el más activo para la adsorción de  $H_2O$ ,  $CO$  y  $NH_3$  debido a su baja coordinación. En un principio, un átomo con menos coordinación, es decir, menos vecinos, o con menos enlaces, es más inestable y más proclive a reaccionar, como por ejemplo, adsorbiendo especies para aumentar así su coordinación o saturación de enlaces. En estos términos uno espera que el sitio  $Ti^0$ , el menos coordinado, sea el más activo. Por otro lado encontraron también que el MetCar era en todos los casos más activo que el nanocrystal, y que ambas nanopartículas eran en general más reactivas que la superficie (001) del TiC. Sin embargo los resultados obtenidos matizan los resultados anteriores<sup>173</sup>. La regla de oro de que el sitio y el sustrato más activos son  $Ti^0$  y MetCar respectivamente no es tal, como se demostrará a continuación.

Como se puede observar en el caso del MetCar, es cierto que el  $Ti^0$  se encuentra entre los sitios de adsorción preferidos para casi la totalidad de las especies, con la notable excepción del oxígeno atómico. Éste último prefiere adsorberse en el  $Ti^i$ , a pesar de su mayor coordinación, y en clara contraposición de la predilección del oxígeno por el carbono exhibida en el sistema TiC(001) e incluso en el nanocrystal, como se detallará más adelante. De hecho, dicha especial actividad del sitio  $Ti^i$  en el MetCar ya había sido apuntada anteriormente, en comparación con los sitios equivalentes del nanocrystal y TiC(001), aunque no se había descubierto hasta la fecha que fuera el sitio predilecto para alguna especie. La característica diferencial entre ambas nanopartículas es la poca actividad del carbono en el MetCar en cuanto en éste último los átomos de carbono forman grupos  $C_2$ . El carbono no es un mero espectador y se inmiscuye también en la adsorción enlazando los átomos de carbono del  $CO_2$  y  $OCOH$ , así como interaccionando débilmente con un H del  $H_2O$ . En la tabla V.1 se recogen otros sitios de adsorción cercanos en energía a los más estables para ciertas especies, que pueden jugar un papel importante en las condiciones de reacción de la WGS. Por último remarcar que los resultados para la adsorción sin disociación del  $H_2$  son equiparables a aquellos obtenidos por Zhao y Akman a nivel PBE<sup>179,180</sup>.

$H_2O$	H	$H_2$	O	CO
0.18/ $Ti^i$	0.27/ $Ti^i$	0.17/ $Ti^i$	0.13/ $Ti^0$	0.21/ $Ti^i$
	0.33/C			

**Tabla V.1** —  $\Delta E_{ads}$  en eV de la adsorción de diversas especies en el MetCar. Sitios de adsorción (azul).



**Figura V.2** — Sitios más estables de adsorción para reactivos —CO, H<sub>2</sub>O—, intermedios —OH, O, H, OCOH— y productos—CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>—, sobre la superficie extendida de TiC(001), el MetCar —Ti<sub>8</sub>C<sub>12</sub>—, y el nanocristal —Ti<sub>14</sub>C<sub>13</sub>—.

Cuando miramos la actividad del nanocrystal  $Ti_{14}C_{13}$  observamos similitudes y notas discordantes respecto al MetCar. Así pues, el sitio  $Ti^0$  está implicado en la adsorción de muchas de las especies estudiadas, incluyendo el oxígeno atómico. Sin embargo, en el nanocrystal el carbono toma el relevo al  $Ti^i$  y juega un papel destacable en la adsorción de ciertas especies. En particular, el carbono es el sitio más estable para la adsorción del CO y el H, y, como pasara en el MetCar, también está implicado en la adsorción del  $CO_2$  y OCOH, formando enlaces C-C, así como en la adsorción de  $H_2O$  interaccionando débilmente con uno de sus hidrógenos. Aún a pesar del papel especial de carbono para el H y el CO, el  $Ti^0$  juega también un papel importante en modos de adsorción cercanos en energía, como el H directamente enlazado al  $Ti^0$  (0.26 eV superior en energía) o el CO sirviendo de puente entre un carbono y un  $Ti^0$  (0.13 eV). Los valores de adsorción del  $H_2$  vuelven a estar en consonancia con aquellos obtenidos anteriormente<sup>179, 180</sup>.

Por último, destacar que el Nanocrystal sirve de puente o conexión entre las tendencias del MetCar y la superficie TiC(001). Si con el primero comparte la especial actividad en ciertos casos del sitio  $Ti^0$ , con la superficie comparte la especial actividad del carbono hacia el CO y  $H_2O$ , añadiéndosele en el caso de la superficie la implicación importante por parte del carbono superficial en la adsorción del oxígeno atómico, destacada anteriormente<sup>209-211,219-221</sup>. Las otras diferencias de la superficie extendida con respecto al nanocrystal son la mayor interacción del  $H_2O$  y el  $CO_2$  con el sustrato en el caso de la superficie, ya que ambos hidrógenos del  $H_2O$  interaccionan, aunque débilmente, con átomos de carbono superficial. Lo mismo pasa aunque más fuertemente con los dos átomos de oxígeno del  $CO_2$  y átomos metálicos superficiales. En el caso del carboxyl el hidrógeno se sitúa más cercano a un átomo de Ti superficial. En la superficie de TiC(001) se encuentran también sitios de adsorción cercanos para algunos casos, como el  $H_2O$  con interacciones H-Ti (0.11 eV superior en energía) y el CO en Ti (0.16 eV). Por último, el  $H_2$  apenas se fisisorbe como puente entre átomos metálicos, minando la posible utilización del TiC(001) para el almacenaje de  $H_2$ .

Ya hemos visto en los tres soportes que la adsorción de especies no depende estrictamente hablando de la existencia de sitios de coordinación baja —léase  $Ti^0$ —, y que otros sitios de adsorción pueden desempeñar un papel crucial. Dicho papel depende de la naturaleza del enlace formado en estos sitios. Para confirmar este punto, hay que analizar la distribución de energías de adsorción para ver si realmente alguno de los sistemas es más activo que otro, como se apuntaba primeramente, aunque a la vista de los resultados en la Tabla V.2, la respuesta es negativa. El MetCar no es siempre el soporte más activo para una especie dada. Como se ve el nanocrystal lo es para el CO, y  $CO_2$ , y la superficie para el carboxyl. De hecho, se pueden observar ciertas tendencias en comportamientos muy útiles. Así pues, el nanocrystal es un soporte muy activo cuando enlaza átomos de carbono de especies adsorbidas —CO,  $CO_2$ , OCOH—, en cuanto el MetCar los es cuando enlaza átomos de oxígeno —OH, O—. Cuando la especie adsorbida tiene un significativo contenido en hidrógenos, ambas nanopartículas presentan actividades similares— $H_2O$ , H,  $H_2$ —. En general la superficie es menos activa que las nanopartículas, excepto para el caso singular del OCOH, presuntamente por una interacción H-Ti que no se da en los otros soportes por razones estructurales.

A la vista de las tendencias uno puede aventurar que las nanopartículas tengan similar actividad para la adsorción de especies como el  $H_2S$  o el  $NH_3$ , como ya se ha demostrado en el último caso<sup>173</sup>. Sin embargo, para el S, esperaríamos una interacción

con el hueco tricoordinado en la superficie, encontrado experimentalmente<sup>265</sup>. En el nanocrystal uno esperaría una interacción con el Ti<sup>0</sup>, aunque de hecho se ha encontrado que el hueco tricoordinado es preferible también en el nanocrystal<sup>178</sup>. Del SO<sub>2</sub> se esperaría un comportamiento similar al CO<sub>2</sub> tanto en la superficie como en las nanopartículas, en contraste con lo anteriormente encontrado<sup>172,266</sup>. Por último uno puede plantearse la posible implicación del Ti<sup>i</sup> en el caso del MetCar para el S atómico. En definitiva, los estudios de actividad de adsorción de otras especies, conteniendo átomos de C, O, H, N o S deberían contemplar intrínsecamente la posible implicación de sitios de adsorción *a priori* secundarios.

	CO	H <sub>2</sub> O	OH	O	H	OCOH	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
TiC	-0.76	-0.42	-3.46	-5.83	-2.54	-4.20	-0.22	-0.05
Ti <sub>8</sub> C <sub>12</sub>	-1.26	-0.95	-5.59	-7.30	-2.78	-3.66	-1.77	-0.34
Ti <sub>14</sub> C <sub>13</sub>	-1.79	-0.95	-5.09	-6.81	-2.87	-3.90	-2.56	-0.30

**Tabla V.2** — Energías de adsorción, dadas en eV/partícula, para los sitios más activos (Figura V.2) en la superficie extendida de TiC(001), el MetCar y el nanocrystal.

Este mapa detallado de la adsorción de las diferentes especies nos sirve para trazar diferentes rutas de reacción para diversas etapas cruciales en la reacción de la WGS, como se detalla en el siguiente punto.

## 2. Mecanismos de reacción

Una vez obtenidos los mapas de adsorción, que nos proporcionan la mayor parte de puntos de los perfiles de reacción, hace falta estimar la velocidad de reacción de cada mecanismo, en base a equiparar la velocidad global de la reacción a la de la etapa más lenta. Lo que procedemos a hacer es obtener un valor estimado de la constante de velocidad para determinadas etapas, usando la teoría del estado de transición, así como se hizo para la disociación del O<sub>2</sub> en un punto anterior<sup>220,221</sup>. Sin embargo hay que separar las posibles etapas que puedan ser limitantes de la velocidad de las que no. Por un lado los procesos de adsorción suelen ser espontáneos y rápidos, y la fuga de gases de la superficie desplaza el equilibrio de las etapas de desorción, con lo que descartaremos estos procesos como posibles etapas lentas.

Del resto de etapas intermedias sólo hemos contemplado estudiar aquéllas que implican un proceso de aumento de la energía (*up-hill process*), ya que requieren por norma una energía de activación superior, siendo, como mínimo, la diferencia de energía entre los niveles de reactivos y productos. En las nanopartículas las etapas *up-hill* con mayor diferencia de energía son la disociación del hidroxilo [5] y la formación del carboxyl [10]. La formación del H<sub>2</sub>, aunque un proceso *up-hill*, presenta una diferencia en energía mucho menor, amén de que el enlace del H<sub>2</sub> se forma más fácilmente, con lo que lo podemos descartar en un principio. Los otros procesos intermedios, como la disociación del carboxyl [11], o la formación del CO<sub>2</sub> [6] son exotérmicos (*down-hill*), con lo que sus barreras de activación son, en principio, menores, y estos procesos descartables como etapas limitantes. Así pues buscaremos la

barrera energética de los procesos [5] y [10] en las nanopartículas. En la superficie, estos procesos son *down-hill* el uno e isoenergético el otro, con lo que los podríamos descartar, aunque los hemos estudiado por igual ya que ambas etapas son las representativas y diferenciales de los mecanismos redox<sup>255-261</sup> y asociativo<sup>262-264</sup>, respectivamente, y nos interesa ver como compiten ambos procesos. Sin embargo, en las superficies extendidas cobra importancia la disociación del H<sub>2</sub>O, que es la etapa limitante de la velocidad en los metales nobles usados como catalizadores de la reacción de WGS<sup>241-243</sup>, y el motivo de porqué éstos funcionan bien soportados sobre CeO<sub>2</sub><sup>249</sup>. En particular, la disociación del H<sub>2</sub>O [4] se convierte en un proceso *up-hill* en el TiC(001), con lo que se ha incluido en el estudio cinético, y a la vez en las nanopartículas para una mayor plenitud del estudio.

Los estados de transición se han obtenido mediante cálculos CI-NEB y relajaciones cuasi-Newton de la imagen con más energía, como ya se hiciera para la disociación del O<sub>2</sub><sup>220,221</sup> (ver apéndice B). En estos estudios se han utilizado cuatro imágenes y los sustratos se han mantenido fijos en los cálculos, pero se han dejado relajar dos capas del TiC(001) o las nanopartículas enteras en la relajación cuasi-Newton. El resto de parámetros utilizado ha sido el mismo que para las relajaciones geométricas de la adsorción de especies, detallada con anterioridad. Todo los TS encontrados de esta manera han sido caracterizados como tal mediante un análisis de frecuencias, así como se han caracterizado los estados iniciales y finales como mínimos de la hipersuperficie de potencial.

Para cada etapa estudiada y cada soporte se han trazado diferentes caminos de reacción conectando reactivos y productos. De esta manera no se ha trazado un único camino desde el sistema con los reactivos adsorbidos en los sitios más estables y acabando con los productos también adsorbidos en los sitios más estables, sino que otras combinaciones implicando sitios cercanos en energía, tanto para reactivos como para productos, se han contemplado debido a que pueden jugar un papel fundamental, como se verá más adelante. De todas maneras, alguno de los presuntos TS encontrados no eran tales, después del análisis de frecuencias, y en varios casos se encontraban varios puntos de silla para un mismo proceso, correspondientes a diversos caminos posibles, con lo que se ha escogido aquel punto de silla correspondiente al camino con la menor barrera como TS—y aquí remarcar con la menor barrera *efectiva*—. Por último, también se ha estudiado la reacción como una etapa directa en fase gas, para su posterior comparación para ver el efecto catalítico de los diferentes soportes.

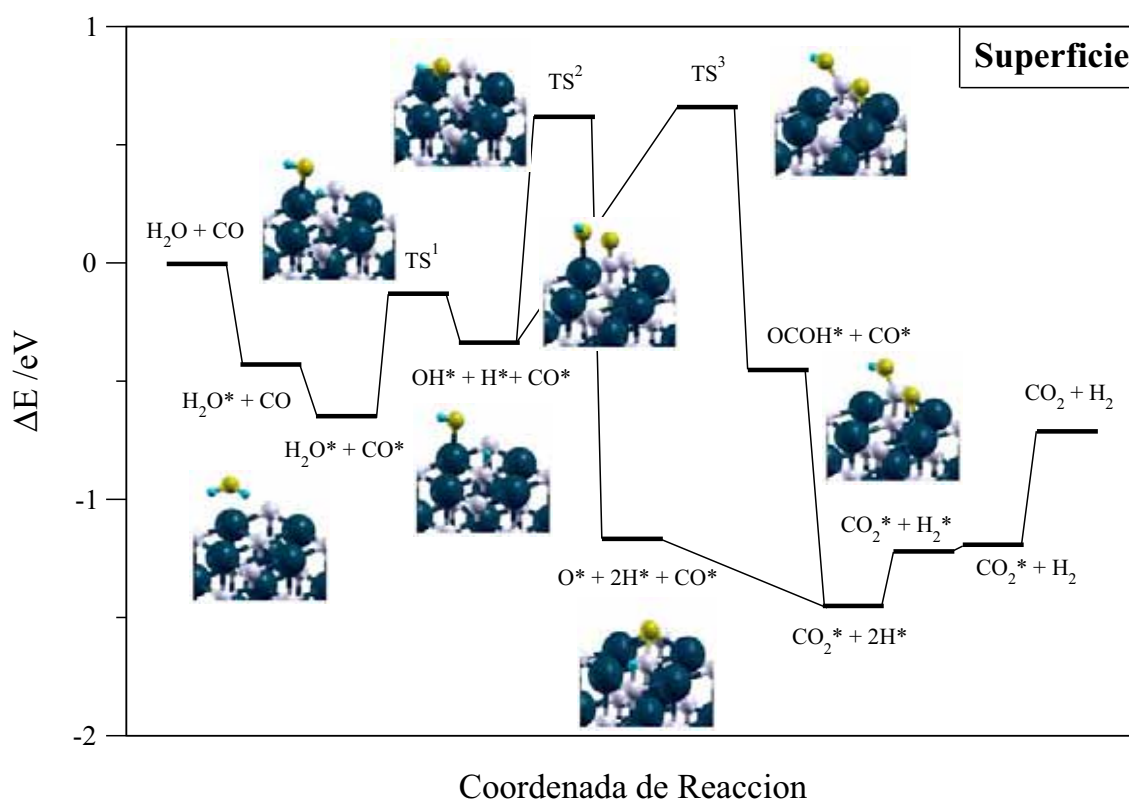
Las barreras energéticas se han calculado como diferencia de energía entre los estados inicial y TS, y están presentadas corregidas a punto cero en la Tabla V.3. De hecho, la corrección a punto cero hace que la barrera energética de la disociación del H<sub>2</sub>O en las nanopartículas se desvanezca. Aunque la reacción de WGS es un proceso exotérmico con una entalpía calculada de 0.71 eV, concorde con los datos calculados anteriormente a nivel RPBE<sup>241,242,249,254</sup>, la barrera calculada en fase gas es de 3.75 eV, con lo que la reacción es cinéticamente inviable y precisa de un catalizador para llevarse a cabo.

	TS <sup>1</sup>	TS <sup>2</sup>	TS <sup>3</sup>
TiC	0.37	0.86	0.88
Ti <sub>8</sub> C <sub>12</sub>	~ 0	1.56	1.82
Ti <sub>14</sub> C <sub>13</sub>	~ 0	1.05	1.53

**Tabla V.3** — Barreras efectivas de energía corregidas a punto cero, en eV, asociada a los TS de la disociación del H<sub>2</sub>O (TS<sup>1</sup>), disociación del OH (TS<sup>2</sup>) y formación del carboxilo (TS<sup>3</sup>) encontrados para cada etapa.



Los estados de transición encontrados están ilustrados en los perfiles de reacción (Figura V.3 para la superficie de TiC(001), Figura V.4 para el nanocrystal y Figura V.5 para el MetCar). Claramente observamos que sea cual sea el soporte los estados de transición son tempranos para las disociaciones de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{OH}$  —a cuyos TS llamaremos de ahora en adelante  $\text{TS}^1$  y  $\text{TS}^2$ —, mientras que los TS de la formación del carboxyl — $\text{TS}^3$ — son tardíos. Centrémonos ahora en el caso del TiC(001). Como vemos en la Tabla V.2 la barrera asociada al  $\text{TS}^1$  es mucho menor que las barreras de las otras dos etapas estudiadas, cuyas valores son similares. A partir de estos datos podemos afirmar que a pesar del comportamiento similar a los metales nobles del  $\text{TiC}^4$ , éste puede disociar el  $\text{H}_2\text{O}$  sin ningún problema, y que la disociación del agua no es la etapa limitante. Por otro lado, los  $\text{TS}^2$  y  $\text{TS}^3$  son similares en energía y se sitúan por encima del nivel energético de los reactivos no interaccionantes, con lo que ambos caminos son competitivos y la reacción global requeriría una energía de activación inicial, como se ha encontrado en el estudio previo sobre los catalizadores comerciales basados en el  $\text{Cu}^{254,267}$ , aunque en el TiC la propia exotermicidad de la reacción puede suplir, una vez iniciada la reacción, esta demanda de energía, en otras palabras, retroalimentándose. Moviéndonos a los casos de las nanopartículas observamos que la corrección de punto cero hace desaparecer las barreras asociadas al  $\text{TS}^1$ , con lo que una adsorción del  $\text{H}_2\text{O}$  en estas nanopartículas seguida de una rápida disociación es la opción más plausible. En el resto de etapas hay que diferenciar las dos nanopartículas. En el caso del nanocrystal la barrera del mecanismo asociativo es marcadamente superior —casi 0.5 eV— que la del mecanismo redox, con lo que podemos descartar *a priori* la formación del carboxilo. En el caso del MetCar la diferencia no es tan marcada, por lo que podemos incluir ambos caminos como posibles competidores, a falta de un análisis en más profundidad.



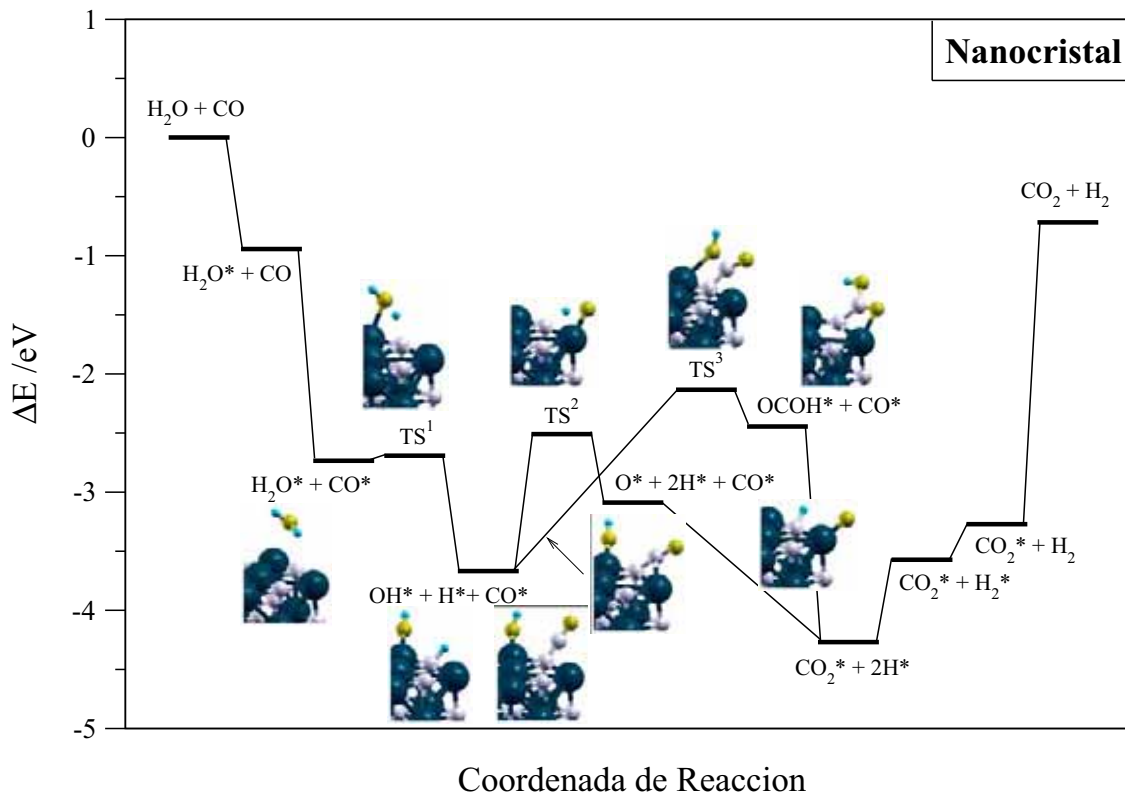
**Figura V.3** — Perfil de la reacción de WGS sobre la superficie TiC(001). Se ilustran los TS encontrados para las etapas de disociación del  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{TS}^1$ ), la disociación del hidroxilo ( $\text{TS}^2$ ) y la formación del carboxilo ( $\text{TS}^3$ ).

Dicho análisis se puede hacer estimando las constantes de velocidad de cada etapa en términos de la teoría del estado de transición, tal y como se detalla en el apéndice C. Las constantes así obtenidas —a 300K— se exponen en la Tabla V.4. La constante calculada de la reacción en fase gas es de  $3.14 \times 10^{-34} \text{ s}^{-1}$  con lo que se aprecia cuán lenta es la reacción.

	TS <sup>1</sup>	TS <sup>2</sup>	TS <sup>3</sup>
TiC	$3.78 \times 10^8$	$2.48 \times 10^{-2}$	$3.20 \times 10^0$
Ti <sub>8</sub> C <sub>12</sub>	$5.24 \times 10^{13}$	$1.45 \times 10^{-13}$	$1.66 \times 10^{-21}$
Ti <sub>14</sub> C <sub>13</sub>	$2.02 \times 10^{15}$	$1.06 \times 10^{-4}$	$3.29 \times 10^{-14}$

**Tabla V.4** — Constantes de velocidad, en  $\text{s}^{-1}$ , calculadas a 300 K para la disociación del  $\text{H}_2\text{O}$  (TS<sup>1</sup>), la disociación del hidroxilo (TS<sup>2</sup>) y la formación del carboxilo (TS<sup>3</sup>), en la superficie extendida de TiC(001), el MetCar y el nanocrystal.

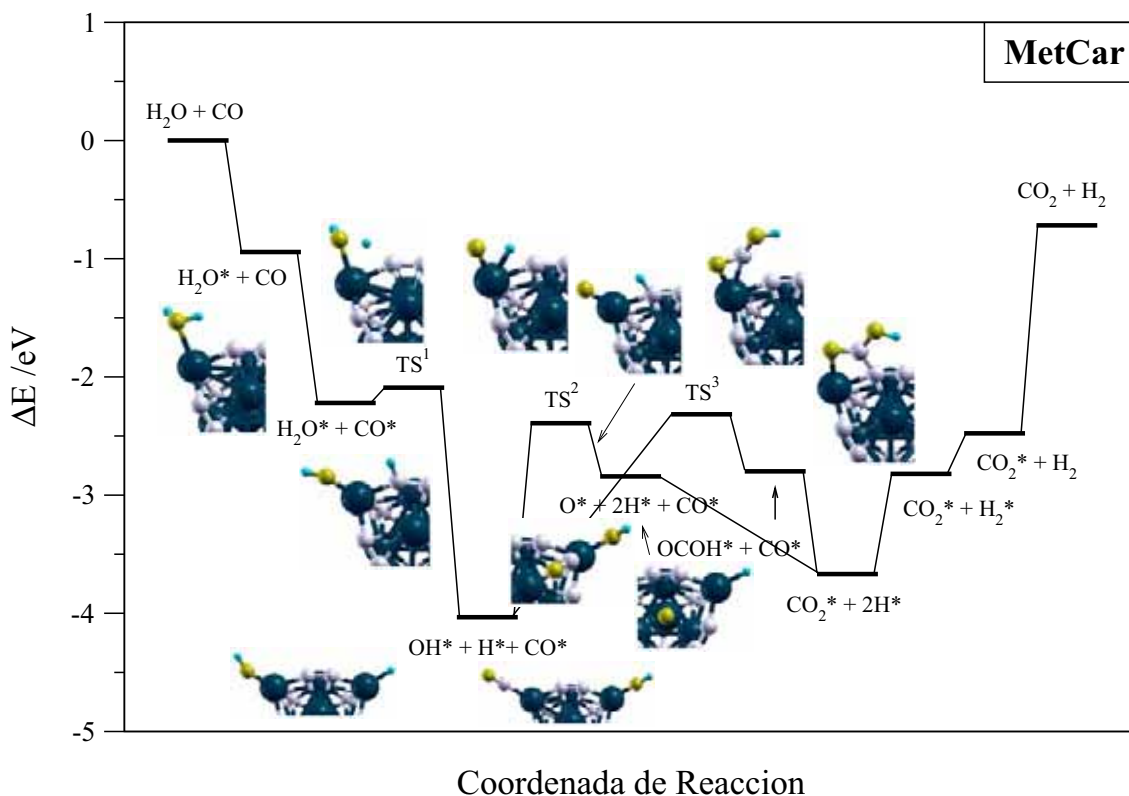
Cualquiera de los sustratos de carburo de titanio estudiados aumenta dicha velocidad en varios órdenes de magnitud, con lo que todos son catalizadores de la reacción de WGS. Sin embargo, se pueden apreciar matices. Por un lado, vemos que la disociación del agua nunca es etapa limitante y que de hecho es una etapa muy rápida en los tres soportes. Por otro lado, en las nanopartículas la disociación del OH, y por tanto, el mecanismo redox, es marcadamente más rápido que la formación del carboxilo, es decir, el mecanismo asociativo. Ya se intuía con las barreras para el nanocrystal, y queda patente con una constante de velocidad diez órdenes de magnitud superior. Sin embargo, en el MetCar no era tan claro con las barreras efectivas, y si lo es con las constantes calculadas, siendo el mecanismo redox ocho órdenes de magnitud más rápido que el mecanismo asociativo. Dejando de lado las comparaciones, las constantes de velocidad son aún demasiado pequeñas para poder decir que las nanopartículas son buenos catalizadores



**Figura V.4** — Perfil de la reacción de WGS sobre el nanocrystal  $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13}$ . Se ilustran los TS encontrados para las etapas de disociación del  $\text{H}_2\text{O}$  (TS<sup>1</sup>), la disociación del hidroxilo (TS<sup>2</sup>) y la formación del carboxilo (TS<sup>3</sup>).

de la reacción WGS. A pesar de mejorar en más de 20 órdenes de magnitud, siguen siendo demasiado lentas, debido a que son demasiado activas y enganchan demasiado fuertemente las especies, con lo que las barreras de cada etapa son mayores que en el caso de la superficie de TiC(001) y según el principio de Le Sabatier<sup>5,88</sup> estas nanopartículas son peores catalizadores.

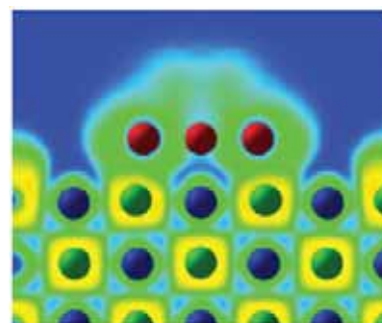
Sin embargo en la superficie extendida de TiC(001) se invierte tal comportamiento. Las barreras efectivas son similares, e incluso la barrera del mecanismo redox es ligeramente menor. Sin embargo, la constante de reacción de la formación del carboxilo es aproximadamente cien veces superior a la de la disociación del OH, con lo que en la superficie extendida se favorece el mecanismo asociativo. Este resultado tiene connotaciones importantes si lo tomamos con el hecho de que las constantes de velocidad en la superficie son como mínimo 32 órdenes de magnitud superiores a la constante de la reacción en fase gas, haciendo que dicha reacción vaya suficientemente rápida, con lo que el TiC es en un principio un buen catalizador de la WGS. Pero lo es más en cuanto se favorece el mecanismo asociativo, y por lo tanto, se evita el mecanismo redox, con lo que evitaría la creación de oxígeno atómico en la superficie, sabido veneno de dichos carburos, ya que podría formar en última instancia un oxycarburo, mermando la actividad catalítica del TiC, tal y como se ha discutido en el capítulo IV. Sin embargo, la diferencia entre las velocidades de reacción de ambos mecanismos no es muy grande, con lo que una pequeña fracción de reactivos podría seguir el mecanismo redox para acabar en productos, con lo que, a lo largo del tiempo se podría ir desactivando el material.



**Figura V.5** — Perfil de la reacción de WGS sobre el MetCar  $Ti_8C_{12}$ . Se ilustran los TS encontrados para las etapas de disociación del  $H_2O$  ( $TS^1$ ), la disociación del hidroxilo ( $TS^2$ ) y la formación del carboxilo ( $TS^3$ ).

Si hablamos de TiC soportado, hemos de remarcar que la reacción irá más rápida en cuanto más grande sean las nanopartículas, ya que se favorecerá el mecanismo asociativo en las caras de las partículas, pero el redox en las esquinas, asemejando el comportamiento de las caras al de las superficies extendidas, y usando el nanocrystal como un modelo simple de esquinas en las nanopartículas. De cualquier manera, y sabiendo que los TMC del grupo V y VI son más resistentes al oxígeno<sup>219,220</sup>, podemos suponer que estos podrían ser incluso mejores catalizadores ya que se acentuarían las diferencias entre ambos mecanismos. Al igual que pasara con la disociación del O<sub>2</sub>, una diferencia de potencial aplicada en dichos carburos favorecería también a priori la WGS, asemejando los carburos del grupo IV a los del grupo V y VI. Por último, sabiendo que en nanopartículas grandes de TiC la reacción puede ir por el mecanismo redox en los lados de la nanopartícula, se puede jugar con alguna otra especie que se adsorba preferiblemente en los lados, de manera que se produzca un bloqueo de sitios de adsorción (*site blocking*), lo que obligaría a la reacción a tomar el rumbo indicado por el mecanismo asociativo.

Hasta aquí hemos visto como los diversos TMC se comportan ante un par de reacciones, como es la disociación del O<sub>2</sub> y la WGS<sup>268</sup>. Sin embargo, hay que remarcar un par de puntos al respecto a la utilización en catálisis de los TMC. Por un lado, dada su similar actividad a los metales de las tríadas del Pt<sup>4</sup>, se puede pensar en ellos como catalizadores de *per se*, en forma policristalina. Sin embargo, recientes experimentos ponen en evidencia su posible utilización como soportes para catalizadores. Así como se ha demostrado que los óxidos en general y el CeO<sub>2</sub> en particular son buenos soportes de nanopartículas de Au para la catálisis de la reacción de WGS<sup>242,243,249</sup>, se ha demostrado también que nanopartículas de Au pueden depositarse sobre TiC, y que dicho sistema puede oxidar el CO a temperaturas menores de 200K<sup>269,270</sup> y disociar el SO<sub>2</sub> de una manera más efectiva que utilizando TiO<sub>2</sub> como soporte<sup>271</sup>. Todo debido a que el Au interacciona fuertemente —cerca de 1.91 eV— con el carbono superficial, y a que el carácter iónico del carburo polariza la carga del Au (Figura V.6), favoreciendo su reactividad, tanto para el átomo aislado como para agregados de oro<sup>272</sup>. Sin embargo, podríamos también pensar a la inversa, y en vez de usar el carácter iónico moderado de los TMC para usarlos como soportes, podríamos usar su carácter metálico moderado como sustituto de nanopartículas, que bien podrían depositarse sobre metales o sobre óxidos. En definitiva, todo este conjunto de resultados abren un abanico de posibilidades para la utilización de los TMC en catálisis.



**Figura V.6** — Imagen ELF de la activación de Au<sub>4</sub> sobre TiC por polarización de carga.

# Conclusiones



---

# Capítulo VI

## Conclusiones

Las conclusiones de la presente memoria de tesis doctoral se resumen a continuación, de acuerdo a los bloques en los que se han estructurado los resultados.

### Capítulo III

#### 1. En lo referente al bulk:

- a) Se determinó que con los cálculos DFT a nivel PW91 se obtienen resultados más precisos en términos de constantes de celda y módulos de bulk.
- b) La naturaleza del enlace en los TMC tiene tres componentes, una metálica del arreglo de electrones *d* metálicos en bandas deslocalizadas, una iónica que surge de la transferencia de carga metal→carbono, y una tercera covalente procedente de la hibridación de orbitales C(2*p*) y TM(*nd*) en bandas enlazantes y antienlazantes.
- c) Las elevadas energías cohesivas de los TMC son las responsables de sus elevados puntos de fusión.

#### 2. En lo referente a las superficies:

- a) Se determinó que existe una reconstrucción de la superficie en forma de ondulaciones. Los átomos de carbono se mueven hacia afuera mientras que los átomos metálicos se mueven hacia el interior. Esta reconstrucción es más acusada al moverse a lo largo de una serie en la tabla periódica, y su efecto es despreciable a partir de la tercera capa.
- b) Un modelo de slab de cuatro capas es suficiente para representar dichas superficies, aunque es necesario tener en cuenta la reconstrucción superficial para obtener resultados más exactos de propiedades superficiales, como la energía superficial o la función trabajo.
- c) Las bajas energías superficiales ponen de manifiesto la fragilidad asociada a los TMC.

#### 3. En lo referente a las nanopartículas:

- a) Se determinó que la estructura pseudo-tetraédrica del MetCar es la más estable, así como su estado electrónico singulete.
- b) Los espectros vibracionales del nanocrystal y del MetCar corroboran las estructuras pseudo-tetraédrica y cúbica.

## Capítulo IV

### 1. En lo referente a la adsorción de O:

- a) El oxígeno pierde su configuración de capas abiertas por su fuerte interacción con los TMC.
- b) El sitio más estable de adsorción en los TMC del grupo IV es un hueco tricoordinando formado por dos átomos de metal y uno de carbono —MMC—, creando un enlace covalente con el átomo de carbono. En el TaC, la adsorción tiene lugar directamente sobre un átomo metálico —M-Top—, tratándose de un enlace iónico. En el resto de TMCs se puede dar un caso de competición entre ambos sitios.
- c) La adsorción en el  $\delta$ -MoC da como resultado la creación de una pseudo-molécula de CO adsorbida sobre un defecto de vacante de carbono en la superficie. Dicho estado puede ser un precursor de la eliminación de carbono superficial en forma de CO, en aras de una última oxidación de la superficie para formar un oxycarburo.
- d) La adsorción de oxígeno atómico implica una transferencia de carga sustrato→oxígeno, realizada a expensas de niveles enlazantes en los TMC del grupo IV, y niveles no enlazantes en el resto. Esta carga implica un cambio drástico en la función trabajo en el sitio M-Top, pero no tanto en el MMC porque el oxígeno se encuentra demasiado inmerso en la superficie para crear un dipolo eléctrico efectivo.
- e) La tendencia de aumento en la energía de adsorción en el sitio M-Top a lo largo de un grupo se explica en términos de mayor disponibilidad de electrones, y el descenso de la energía para el sitio MMC se explica por una menor estabilización del  $O^{\delta-}$  por parte de los  $M^{\delta+}$ .
- f) El aumento de la energía de adsorción en el sitio M-Top al bajar en un grupo va acompañando de la disminución del potencial de ionización. Para el caso MMC, la tendencia es que es más estable en los TMC de la cuarta serie, resultado de una compensación entre la flexibilidad y la estabilización de los  $O^{\delta-}$ .

### 2. En lo referente a la adsorción de O<sub>2</sub>:

- a) Se determinó que el O<sub>2</sub> se adsorbe preferentemente sirviendo de puente a dos átomos de metal superficiales —MM-Bridge—, en los TMC del grupo IV y VC, y en el M-Top en el  $\delta$ -MoC. En el resto de casos existe una cuasi-degeneración de ambos sitios.
- b) Existe una transferencia de carga sustrato→O<sub>2</sub> en el nivel  $2\pi_g^*$ , que provoca una reducción del orden de enlace en el O<sub>2</sub> y un alargamiento de la distancia internuclear.



- c) Las tendencias en las energías de adsorción están íntimamente ligadas a la estabilización del O<sub>2</sub>, cargado negativamente, por parte de los átomos metálicos cargados positivamente.

3. En lo referente a la disociación del O<sub>2</sub>:

- a) Se determinó que la disociación del O<sub>2</sub> es muy rápida en los TMC del grupo IV, yendo desde el sitio de adsorción MM-Bridge para el O<sub>2</sub> y acabando con los átomos de oxígeno ocupando posiciones MMC. Para el δ-MoC la disociación sigue la misma ruta aunque es mucho más lenta, con lo que el δ-MoC es a priori más difícil de oxidar.
- b) Para los TMC del grupo V la velocidad de disociación es más moderada que en los TMC del grupo IV, y favorecen el camino que parte del MM-Bridge y acaba con los átomos de oxígeno en posiciones M-Top, con lo que se explica en términos cinéticos la predilección del oxígeno por el metal en el VC, pero por el carbono en el TiC y ZrC.

## Capítulo V

1. En lo referente a la adsorción de especies:

- a) Se determinó que en general las nanopartículas son más activas que la superficie extendida de TiC para la adsorción de especies.
- b) El sitio preferente de adsorción en el MetCar no es siempre el titanio de las esquinas. Los átomos de carbono participan también en la adsorción de ciertas especies, e inusualmente, el titanio en las caras es el sitio de adsorción más estable para el oxígeno atómico.
- c) En el nanocrystal el carbono es el sitio más activo para la adsorción de CO y H, al igual que pasa en el TiC(001).
- d) En términos generales las especies que se enlazan por un carbono se adsorben más fuertemente en el nanocrystal. Si las especies se enlazan por un oxígeno, prefieren el MetCar. Ambos soportes adsorben por igual aquellas especies con alta proporción de hidrógeno.

2. En lo referente a los mecanismos de reacción de la WGS:

- a) Se determinó que la reacción en fase gas, a pesar de ser la WGS una reacción exotérmica, se realiza a velocidades demasiado lentas como para ser prácticas, y la reacción se ve acelerada tanto por nanopartículas como por superficies de carburo de titanio.
- b) La reacción se lleva a cabo preferentemente a través del mecanismo redox en las nanopartículas, aunque a velocidades aún demasiado lentas, debido a la gran actividad de dichas partículas hacia la adsorción de especies, con lo que son peores catalizadores según el principio de Le Sabatier.

- c) La reacción se lleva a cabo preferentemente a través del mecanismo asociativo en la superficie (001) del TiC, con lo que se evitaría en cierta medida su desactivación por formación de un oxycarburo. Otros carburos similares o ciertas condiciones de reacción pueden favorecer dicho camino y mejorar la actividad y selectividad del catalizador.

# Apéndices



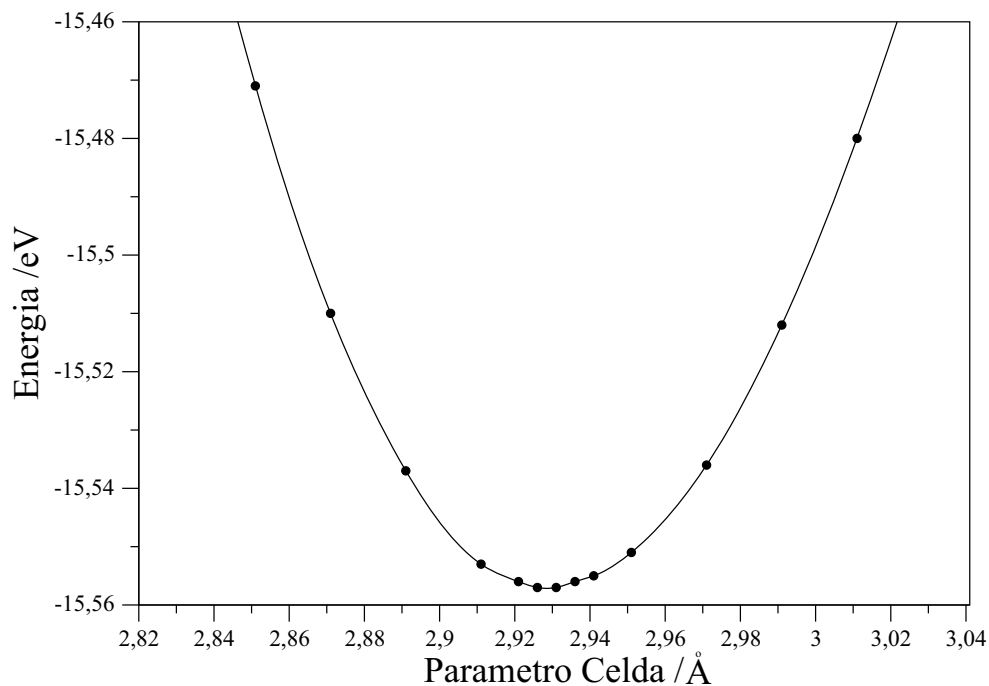
# Apéndice A

## Cálculo de parámetros internos

En este apéndice se detallan los pasos usados para calcular ciertos parámetros internos de los materiales, que hemos usado para validar el grado de precisión de nuestros cálculos.

### A.1 Optimización del parámetro de celda

La optimización de la constante de celda ( $a_0$ ) se ha realizado de la siguiente manera. Para los sistemas cúbicos —como los empaquetamientos *fcc* de la presente tesis— se parte del parámetro de celda experimental ( $a_{\text{exp}}$ ) y se aumenta o reduce dicho parámetro en incrementos del 0.5%, de manera se realizan 4 incrementos en cada dirección respecto al valor experimental y por tanto 9 en total. Para cada parámetro de celda se realiza un cálculo puntual con estructura fija y se representa la energía total frente el parámetro de celda. Si es necesario se pueden realizar más cálculos con más incrementos o con valores intermedios para tener una representación más correcta en la zona cercana al mínimo. Los valores se ajustan a una ecuación de segundo grado, de la que se extrae el valor mínimo, que será el valor de la constante de celda calculado,  $a$



**Figura A.1** — Representación de la energía total frente diversos parámetros de celda del Ti.

Como ejemplo se muestra el Ti, con estructura *fcc* (Fig. A.1) para el que se obtiene la siguiente regresión, de la que se obtiene por interpolación la constante de celda calculada ( $a_{\text{min}}$ ) que prácticamente reproduce el valor experimental.

$$E = 93.841 - 74.618a + 12.724a^2$$

$$a_{\min} = 2.932 \text{ \AA}$$

$$a_{\text{exp}} = 2.931 \text{ \AA}$$

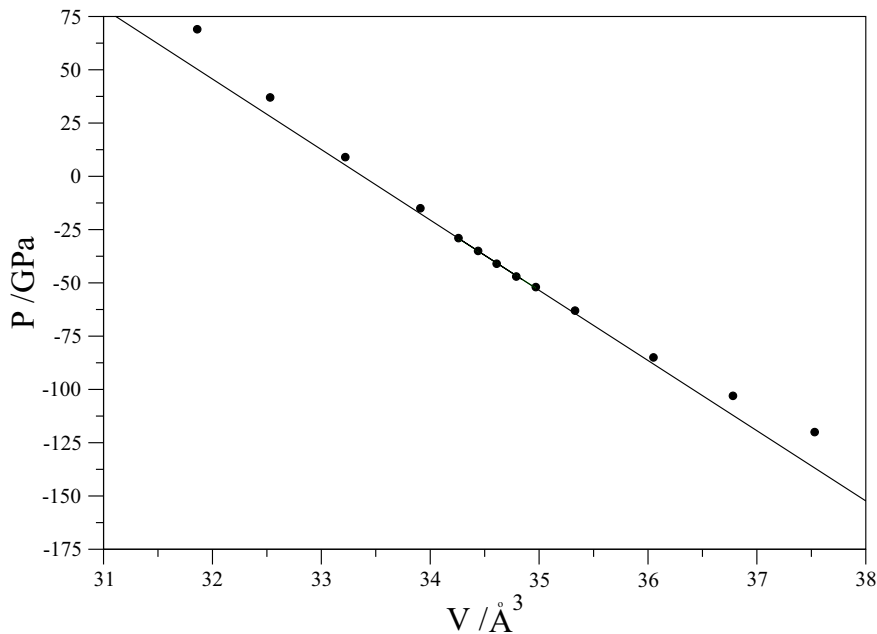
En los sistemas con estructura hexagonal —como el WC en la presente tesis doctoral—, hay dos parámetros de celda — $a = b \neq c$ —. Para la optimización de dichos parámetros se ha optado por mantener constante la relación entre ambos ( $c/a$ ), con lo que sólo ha sido necesario optimizar uno ( $a$ ).

## A.2 Cálculo del módulo de bulk

El módulo de bulk se define como el inverso de la compresibilidad, y matemáticamente se expresa como:

$$B = -V_o \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{V_o} = -V_o^2 \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_o} \quad (\text{A.1})$$

En sí, el módulo de bulk indica qué presión debemos aplicar a un sólido para comprimirlo —o expandirlo— un diferencial de volumen. De una manera más general, un valor de módulo de bulk pequeño indica que es fácilmente comprimible o expandible, y un módulo elevado indica lo contrario. El valor del módulo de bulk está íntimamente ligado al enlace en dicho material, y el enlace a su vez de la estructura electrónica. Para tener una estimación teórica del módulo de bulk que permita comparar con datos experimentales del módulo de bulk sólo hace falta representar el valor de la presión ( $p$ ) frente al volumen de la celda ( $V$ ). La pendiente del ajuste lineal



**Figura A.1** — Representación de la presión frente al volumen de una celda *fcc* de Ti.

se usa en la ecuación A.1 para, multiplicando por el volumen de la celda optimizado teóricamente en el anterior punto, extraer el valor del módulo de bulk teórico.

$$P = 1093.1 - 32.759 * V$$

$$B_{\text{calc}} = 109.9 \text{ GPa}$$

$$B_{\text{epx}} = 110 \text{ GPa}$$

Vemos pues que para el ejemplo del Ti *fcc* el método de cálculo es excelente, ya que los valores para la constante de celda y el módulo de bulk se ajustan a los valores experimentales de forma casi perfecta.

# Apéndice B

## Métodos de búsqueda de estados de transición

Para una determinada reacción, el camino con mayor peso estadístico y sentido físico que conecta los reactivos con los productos es el llamado camino de mínima energía. A lo largo de este camino, la fuerza que actúa sobre cada átomo sigue el susodicho camino, y el resto de fuerzas perpendiculares a la dirección del camino son cero. Es decir, si exceptuamos la dirección de reacción, el camino de mínima energía está formado por puntos estacionarios en la hipersuperficie de energía potencial. El máximo en dicho camino es un punto de silla y corresponde al estado de transición de la reacción.

La búsqueda de estados de transición es un paso crítico en el estudio de las reacciones, sean catalizadas o no. Por un lado para observar cómo se lleva a cabo la reacción, y por otro, porque con la energía y análisis vibracional de dicho estado de transición se puede obtener una estimación de la constante de velocidad para dicha reacción (ver punto II.7 y apéndice C). Existen varios métodos para localizar el estado de transición de una reacción o etapa dada. Entre los métodos usados e implementados en el paquete computacional usado en la presente Tesis destaca el método de la banda elástica (*Nudged Elastic Band – NEB*) como un método probado y eficiente en la búsqueda de estados de transición de reacciones en general, y de las reacciones en superficie en particular.

### B.1 Método de la banda elástica

El método NEB<sup>273</sup> consiste en, una vez identificados los sistemas inicial y final de una reacción o etapa de reacción —léase reactivos y productos—, generar una serie de configuraciones intermedias entre estos dos estados. Cada uno de los estados así generados está unido a la configuración anterior y posterior mediante un resorte o muelle.

Para evitar que la fuerza aplicada por dichos muelles no interfiera en la minimización de las imágenes se aplica un proyector de fuerza de manera que para cada configuración intermedia y cada iteración se obtiene una estimación de la tangente del camino para cada imagen, que permite descomponer la fuerzas verdadera y del resorte en fuerzas paralelas y perpendiculares al camino de reacción. En el proceso de optimización sólo se tienen en cuenta las fuerzas verdaderas perpendiculares al camino, y la del resorte paralela al camino.

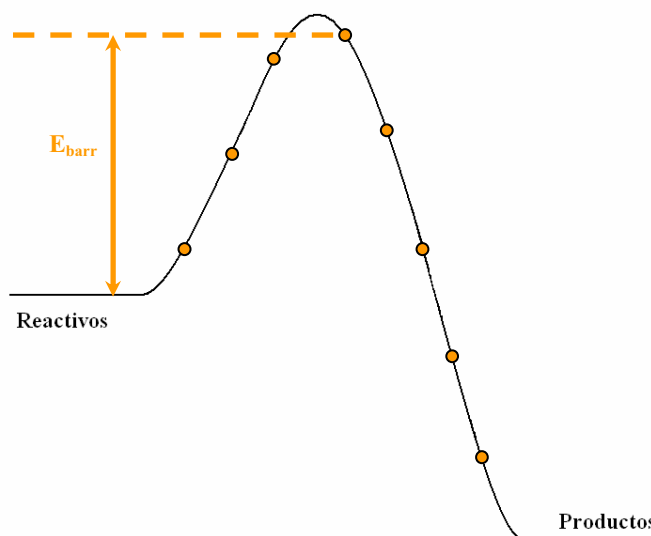
En sí, el método NEB crea una serie de imágenes conectando reactivos y productos, y las minimiza, de manera que alcancen puntos de la hipersuperficie de energía potencial. Los muelles entre imágenes sirven para que las imágenes no caigan en los pozos de productos, reactivos o mínimos locales. Una vez optimizados, se coge la imagen más alta como estado de transición.



Sin embargo el método NEB presenta algunos problemas. Primeramente, al crear las imágenes intermedias presuponemos que la reacción va por ese determinado camino. Esto nos llevaría a obtener un estado de transición que tal vez no sea el del camino de mínima energía. Para solucionar esto hace estudiar todos los caminos de reacción factibles. Por otro lado, la manera más usual de generar las imágenes intermedias es mediante una interpolación lineal entre las posiciones atómicas de los reactivos y productos. Si bien para casos sencillos es un método más que bueno, la interpolación lineal puede resultar desastrosa si al generarse las imágenes dos o más átomos se encuentran demasiado cercanos, con lo que la energía potencial entre ambos es tan grande que la configuración “explota”, dando al traste con la convergencia de la NEB. A la hora de lanzar una NEB merece la pena revisar dichas configuraciones intermedias, e incluso manipularlas para evitar complicaciones.

En este último sentido, mediante la interpolación lineal se generan imágenes equidistantes entre ellas, cuya separación se mantiene al optimizarlas. Sin embargo, si las manipulamos pierden esta equidistancia, aunque, a fin de cuentas, no importa en absoluto. La equidistancia entre imágenes no es una condición *sine qua non* para la NEB. Sin embargo, el que la distancia entre imágenes se mantenga durante la NEB sí que es importante. De hecho, las imágenes pueden ser creadas sin criterio alguno, aunque, a efectos prácticos, se busca una buena dispersión de imágenes para obtener puntos a lo largo de todo el camino de reacción.

Por último, la imagen con mayor energía se coge como estado de transición, aunque esto se trata también de una aproximación. Puede ser el estado de transición, aunque normalmente lo que se obtiene es un estado cercano al estado de transición. En este sentido un mayor número de imágenes en la NEB implica una mejor representación del camino de mínima energía y asegura el encontrar un punto más cercano al punto de silla. Aunque el aumentar el número de imágenes implica un mayor coste computacional.

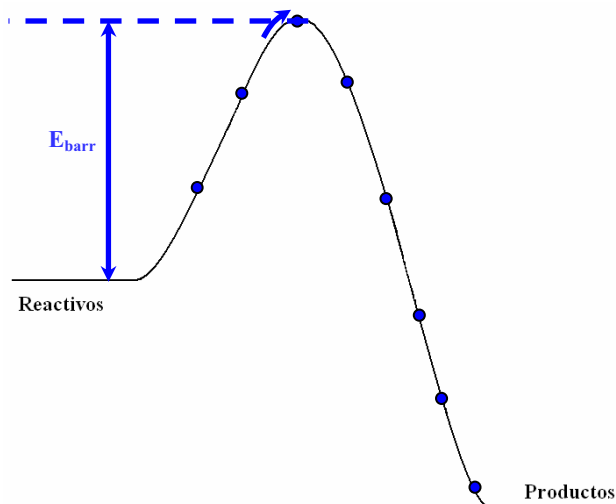


**Figura B.1** — Ejemplo de una NEB de 8 imágenes (puntos naranja).

Un aspecto positivo de la NEB es que la generación *a ciegas* de las imágenes puede desembocar en que se encuentre algún tipo de estado intermedio que no se conocía con anterioridad, con lo que se aporta más información sobre el camino de reacción de la que se disponía en un principio.

## B.2 Método de la banda elástica de imagen ascendente

El método NEB de imagen ascendente<sup>222</sup> (*Climbing-Image NEB – CI-NEB*) es un método derivado para resolver el problema de que la imagen con mayor energía no tiene porque ser un punto estacionario de la hipersuperficie de energía potencial. En sí su implementación es exactamente igual que la NEB, con la salvedad que tras algunas iteraciones bajo el método NEB la imagen más alta se manipula para que suba por la hipersuperficie de energía potencial por el

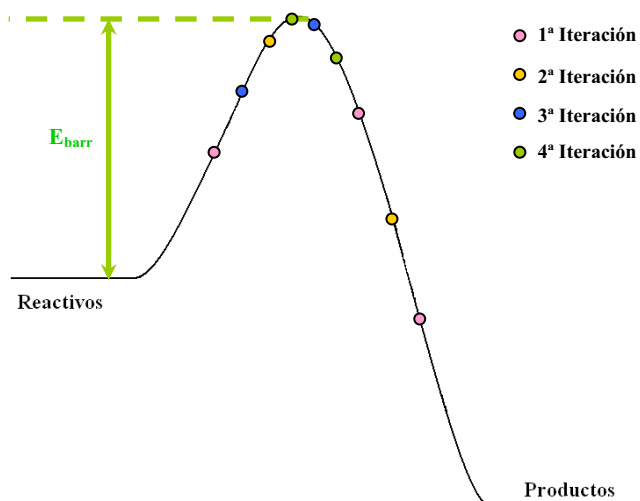


**Figura B.2** — Ejemplo de una CI-NEB de 8 imágenes en la que la imagen superior ha escalado la barrera hasta alcanzar el punto de silla.

camino con gradiente menor, hasta alcanzar el punto de silla. En contraste con la NEB normal, en el método CI-NEB no hace falta usar un elevado número de imágenes. Normalmente, un número de imágenes reducido es suficiente para alcanzar el estado de transición, y un mayor número de imágenes resulta una pérdida de tiempo, ya que con una cerca al punto de silla que escale hasta llegar al estado de transición es suficiente. En la realización de la presente tesis doctoral todos los estados de transición se han obtenido con éste método.

## B.3 Aproximación de la banda elástica adaptada

La última innovación en el método viene por parte de la aproximación de la NEB adaptada<sup>274</sup> (*Adaptative NEB Approach – ANEBA*). Este método supone una manera racional de acelerar la búsqueda del punto de silla de una reacción. En él se parte de una NEB con tres imágenes. Se realiza una primera optimización con un criterio laxo, para que la convergencia sea rápida. Una vez acabado se cogen la imagen anterior y posterior al estado más alto en energía —recordemos que tenemos cinco estados, el inicial, el final y tres imágenes intermedias—. Dichos estados se usan



**Figura B.3** — Ejemplo de una ANEBA en la que se ha realizado 4 iteraciones.

como estados inicial y final para generar tres nuevas imágenes —de hecho se generan dos nuevas, ya que la tercera era el punto más alto— sobre las que se realiza el cálculo NEB pero con un criterio de convergencia ligeramente más estricto. Dicho proceso se realiza sucesivamente, de manera que se generan cada vez imágenes más cercanas al estado de transición, y en cada paso se requiere más precisión. El método ANEBA ha probado su eficacia en varias reacciones estudiadas, amén que requiere menos coste computacional que los dos métodos anteriores.

# Apéndice C

## Cálculo de una constante de velocidad

A continuación se detalla un ejemplo de cálculo de constante de velocidad. Partimos de una situación en la que tenemos bien caracterizado el estado inicial de nuestra reacción o etapa de reacción. En nuestro caso, el O<sub>2</sub> adsorbido en TiC. Tenemos pues la energía del sistema, así como las frecuencias vibracionales del O<sub>2</sub>. En cualquier sistema tenemos 3N-6 modos normales de vibración (MNV) —se sustraen 6 modos que corresponden a los tres modos rotacionales y los tres traslacionales—. En el caso del O<sub>2</sub>, al ser una molécula diatómica tenemos 3N-5 —ya que la dos rotaciones perpendiculares al eje internuclear son equivalentes, y sólo se cuentan una vez—. Sin embargo, al estar el O<sub>2</sub> adsorbido, dichos modos rotacionales y traslacionales se ven frustrados por la presencia del soporte y acaban convirtiéndose en modos de vibración efectivos de baja frecuencia (Tabla C.1). Así pues, para el O<sub>2</sub> adsorbido tenemos 6 modos normales de vibración. También necesitamos el estado de transición, que se ha encontrado mediante un cálculo CI-NEB (ver apéndice B) y se ha identificado como tal mediante un análisis de frecuencias. En este caso, tenemos 5 frecuencias reales y una imaginaria. También necesitamos la energía de dicho estado de transición.

MNV	Init	TS
v <sup>1</sup>	1002	991
v <sup>2</sup>	367	368
v <sup>3</sup>	306	311
v <sup>4</sup>	225	215
v <sup>5</sup>	170	125
v <sup>6</sup>	133	-195

**Tabla C.1** — Frecuencias (en números de onda, cm<sup>-1</sup>) del estado inicial y el TS de la disociación de O<sub>2</sub> en TiC.

El primer paso es aplicar la energía de corrección de punto cero (ZP) en ambos estados, añadiendo la energía que corresponde al primer estado vibracional de cada uno de los MNV de acuerdo con la fórmula B.1, pero no usando la frecuencia imaginaria del TS:

$$E_{corr}^{ZP} = \sum_{i=1}^{MNV} \frac{1}{2} h \nu_i \tag{C.1}$$

donde *h* es la constante de Planck.

$$h = 6.626176 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

Al multiplicar por la frecuencia en Hz hay que recordar que un Hz es un s<sup>-1</sup>, con lo que necesitamos la velocidad de la luz para pasar las frecuencias en números de onda, ν, —cm<sup>-1</sup>— a Hz, υ. Hace falta también conocer la relación entre Electronvoltio y Julio.

$$1 \text{ eV} = 1.60217646 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$c \nu = \nu \tag{C.2}$$

$$c = 2.997924 \times 10^{10} \text{ cm/s}$$

De esta manera a la barrera energética le restaremos la corrección del estado inicial,  $E_{Corr}^{Ini}$ , (ya que rebaja la barrera) y añadiremos la del TS,  $E_{Corr}^{TS}$ , (ya que aumenta la barrera):

$$E_{barr}^{ZP} = E_{barr} - E_{Corr}^{Ini} + E_{Corr}^{TS} \quad (C.3)$$

Vemos en los valores de la Tabla C.2 que en este caso particular la barrera se ha rebajado en cerca de 0.01 eV. Normalmente la corrección del punto cero no suele cambiar apreciablemente las barreras.

Conocida la barrera corregida, procedemos a calcular la constante de velocidad, mediante la siguiente fórmula:

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{q_v^\ddagger}{q_v^o} e^{-\frac{E_{barr}}{k_B T}} \quad (C.4)$$

	eV
$E_{barr}$	0.228
$E_{Corr}^{Ini}$	0.136
$E_{Corr}^{TS}$	0.125
$E_{barr}^{ZP}$	0.218

**Tabla C.2** — Barreras energéticas y correcciones al punto cero.

donde  $k$  es la constante de velocidad en  $s^{-1}$ ,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura en Kelvin (K),  $E_{barr}$  la barrera energética de la reacción corregida a punto cero, y  $q_v$  las funciones de partición vibracionales para el estado inicial ( $^o$ ) o de transición ( $^\ddagger$ ).

$$k_B = 8.617396 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$$

Suponiendo que no hay cambio en el estado fundamental de energía las funciones de partición vibracionales se obtienen con la fórmula siguiente:

$$q_v = \prod_i^{MNV} e^{-\frac{h\nu_i}{2k_B T}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}}} \quad (C.5)$$

con lo que poniendo los valores de las constantes en las unidades adecuadas, y usando los valores de las frecuencias de la tabla C.1 —no usando a tal efecto la frecuencia imaginaria del TS— obtenemos una estimación de la constante de velocidad de la reacción de disociación el  $O_2$  en la superficie de TiC(001) —en este caso  $1.33 \times 10^7$ —. Hay que remarcar aquí que es un valor aproximado, ya que no se tienen en cuenta factores tales como la contribución entrópica a la energía de activación. Aunque dicha contribución suele ser menor, especialmente a temperaturas moderadas, con lo que podemos tener una cierta idea del orden de magnitud de la constante de reacción.



# **Artículos publicados**





# Capítulo VIII

## Artículos publicados

A continuación se enumeran y adjuntan los artículos publicados durante la tesis doctoral que tratan sobre alguna de las partes expuestas en la memoria.

- F. Viñes, J.A. Rodríguez, P. Liu, F. Illas, “*Water-Gas-Shift Reaction on Surfaces and Nanoparticles of Titanium Carbide: A Density Functional Study*”, enviado.
- F. Viñes, C. Sousa, F. Illas, P. Liu, J.A. Rodríguez, “*A systematic density functional study of molecular oxygen adsorption and dissociation on the (001) surface of group IV-VI transition metal carbides*” *J. Phys. Chem. C* **111(45)** (2007) 16982.
- J.A. Rodríguez, F. Viñes, P. Liu, F. Illas “*Role of C and P sites on the Chemical Activity of Metal Carbide and Phosphides: From Clusters to Single-Crystal Surfaces*” pendiente de publicación en “*Model Systems in Catalysis: From Single Crystals and Size-Selected Clusters to Supported Enzyme Mimics*”.
- F. Viñes, C. Sousa, F. Illas, P. Liu, J. A. Rodríguez, “*Density functional study of the adsorption of atomic oxygen on the (001) surface of early transition-metal carbides*” *J. Phys. Chem. C* **111(3)** (2007) 1307.
- Y. F. Zhang, F. Viñes, Y. J. Xu, Y. Li, J. Q. Li, F. Illas, “*Role of kinetics in the selective surface oxidations of transition metal carbides*” *J. Phys. Chem. B* **110(31)** (2006) 15454.
- J. A. Rodríguez, P. Liu, J. Gomes, K. Nakamura, F. Viñes, C. Sousa, F. Illas, “*Interaction of oxygen with ZrC(001) and VC(001): Photoemission and first-principles studies*” *Phys. Rev. B* **72(7)** (2005) 075472.
- F. Viñes, C. Sousa, P. Liu, J. A. Rodríguez, F. Illas, “*A systematic density functional theory study of the electronic structure of bulk and (001) surface of transition-metals carbides*” *J. Chem. Phys.* **122(17)** (2005) 174709.



# A systematic density functional theory study of the electronic structure of bulk and (001) surface of transition-metals carbides

F. Viñes and C. Sousa

*Departament de Química Física & Centre especial de Recerca en Química Teòrica, Universitat de Barcelona & Parc Científic de Barcelona, C/ Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain*

P. Liu and J. A. Rodriguez

*Department of Chemistry, Brookhaven National Laboratory, Bldg. 555, Upton, New York 11973*

F. Illas<sup>a)</sup>

*Departament de Química Física & Centre especial de Recerca en Química Teòrica, Universitat de Barcelona & Parc Científic de Barcelona, C/ Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain*

(Received 29 November 2004; accepted 16 February 2005; published online 5 May 2005)

A systematic study of the bulk and surface geometrical and electronic properties of a series of transition-metal carbides (TMC with TM=Ti, V, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, and W) by first-principles methods is presented. It is shown that in these materials the chemical bonding is strongly covalent, the cohesive energies being directly related to the bonding-antibonding gap although the shift of the center of the C(2s) band related peak in the density of states with respect to diamond indicates that some metal to carbon charge transfer does also take place. The (001) face of these metal carbides exhibits a noticeable surface rumpling which grows along the series. It is shown that neglecting surface relaxation results in very large errors on the surface energy and work function. The surface formation induces a significant shift of electronic energy levels with respect to the corresponding values in the bulk. The extent and nature of the shift can be understood from simple bonding-antibonding arguments and is enhanced by the structural rippling of this surface. © 2005 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1888370]

## I. INTRODUCTION

Transition-metal carbides exhibit broad and amazing physical and chemical properties.<sup>1</sup> Their properties may be viewed as resulting from a combination of those of covalent solids, ionic crystals, and transition metals. Thus, they exhibit extreme hardness and brittleness as diamond and other covalent solids, very high melting points and simple crystal structures such as many ionic compounds, and electrical and thermal conductivities typical of metals. The curious behavior of metal carbides makes these materials very attractive from the fundamental and technological point of views.<sup>1</sup> For example, transition-metal carbides (TMC) are being used increasingly in heterogeneous catalysis because in many aspects they display a chemical behavior which is reminiscent of platinum and other transition metals such as Pd, Ru, or Rh but in addition exhibit important advantages over these bulk transition metals in activity, selectivity, and resistance to poisoning, especially by sulfur.<sup>2</sup> In some reactions, the TMC can also equal or surpass the catalytic activity of the precious metals. They can catalyze reactions of hydrogenation and dehydrogenation, hydrolysis isomerization, hydrodesulfurization, and hydrodenitrogenation.<sup>3</sup>

The electronic structure and chemical bonding in bulk transition-metal carbides have been studied by experimental techniques, mainly X-ray photoemission<sup>4</sup> and more recently

by near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopies<sup>5</sup> and also by theoretical methods. However, the amount of information is quite limited and sometimes contradictory. A key issue of these studies concerns the degree of charge transfer between metal and carbon atoms.<sup>6,7</sup> All studies indicate a certain amount of charge transfer from the metal to the carbon which is evidenced by clear shifts on the relevant bands. However, it is difficult to relate these shifts with the actual extent of the charge transfer.<sup>8</sup> Gruzalski and Zehner have shown that in bulk TaC and HfC, the direction of the metal core-levels shifts is different.<sup>9</sup> Surface core-level shifts with respect to the bulk have been observed on most metal surfaces,<sup>10-13</sup> although there is almost no information for the corresponding carbides except for TiC. For TiC, density functional theory (DFT) calculations based on the local density approximation (LDA) suggest that there is no bulk-surface core-level shift for the C(1s) level and that for the Ti(2s) level it is of  $\sim 0.05$  eV only.<sup>14</sup> However, the predicted lack of a shift for the C(1s) core level is not consistent with subsequent photoemission experiments where a small surface-to-bulk core-level shift has been measured from the deconvolution of the experimental peak.<sup>15</sup> Careful theoretical analyses reveal that the final surface-to-bulk core-level shift arises from the cancellation of various effects and, hence, is quite often of  $\sim 0.5$  eV or even smaller.<sup>8,16</sup> Therefore, more precise experimental data would require the use of high-resolution core-level spectroscopy exploiting the properties of synchrotron radiation.

Concerning the nature of the chemical bond, different

<sup>a)</sup> Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: francisc.illas@ub.edu

bonding mechanisms have been discussed by various authors. In his comprehensive review, Chen<sup>3</sup> comments that the ionicity decreases along the series—ZrC more ionic than MoC—and that the bonding involves three main contributions. A metallic one arising from the rearrangement of the metal-metal bonds, a covalent part due to the formation of typical chemical bonds between metal and nonmetal atoms, and a third contribution from ionic bonding arising from the metal-to-carbon charge transfer. However, it is very difficult to extract information concerning the extent of each of these contributions by experimental techniques. This kind of information can better be obtained by electronic structure calculations. Based on full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) DFT calculations within the generalized gradient approximation (GGA), Djellouli and Aourag<sup>17</sup> decompose the density of states (DOS) of TiC into three well separated regions, one clearly dominated by the C( $2s$ ) orbitals, one bonding region (hybridization of  $d$ -metal orbitals with  $p$ -carbon orbitals), and the corresponding antibonding region just above the Fermi level, dominated by the metal  $d$  states but with small degree of hybridized  $p$ -carbon states. These results are also similar to those reported earlier by Häglund *et al.*<sup>18–24</sup> and more recently by Hugosson *et al.*,<sup>25,26</sup> the later focusing as well on the electronic structure of metal carbide surfaces. These studies are also based on the use of the LMTO basis but within the LDA method. Furthermore, Djellouli and Aourag<sup>17</sup> propose a model for TiC where the chemical bond is different depending on the crystal direction: mainly covalent in the [001] but ionic along the [111] directions with significant charge transfer from the metal to the carbon. This is difficult to rationalize due to the symmetric rock-salt structure of TiC. However, this interpretation arises from the analysis of the electron density maps, a property which provides important qualitative information but which otherwise is difficult to use in a more quantitative way. Zhukov and Gubanov<sup>27</sup> use a similar approach and decompose the bulk modulus  $B_0$  in contributions of the main features of the band structure. Zhang *et al.* have reported a study of the decomposition of cohesive energies of  $3d$  carbides on different bonding contributions.<sup>28</sup> Finally, for metal carbides of cubic structure, a direct correlation between core-level shifts and  $B_0$  has been reported.<sup>29</sup>

Transition-metal carbide surfaces have been characterized experimentally through various surface science techniques (LEED, XPS, STM, etc.). The stability of the three low-index surfaces has been studied in detail for TiC<sup>30</sup> and it was concluded that the (001) surface is the most stable one, the (111) surface is metal terminated and that the (110) surface does not exist because of the formation of microscopic (310) oriented facets. Early impact collision ion scattering spectroscopy (ICISS) experiments carried out for TiC(001) did not reveal significant rippling of the surfaces<sup>31</sup> although later experiments on TaC(001)<sup>32</sup> show a clear displacement of the carbon atoms outwards to the vacuum accompanied by an inwards relaxation of the Ta atoms. Recent LEED experiments on TiC(001) have also found evidence of a significant relaxation<sup>33</sup> and the same trend is observed in high-resolution medium-energy ion scattering spectroscopy carried out for both TiC(001) and TaC(001).<sup>34</sup> This surface rum-

pling has later been confirmed by LDA calculations using a FP-LMTO basis set.<sup>35,36</sup> Further experimental efforts have focused on determining if rippling takes place on other carbides such as HfC<sup>37</sup> although, apart from the recent work of Hugosson *et al.*<sup>26</sup> on the unrelaxed (001) surface of a wide series of transition-metal carbides, there is no experimental or theoretical information for the (001) surface of other transition-metal carbide surfaces.

In the present work we describe the crystal and electronic structures of a series of TMC having a 1:1 stoichiometry. In order to investigate trends in a systematic way, three different groups of transition-metal elements have been chosen. These are group 4 (Ti, Zr, Hf), group 5 (V, Nb, Ta), and group 6 (Cr, Mo, W). For most of the carbides under consideration (TiC, VC, ZrC, NbC, HfC, and TaC), the most stable phase corresponds to a fcc crystal packing; for MoC various stable phases exist and the  $\delta$ -MoC, although not being the most stable phase, has been chosen because it displays also a fcc structure. The tungsten carbide (WC) has been included in spite of exhibiting a distorted hexagonal close packed structure. Finally, chromium carbide has been excluded because it does not exhibit any phase with CrC stoichiometry. In a first step, bulk properties such as lattice parameter, bulk modulus, and electronic structure are calculated, whereas in a second step the electronic and geometric structure of the (001) surface is investigated in detail including surface formation energies and work functions. In particular, the influence of surface relaxation on these properties is stressed.

## II. METHOD OF CALCULATION

The calculations were carried out in the framework of DFT within the GGA. All electron calculations were carried out with the DMol<sup>3</sup> code,<sup>38</sup> while frozen core calculations were performed with a parallel version of VASP4.5 code.<sup>39–41</sup> Two different implementations of the GGA were used: the exchange-correlation functional proposed by Perdew *et al.*,<sup>42</sup> hereafter referred to as PW91, and the revised version of the Perdew–Burke–Ernzerhof functional,<sup>43</sup> usually referred to as RPBE.<sup>44</sup> In the PW91 calculations with VASP, a plane-wave basis set was used to span the valence electronic states and the core electrons were represented by the projected augmented wave (PAW) method of Blöchl.<sup>45</sup> This can be regarded as an all-electron frozen core method, which combines the accuracy of an all electron description with the computational simplicity of the pseudopotential approach, especially in the implementation of Kresse and Joubert.<sup>46</sup> This representation of the core states allows one to obtain converged results with a cutoff kinetic energy of 415 eV for the plane-wave basis set. A Monkhorst–Pack grid has been used to select the special  $k$  points necessary to carry out numerical integrations in the reciprocal space. The number of  $k$  points in each direction has been adapted for each system, until total energies computed with increasing sets of  $k$  points differ by less than 0.01 eV. The meshes used vary from  $11 \times 11 \times 11$  to  $17 \times 17 \times 17$  for bulk carbides and from  $9 \times 9 \times 1$  to  $13 \times 13 \times 1$  for the different (001) surfaces. The choice of odd numbers in the  $k$ -point grids is just for computational convenience. In this way, the high symmetry,

points coincide with some of the  $k$  points on the Monkhorst–Pack grid. No point group symmetry constraints are imposed in the calculations.

A second set of periodic calculations has been carried out for selected systems using the RPBE functionals, which, in principle, is thought to provide more accurate adsorption energies. The RPBE calculations have been carried out using a numerical basis of double- $\zeta$  quality plus polarization functions (DND in our notation) reported by Delley.<sup>47,48</sup> These calculations have been carried out using the DMol<sup>3</sup> computational code and a Brillouin unit cell of 21  $k$  points along the most symmetric directions. However, even if the RPBE functional seems to provide adsorption energies closer to experiment than those obtained by the PW91 functional,<sup>44</sup> it has also been pointed out that it tends to lead to worse results for bulk properties such as lattice parameters and bulk moduli.<sup>49</sup> Moreover, there are examples where the RPBE functional may even overcorrect adsorption energies, thus predicting incorrect adsorption energies.<sup>50</sup> Therefore, a comparison of results obtained using both PW91 and RPBE seems very convenient.

For the bulk, structural optimization was performed using a conjugated gradient technique in which the iterative relaxation of atomic positions was stopped when the change in the total energy between successive steps was less than 0.001 eV. With this criterion, forces on the atoms are generally smaller than 0.1 eV/Å. Once the lattice parameter was determined for each carbide, a model for the (001) surface has been constructed using a slab model approach. In this approach one uses a unit cell which is repeated periodically in two dimensions while it has a finite extent in the third one. In order to use the plane-wave basis set which is periodic in nature the corresponding slab is repeated in the third direction with the slabs separated by a sufficiently wide vacuum region. The vacuum width was progressively increased until energy variations were not significant. A vacuum width of 10 Å proved to be good enough for the present purposes. Slab models having four (Slab-4) or eight (Slab-8) atomic layers were tested and the three or four outermost atomic layers, respectively, were fully relaxed using the optimization procedure outlined above. Hence, the remaining atomic layers—one for Slab-4 and four for Slab-8—were fixed at the bulk geometry. The Slab-4 still exhibits some minor edge effects in the third direction, so that most of the discussion will focus on the results obtained with Slab-8. Nevertheless, the Slab-4 has also been used for comparison purposes, mainly to investigate the differences between the two different computational methods.

### III. GEOMETRY AND ELECTRONIC STRUCTURE OF BULK METAL CARBIDES

The fcc crystal packing of most of the metal carbides studied in the present work—TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC, and  $\delta$ -MoC—results from an ABC layer stacking. This work focus on the (001) surface, which has the same amount of metal and carbon atoms. However, WC presents a distorted hcp packing since the WC structure is made of alternating (001) layers of metal and carbon atoms.

TABLE I. Calculated and experimental values for the lattice parameter ( $a_0$  and  $a_0$  expt.), calculated and range of experimental values of the bulk modulus ( $B_0$  and  $B_0$  expt., respectively) and the relative errors (% $a_0$ ) given in percent. Distances are in angstrom and bulk modulus in GPa. Notice that except for WC the metal-carbon distance is just  $a_0/2$  whereas for the former is  $1.34a_0$ .

Compound	$a_0$	$a_0$ (expt.)	% $a_0$	$B_0$	$B_0$ range
TiC	4.323 <sup>a</sup>	4.328	0.12 <sup>a</sup>	253 <sup>a</sup>	232–390
	4.336 <sup>b</sup>		0.18 <sup>b</sup>	244 <sup>b</sup>	
VC	4.167 <sup>a</sup>	4.165	0.05 <sup>a</sup>	317 <sup>a</sup>	308–390
	4.166 <sup>b</sup>		0.03 <sup>b</sup>	295 <sup>b</sup>	
ZrC	4.724 <sup>a</sup>	4.683	0.89 <sup>a</sup>	227 <sup>a</sup>	159–224
	4.710 <sup>b</sup>		0.58 <sup>b</sup>	214 <sup>b</sup>	
NbC	4.514 <sup>a</sup>	4.469	1.01 <sup>a</sup>	333 <sup>a</sup>	300–330
	4.488 <sup>b</sup>		0.43 <sup>b</sup>	290 <sup>b</sup>	
$\delta$ -MoC	4.391 <sup>a</sup>	4.270	2.84 <sup>a</sup>	312 <sup>a</sup>	...
	4.361 <sup>b</sup>		2.13 <sup>b</sup>	326 <sup>b</sup>	
HfC	4.653 <sup>a</sup>	4.641	0.26 <sup>a</sup>	243 <sup>a</sup>	241
	4.707 <sup>b</sup>		1.42 <sup>b</sup>	242 <sup>b</sup>	
TaC	4.485 <sup>a</sup>	4.454	0.69 <sup>a</sup>	316 <sup>a</sup>	214–404
	4.436 <sup>b</sup>		0.41 <sup>b</sup>	356 <sup>b</sup>	
WC	2.929 <sup>a</sup>	2.906	0.76 <sup>a</sup>	385 <sup>a</sup>	329–587

<sup>a</sup>PW91 values.

<sup>b</sup>RPBE values.

In a first step, the geometry optimization of each transition-metal carbide has been carried out; both the coordinates of the atoms in the unit cell and the unit cell parameter were allowed to relax. From the final geometric data the bulk modulus  $B_0$  was computed as in Eq. (1),

$$B_0 = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right) \quad (1)$$

making use of one of the features of VASP which, for a given unit cell volume, provides the equivalent external pressure from the corresponding analytical energy gradient.

The lattice parameter  $a_0$  and  $B_0$  values are reported in Table I and compared with available experimental data. Experimental cell parameters have been taken from the inorganic crystal structure database (ICSD).<sup>51</sup> In all cases, we found that the calculated  $a_0$  values, both PW91 and RPBE, are in excellent agreement with experiment, the largest deviations being always less than 1% except for the  $\delta$ -MoC where a somehow larger deviation is found. Interestingly enough, both functionals provide similar results with small, albeit erratic, deviations from experiment.

Due to the uncontrolled amount of vacancies in these refractory materials, experimental  $B_0$  values are scattered in a rather broad range,<sup>52,53</sup> and may also be affected by the temperature. This does not allow a direct comparison with the calculated data (Table I) although it appears that all cal-

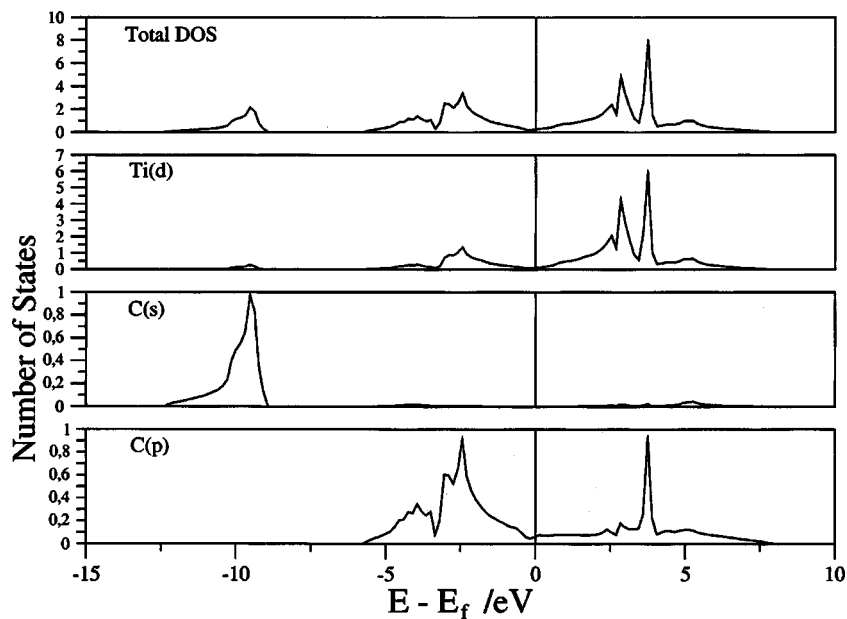


FIG. 1. Total and projected density of states (DOS) for bulk TiC as obtained from the plane-wave PW91 calculations. Note that different scales are used for the projected DOS to facilitate the interpretation.

culated values are within the experimental range. However, note that for TiC the calculated values are both close to generally accepted experimental value of  $\sim 233$  GPa. Moreover, for NbC, the present results are in very good agreement with the accurate FP-LAPW recent calculations of Amriou *et al.*<sup>54</sup>

In order to investigate the electronic structure of the metal carbides studied in the present work we make use of the corresponding DOS, scaled to the Fermi level. The DOS of the different carbides exhibit similar features, the corresponding plot for TiC is given in Fig. 1. The projection of the DOS on the atomic components permits to decompose the main contributions to the chemical bonding. Here it is important to remark that because of the use of a plane-wave basis set the projection into local atomic states is not straightforward. In the present work the projected DOS is obtained using harmonic spherical functions in a given atomic radius and hence, although qualitatively correct, it is somehow arbitrary. Here, the radii of the atomic spheres used to carry out the integration of the projected DOS were the VASP standard internal values. An alternative representation can be obtained by means of the numerical basis calculations although this does also have a certain degree of arbitrariness. However, the DOS is mainly used for interpretation and it is unlikely that the qualitative description will change.

For TiC, a sharp peak at  $\sim -33.5$  eV corresponding to the Ti(3*p*) orbitals appears, which is not shown in the corresponding figures. Clearly, these orbitals do not contribute to the bonding. The next peak appears at  $\sim -9.5$  eV, it is rather sharp and mainly of C(2*s*) character although with some Ti(3*d*) character; this peak is sufficiently far from the Fermi level so that it can also be considered as essentially nonbonding. Just below the Fermi level a very broad structure with two well defined main peaks shows up corresponding to a mixing of Ti(3*d*) and C(2*p*) orbitals. These peaks correspond to the bonding states, and their antibonding counterparts appear just above the Fermi level. These bonding and antibonding peaks exhibit a clear mixing of metal 3*d* and carbon 2*p* states although the latter has a stronger Ti(3*d*) character.

Thus, the present results are in agreement with the previous DFT results based on a LMTO basis set.<sup>17,18</sup> The DOS for the other metal carbides studied in the present work are very similar; almost in all the cases, there are significant amounts of states on the Fermi level in agreement with the conducting nature of these materials. The main difference in the metal-carbide DOS appears in the relative position of the Fermi level between the bonding and antibonding states and three different patterns can be distinguished. In group 4 TMCs (TiC, ZrC, and HfC) and also in WC, the Fermi level is placed almost at the middle of the gap between the bonding and antibonding state (Fig. 1). Note that the behavior of WC is due to its different crystal structure which results in a DOS which is reminiscent of that of the group 4 carbides. In VC and TaC the extra electron shifts upwards the Fermi level making them better conducting materials (Fig. 2). The same happens in NbC but in this case the metal 5*s* band is well within the Fermi level; this is also the case for  $\delta$ -MoC (Fig. 3). This feature is not observed in the FP-LAPW of Amriou *et al.* since only projection onto the Nb(4*d*) and C(2*s*, 2*p*) is reported. Nevertheless, these authors claim that the Nb(5*s*) band is very high in energy due to the repulsion with the C(2*s*) state. However, one must realize that the corresponding states are partially hybridized and not atomically pure. Moreover, this feature is as expected from the Nb 5*s*-shell partial occupancy of atomic Mo and Nb.

The analysis of the DOS provides useful information about the covalent contributions to the chemical bond but does not permit one to evaluate the importance of ionic contributions. A possibility consists in using some kind of population analysis but this is rather difficult when using a plane-wave basis set and always arbitrary when using a localized basis set due to the subjective partition of the overlap populations. A possible, although quite qualitative, alternative is to investigate the relative position of the center of a particular band, deep enough to be considered as nearly atomic, and its shift with respect to a given reference. Here, it is necessary to point out that energy level shifts are caused by a

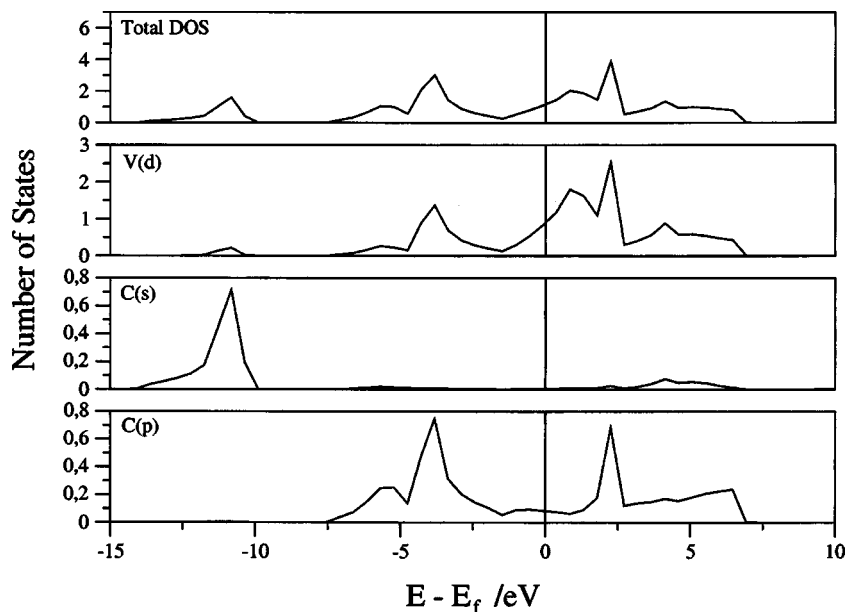


FIG. 2. Total and projected DOS for bulk VC as obtained from the PW91 plane-wave calculations. Notice that different scales are used for the projected DOS to facilitate the interpretation.

variety of physical phenomena, charge transfer among them. Although the latter is in many cases the dominant effect, the remaining contributions cannot be neglected. Hence, it is very difficult to extract charges from core-level shifts. Nevertheless, comparison of core-level shifts along a series of similar compounds in similar conditions can provide a reasonable qualitative trend for charge redistribution. To this end, we find it appropriate to compare the center of the C(2s) band of the different carbides relative to the Fermi level with the corresponding value for bulk diamond which can be considered as a prototype of a pure covalent solid (Fig. 4) and for bulk graphite which exhibits a metallic like, delocalized  $\pi$  electron density. There are various important features which emerge from the comparison of the C(2s) levels. First, the C(2s) peak for the carbides is much narrower than that of diamond and graphite indicating that the electrons are more localized. Second, in the carbides the C(2s) is shifted towards lower binding energies, this suggests a more nega-

tively charged C atoms. These two features are consistent with a non-negligible ionic contribution to the chemical bond. Note that TiC, ZrC, and HfC exhibit the largest shift with respect to diamond. According to the interpretation above, the ionicity of these materials decreases along the series in agreement with charge-transfer arguments estimated from XPS and NEXAFS core-level shifts. Interestingly enough, this interpretation is also supported by the net charges on the metal atoms estimated from the Mulliken population analysis carried out using the all electron DND localized basis set and the RPBE method (Table II).

The next important point involves the cohesive energies of the different metal carbides. The cohesive energy  $E_{\text{coh}}$  is defined as the difference between the energy of the condensed system and that of the atoms in the vacuum. In this case there are only two atoms per unit cell (one C and one metal) and therefore  $E_{\text{coh}}$  is simply the difference between the energy per unit cell and the energy of the carbon and of

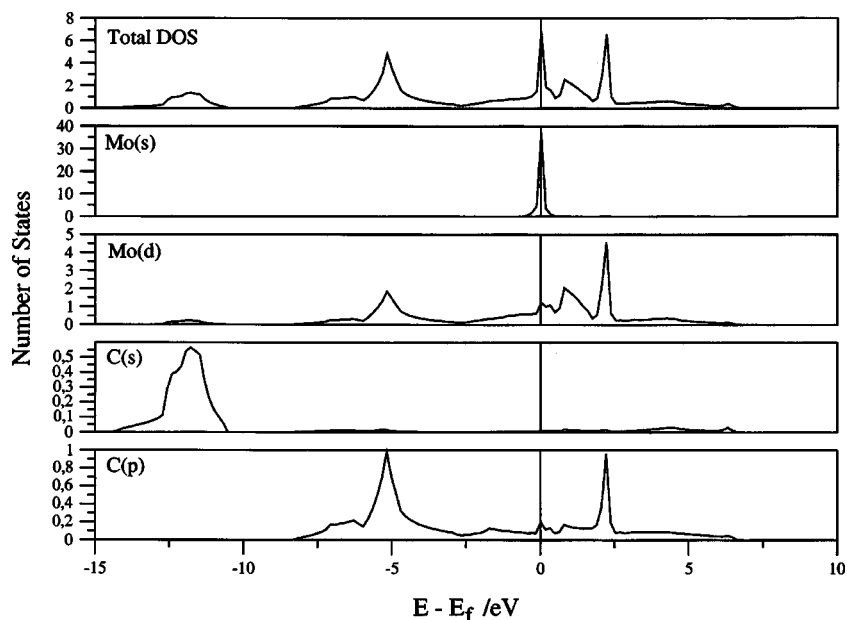


FIG. 3. Total and projected DOS for bulk  $\delta$ -MoC as obtained from the PW91 plane-wave calculations. Notice that different scales are used for the projected DOS to facilitate the interpretation.

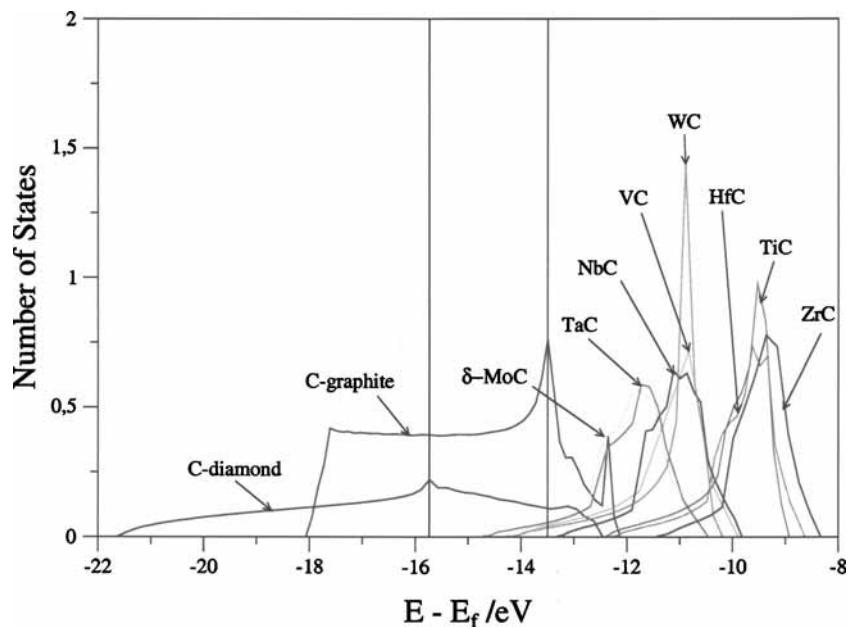


FIG. 4. (Color online) Position of the C(2s) peaks of the different metal carbides studied in the present work relative to the Fermi level of each system. The corresponding peak for diamond is added for comparison.

the metal atom; note that within this definition  $E_{\text{coh}}$  is negative. The summary of  $E_{\text{coh}}$  values is reported in Table II together with experimental values and those previously reported from LMTO/LDA calculations.<sup>19,21</sup> The present GGA values, either PW91 or RPBE, are in good agreement with experiment with deviations which, in general, do not exceed 0.5 eV. The improvement on the  $E_{\text{coh}}$  values over previous LMTO/LDA calculations—with deviations with respect to experiment that in some cases are larger than 3 eV—is really clear. Nevertheless, one has to be aware that the atomic energies have been calculated placing the atom in a box surrounded by a sufficiently large vacuum width. Hence, the total angular space and spin moments are not well defined, the multiplet structure is lost and the only information about the atomic state is the electronic configuration. Previous work has shown that the GGA predicted ground state electronic configuration of the different transition-metal atoms is in agreement with experiment except for Ni and V, for further details see Refs. 55 and 56. The  $E_{\text{coh}}$  values, either calculated or experimental, increase along the group but do not show any particular trend along the series. In order to try to understand the origin of the different stability and its rela-

tionship with the electronic structure various correlations between  $E_{\text{coh}}$  and electronic structure parameters have been investigated. No relation between the cohesive energy and either the peak positions, the cell parameter, or the centre of the metal  $d$  band has been found. However, for fcc TMC, it is found that  $E_{\text{coh}}$  varies almost linearly with the energy separation between the centers of the bonding and antibonding peaks in the DOS (Fig. 5). The center of each peak is defined as the position at which the integral of the DOS is half that of the total value for the peak. Therefore, the relative stability of the metal carbides is dominated by the bonding-antibonding splitting. This would seem to indicate that covalent effects play a dominant role. However, one must realize that the bonding-antibonding splitting is not symmetric and hence accounts as well for ionic contributions. Nevertheless, the linear behavior in Fig. 5 would seem to indicate that in spite of the fact that the chemical bond in these carbides has metallic, ionic, and covalent contributions, the latter grossly explains the relative order of stabilities. Moreover, one cannot claim that it is dominated by the covalent contribution since the C(2s) energy level shifts indicate the presence of non-negligible charge transfer. This is in agreement with a

TABLE II. Experimental, PW91, and RPBE calculated absolute values of the cohesive energy of groups 4, 5, and 6 metal carbides. The two rightmost columns contain the energy difference between bonding and antibonding peaks in the DOS (see Figs. 1–3) and the net charge in the metal atom (in atomic units), respectively. Experimental (Refs. 27 and 58–61) and previous LMTO/LDA values of the cohesive energy are included for comparison (Refs. 19–21). All energy values are in eV.

Compound	$ E_{\text{coh}} $ (expt.)	$ E_{\text{coh}} $ (PW91)	$ E_{\text{coh}} $ (RPBE)	$ E_{\text{coh}} $ (LDA)	$\Delta$	$q_M$
TiC	14.31±0.14	15.11	14.48	18.29	6.182	1.14
VC	13.88±0.16	14.22	14.22	17.44	6.074	1.00
ZrC	15.86±0.19	16.08	15.37	17.69	7.666	1.29
NbC	16.52±0.19	15.91	15.27	17.25	7.412	1.23
$\delta$ -MoC	14.45±0.19	15.85	14.42	15.78	7.392	1.14
HfC	16.22±0.16	16.53	15.74		8.122	1.34
TaC	17.12±0.14	17.48	17.23		8.715	1.37
WC	16.49±0.22	16.67	...		5.453	



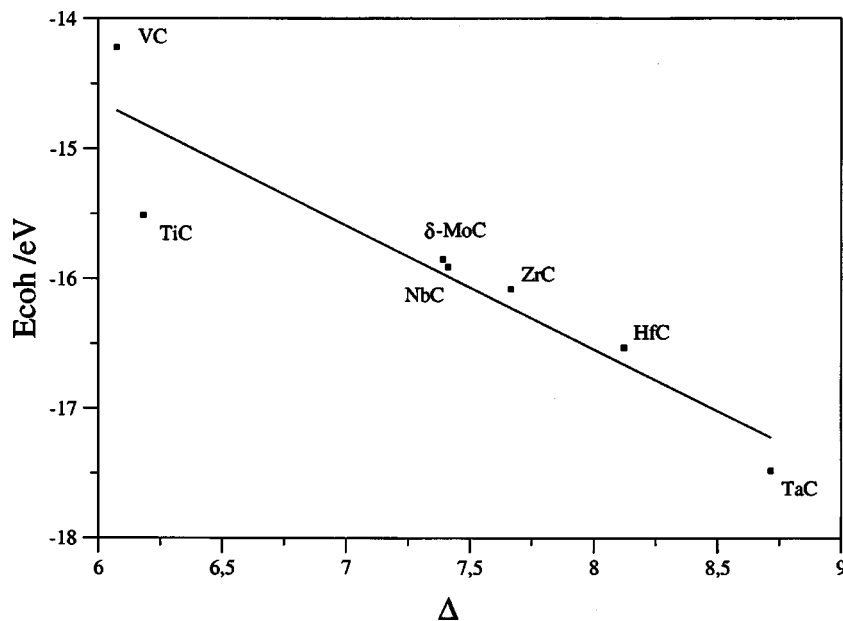


FIG. 5. (Color online) Calculated cohesive energy vs the bonding-antibonding splitting (see  $E_{\text{coh}}$  and  $\Delta$  in Table III).

significant charge on the metal atom as predicted from the RPBE calculations carried out in a local basis set although the difference between compounds is rather small (see Table II).

#### IV. GEOMETRY AND ELECTRONIC STRUCTURE OF THE METAL CARBIDES (001) SURFACE

Two different slab models have been used to simulate the (001) surface of the metal carbides studied in the present work, these are the Slab-4 and Slab-8 models described in Sec. II. Both models exhibit a surface made of mixed squares of metal and carbon atoms, and hence the surface composition respects the bulk stoichiometry. In the Slab-4 model the three outermost atomic layers have been allowed to relax in the [001] direction while keeping the fourth one fixed to

mimic the bulk. In the Slab-8 models the same strategy is used but now four atomic layers are relaxed and four are fixed. The interlayer distances for the relaxed structures are given in Table III for the Slab-4 model. Since the metal and carbon atoms of a given atomic layer can relax in a slightly different way—rumpling—we use  $n$  and  $n'$  to define the carbon and metal atoms of the  $n$  atomic layer. Therefore,  $d_{nn'}$  corresponds to the rumpling of the  $n$  atomic layer whereas  $d_{n'(n+1)}$  corresponds to the minimum distance between atoms in different layers (see Fig. 6). For the Slab-4 model, the GGA calculated values obtained using either the all electron or the PAW implementations, and using the RPBE or PW91 exchange-correlation potentials, respectively, are in very good agreement except for  $\delta$ -MoC and TaC where the latter approach predicts a slightly larger rumpling effect in the sec-

TABLE III. Intralayer and interlayer atomic perpendicular distances (in angstrom) obtained with the Slab-4 model and at the PW91 and RPBE levels of theory.  $n$  and  $n'$  define the carbon and metal atoms of the  $n$  atomic layer,  $d_{nn'}$  corresponds to the rumpling of the  $n$  atomic layer, whereas  $d_{n'(n+1)}$  corresponds to the minimum distance between atoms in different layers. The percent rumpling is also indicated for comparison.

	TiC (001)	VC (001)	ZrC (001)	NbC (001)	$\delta$ -MoC (001)	HfC (001)	TaC (001)
$d_{11'}$	0.14(6.5%) <sup>a</sup> 0.11(5.1%) <sup>b</sup> 0.10 (4.6%) <sup>c</sup>	0.17(8.2%) <sup>b</sup> 0.17(8.2%) <sup>c</sup>	0.08(3.4%) <sup>b</sup> 0.05(2.1%) <sup>c</sup>	0.17(7.6%) <sup>b</sup> 0.16(7.1%) <sup>c</sup>	0.24(10.9%) <sup>b</sup> 0.26(11.8%) <sup>c</sup>	0.11(4.7%) <sup>a</sup> 0.08(3.4%) <sup>b</sup> 0.06(2.6%) <sup>c</sup>	0.20(9.0%) <sup>a</sup> 0.22(9.8%) <sup>b</sup> 0.19(8.5%) <sup>c</sup>
$d_{22'}$	0.03(1.4%) <sup>a</sup> 0.03(1.4%) <sup>b</sup> 0.01(0.5%) <sup>c</sup>	0.09(4.3%) <sup>b</sup> 0.10(4.8%) <sup>c</sup>	0.03(1.3%) <sup>b</sup> 0.03(1.3%) <sup>c</sup>	0.12(5.3%) <sup>b</sup> 0.13(5.8%) <sup>c</sup>	0.05(2.3%) <sup>b</sup> 0.01(0.5%) <sup>c</sup>	0.03(1.3%) <sup>a</sup> 0.03(1.3%) <sup>b</sup> 0.03(1.3%) <sup>c</sup>	0.04(1.8%) <sup>a</sup> 0.16(7.1%) <sup>b</sup> 0.08(3.6%) <sup>c</sup>
$d_{33'}$	-0.03(-1.4%) <sup>b</sup>	-0.09(-4.3%) <sup>b</sup>	-0.03(-1.3%) <sup>b</sup>	-0.14(-6.2%) <sup>b</sup>	-0.06(-2.7%) <sup>b</sup>	-0.03(-1.3%) <sup>b</sup>	-0.17(-7.6%) <sup>b</sup>
$d_{12'}$	2.25 <sup>a</sup> 2.22 <sup>b</sup> 2.20 <sup>c</sup>	2.18 <sup>b</sup> 2.20 <sup>c</sup>	2.38 <sup>b</sup> 2.36 <sup>c</sup>	2.36 <sup>b</sup> 2.37 <sup>c</sup>	2.29 <sup>b</sup> 2.31 <sup>c</sup>	2.36 <sup>a</sup> 2.34 <sup>b</sup> 2.37 <sup>c</sup>	2.32 <sup>a</sup> 2.44 <sup>b</sup> 2.42 <sup>c</sup>
$d_{1'2}$	2.14 <sup>a</sup> 2.09 <sup>b</sup> 2.09 <sup>c</sup>	1.92 <sup>b</sup> 1.93 <sup>c</sup>	2.27 <sup>b</sup> 2.28 <sup>c</sup>	2.07 <sup>b</sup> 2.07 <sup>c</sup>	2.01 <sup>b</sup> 2.05 <sup>c</sup>	2.22 <sup>a</sup> 2.21 <sup>b</sup> 2.28 <sup>c</sup>	2.08 <sup>a</sup> 2.07 <sup>b</sup> 2.14 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Experimental values within accuracy of  $\pm 0.03$  Å (Refs. 32, 33, and 37).

<sup>b</sup>PW91 values.

<sup>c</sup>RPBE values.

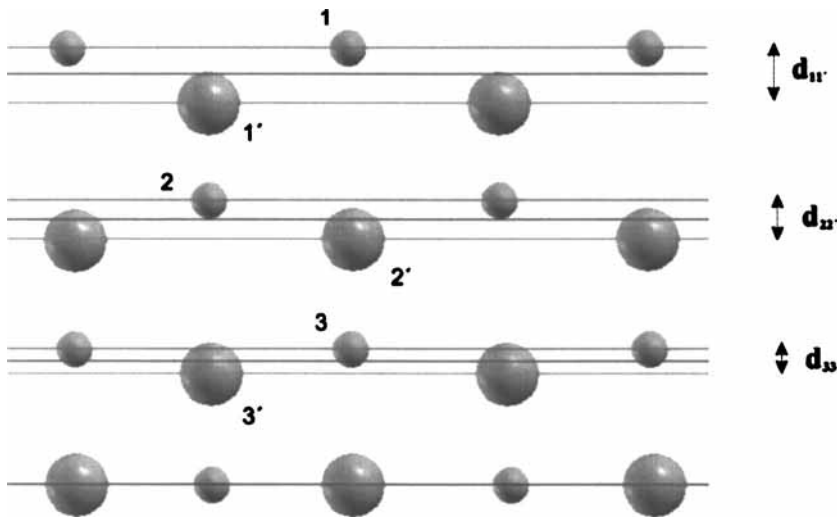


FIG. 6. (Color online) Schematic representation of the interlayer and intra-layer (rumpling) atomic relaxation of the metal carbides (001) surface.

ond atomic layer. In any case, it is worth to point out that only the outermost atomic layers exhibit a significant rumpling. Hence, values for the rumpling of the innermost atomic layers are not reported in Table III. The results discussed below evidence that surface relaxation is important and should not be neglected. Nevertheless, values for the unrelaxed surfaces, even if somehow unphysical, are reported precisely to highlight the importance of surface relaxation effects.

The agreement between the two different approaches for the Slab-4 model permits to use the computationally more efficient plane-wave basis with the PAW description of the core electrons to study the influence of the slab thickness on the surface final geometry. The results for the rumpling effect are presented in Table IV using the same definitions as for Table III. The relaxation and rumpling values for the first layer are very similar for the Slab-4 and Slab-8 models. In contrast, the relaxation and rumpling values for the second and third atomic layers predicted by the Slab-8 models are noticeably smaller than the values predicted by the Slab-4 model. This result is important and implies that predictions from rather thin metal-carbide layers have to be handled with caution. In fact, the origin of these differences is the lack of enough bulk material below the relaxed atomic layers. Re-

sults from Table IV show that the rumpling effect grows from group 4 to group 6 whereas along the groups no clear trends exist. Hence, the extent of intralayer relaxation seems to be driven by the number of metal  $d$  electrons. Unfortunately, comparison to experiment is only possible for TiC(001) and TaC(001). From a qualitative point of view the present calculations are in agreement with experimental evidence showing an outward relaxation of C atoms and an inward relaxation of the metal atoms.<sup>32–34,37</sup> Moreover, the present results for TiC(001) and TaC(001) are in excellent agreement with the recent quantitative low-energy electron diffraction (LEED) analysis of Tagawa *et al.*<sup>33</sup> for TiC(001) (experimental value of 6.5% compared to the present calculated value of 5.1%) and Gruzalski *et al.*<sup>37</sup> for TaC(001) (experimental value of 9% compared to the present calculated value of 8.9%) and represent a significant improvement over the LDA calculations of Kobayashi.<sup>57</sup> This author studied TiC(001), TaC(001), HfC(001), NbC(001), and ZrC(001) and found that these surfaces exhibit a significant rippling although the calculated values appear to be 2% larger than the present ones.

The surface energy formation per surface atom  $E_{\text{sur}}$  along the series has been calculated as in Eqs. (2) and (3) for the unrelaxed and relaxed surfaces, respectively,

TABLE IV. Intralayer and interlayer atomic perpendicular distances (in angstrom) obtained with the Slab-8 model at the PW91 level of theory.  $n$  and  $n'$  define the carbon and metal atoms of the  $n$  atomic layer,  $d_{nm}$  corresponds to the rumpling of the  $n$  atomic layer, whereas  $d_{n'(n+1)}$  corresponds to the minimum distance between atoms in different layers. The percent rumpling is also indicated in parenthesis for comparison.

	TiC (001)	VC (001)	ZrC (001)	NbC (001)	$\delta$ -MoC (001)	HfC (001)	TaC (001)
$d_{\text{bulk}}$	2.17	2.08	2.36	2.25	2.20	2.33	2.24
$d_{11'}$	0.11(5.1%)	0.18(8.7%)	0.09(3.8%)	0.18(8.0%)	0.25(11.4%)	0.09(3.9%)	0.20(8.9%)
$d_{22'}$	0.04(1.8%)	0.07(3.4%)	0.05(2.1%)	0.05(2.2%)	0.08(3.6%)	0.04(1.7%)	0.05(2.2%)
$d_{33'}$	0.02(0.9%)	0.02(1.0%)	0.02(0.8%)	0.02(0.9%)	0.0(0.0%)	0.01(0.4%)	0.03(1.3%)
$d_{44'}$	0.0(0.0%)	-0.02(-1.0%)	0.0(0.0%)	-0.04(-1.8%)	-0.01(-0.5%)	0.0(0.0%)	-0.05(-2.2%)
$d_{12'}$	2.22	2.19	2.39	2.33	2.35	2.36	2.34
$d_{1'2}$	2.08	1.93	2.26	2.10	2.01	2.23	2.09
$d_{23'}$	2.20	2.10	2.40	2.27	2.24	2.36	2.25
$d_{2'3}$	2.15	2.05	2.34	2.25	2.15	2.31	2.23
$d_{34'}$	2.18	2.09	2.28	2.28	2.17	2.34	2.27
$d_{3'4}$	2.16	2.09	2.26	2.26	2.16	2.32	2.24

TABLE V. Surface formation energies of TMC (001) surfaces (TM = Ti, V, Zr, Nb,  $\delta$ -MoC, Hf, Ta) in eV per surface atom. The two first columns report the PW91 values for fixed and relaxed surfaces using the Slab-4 model, the next two columns report the corresponding values for the Slab-8 model, whereas the rightmost column includes the LMTO/LDA values reported by Hugosson *et al.*<sup>26</sup>

	Slab-4		Slab-8		Slab-7
	$E_{\text{sur}}(\text{relax})$ (eV/atom)	$E_{\text{sur}}(\text{fix})$ (eV/atom)	$E_{\text{sur}}(\text{relax})$ (eV/atom)	$E_{\text{sur}}(\text{fix})$ (eV/atom)	$E_{\text{sur}}(\text{fix})$ (eV/atom)
TiC	0.48	0.52	0.48	0.52	0.83
VC	0.28	0.43	0.30	0.44	0.77
ZrC	0.55	0.58	0.54	0.57	0.86
NbC	0.38	0.55	0.47	0.52	0.87
$\delta$ -MoC	0.19	0.44	0.28	0.46	0.77
HfC	0.55	0.64	0.59	0.63	0.90
TaC	0.37	0.71	0.48	0.61	0.88

$$E_{\text{unrelax}} = \frac{E_{\text{slab}}^{\text{unrelax}}(n) - 2nE_{\text{bulk}}}{2n_{\text{at-sup}}}, \quad (2)$$

$$E_{\text{relax}} = \frac{E_{\text{slab}}^{\text{relax}}(n) - 2nE_{\text{bulk}}}{n_{\text{at-sup}}} - E_{\text{unrelax}}. \quad (3)$$

In these equations,  $n_{\text{at-sup}}$  stands for the number of surface atoms in the slab unit cell; 4 in the present calculations. In the unrelaxed case, the factor 2 in the denominator comes from the fact that two surfaces are formed. The surface energy for the relaxed surface is obtained from the relaxed slab calculation, where one surface is kept fixed, subtracting the surface energy for the unrelaxed surface. This procedure ensures that the number of atoms in the bulk and in the slab is the same but it depends moderately on the number of atomic layers on the slab model. Table V reports the  $E_{\text{sur}}$  values for the Slab-4 and Slab-8 models at the bulk and relaxed geometries, the small differences between the two models are indicative that in this case the results for the thicker model can be considered as converged. Table V also includes values reported recently by Hugosson *et al.*<sup>26</sup> using the LMTO approach to describe the core electrons and the LDA method. From the results in Table V one can easily deduce that ignoring surface relaxation may result in quite a large error on

the calculated value of the surface energy. Indeed, the difference between the two values follows the degree of relaxation reported in Table IV. Hence, the effect is very small for ZrC and HfC which exhibit the smallest surface relaxation effects and rather large for  $\delta$ -MoC and TaC where the surface relaxations are the largest. For the unrelaxed surfaces the comparison with the LMTO/LDA values of Hugosson *et al.* is straightforward and indicates that the present PW91 values are roughly  $\sim 0.3$  eV smaller. In principle this is a small difference although the relative error is larger than 50%. These differences seem to have two different origins: on one hand the use of the atomic sphere approximation (ASA) in the LMTO calculations, and on the other hand the use of the LDA exchange-correlation potential. For some carbides the use of the ASA introduced differences of  $\sim 0.15$  eV in the surface energy as compared with the full potential LMTO results.<sup>26</sup> The remaining difference can be ascribed to the well-known tendency of LDA to overbind; this will also result in too large surface energies.

Next, we comment on the work function values calculated for the Slab-8 model at the PW91 level (Table VI). The work function  $\phi$  is computed as  $\phi = V - E_f$ , where  $V$  is the electrostatic potential in the vacuum and  $E_f$  the corresponding Fermi level energy. Overall, the calculated values are within 0.5 eV from experiment which represents an average error of 10%–15%. It is important to remark that ignoring surface relaxation results in additional errors of about the same order of magnitude. In general, the inclusion of surface relaxation effects results in larger values of the calculated work function. The largest error is found for TaC and HfC which correspond to the  $5d$  transition metals. It is likely that the error arises from the relativistic effects not completely included in the PAW potential. Overall, the present results represent a considerable improvement over those reported recently using the LMTO/LDA approach. However, while in most cases the present results have a lower error, it is also clear that the LMTO/LDA performs better for TaC and HfC. Since the present results are obtained using a more flexible representation of the valence and core densities and also by considering a complete geometry optimization for the surface, it is likely that the better performance of LMTO/LDA in these two systems is due to a cancellation error.

TABLE VI. Fermi level energies  $E_f$ , electrostatic potential in the vacuum  $V$ , and work functions  $\phi$  of some TMC (TM = Ti, V, Zr, Nb,  $\delta$ -MoC, Hf, Ta). The three leftmost columns correspond to the  $E_f$ ,  $V$ , and  $\phi$  values calculated with PW91 for the fixed Slab-8 surface models. Next three columns are the corresponding values for the relaxed surface. The seventh column reports the values reported previously Hugosson *et al.* using the LDA/LMTO method. Finally, the rightmost column includes available experimental values (Refs. 62–64). All values are given in eV.

	Fixed Slab geometry			Relaxed Slab geometry			$\phi$ (LDA/LMTO)	$\phi$ (Expt.)
	$E_f$	$V$	$\phi$	$E_f$	$V$	$\phi$		
TiC	2.59	6.67	4.08	2.50	6.90	4.40	4.94	3.8/4.1
VC	2.97	6.91	3.94	2.89	7.08	4.19	5.02	4.3
ZrC	2.75	6.48	3.73	2.67	6.64	3.97	4.45	3.5
NbC	3.85	7.23	3.38	3.75	7.41	3.66	4.45	4.1
$\delta$ -MoC	4.23	8.23	4.00	4.09	8.47	4.38	5.10	...
HfC	2.34	6.09	3.75	2.25	6.27	4.02	4.45	4.63
TaC	3.69	7.02	3.33	3.59	7.20	3.61	4.36	4.38

To conclude this section we analyze the DOS of the Slab-8 model and compare to the corresponding bulk values. The most salient general features are a broadening of some peaks (the metal outermost valence  $p$  level, for example), a destabilization of the bonding peaks, and a stabilization of the antibonding ones. The first one is caused by symmetry breaking with respect to that of the bulk due to the appearance of the surface. The surface metal atoms lose the cubic symmetry and, hence, the otherwise threefold degenerate levels split into two components ( $a_1$ - and  $e$ -like). The differential shift of bonding and antibonding levels contributes to decrease the gap with respect to that of the bulk. This effect is somehow enhanced when surface relaxation is properly taken into account. The reason behind this further effect is the relatively complex relaxation involving rippling of the atomic layers (Fig. 6). Each C atom moves upwards and the M atom moves downwards so that for each M atom there are four larger and one shorter M–C distances than in the bulk, the larger distances destabilize the corresponding orbitals and since there is a 4:1 ratio, the final effect is a further destabilization of bonding contributions with a concomitant stabilization of the antibonding part.

## V. CONCLUSIONS

In this work, the bulk and surface geometrical and electronic properties of a series of transition-metal carbides have been studied by DFT methods. For the bulk systems, the lattice parameters and bulk modulus are in good agreement with experimental data. The chemical bonding has been studied by analyzing the DOS plots and the shifts of the C( $2s$ ) peak with respect to diamond. It is concluded that in these materials the chemical bonding is strongly covalent, the cohesive energies being directly related to the bonding-antibonding bands. Nevertheless, the C( $2s$ ) shifts with respect to diamond indicated that some metal to carbon charge transfer occurs. Group 4 metal carbides can be viewed as small band-gap semiconductors, with a weak overlap between the valence band and the conduction bands. Beyond group 4, metal carbides show a metallic character due to a partially filled  $d$  band, in agreement with the thermal and electric conductivity of these materials. However, in some cases (NbC and  $\delta$ -MoC), the metallic character is due to a partially occupied metal  $s$  band.

The (001) face of these metal carbides exhibits a noticeable surface rumpling which grows along the series. The extent of the surface rumpling predicted by the two levels of theoretical calculations (all electron with the RPBE functional and the PW91 one with the PAW description of the atomic cores) for the first layer are in good agreement with each other as well as with available experimental values. Nevertheless, accurate values for the second and third layers require including a few atomic layers to represent the bulk. Surface energies and work functions have also been predicted and compared to available theoretical data and experiment. One of the important conclusions is that neglecting surface relaxation results in very large errors on the surface energy and work function although in the latter the calculated values are slightly larger than experiment and further

increase upon surface relaxation. Finally, the formation of a surface results in a noticeable shift of the most prominent features of the total DOS with respect to the corresponding values in the bulk. The extent and nature of the shift can be understood from simple bonding-antibonding arguments and is enhanced by the structural rippling of this surface.

## ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported by the Spanish DGICYT under Grant No. BQU2002-04029-CO2-01 and, in part, by Generalitat de Catalunya under Grant No. 2001SGR-00043 and Distinció de la Generalitat de Catalunya per a la Promoció de la Recerca Universitària (F.I.). F.V. is grateful to the Spanish Ministerio de Educación, Ciencia y Deporte for a predoctoral grant. Computer time was provided by the Centre de Supercomputació de Catalunya, CESCA; Centre Europeu de Paral·lelisme de Barcelona, CEPBA; and CEBPA-IBM-Research Institute, CIRI; through generous grants from Universitat de Barcelona, Fundació Catalana per a la Recerca and CIRI. The research carried out at Brookhaven National Laboratory was supported by the U.S. Department of Energy (Chemical Sciences Division, Contract No. DE-AC02-98CH10886).

- <sup>1</sup>L. E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides* (Academic, New York, 1971).
- <sup>2</sup>R. B. Levy and M. Boudart, *Science* **181**, 547 (1973).
- <sup>3</sup>J. G. Chen, *Chem. Rev. (Washington, D.C.)* **96**, 1497 (1996).
- <sup>4</sup>L. I. Johansson, *Surf. Sci. Rep.* **21**, 177 (1995).
- <sup>5</sup>J. G. Chen, J. Eng, Jr., and S. P. Kelty, *Catal. Today* **43**, 147 (1998).
- <sup>6</sup>P. M. Stefan, M. L. Shek, I. Lindau, W. E. Spicer, L. I. Johansson, F. Herman, R. V. Kasowski, and G. Brogen, *Phys. Rev. B* **29**, 5423 (1984).
- <sup>7</sup>L. I. Johansson, B. E. Hagström, J. B. Jacobsson, and S. B. M. Hagström, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **10**, 259 (1977).
- <sup>8</sup>P. S. Bagus, F. Illas, G. Pacchioni, and F. Parmigiani, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **100**, 215 (1999).
- <sup>9</sup>G. R. Gruzalski and D. M. Zehner, *Phys. Rev. B* **42**, 2768 (1990).
- <sup>10</sup>P. H. Citrin, G. K. Wertheim, and Y. Baer, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1425 (1978).
- <sup>11</sup>T. M. Duc, C. Guillot, Y. Lassailly, J. Lecante, Y. Jugnet, and J. C. Vedrine, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 789 (1979).
- <sup>12</sup>D. Spanjaard, C. Guillot, M. C. Desjonquères, G. Tréglia, and J. Lecante, *Surf. Sci. Rep.* **5**, 1 (1985).
- <sup>13</sup>W. F. Egelhoff, Jr., *Surf. Sci. Rep.* **6**, 253 (1986).
- <sup>14</sup>E. Wimmer, A. Neckel, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **31**, 2370 (1985).
- <sup>15</sup>L. I. Johansson, H. I. P. Johansson, and K. L. Håkansson, *Phys. Rev. B* **48**, 14520 (1993).
- <sup>16</sup>P. S. Bagus, C. R. Brundle, G. Pacchioni, and F. Parmigiani, *Surf. Sci. Rep.* **19**, 265 (1993).
- <sup>17</sup>B. Djellouli and H. Aourag, *Phys. Status Solidi B* **225**, 265 (2001).
- <sup>18</sup>J. Häglund, A. Fernández Guillermet, G. Grimvall, and M. Körling, *Phys. Rev. B* **48**, 11685 (1993).
- <sup>19</sup>A. Fernández Guillermet, J. Häglund, and G. Grimvall, *Phys. Rev. B* **45**, 11557 (1992).
- <sup>20</sup>A. F. Guillermet, J. Häglund, and G. Grimvall, *Phys. Rev. B* **48**, 11673 (1993).
- <sup>21</sup>J. Häglund, G. Grimvall, T. Jarlborg, and A. F. Guillermet, *Phys. Rev. B* **43**, 14400 (1991).
- <sup>22</sup>A. Fernández Guillermet and G. Grimvall, *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 105 (1992).
- <sup>23</sup>A. F. Guillermet and G. Grimvall, *Phys. Rev. B* **40**, 10582 (1989).
- <sup>24</sup>J. Häglund, G. Grimvall, and T. Jarlborg, *Phys. Rev. B* **44**, 2914 (1991).
- <sup>25</sup>H. W. Hugosson, O. Eriksson, U. Jansson, and B. Johansson, *Phys. Rev. B* **63**, 134108 (2001).

- <sup>26</sup>H. W. Hugosson, O. Eriksson, U. Jansson, A. V. Ruban, P. Souvatzis, and I. A. Abrikosov, *Surf. Sci.* **557**, 243 (2004).
- <sup>27</sup>V. P. Zhukov and V. A. Gubanov, *J. Phys. Chem. Solids* **46**, 1111 (1985).
- <sup>28</sup>Y. Zhang, J. Li, L. Zou, and S. Xiang, *Solid State Commun.* **121**, 411 (2002).
- <sup>29</sup>A. Simunek and J. Vackár, *Phys. Rev. B* **64**, 235115 (2001).
- <sup>30</sup>S. Zaima, Y. Shibata, H. Adachi, C. Oshima, S. Otani, M. Aono, and Y. Ishizawa, *Surf. Sci.* **157**, 380 (1985).
- <sup>31</sup>M. Aono, Y. Hou, R. Souda, C. Oshima, S. Otani, and Y. Ishizawa, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1293 (1983).
- <sup>32</sup>J. R. Noonan, H. L. Davies, and G. R. Gruzalski, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 787 (1985).
- <sup>33</sup>M. Tagawa, M. Okuzawa, T. Kawasaki, C. Oshima, S. Otani, and A. Nagashima, *Phys. Rev. B* **63**, 073407 (2001).
- <sup>34</sup>Y. Kido, T. Nishimura, Y. Hoshino, S. Otani, and R. Souda, *Phys. Rev. B* **61**, 1748 (2000).
- <sup>35</sup>D. L. Price, J. M. Wills, and B. R. Copper, *Phys. Rev. B* **48**, 15301 (1993).
- <sup>36</sup>D. L. Price, J. M. Wills, and B. R. Copper, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3375 (1996).
- <sup>37</sup>G. R. Gruzalski, D. M. Zehner, J. R. Noonan, H. L. Davis, R. A. Didio, and K. Müller, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 2054 (1989).
- <sup>38</sup>DMol<sup>3</sup> Module of Cerius2 by ACCELRY S Corp. San Diego, CA.
- <sup>39</sup>G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- <sup>40</sup>G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
- <sup>41</sup>G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- <sup>42</sup>J. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- <sup>43</sup>J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- <sup>44</sup>B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B* **59**, 7413 (1999).
- <sup>45</sup>P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- <sup>46</sup>G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- <sup>47</sup>B. Delley, *J. Chem. Phys.* **92**, 508 (1990).
- <sup>48</sup>B. Delley, *J. Chem. Phys.* **113**, 7756 (2000).
- <sup>49</sup>S. Kurth, J. P. Perdew, and P. Blaha, *Int. J. Quantum Chem.* **75**, 889 (1999).
- <sup>50</sup>M. Gajdoš, A. Eichler, and J. Hafner, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 1141 (2004).
- <sup>51</sup>See <http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/>
- <sup>52</sup>M. Guemmaz, A. Mosser, R. Ahujab, and B. Johansson, *Solid State Commun.* **110**, 299 (1999).
- <sup>53</sup>J. C. Grossman, A. Mizel, M. Côté, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **60**, 6343 (1999).
- <sup>54</sup>T. Amriou, B. Bouhaf, H. Aourag, B. Khelifa, S. Bresson, and C. Mathieu, *Physica B* **325**, 46 (2003).
- <sup>55</sup>N. López, J. C. Paniagua, and F. Illas, *J. Chem. Phys.* **117**, 9445 (2002).
- <sup>56</sup>A. Markovits, M. K. Skalli, C. Minot, G. Pacchioni, N. López, and F. Illas, *J. Chem. Phys.* **115**, 8172 (2001).
- <sup>57</sup>K. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **39**, 4311 (2000).
- <sup>58</sup>*JANAF Thermochemical Tables*, 3rd ed., edited by M. W. Chase, C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1985**, 14, Suppl. 1/2.
- <sup>59</sup>O. Kubaschewski and C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 5th ed. (Pergamon, Oxford, 1979).
- <sup>60</sup>P. Roedhammer, W. Weber, E. Gmelin, and K. H. Rieder, *J. Chem. Phys.* **64**, 581 (1976).
- <sup>61</sup>M. Hillert and L. I. Staffansson, *Acta Chem. Scand.* (1947-1973) **24**, 3618 (1970).
- <sup>62</sup>C. Oshima, M. Aono, S. Zaima, Y. Shibata, and S. Kaiwa, *J. Less-Common Met.* **82**, 69 (1981).
- <sup>63</sup>P. A. P. Lindberg and L. I. Johansson, *Surf. Sci.* **194**, 199 (1988).
- <sup>64</sup>G. R. Gruzalski, S.-C. Liu, and D. M. Zehner, *Surf. Sci.* **239**, L517 (1990).



**Interaction of oxygen with ZrC(001) and VC(001): Photoemission and first-principles studies**

J. A. Rodriguez\* and P. Liu

*Chemistry Department, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973, USA*

J. Gomes† and K. Nakamura

*Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Yokohama 226-8503, Japan*

F. Viñes, C. Sousa, and F. Illas

*Department de Química Física & Centre Especial de Recerca en Química Teòrica, Universitat de Barcelona & Parc Científic de Barcelona, C/Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain*

(Received 1 April 2005; revised manuscript received 17 June 2005; published 16 August 2005)

High-resolution photoemission and first-principles density-functional calculations were used to study the interaction of oxygen with ZrC(001) and VC(001) surfaces. Atomic oxygen is present on the carbide substrates after small doses of O<sub>2</sub> at room temperature. At 500 K, the oxidation of the surfaces is fast and clear features for ZrO<sub>x</sub> or VO<sub>x</sub> are seen in the O(1s), Zr(3d), and V(2p<sub>3/2</sub>) core levels spectra, with an increase in the metal/carbon ratio of the samples. A big positive shift (1.3–1.6 eV) was detected for the C 1s core level in O/ZrC(001), indicating the existence of strong O↔C or C↔C interactions. A phenomenon corroborated by the results of first-principles calculations, which show a CZrZr hollow as the most stable site for the adsorption of O. Furthermore, the calculations also show that a C↔O exchange is exothermic on ZrC(001), and the displaced C atoms bond to CZrZr sites. In the O/ZrC(001) interface, the surface C atoms play a major role in determining the behavior of the system. In contrast, the adsorption of oxygen induces very minor changes in the C(1s) spectrum of VC(001). The O↔V interactions are stronger than the O↔Zr interactions, and O↔C interactions do not play a dominant role in the O/VC(001) interface. In this system, C↔O exchange is endothermic. VC(001) has a larger density of metal *d* states near the Fermi level than ZrC(001), but the rate of oxidation of VC(001) is slower. Therefore the O/ZrC(001) and O/VC(001) systems illustrate two different types of pathways for the oxidation of carbide surfaces.

DOI: [10.1103/PhysRevB.72.075427](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.075427)

PACS number(s): 68.43.-h, 81.05.Je, 82.45.Jn

**I. INTRODUCTION**

The early transition metals have a low cost and their compounds play a very important role in many areas of physics, chemistry, and materials science.<sup>1–8</sup> Traditionally, the oxides have been the compounds with the largest number of technological applications,<sup>1,3,5,9–12</sup> but in the last two decades carbides and nitrides are receiving a lot of attention.<sup>6–8,13–25</sup> In broad terms, early transition metal carbides display a unique combination of the physical properties characteristic of noble metals and ceramics.<sup>6,7,25</sup> Many early transition metal carbides are good electrical and thermal conductors while possessing ultrahardness and very high melting points.<sup>6,7</sup> Furthermore, some of them are able to catalyze the transformation of hydrocarbons,<sup>8,26</sup> the conversion of methane to synthesis gas,<sup>27,28</sup> and desulfurization reactions.<sup>8,23,29</sup>

Typically, early transition metals are very reactive, are not stable under chemical environments containing light elements, and exhibit a tendency to form compounds (oxides, nitrides, sulfides, carbides, phosphides). The inclusion of C into the lattice of an early transition metal produces a substantial gain in stability and moderates the chemical reactivity of the system.<sup>14</sup> Usually, the formation of metal-carbon bonds modifies the electronic properties of the metal, producing a decrease in its density of states near the Fermi level and a metal→carbon charge transfer.<sup>8,14,15,18,25</sup> In these materials, the chemical bonding exhibits a mixed character.<sup>25,30–33</sup> For example, the valence bands of VC show

a strong hybridization of the V(3d) and C(2p) states as expected for a covalent compound,<sup>25,31</sup> but there is, nevertheless, a rather large degree of ionicity in the V–C bonds with a positive Mulliken charge of  $\sim 1e$  on the V atoms.<sup>25</sup> Among the carbides, the magnitude of the metal→carbon charge transfer increases following the VC<TiC<ZrC<TaC sequence, and there can be large variations in the relative density of the C(2p) and metal *nd* states near the Fermi level.<sup>25</sup> These differences in the electronic properties can affect the chemical reactivity of these compounds.

The interaction of oxygen with surfaces of metal carbides is an important issue. The catalytic properties of metal-carbides can be drastically modified by adsorption of oxygen from the air or by reaction with O centers of oxide supports.<sup>8,26–29</sup> In addition, oxygen also affects the performance of metal-carbide coatings used in the fabrication of mechanical and electronic devices.<sup>6,7,21,22</sup> The generation of an oxide film on top of the carbide can lead to a degradation of the conductivity and hardness of the system,<sup>6,7</sup> and oxo-carbides can have interesting physical properties on their own.<sup>7,8,22</sup> Several experimental studies have investigated the interaction of oxygen with well-defined surfaces of metal carbides,<sup>21,22,34–36</sup> but the microscopic or atomic details of the oxidation process are not fully understood. A key point is the relative importance of the oxygen↔metal and oxygen↔carbon interactions.<sup>21,22,36</sup> Usually, it is assumed that the C sites of a metal carbide surface play a secondary or minor role in the chemical properties of the system.<sup>5,8,18</sup>

However, recent photoemission studies for O/TiC(001) point to the existence of strong oxygen  $\leftrightarrow$  carbon interactions.<sup>21,36</sup> A phenomenon corroborated by the results of first-principles density-functional (DF) calculations, which predict a CTiTi hollow as the most stable site for the adsorption of O.<sup>36</sup> In contrast, data of high-resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS) for O/VC(001) show the presence of V–O bonds and negligible oxygen  $\leftrightarrow$  carbon interactions.<sup>21</sup> The differences in the behavior of the O/TiC(001) and O/VC(001) systems could be a consequence of variations in the electronic properties of the metal carbides.<sup>21,25</sup> In particular, one may wonder whether among the TM carbides, the behavior of O/TiC(001) is atypical or, on the contrary, it is to be expected. In this work, we use high-resolution photoemission and first-principles DF calculations to study the adsorption and reaction of oxygen with ZrC(001) and VC(001) surfaces. ZrC and VC are among the most extensively studied transition metal carbides.<sup>7,8,21,25,31</sup> They adopt a cubic NaCl lattice,<sup>7,37</sup> as TiC, and their (001) face contains the same number of metal and C atoms.

This paper is organized as follows. Section II gives a description of the technical details of the work, including the experimental and theoretical methods used. Section III presents synchrotron-based high-resolution photoemission spectra for a series of O/ZrC(001) and O/VC(001) systems, examining the effects of O adsorption on the carbon and metal surface atoms. In Sec. IV, density-functional calculations are used to examine the nature of the O–ZrC and O–VC bonds, and the energetics for the dissociation of O<sub>2</sub> and oxidation of the carbide surfaces is described in Sec. V. Finally, Sec. VI summarizes the main conclusions of the present work.

## II. EXPERIMENTAL AND THEORETICAL METHODS

### A. Photoemission and XPS experiments

The photoemission studies for the adsorption of oxygen on ZrC(001) and VC(001) were performed at the U7A beamline of the National Synchrotron Light Source (NSLS) at Brookhaven National Laboratory (BNL). This beamline is equipped with a conventional ultrahigh-vacuum (UHV) chamber (base pressure  $\sim 5 \times 10^{-10}$  Torr) that contains a hemispherical electron energy analyzer with multichannel detection, instrumentation for low-energy electron diffraction (LEED), a quadrupole mass spectrometer, and a dual anode Mg/Al  $K\alpha$  x-ray source.<sup>13,36</sup> The photoemission spectra reported in Sec. III were recorded using photon energies of 380 eV for the Zr(3*d*) and C(1*s*) core levels or 625 eV for the O(1*s*) and V(2*p*) ones.<sup>13,36,38</sup> At these photon energies the excited electrons had kinetic energies in the range of 85–200 eV and, therefore, photoemission probed only the composition of the first 2 to 3 layers of the sample. The overall instrumental energy resolution in the photoemission experiments was  $\sim 0.3$  eV. The binding energy scale in the photoemission spectra was calibrated by the position of the Fermi edge in the valence region. Additional experiments of XPS were carried out at the Tokyo Institute of Technology (TIT) using an UHV chamber (base pressure  $\sim 1$

$\times 10^{-10}$  Torr) that has capabilities for this technique (Al  $K\alpha$  x-ray source, hemispherical electron energy analyzer) plus LEED and Auger electron spectroscopy (AES).<sup>13,36</sup>

The surfaces of the carbides were prepared at the TIT. Bulk crystals of ZrC and VC were aligned by x-ray diffraction, then cut to within 1° of the desired crystallographic plane. The produced surfaces were polished with diamond paste down to a grit size of 0.15  $\mu\text{m}$ . In the UHV chambers at BNL and the TIT, the ZrC(001) and VC(001) surfaces were mounted and cleaned following the methodology described in previous works.<sup>13,21,36</sup> Surface impurities were removed by ion sputtering and the metal/carbon ratio was kept equal to one by exposing the sputtered surfaces to small amounts of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> or C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> at 800–900 K. At these high temperatures the C from the hydrocarbons is incorporated into the lattice of the metal carbide and the hydrogen evolves into gas phase.<sup>8</sup> The cleaning procedure led to a clear  $1 \times 1$  diffraction pattern in LEED and no surface impurities in photoemission or XPS. The crystal growers estimated stoichiometries of ZrC<sub>0.96–0.99</sub> and VC<sub>0.97–0.99</sub> for the bulk samples, and, after cleaning, our quantitative XPS results showed surfaces with essentially a Zr/C or V/C ratio of one.<sup>21,39</sup> For surfaces prepared in this way, images of scanning tunneling microscopy (STM) give a square crystal lattice with terraces that are 480–710 Å wide, separated by single and double step heights.<sup>39</sup>

Molecular oxygen (99.995% purity) was dosed to the ZrC(001) and VC(001) surfaces at 300 or 500 K using dosing tubes with apertures located  $\sim 5$  mm away from the sample. These dosing systems provided a large enhancement ( $> 10$  times) in the mass adsorbed with respect to dosing by backfilling the UHV chambers with O<sub>2</sub>. The reported exposures of O<sub>2</sub> are based on the direct ion gauge readings without correction for the enhancement factors of the dosers.

### B. First-principles density functional calculations

In this work, periodic DF calculations were performed using three different computational packages—CASTEP, VASP, and DMOL<sup>3</sup>—to take advantage of special features of these codes. The level of theory used here has been quite useful in previous studies that deal with the electronic properties and structure of carbide surfaces,<sup>25,36</sup> the dissociation of O<sub>2</sub> on TiC(001),<sup>36</sup> and the bonding of small molecules to VC(001) and other carbide surfaces.<sup>13,23</sup> With CASTEP,<sup>40,41</sup> the valence electron densities were expanded in a plane wave basis set with  $k$ -vectors within a specified energy cutoff ( $E_{\text{cut}}=400$  eV in our case).<sup>13,23,36</sup> Tightly bound core electrons were represented by nonlocal ultrasoft pseudopotentials of the Vanderbilt type.<sup>42</sup> In the calculations with VASP,<sup>43</sup> a plane-wave basis set was also used ( $E_{\text{cut}}=415$  eV)<sup>25</sup> to expand the valence electronic states and the core electrons were represented by the projected augmented wave (PAW) method of Blöchl.<sup>44</sup> Within the DMOL<sup>3</sup> code, the wave functions were expanded in a basis set of localized atomic orbitals.<sup>45</sup> In the DMOL<sup>3</sup> calculations, *all* the electrons of C, O, Zr, and V were included and a numerical basis set of double- $\zeta$  plus polarization quality was used to describe the valence orbitals of each element.<sup>23,45</sup> The all-electron calculations with DMOL<sup>3</sup>



(DF-AE in our notation) required more computer time than the pseudopotential calculations with CASTEP (DF-PSP in our notation) or the frozen-core calculations with VASP (DF-PAW in our notation). Thus, DMOL<sup>3</sup> calculations were used only to examine key systems, while a systematic theoretical study was carried out with CASTEP and VASP. By working with CASTEP, VASP, and DMOL<sup>3</sup>, we were able to obtain a robust theoretical description for the O/ZrC(001) and O/VC(001) interfaces that was independent of the type of basis set used, of the approximation employed to treat the core electrons or the exchange-correlation potential used (see below).

Following previous works,<sup>13,23,25,36</sup> we examined the bonding of O to the carbide surfaces using the generalized-gradient approximation (GGA) with the revised Perdew-Burke-Ernzerhof functional (RPBE),<sup>46</sup> CASTEP and DMOL<sup>3</sup> calculations, or the so-called Perdew-Wang functional (PW91),<sup>47</sup> VASP calculations. Our main interest here is in bonding-energy variations when oxygen moves from one adsorption site to another on the ZrC(001) and VC(001) surfaces. DF calculations using the RPBE functional predicted an adsorption energy for CO on VC(001), 0.63 eV,<sup>23</sup> that is within 0.15 eV of the experimental value, 0.49 eV,<sup>48</sup> and gave a very good description of the bonding interactions of oxygen with TiC(001).<sup>36</sup> Nevertheless, even if one expects the RPBE functional to provide adsorption energies closer to experiment than those obtained by the PW91 method, it has also been pointed out that it tends to lead to worse results for bulk properties like lattice parameters and bulk moduli.<sup>49</sup> Also, there are examples where the RPBE functional may even overcorrect adsorption energies, thus predicting incorrectly binding strengths.<sup>50</sup> Therefore a comparison of results obtained using both PW91 and RPBE seems very convenient.

To model the ZrC(001) and VC(001) surfaces, we used the supercell approach<sup>40,41</sup> with a vacuum of 12 Å between the slabs.<sup>13,23,25,36</sup> In test calculations with CASTEP, the adsorption of one monolayer of O on ZrC(001) was investigated employing eight-, six-, and four-layer slabs, obtaining almost identical results independently of the slab thickness. The CASTEP and VASP results reported in Sec. IV are for six- and four-layer slabs, respectively. A four-layer slab was also used in the all-electron calculations with the DMOL<sup>3</sup> code. The adsorbed oxygen was set only on one side of the slabs. The geometry of the adsorbate and of the first two slab layers were completely relaxed in the DF calculations. The O coverage values are here reported with respect to the number of metal ( $M=Zr$  or  $V$ ) atoms in the surface. Thus oxygen coverages of 1, 0.5, and 0.25 monolayer (ML) were modeled with the adlayer in  $p(1 \times 1)$ ,  $p(2 \times 1)$ , and  $p(2 \times 2)$  arrays with respect to the lattice of Zr or V surface atoms. The adsorption energy of oxygen was defined as  $E_{ad}=E_{MC(001)}+E_O-E_{O/MC(001)}$ , where  $E_{O/MC(001)}$ ,  $E_{MC(001)}$  and  $E_O$  represent the total energies of the adsorbed system, the clean relaxed ZrC(001) or VC(001) surface, and that of a free O atom, respectively. Spin polarization was used for calculating atomic O or molecular O<sub>2</sub> in gas phase. After several tests, we found no need for spin polarization in calculations involving O/ZrC(001) and O/VC(001).

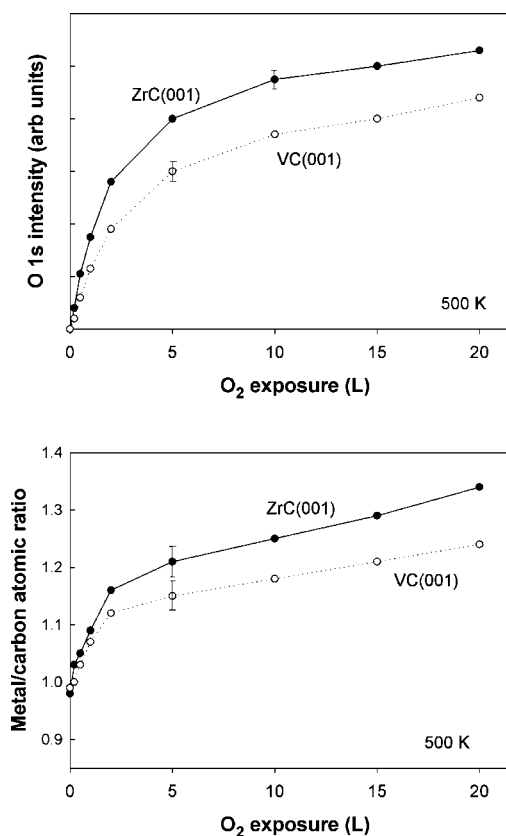


FIG. 1. Top panel: Variation of the intensity for the O(1s) signal for O/ZrC(001) and O/VC(001) as a function of the O<sub>2</sub> dose at 500 K. Bottom panel: Effects of oxygen adsorption on the Zr(3d)/C(1s) and V(2p<sub>3/2</sub>)/C(1s) intensity ratios. The dosing of molecular oxygen was done at 500 K and all the data were acquired with the same electron energy analyzer. Error bars are also indicated.

### III. OXYGEN ADSORPTION AND OXIDATION OF ZrC(001) AND VC(001): PHOTOEMISSION AND XPS STUDIES

The top panel in Fig. 1 shows the uptake of oxygen for ZrC(001) and VC(001) at 500 K. The data indicate that ZrC(001) is somewhat more reactive than VC(001). A similar trend was found when the dosing of O<sub>2</sub> was done at 300 K. The variation of the metal/carbon ratio as a function of O<sub>2</sub> exposure at 500 K is shown in the bottom panel of Fig. 1. The reported values were calculated using the total areas under the corresponding Zr(3d), V(2p), and C(1s) photoemission features, and essentially reflect changes that occur in the first 2 to 3 layers of the samples (see Sec. II A). As the amount of adsorbed oxygen rises, there is an increase in the metal/carbon ratio that can be interpreted as a loss of carbon from the surface due to the formation of gaseous CO<sub>x</sub> species and the generation of oxide films.<sup>21,36</sup> Indeed, the photoemission results discussed below indicate that Zr-C or V-C bonds are being replaced by Zr-O or V-O bonds. We found that the loss of carbon was much larger at 500 K than at room temperature. Images of STM taken at the Tokyo Institute of Technology show that at room temperature the oxidation process is mainly localized at the step edges between

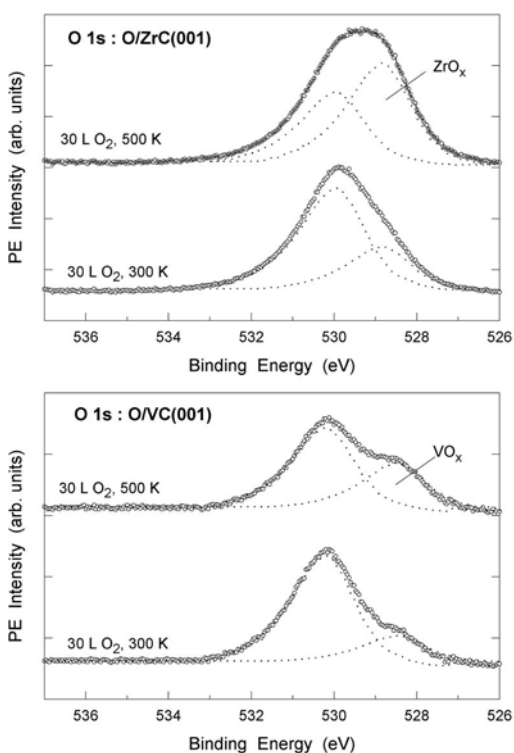


FIG. 2. O(1s) photoemission spectra for the dissociative adsorption of O<sub>2</sub> on ZrC(001) and VC(001) at 300 or 500 K. The spectra were curve fitted following the procedure described in Ref. 36. A photon energy of 625 eV was used to excite the electrons.

terraces of the surface.<sup>39</sup> In contrast, at 500 K, there is also a substantial oxidation of regions within the wide terraces of the ZrC(001) and VC(001) samples.<sup>39</sup> From the data in Fig. 1 we can conclude that the oxidation of ZrC(001) is faster than the oxidation of VC(001).

Figure 2 displays several O(1s) core-level spectra ( $h\nu = 625$  eV) taken after dosing molecular oxygen to ZrC(001) and VC(001) surfaces at room temperature and 500 K. The position observed for the O(1s) peak (531–528 eV) denotes the presence of atomic oxygen on/in the carbide surface/interface.<sup>21,36</sup> In general, we found that at 300 or 500 K, O<sub>2</sub> adsorbs dissociatively on both ZrC(001) and VC(001) surfaces. In Fig. 2, there is a shift toward lower binding energy in the centroid of the O(1s) features as the dosing temperature increases. This is clear for ZrC(001) and less evident for VC(001). Curve fitting,<sup>51</sup> after a simple background subtraction, indicates that there were at least two types of oxygen species in the carbide samples. In the O/ZrC(001) systems, the O(1s) peak located at  $\sim 528.8$  eV is close to the position observed in our instrument for ZrO<sub>2</sub>.<sup>38</sup> Thus one could have ZrO<sub>x</sub> species on the surface [O(1s) features toward lower binding energy] together with O atoms chemisorbed on ZrC [O(1s) features toward higher binding energy]. This is because, according to simple charge transfer arguments, O(1s) features in oxidelike species shift toward lower binding energy, although it is important to realize that other mechanisms do also affect core level shifts.<sup>52</sup> In the case of O/VC(001), the O(1s) features toward lower binding energy probably correspond to VO<sub>x</sub>. This species has

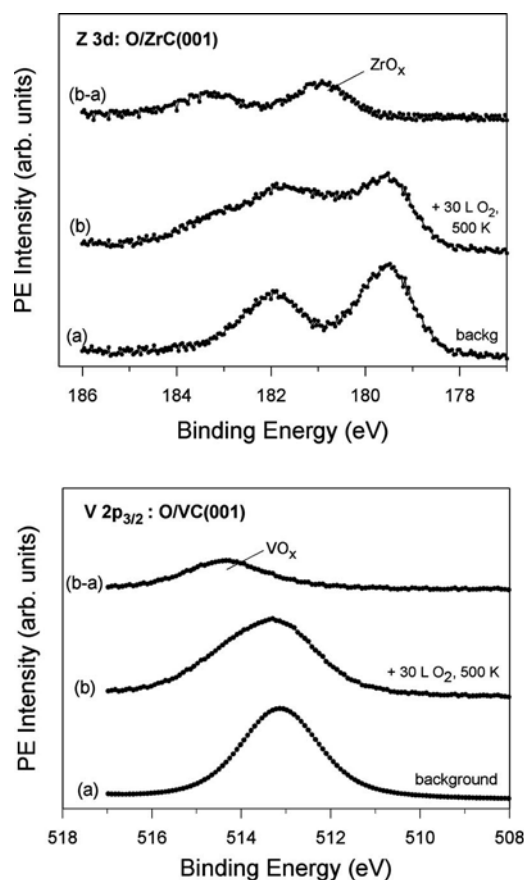


FIG. 3. Zr(3d) and V(2p<sub>3/2</sub>) photoemission spectra (b) for the adsorption of O<sub>2</sub> on ZrC(001) and VC(001) at 500 K. At the top of each panel are shown difference spectra, denoted as (b-a) and obtained after subtracting from (b) the normalized features (a) for clean ZrC(001) or VC(001) (Ref. 36). The electrons were excited using photon energies of 380 or 625 eV for the Zr(3d) and V(2p<sub>3/2</sub>) levels, respectively.

been detected in HREELS experiments for O/VC(001).<sup>21</sup> The relative intensity of the O(1s) peaks in Fig. 2 clearly corroborates that the oxidation of the carbides proceeds faster at elevated temperatures and it is easier to oxidize ZrC(001). Again, this is also less apparent for VC(001).

The Zr(3d) core-level spectra ( $h\nu = 380$  eV) acquired before and after dosing O<sub>2</sub> to ZrC(001) at 500 K are shown in the top panel of Fig. 3. The reaction with oxygen produced a line-shape change in the photoemission peaks and features appeared towards higher binding energy, consistent with the formation of ZrO<sub>x</sub> species on the surface.<sup>38</sup> The peaks for ZrO<sub>x</sub> become clearer in difference spectra. The Zr(3d<sub>5/2</sub>) peak position never reached the value of 182.5 eV characteristic of pure ZrO<sub>2</sub>,<sup>38</sup> even after dosing 100 L of O<sub>2</sub> at 500 K. The V(2p<sub>3/2</sub>) core-level data ( $h\nu = 625$  eV) displayed in the bottom panel of Fig. 3 indicate the presence of VO<sub>x</sub> in the O/VC(001) system. The new O-induced V(2p<sub>3/2</sub>) features appear at 514.3 eV, well separated from the corresponding features of VC (513.1 eV), but not as deep in energy as the V(2p<sub>3/2</sub>) peaks reported for VO<sub>2</sub> (515.8 eV) or V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (517.0 eV).<sup>53,54</sup>

Previous XPS studies indicate that the C(1s) core level of TiC(001) is affected by the oxygen adsorption.<sup>21,36</sup> This phe-

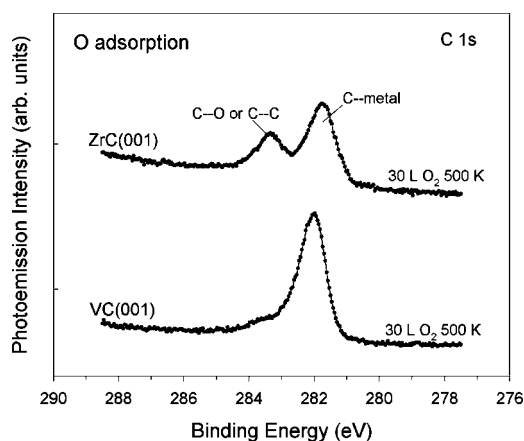


FIG. 4. C(1s) photoemission data recorded after exposing ZrC(001) and VC(001) to O<sub>2</sub> at 500 K. A photon energy of 380 eV was used to excite the electrons.

nomenon is easier to detect with synchrotron-based high-resolution photoemission than with standard XPS.<sup>36</sup> In fact, at a photon energy of 380 eV, the emitted electrons have a kinetic energy of 90–95 eV and photoemission probes only the composition of the first 2 to 3 layers in the sample.<sup>55</sup> Typical results of high-resolution photoemission are shown in Fig. 4. The C(1s) spectrum for O/ZrC(001) exhibits a distinctive line shape with two strong peaks at 283.4 and 281.9 eV. The peak at 281.9 eV is close in binding energy to the single peak found for clean ZrC(001) at 281.7 eV. From the relative intensities of the two peaks it appears that, in O/ZrC(001), a very large fraction ( $\sim 40\%$ ) of the C atoms near the surface has been perturbed by the presence of oxygen. In general, we found C(1s) shifts of 1.3–1.6 eV with respect to the main peak for the substrate. They point either to a strong interaction between O and C atoms (oxygen could be adsorbed directly on top of C sites) or to a O $\leftrightarrow$ C exchange which could take place in the surface (Zr–C bonds being replaced by Zr–O and C–C bonds). These two possibilities will be examined in Sec. IV using DF calculations. In Fig. 4, the C(1s) spectrum for O/VC(001) is characterized by essentially a single peak at 282.1 eV and a very small feature near 283.5 eV. For clean VC(001), the C(1s) peak shows up at 282.0 eV. Thus it appears that the O $\leftrightarrow$ C interactions are negligible in O/VC(001). The results of photoemission are consistent with data of HREELS for O/VC(001).<sup>21</sup> The C(1s) spectra in Fig. 4 suggest a big difference in the mechanisms for the oxidation of ZrC(001) and VC(001). The first-principles calculations presented in the next section also corroborate this finding. The calculated  $\Delta E$ 's for the oxidation processes indicate that two reaction paths are possible for the C $\leftrightarrow$ O exchange in O/ZrC(001), while only one is allowed in O/VC(001).

#### IV. OXYGEN ON ZrC(001) AND VC(001): DENSITY FUNCTIONAL STUDIES

A detailed theoretical study of the structural parameters for the clean ZrC(001) and VC(001) surfaces is presented

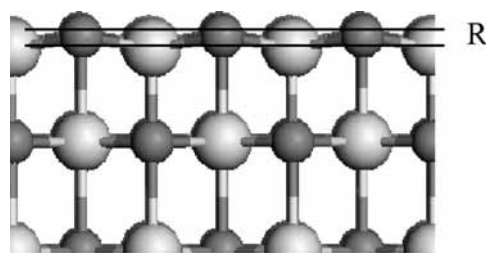


FIG. 5. Side view of atomic displacements for the ZrC(001) and VC(001) surfaces (Ref. 25). The C atoms are represented as the darker gray spheres.

elsewhere.<sup>25</sup> Here, we only summarize the main features which are relevant to the present study. The DF results show some surface relaxation in the transition metal carbide surfaces: the topmost C atoms displace outward and the Zr or V atoms inward with respect to the truncated bulk atomic positions (see Fig. 5). Table I lists the calculated amplitudes for this rippling (R in Fig. 5). The three different methods used in this study, all electron (DF-AE) and pseudopotential (DF-PSP) or frozen-core (DF-PAW) calculations, indicate that the rippling is of  $\sim 0.07$  Å in ZrC(001) and  $\sim 0.18$  Å in VC(001). In general, these values are consistent with the results of other theoretical works.<sup>25,56,57</sup> Rippling has been observed in several experimental and theoretical studies for metal carbide surfaces.<sup>13,14,18,23,25,56–58</sup>

For the bulk carbides, recent DF calculations show a metal $\rightarrow$ carbon charge transfer ( $\sim 1.3 e$  in ZrC and  $1.0 e$  in VC).<sup>25</sup> At the ZrC(001) and VC(001) surfaces, the metal atoms have a positive charge but the metal-carbon bonds still exhibit a strong covalent character with Zr(4*d*)-C(2*p*) and V(3*d*)-C(2*p*) hybridizations.<sup>25</sup> The moderate positive charge on the metal centers (0.8–1.1 *e*) is not large enough to prevent a metal $\rightarrow$ oxygen electron transfer. In other words, the metal can be further oxidized. On the other hand, the outward position of the C atoms in the ZrC(001) and VC(001) surfaces suggests that they may play an important role in the oxidation process. The highest occupied electronic states have a strong carbon character in the case of ZrC(001), see top of Fig. 6, but in the case of VC(001) the extra electron in the valence band resides predominantly in a V(3*d*) level,<sup>25</sup> bottom of the same figure. Thus on the basis of these struc-

TABLE I. Surface rippling (Å) in ZrC(001) and VC(001): First-principles results.<sup>a</sup>

	DF-PSP <sup>b</sup>	DF-PAW <sup>c</sup>	DF-AE <sup>d</sup>
ZrC(001)	0.08	0.09	0.05
VC(001)	0.19	0.17	0.17

<sup>a</sup>For a definition of the rippling (R) see Fig. 5.

<sup>b</sup>Calculations using the RPBE functional, core pseudopotentials, and a plane wave basis set (DF-PSP).

<sup>c</sup>Calculations using the PW91 functional, core electrons represented by the projected augmented wave method, and a plane wave basis set (DF-PAW).

<sup>d</sup>Calculations using the RPBE functional, including all the electrons with a numerical basis set (DF-AE).

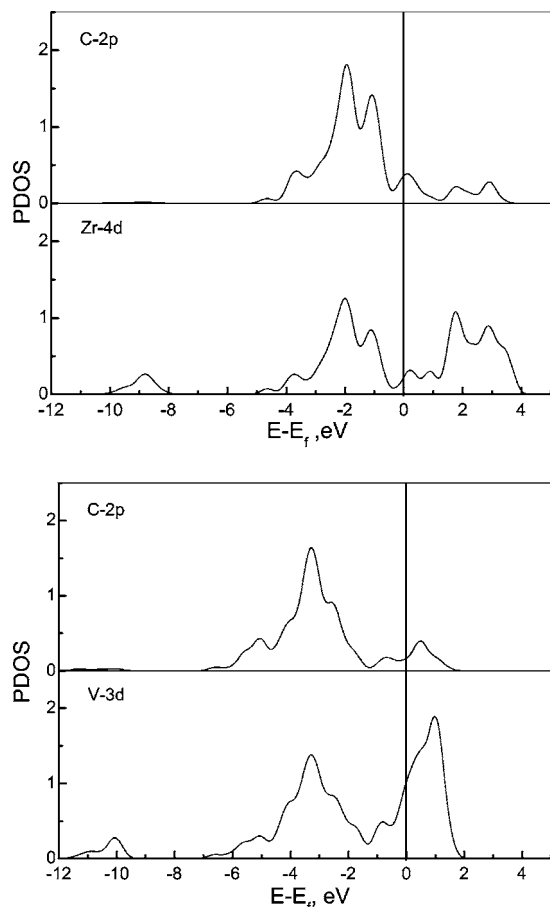


FIG. 6. DF-PSP calculated density-of-states for ZrC(001) and VC(001) surfaces.

tural and electronic properties, it is difficult to make an *a priori* prediction of the relative strength of the  $O \leftrightarrow C$ ,  $O \leftrightarrow Zr$ , and  $O \leftrightarrow V$  interactions.

We examined the bonding of O atoms to the following adsorption sites of the ZrC(001) and VC(001) surfaces: on top of Zr or V, on top of C, bridging two metal or two C atoms, bridging metal and carbon atoms and threefold hollow sites including either two metals and one carbon or two carbons and one metal atoms. The oxygen overlayer was in a

$p(2 \times 2)$ ,  $p(2 \times 1)$ , or  $p(1 \times 1)$  array with respect to the lattice of Zr or V surface atoms. The geometry of the adlayer and carbide surface two outermost atomic layers was always fully relaxed. Tables II and III display a summary of the DF results. The energy released by the bonding of O atoms to the carbide surfaces is more than enough to dissociate the  $O_2$  molecule<sup>36</sup> and the  $O_{2,gas} \rightarrow 2O_{ads}$  reaction is very exothermic ( $>3$  eV). The DF-PSP, DF-PAW, and DF-AE calculations for O/ZrC(001) revealed that O adsorption directly on top of C and on bridge sites (Zr-Zr or C-C) was unstable and the adatoms spontaneously moved onto the kind of CZrZr hollow sites shown in Fig. 7. The off center site found here is logical because of the different atomic radii for Zr and C.<sup>59</sup> Our first-principles calculations indicate that this is by far the most stable adsorption site for O on ZrC(001). These theoretical results are consistent with photoemission experiments (Fig. 4) that point to a strong  $O \leftrightarrow C$  interaction in the oxygen/ZrC(001) interface, but the DF calculations complement the experiment by revealing a more complex situation since the adsorbate is bonded simultaneously to both C and Zr (Table III). In contrast to the description above for O/ZrC(001), for the interaction of O with the VC(001) surface the DF calculations show no big differences for the O adsorption energies on top of V and on a CVV hollow. Hence the  $O \leftrightarrow V$  interactions are stronger than the  $O \leftrightarrow Zr$  interactions, and from this one may deduce that the  $O \leftrightarrow C$  interactions are not really essential for the binding of the adsorbate in O/VC(001). Moreover, the VC(001) valence band has one more electron than that of ZrC(001),<sup>25</sup> and it occupies states that favor V-O bonding. In Fig. 4, the C 1s spectrum of O/VC(001) exhibits a small shoulder around 283.5 eV. This feature points to a  $C \leftrightarrow O$  interaction, as seen in the case of O/ZrC(001), but on VC(001) there is multisite adsorption since the associated energetics does not force the O onto CVV sites.

The results in Table II indicate that the oxygen coverage has a substantial effect on the oxygen adsorption energy. Such a phenomenon is more clearly seen in Fig. 8, which also includes the calculated Mulliken charges<sup>60</sup> for O adsorbed on the carbide surfaces as a function of coverage (DF-PSP calculations). Due to its large electronegativity,<sup>61</sup> oxygen withdraws electrons from the ZrC(001) and VC(001)

TABLE II. Adsorption energy (eV) of O on ZrC(001) and VC(001): First-principles results.

	ZrC(001)			VC(001)		
	DF-PSP	DF-PAW	DF-AE	DF-PSP	DF-PAW	DF-AE
<i>CMM</i> hollow <sup>a</sup>						
$\theta_O=0.25$ ML	-5.73	-6.45	-5.60	-5.12	-5.11	-4.97
0.5 ML	-4.87	-6.36		-4.68	-5.01	-4.80
1.0 ML	-4.36	-6.30		-4.31	-4.96	-4.47
a-top <i>M</i> <sup>a</sup>						
$\theta_O=0.25$ ML	-3.23	-3.48	-3.31	-5.08	-5.14	-4.91
0.5 ML	-2.92	-3.27	-3.17	-4.71	-5.08	-4.69
1.0 ML	-2.16	-2.49	$\rightarrow$ <i>CMM</i>	-4.34	-4.60	-4.25

<sup>a</sup>*M* is Zr or V.

TABLE III. Bond distances of O (in Å) on ZrC(001) and VC(001): First-principles results.<sup>a</sup>

	ZrC(001)		VC(001)	
	O-Zr	O-C	O-V	O-C
<i>CMM</i> hollow <sup>b</sup>				
$\theta_0=0.25$ ML	2.28 (2.24)	1.40 (1.42)	2.25 (2.18)	1.31 (1.32)
0.5 ML	2.29 (2.26)	1.42 (1.41)	2.25 (2.23)	1.30 (1.31)
1.0 ML	2.29 (2.28)	1.43 (1.41)	2.24 (2.14)	1.32 (1.33)
a-top <i>M</i> <sup>b</sup>				
$\theta_0=0.25$ ML	1.81 (1.87)		1.63 (1.61)	
0.5 ML	1.83 (1.87)		1.64 (1.60)	
1.0 ML	1.82 (1.86)		1.65 (1.63)	

<sup>a</sup>Calculations using the RPBE functional, pseudopotentials, and a plane wave basis set (DF-PSP). Results obtained from the PW91 functional, PAW cores and a plane wave basis set (DF-PAW) are given in parenthesis.

<sup>b</sup>*M* is Zr or V.

surfaces. This is consistent with experimental measurements that show an increase in the work function of the carbide surfaces upon the bonding of oxygen.<sup>39</sup> There is a limit in the number of electrons that the carbide surfaces can provide to an adsorbate, and as the oxygen coverage increases there is a reduction in the negative charge on the individual O adatoms. Another effect that probably reduces the amount of charge transfer for higher coverages is the Coulomb repulsion among the adsorbates. The reduction of the carbide  $\rightarrow$  oxygen charge transfer is accompanied by a weakening of the bonding interactions between the adsorbate and the surface, but there is not a linear relationship between the magnitude of the charge transfer and the strength of the adsorption bond. This reflects the strong covalent character in the O-ZrC(001) and O-VC(001) bonds.

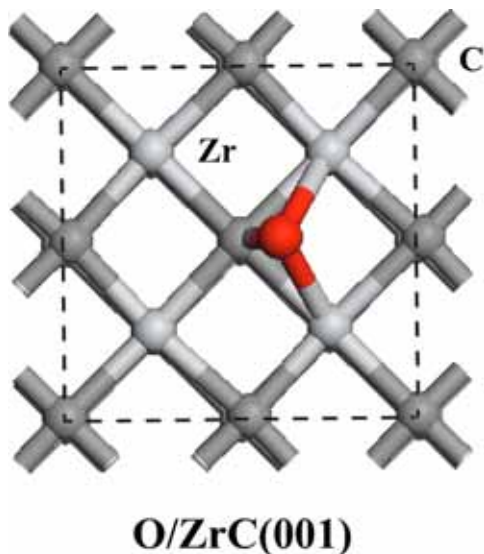


FIG. 7. (Color online) Most stable configuration for an O atom on the ZrC(001) surface. Black (red in the web) spheres represent the adsorbate, which is bonded to one C atom (represented as dark gray spheres) and two Zr atoms (represented as light gray spheres).

### V. OXIDATION OF ZrC(001) AND VC(001): DENSITY FUNCTIONAL STUDIES

The photoemission spectra described in Sec. III indicate that the adsorption of oxygen can lead to oxidation of the ZrC(001) and VC(001) systems. Using DF-PSP calculations we investigated the energetics of the reactions associated

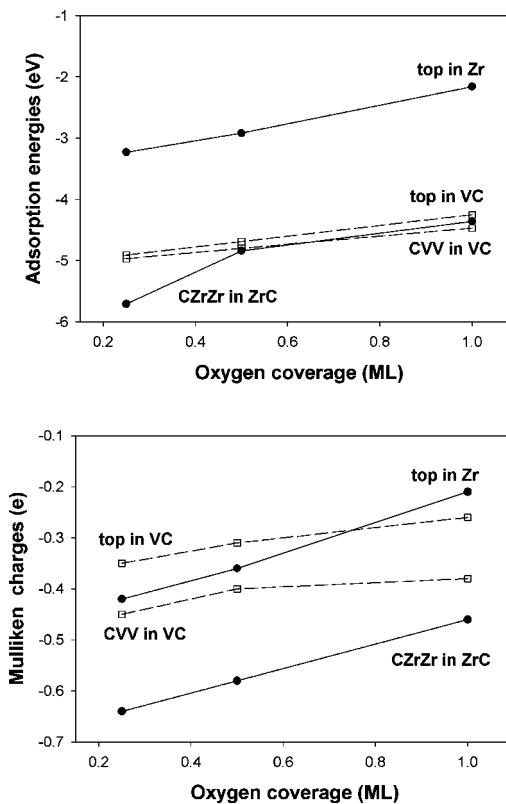


FIG. 8. Effect of oxygen coverage on the calculated (DF-PSP) adsorption energy and charge of oxygen in O/ZrC(001), solid lines with filled symbols, and O/VC(001), dashed lines with empty symbols.

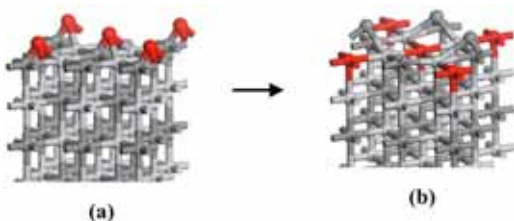


FIG. 9. (Color online) Initial and final structures for a  $C \leftrightarrow O$  exchange in a  $ZrC(001)$  surface with an oxygen coverage of 0.5 ML. The O atoms in the unit cell are shown as black (red on the web) spheres. C atoms are represented as dark gray spheres, while light gray spheres denote Zr atoms.

with the oxidation process. In our analysis, only stable initial or final structures were considered and our conclusions will be purely based in thermodynamic arguments and not on kinetics. In a first step, O adatoms could replace the C atoms present in the carbide surfaces. Our DF-PSP calculations indicate that the relaxed geometry arising from this simple exchange of positions between O and C is an exothermic reaction on  $ZrC(001)$ ,  $\Delta E = -0.68$  eV at  $\theta_O = 0.25$  ML and  $-0.44$  eV at 0.5 ML, with the displaced carbon moving to a  $CZrZr$  site and forming a C–C bond (see Fig. 9). In the case of  $O/VC(001)$ , the DF-PSP calculations predict that a simple  $C \leftrightarrow O$  exchange is an endothermic process,  $\Delta E = 0.57$  eV at  $\theta_O = 0.25$  ML and  $0.73$  eV at 0.5 ML. This trend is fully confirmed by the DF-PAW calculations. On the basis of the DF calculations, it is clear that the adsorption of O should have a minor impact on the  $C(1s)$  spectrum of  $VC(001)$ , as observed in the photoemission data of Fig. 4. On the other hand, the theoretical results indicate that O adsorption should induce extra features in the  $C(1s)$  spectrum of  $ZrC(001)$  as a consequence of O–C bonding or the C–C bonding produced by the  $C \leftrightarrow O$  exchange. A proper and detailed assignment of the  $C(1s)$  features observed in the experimental spectra requires a further analysis which exceeds the scope of the present work. Nevertheless, the experimental and theoretical studies show an important difference in the mechanism for the oxidation of  $ZrC(001)$  and  $VC(001)$ .

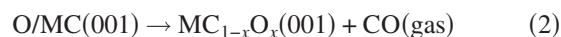
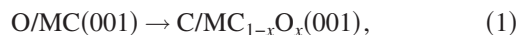
The reaction shown in Fig. 9 leads to oxidation of the carbide without changing the relative concentration of oxygen and carbon in the  $O/ZrC(001)$  interface. In principle, the C atoms displaced from the surface could react with O adatoms to form gaseous  $CO_x$  species.<sup>21</sup> This is a convenient hypothesis to explain the increase in the  $Zr(3d)/C(1s)$  intensity ratio seen in photoemission (bottom panel in Fig. 1). Thus, in the system of Fig. 9(a), the O and C could combine to generate adsorbed CO, see Fig. 10. We found that this reaction pathway was highly endothermic on  $ZrC(001)$  and  $VC(001)$ . For these surfaces, the removal of carbon by a single oxygen atom is essentially impossible. The system in Fig. 10 is unstable due to the presence of C vacancies in the carbide surface. These vacancies can be avoided if the oxygen coverage is large. In the reaction scheme of Fig. 11, two O atoms work in a cooperative way to remove one C atom from the surface. In the  $p(2 \times 2)$  cell of Fig. 11(a), there are two O adatoms. One of the oxygen atoms can become embedded into the carbide surface and the displaced carbon



FIG. 10. (Color online) Structure for the formation of CO by reaction of an O adatom with a C atom of the  $ZrC(001)$  or  $VC(001)$  surface. The O atom is shown as a black (red on the web) sphere. C atoms are represented as dark gray spheres, while light gray spheres denote Zr or V atoms.

reacts with the second oxygen to form adsorbed CO [Fig. 11(b),  $\Delta E = -1.26$  eV for  $ZrC(001)$  and  $-0.98$  eV for  $VC(001)$ , DF-PSP]. In the final step [Fig. 11(c)], the CO molecule desorbs [ $\Delta E = 0.4$  eV for  $ZrC(001)$  and  $0.6$  eV for  $VC(001)$ , DF-PSP] leaving behind an oxidized system with a larger metal/carbon ratio than in stoichiometric  $ZrC(001)$  or  $VC(001)$ . The adsorption energies of CO on the oxidized carbides are close to those calculated and measured experimentally for CO on pure  $VC(001)$ ,  $-0.6$  and  $-0.5$  eV,<sup>23,48</sup> respectively. The CO molecule is not stable on the  $VC(001)$  surface at temperatures above 250 K<sup>48</sup> and, thus, it could not be detected in the photoemission experiments of Figs. 2 and 4.

The results of the DF calculations indicate that the two pathways for the oxidation of the carbide surfaces



are more exothermic for  $ZrC$  than for  $VC$ , a fact consistent with the trends observed in the photoemission data. The  $C(1s)$  spectra and the calculated  $\Delta E$ 's indicate that pathway (1) plays a minor role during the oxidation of  $VC(001)$ . For this oxidation process the formation of CO is essential. In  $VC(001)$  the C atoms protrude from the surface more than the C atoms in  $ZrC(001)$ , see Table I. This structural difference does not have a major effect on the chemical behavior of the carbide surfaces, which seems to be determined by their electronic properties, see Fig. 6.

By extrapolating from the behavior found for metal oxides,<sup>1,3,10</sup> it is frequently assumed that the metal centers in carbide surfaces carry out “the chemistry” and the C centers are simple spectators.<sup>7,8,26</sup> The type of interactions seen in the  $O/VC(001)$  interface are consistent with this assumption, since the C sites in the  $VC(001)$  substrate do not play a predominant role in the bonding of O and are not efficient for the bonding of the C adatoms produced by a  $C \leftrightarrow O$  exchange. Interestingly, a comparison of the electronic proper-

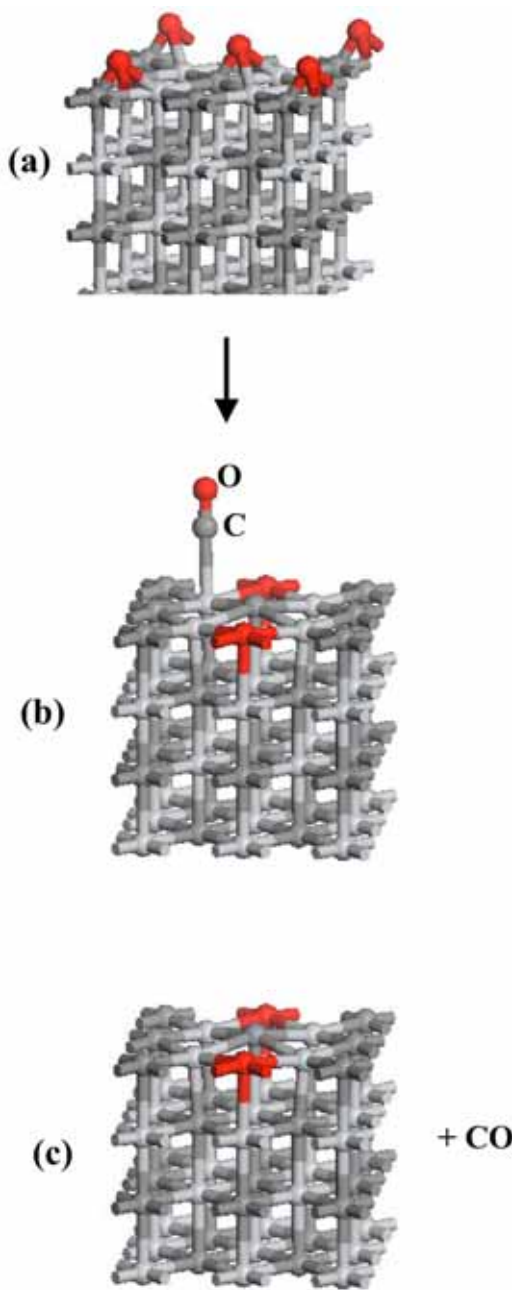


FIG. 11. (Color online) Formation of CO in a O/ZrC(001) or O/VC(001) interface. In the initial state (a), 0.5 ML of O atoms are located on  $CMM$  hollow sites of the surface ( $M=Zr$  or  $V$ ). Each unit cell contains two oxygen atoms. Then, one of the oxygens inserts into the surface and the other forms CO with the displaced carbon (b). In the final step (c), the CO has desorbed from the surface. The O atoms are shown as dark gray (red on the web) spheres. C atoms are represented as light gray spheres, while light gray spheres denote Zr or V atoms.

ties and chemical behaviors of ZrC(001) and VC(001) indicates that the carbide surface with the larger density-of-metal  $d$  states near the Fermi level or the smaller positive charge on the metal centers (VC) is not necessarily the more reactive. In ZrC(001), the C atoms are not simple spectators and help to overcome the chemical deficiencies of the metal centers. In the structures of Figs. 7 and 9, the O or C adatoms are si-

multaneously bonded to C and metal surface atoms. A similar phenomenon was seen previously for the O/TiC(001) interface.<sup>36</sup> In contrast, preliminary DF calculations for the O/TaC(001) system show a behavior similar in many aspects to that described above for O/VC(001).<sup>62</sup> Thus the O/ZrC(001) and O/VC(001) interfaces illustrate different types of phenomena that can occur during the oxidation of carbide surfaces.

## VI. SUMMARY AND CONCLUSIONS

High-resolution photoemission and first-principles density-functional slab calculations were used to study the interaction of oxygen with ZrC(001) and VC(001) surfaces. Atomic oxygen is present on the carbide substrates after small doses of  $O_2$  at room temperature. At 500 K, the oxidation of the surfaces is fast and clear features for  $ZrO_x$  or  $VO_x$  are seen in the  $O(1s)$ ,  $Zr(3d)$ , and  $V(2p_{3/2})$  spectra, with an increase in the metal/carbon ratio of the samples. In spite of the substantial oxidation of ZrC(001) and VC(001), no signal was seen for the formation  $ZrO_2$ ,  $VO_2$ , and  $V_2O_5$ .

A big positive shift (1.3–1.6 eV) was detected for the C  $1s$  core level in O/ZrC(001), indicating the existence of strong  $O \leftrightarrow C$  or  $C \leftrightarrow C$  interactions, a phenomenon corroborated by the results of first-principles calculations, which show a CZrZr hollow as the most stable site for the adsorption of O. Furthermore, the calculations also show that a  $C \leftrightarrow O$  exchange is exothermic on ZrC(001), and the displaced C atoms bond to CZrZr sites. In the O/ZrC(001) interface, the surface C atoms play a major role in determining the behavior of the system.

The adsorption of oxygen induces very minor changes in the C( $1s$ ) spectrum of VC(001). The  $O \leftrightarrow V$  interactions are stronger than the  $O \leftrightarrow Zr$  interactions, and  $O \leftrightarrow C$  interactions do not play a dominant role in the O/VC(001) interface. In this system a  $C \leftrightarrow O$  exchange is endothermic. VC(001) has a larger density-of-metal  $d$  states near the Fermi level than ZrC(001), but the rate of oxidation of VC(001) is slower. The O/ZrC(001) and O/VC(001) systems show two different kinds of mechanisms for the oxidation of carbide surfaces.

The mechanism for the removal of a C atom from ZrC(001) or VC(001) as CO gas involves a minimum of two O adatoms. One to take the place of the carbon in the surface, and the other for the generation of CO. Due to the high stability of ZrC(001) and VC(001), an O adatom alone cannot induce the creation of a surface C vacancy through the formation of CO.

## ACKNOWLEDGMENTS

The research carried out at Brookhaven National Laboratory was supported by the U.S. Department of Energy (Chemical Sciences Division, DE-AC02-98CH10886). The National Synchrotron Light Source (NSLS) is supported by the Divisions of Chemical and Materials Science of the U.S. Department of Energy. J. Gomes and K. Nakamura thank the *Fundação para a Ciência e Tecnologia* (Lisbon), the European Union, and the Nippon Foundation for Materials Science for research grants that made possible travel to the

NSLS and part of the research carried out in Portugal and Japan. Financial support by the Spanish DGICYT (Grant BQU2002-04029-CO2-01) and, in part, by *Generalitat de Catalunya* Grants 2001SGR-00043 and *Distinció de la Gen-*

*eralitat de Catalunya per a la Promoció de la Recerca Universitària* (F.I.) is also acknowledged. Computer time has been provided by CESCA, CEPBA, and CIRI supercomputer centers.

\*Corresponding author. Email address: rodriguez@bnl.gov. Fax: 1-631-344-5815.

<sup>†</sup>On leave from IFIMUP, Universidade do Porto, 4169 Porto, Portugal.

<sup>1</sup>V. E. Henrich and P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides* (Cambridge University Press, Cambridge, 1994).

<sup>2</sup>S. Maekawa, T. Tohyama, S. E. Barnes, S. Ishihara, W. Koshibae, G. Khaliullin, and S. Maekawa, *Physics of Transition Metal Oxides* (Springer-Verlag, New York, 2004).

<sup>3</sup>C. Noguera, *Physics and Chemistry at Oxide Surfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1996).

<sup>4</sup>A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry* (Oxford University Press, New York 1987).

<sup>5</sup>P. T. Green, *The Compounds of the Early-Transition Metals: Properties and Applications* (McGraw-Hill, New York, 1981).

<sup>6</sup>L. E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides, Vol. 7 of Refractory Materials* (Academic, New York, 1971).

<sup>7</sup>E. K. Storms, *The Refractory Carbides* (Academic, New York, 1967).

<sup>8</sup>J. G. Chen, *Chem. Rev. (Washington, D.C.)* **96**, 1477 (1996).

<sup>9</sup>L. Zhang, R. Persaud, and T. E. Madey, *Phys. Rev. B* **56**, 10549 (1997).

<sup>10</sup>U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53 (2003).

<sup>11</sup>M. Li, W. Hebenstriet, L. Gross, U. Diebold, M. A. Henderson, D. R. Jennison, P. A. Schultz, and M. P. Sears, *Surf. Sci.* **437**, 173 (1999).

<sup>12</sup>N. Lopez and J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* **515**, 175 (2002).

<sup>13</sup>J. A. Rodriguez, P. Liu, J. Dvorak, T. Jirsak, J. Gomes, Y. Takahashi, and K. Nakamura, *Phys. Rev. B* **69**, 115414 (2004).

<sup>14</sup>P. Liu and J. A. Rodriguez, *J. Chem. Phys.* **120**, 5414 (2004).

<sup>15</sup>A. Dunand, H. D. Flack, and K. Yvon, *Phys. Rev. B* **31**, 2299 (1985).

<sup>16</sup>J. Redinger, R. Eibler, P. Herzig, A. Neckel, R. Podlucky, and E. Wimmer, *J. Phys. Chem. Solids* **46**, 383 (1985).

<sup>17</sup>P. Marksteiner, P. Weinberger, A. Neckel, R. Zeller, and P. H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **33**, 812 (1986).

<sup>18</sup>L. I. Johansson, *Surf. Sci. Rep.* **21**, 177 (1995).

<sup>19</sup>J. Izquierdo, A. Vega, S. Bouarab, and M. A. Khan, *Phys. Rev. B* **58**, 3507 (1998).

<sup>20</sup>H. W. Hugosson, P. Korzhavyi, U. Jansson, B. Johansson, and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* **63**, 165116 (2001).

<sup>21</sup>P. Frantz and S. V. Didziulis, *Surf. Sci.* **412/413**, 384 (1998).

<sup>22</sup>R. Souda, T. Aizawa, S. Otani, and Y. Ishizawa, *Surf. Sci.* **256**, 19 (1991).

<sup>23</sup>P. Liu, J. A. Rodriguez, and J. T. Muckerman, *J. Chem. Phys.* **121**, 10321 (2004); *C. R. Math.* **108**, 15662 (2004).

<sup>24</sup>K. Schwarz, *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **13**, 3 (1987).

<sup>25</sup>F. Viñes, C. Sousa, P. Liu, J. A. Rodriguez, and F. Illas, *J. Chem. Phys.* **122**, 174709 (2005).

<sup>26</sup>R. B. Levy and M. Boudart, *Science* **181**, 547 (1973).

<sup>27</sup>J. B. Claridge, A. P. E. York, A. J. Brungs, C. Marquez-Alvarez,

J. Sloan, S. C. Tsang, and M. L. H. Green, *J. Catal.* **180**, 85 (1998).

<sup>28</sup>A. J. Brungs, A. P. E. York, and M. L. H. Green, *Catal. Lett.* **57**, 65 (1999).

<sup>29</sup>R. R. Chianelli and G. Berhault, *Catal. Today* **53**, 357 (1999).

<sup>30</sup>L. I. Johansson, P. M. Stefan, M. L. Shek, and A. N. Christensen, *Phys. Rev. B* **22**, 1032 (1980).

<sup>31</sup>S. V. Didziulis, J. R. Lince, T. B. Stewart, and E. Eklund, *Inorg. Chem.* **3**, 1979 (1994).

<sup>32</sup>B. Djellouli and H. Aourag, *Phys. Status Solidi B* **225**, 265 (2001).

<sup>33</sup>J. Häglund, A. Fernández Guillermet, G. Grimvall, and M. Körling, *Phys. Rev. B* **48**, 11685 (1993).

<sup>34</sup>K. Edamoto, T. Anzawa, E. Miyazaki, and S. Otani, *Surf. Sci.* **287**, 667 (1993).

<sup>35</sup>L. I. Johansson, H. I. P. Johansson, and K. L. Hakansson, *Phys. Rev. B* **48**, 14520 (1993).

<sup>36</sup>J. A. Rodriguez, P. Liu, J. Dvorak, T. Jirsak, J. Gomes, Y. Takahashi, and K. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **121**, 465 (2004).

<sup>37</sup>R. W. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd ed (Wiley, New York, 1964).

<sup>38</sup>G. Liu, J. A. Rodriguez, J. Hrbek, J. Dvorak, and C. H. F. Peden, *J. Phys. Chem. B* **105**, 7762 (2001).

<sup>39</sup>Y. Takahashi, J. Gomes, and K. Nakamura (to be published).

<sup>40</sup>M. C. Payne, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Johannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).

<sup>41</sup>M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, and M. C. Payne, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2717 (2002).

<sup>42</sup>D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, R7892 (1990).

<sup>43</sup>G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996); *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).

<sup>44</sup>P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).

<sup>45</sup>B. Delley, *J. Chem. Phys.* **92**, 508 (1990); **113**, 7756 (2000).

<sup>46</sup>B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B* **59**, 7413 (1999).

<sup>47</sup>J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).

<sup>48</sup>S. V. Didziulis, P. Frantz, L. C. Fernandez-Torres, R. L. Guenard, O. El-bjerami, and S. S. Perry, *J. Phys. Chem. B* **105**, 5196 (2001).

<sup>49</sup>S. Kurth, J. P. Perdew, and P. Blaha, *Int. J. Quantum Chem.* **75**, 889 (1999).

<sup>50</sup>M. Gajdoš, A. Eichler, and J. Hafner, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 1141 (2004).

<sup>51</sup>The O 1s spectra in Fig. 2 were curve fitted using a convolution of Gaussian and Lorentzian functions (Ref. 36). The ratio and parameters for these two functions were determined by fitting spectra for low coverages of oxygen at 300 K, when there was only one O species on the carbide surfaces.



- <sup>52</sup>P. S. Bagus, F. Illas, G. Pacchioni, and F. Parmigiani, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **100**, 215 (1999).
- <sup>53</sup>R. Larsson, B. Folkesson and G. Schon, *Chem. Scr.* **3**, 88 (1973).
- <sup>54</sup>C. J. Groenenboom, G. Sawatzky, H. J. L. Meijer, and F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* **76**, C4 (1974).
- <sup>55</sup>G. A. Somorjai, *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces* (Cornell University Press, Ithaca, 1981), p. 41.
- <sup>56</sup>J. Redinger, "Calculation of the electronic structure of surfaces, interfaces, and adsorbates by means of the thin full-potential linearized augmented plane-wave method." <http://www.zid.tuwien.ac.at/projekte/1997/97-158-3.pdf>
- <sup>57</sup>K. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **39**, 4311 (2000).
- <sup>58</sup>M. Tagawa, M. Okuzawa, T. Kawasaki, C. Oshima, S. Otani, and A. Nagashima, *Phys. Rev. B* **63**, 073407 (2001).
- <sup>59</sup>C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed. (Wiley, New York, 1986), p. 76.
- <sup>60</sup>M. D. Segall, R. Shah, C. J. Pickard, and M. C. Payne, *Phys. Rev. B* **54**, 16317 (1996).
- <sup>61</sup>J. Emsley, *The Elements* (Clarendon Press, Oxford, 1989), p. 134.
- <sup>62</sup>F. Viñes, C. Sousa, P. Liu, J. A. Rodriguez, and F. Illas (to be published).



## Role of Kinetics in the Selective Surface Oxidations of Transition Metal Carbides

Y. F. Zhang,<sup>\*,†,‡</sup> F. Viñes,<sup>§</sup> Y. J. Xu,<sup>||</sup> Y. Li,<sup>†,‡</sup> J. Q. Li,<sup>†,‡</sup> and F. Illas<sup>\*,§</sup>

Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian, 350002, China, State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, The Chinese Academy of Sciences, Fuzhou, Fujian 350002, China, Departament de Química Física & Centre Especial de Recerca en Química Teòrica, Universitat de Barcelona & Parc Científic de Barcelona, C/Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain, and School of Chemistry, Main Building, Cardiff University, Cardiff CF10 3AT, U.K.

Received: March 15, 2006; In Final Form: June 9, 2006

The different oxidation behavior of TiC and VC(100) surfaces by molecular oxygen has been investigated by density functional theory with a slab model. From the thermodynamic stability of the final states that involve dissociated O<sub>2</sub>, one cannot well explain the experimental observations. Two different oxidation pathways of TiC and VC(100) surfaces have been explored in this work, and the results indicate that two channels share the same precursor state. However, from the precursor, only the pathway leading to the formation of a C–O bond is energetically feasible for the TiC(100) surface, while on VC(100) the O atoms tend to occupy the metal surface sites due to a smaller energy barrier for this channel. Further band structure calculations reveal that the additional d electron of V atom favors the stability of the molecularly adsorbed species. The oxidation mechanism unveiled from the present calculations clearly evidences that the kinetic effects introduced by one additional d electron of the V atom play a crucial role in explaining the different surface chemistry between TiC and VC (100) surfaces.

### 1. Introduction

Transition metal carbides (TMCs) are a special kind of materials with a broad range of applications, from tribological coatings to cutting tools and catalysis.<sup>1</sup> The applications of TMCs are inherently related to their surface properties, and therefore a considerable increase of attention has been paid to understand their surface chemical properties.<sup>2–5</sup> TMCs have been traditionally used under extreme conditions where environmental oxygen is the main corrosive agent. Therefore, the investigation of the stability of TMCs against oxygen exposure appears as an important topic.

Many experimental studies have been carried out to understand the oxidation behavior of the TMC(100) surface, which is the most stable one.<sup>2,6–16</sup> For the O<sub>2</sub>/TMC(100) systems, experimental results indicate that O<sub>2</sub> molecules adsorb dissociatively. However, there is a variety for the adsorption sites of O atoms with a marked dependence on the nature of the metal atom. For instance, oxygen atoms preferentially adsorb on the top layer carbon sites of TiC(100), whereas metal sites are preferred for VC(100).<sup>9,10</sup> Several theoretical works have been carried out to explain this behavior.<sup>8,10,13,17,18</sup> Didziulis et al. have studied the adsorption of atomic oxygen on TiC and VC(100) surfaces by means of density functional theory (DFT) with a small M<sub>9</sub>C<sub>9</sub> cluster model.<sup>10</sup> They showed that, in the case of the TiC(100) surface, the interaction of the O atom with the surface C site is stronger than with the surface metal site while the opposite holds for VC(100). The preference for

oxygen–metal bonding predicted for the VC(100) surface is attributed to the additional 3d valence electron of V atom. This preference can be explained from the electronic structure of the corresponding surface, since in the case of VC(100) there is a broad band with 3d character and with a significant contribution at the Fermi level.<sup>4,19</sup> The strong interaction between O and surface C atoms for TiC(100) has been also observed in two other recent works using first principles method with a slab model.<sup>8,17</sup> However, for the VC(100) surface, the very recent experimental–theoretical study by Rodriguez et al.<sup>13</sup> indicates that the energy difference corresponding to the formation of C–O or V–O species is rather smaller than that predicted from the cluster model study of Didziulis et al.<sup>10</sup> and also that the configuration with C–O bonding is preferred by ~0.3 eV when the oxygen coverage reaches 1 monolayer. Therefore, although the differences in chemical reactivity for (100) surfaces of groups IVA and VA TMCs can be roughly explained by the simple argument of one additional 3d valence electron presented in group VA carbides,<sup>2,9,10</sup> more accurate and detailed theoretical studies are needed to better understand the origin of such differences which likely would be useful in predicting the surface chemistry of other TMCs. Likewise, TMC exposure to environmental oxygen will involve the reaction of molecular oxygen with the surface of these materials. Therefore, in addition to knowing the preferred site for atomic oxygen, one needs to consider as well the interaction of molecular oxygen with these surfaces and investigate the dissociation mechanism. This is precisely the goal of the present work. To this end, an accurate first principles study of the interaction of molecular oxygen with TiC(100) and VC(100) surfaces has been undertaken which highlights the important role of the kinetics of molecular oxygen dissociation on these surfaces.

\* To whom correspondence should be addressed. E-mail: zhangyf@fzu.edu.cn (Y.F.Z.); francesc.illas@ub.edu (F.I.).

<sup>†</sup> Fuzhou University.

<sup>‡</sup> The Chinese Academy of Sciences.

<sup>§</sup> Universitat de Barcelona & Parc Científic de Barcelona.

<sup>||</sup> Cardiff University.

## 2. Computational Details

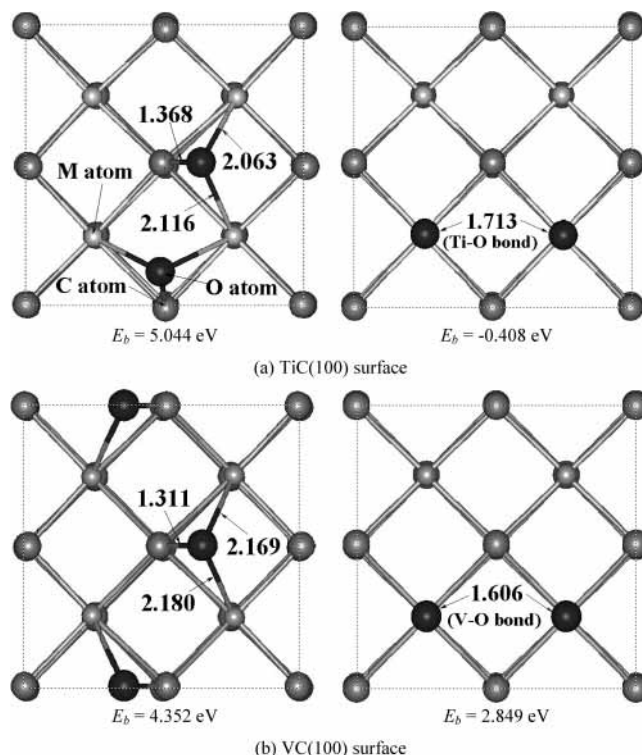
In the present work, density functional calculations for suitable periodic models within the repeated slab approach were carried out to investigate the dissociation of O<sub>2</sub> molecule on the TiC and VC(100) surfaces. A supercell consisting of a 2 × 2 surface unit cell was employed, and the periodic slab model contains five atomic layers; correspondingly, there are 20 metal and 20 carbon atoms in the slab. During the structural optimizations, the outermost three atomic layers were allowed to relax in all directions, whereas the other two layers remain fixed, simulating the bulk. Total energy calculations were performed within the Kohn–Sham formalism using the Perdew–Wang (PW91) implementation<sup>20</sup> of the generalized gradient approach (GGA) for the exchange–correlation functionals. The Kohn–Sham equations were solved self-consistently in a plane-wave basis set, and the effects of spin polarization were considered due to the ground state of O<sub>2</sub> being a triplet. Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials were employed to describe the interaction of valence electrons with the atomic cores,<sup>21</sup> and the numbers of electrons that finally come into self-consistent procedure were 172 and 192 for O<sub>2</sub>/TiC and O<sub>2</sub>/VC(100) systems, respectively. The kinetic cutoff energy for the plane-wave expansion was set to 396 eV and a (3 × 3 × 1) Monkhorst–Pack *k*-point mesh was used for integration in the reciprocal space. All calculations were carried out by using the Vienna ab initio simulation package (VASP).<sup>22–25</sup> The binding energy reported here was defined as  $E_b = E_{\text{TMC}(001)} + E_{\text{O}_2} - E_{\text{O}_2/\text{TMC}(001)}$ , where  $E_{\text{O}_2/\text{TMC}(001)}$ ,  $E_{\text{TMC}(001)}$ , and  $E_{\text{O}_2}$  represent the total energies of the adsorbed system, the clean TMC(100) surface, and free O<sub>2</sub>, respectively.

The minimum energy path (MEP) for O<sub>2</sub> dissociation was determined by the climbing image nudged elastic band (CI-NEB) method.<sup>26,27</sup> The NEB method has been proven to be an efficient method for finding the reaction pathways when both the initial and final states are known,<sup>28</sup> and in the modified CI-NEB procedure, the image with the highest energy corresponds to the saddle point. Many initial configurations are possible for molecular oxygen above the TiC and VC(100) surfaces. In this preliminary study we chose the one involving the interaction of oxygen atoms above two neighbor metal atoms at the top layer, which was found to lead to the most stable phase.<sup>17</sup> The vibrational frequency analysis was employed to ensure the stationary points of the potential energy surface (PES) as local minimum or first-order saddle point in the reaction path. The values of frequencies were obtained from the diagonalization of the mass-weighted Hessian matrix constructed by the finite difference process.

## 3. Results and Discussion

### 3.1. Configurations of Final Species with Atomic Oxygen.

Molecular oxygen dissociation has been considered for a situation corresponding to 0.25 monolayer coverage of atomic oxygen. The final optimized geometries (Figure 1) correspond to situations in which the O–O bond is effectively broken although they may not necessarily lead to the lowest configuration for this coverage. This is because rearrangement of the atomic oxygen is possible in such a way that the lateral repulsive interactions between two O atoms are minimized, as shown by Rodriguez et al. for atomic oxygen on TiC and VC(100).<sup>13</sup> Nevertheless, the main purpose of this work is to investigate the barriers for O<sub>2</sub> dissociation and henceforth the fact the final configuration is not the lowest one is not relevant since the rearrangement of the O atom requires overcoming additional energy barriers.

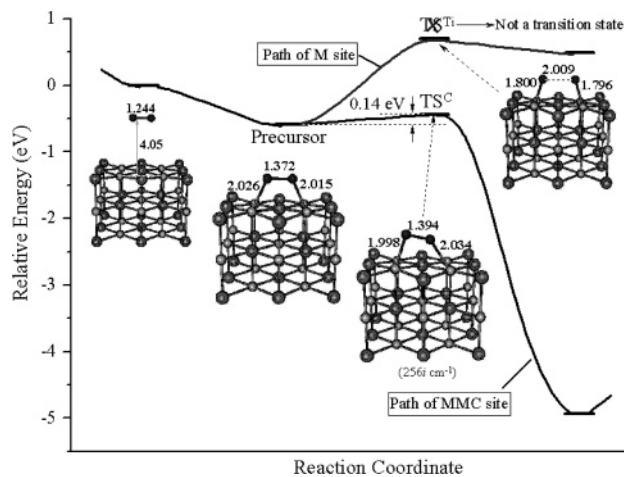


**Figure 1.** Top views of the optimized configurations for two oxygen atoms adsorbed on two neighbor MMC sites (left) and two neighbor M sites (right) for (a) TiC(100) and (b) VC(100) surfaces. The dashed lines indicate a 2 × 2 supercell employed in the work, and the O, C, and metal atoms are denoted by dark, large gray, and small gray spheres, respectively. The C–O and M–O bond lengths (in angstroms) and binding energy ( $E_b$  in electronvolts) are also shown in the panels.

For TiC(100), the most stable final configuration corresponds to a situation in which two O atoms sit in two neighbor MMC 3-fold coordinated sites (Figure 1a). The value of  $E_b$  is large (5.04 eV), indicating a strongly exothermic process. For the VC(100) system a similar situation is found, but the exothermicity is now 4.35 eV. However, there is a clear difference between two surfaces when the O<sub>2</sub> is dissociated on two neighbor M sites. For TiC(100), the negative value (−0.41 eV) of  $E_b$  means that this dissociative pattern is energetically unfavorable, while the adsorption of O atoms at V atop sites of VC is still favorable, as clearly reflected by a positive value of  $E_b$  by 2.85 eV. These findings are in agreement with experimental evidences of a strong C–O interaction in oxygen-covered TiC(100) and an obvious M–O interaction in oxygen-covered VC(100).<sup>9,10,13</sup> It is worth noting that, although one additional 3d valence presented in V atom leads to the stabilization of the dissociation of O<sub>2</sub> on M sites, the formation of a C–O bond is still thermodynamically favored over the formation of a M–O bond for the VC(100) surface. Clearly, the analysis of the energy of the final structures with atomic oxygen is not enough and a further insight of the dissociation process is needed.

**3.2. MEP for the O<sub>2</sub>/TiC(100) System.** Figure 2 presents the MEPs for the dissociation of O<sub>2</sub> on the TiC(100) surface obtained by the CI-NEB method.<sup>26,27</sup> Two different paths are explored, leading to dissociated oxygen in the configurations displayed in Figure 1a.

For the channel of dissociation on MMC sites, a molecularly chemisorbed state is formed first, with the O<sub>2</sub> molecule being 1.84 Å above the surface and with a small binding energy of 0.58 eV. The frequency analysis shows that it is a minimum in the PES and may be interpreted as a precursor state. In this

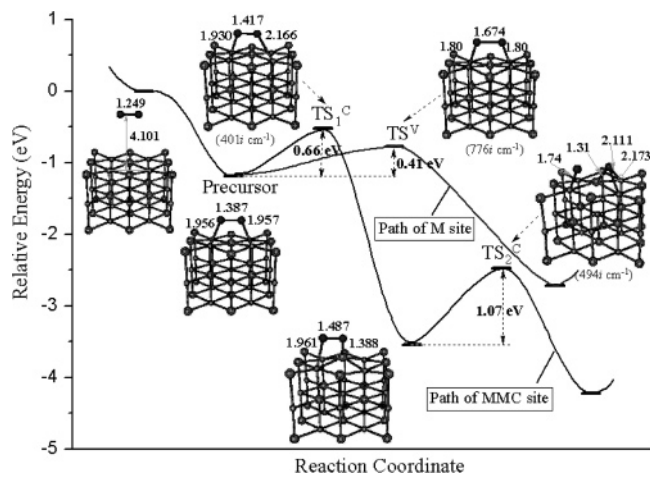


**Figure 2.** Schematic representation of the pathway for  $O_2$  dissociation on two neighbor MMC sites and M sites for the TiC(100) surface. The configurations of the relevant stationary points on PES are shown, and the imaginary frequency of transition state is presented in parentheses. Note that two dissociation channels share the same precursor state and the path for M sites after precursor does not have physical meaning due to the final product not corresponding to a local minimum in PES.

species, the O–O distance is increased to 1.37 Å, from 1.23 Å in free  $O_2$ , and the Ti–O distance is around 2.02 Å. After the chemisorption of  $O_2$ , a transition state ( $TS^C$  in Figure 2) is identified with a small barrier of 0.14 eV with respect to the precursor state. In the  $TS^C$ , the lengths of O–O and Ti–O bonds are close to the precursor state, but one oxygen atom has moved toward a neighbor C atom and the distance from this C atom is decreased from 2.69 to 2.24 Å. After the  $TS^C$ , further reaction results in the breaking of the O–O bond and the rapid decreasing of the energy of the system.

For the path of dissociation on M atop sites, the same chemisorbed precursor state is found, so the initial oxidation paths of two channels are nearly identical. Although a transition state ( $TS^{Ti}$ ) is obtained for further dissociation of  $O_2$ , the vibrational calculations show that there are several imaginary frequencies for  $TS^{Ti}$  and the final product, which implies that the path from precursor leading to dissociate on M sites does not have physical meaning. Consequently, for  $O_2$  dissociation on TiC(100) there is only one channel after the precursor and this leads to O atoms on the MMC sites in agreement with experiments.<sup>9,10</sup> From there O atoms can migrate to the M sites, but in any case this would not be stable.

**3.3. MEP for the  $O_2/VC(100)$  System.** The energy profile for the dissociation process on VC(100) is sketched in Figure 3 and shows us more interesting oxidation behaviors. For the path to dissociate on MMC sites, a molecularly chemisorbed precursor bonded to the surface M atoms is again formed, and the corresponding binding energy is 1.18 eV, which is about twice as large as that of the TiC(100) surface. Hence, it seems that the additional d electron of the V atom can significantly enhance the stability of the precursor. As the reaction proceeds, a similar transition state ( $TS_1^C$  in Figure 3) with a barrier of 0.66 eV is identified. After the formation of  $TS_1^C$ , the oxidation path for VC(100) is somewhat complicated. An intermediate in the PES is located, in which two O atoms are bonded to surface C and V atoms, respectively, and the O–O bond is elongated to 1.49 Å. Another transition state ( $TS_2^C$ ) is found in the subsequent reaction involving the final breaking of the O–O bond. In the  $TS_2^C$ , the bond distances of C–O and V–O are 1.31 and 1.74 Å, respectively, which means the coexistence of C–O and V–O bonds. Therefore, compared with TiC(100),



**Figure 3.** Schematic representation of the pathway for  $O_2$  dissociation on two neighbor MMC sites and M sites for the VC(100) surface. The configurations of the relevant stationary points on PES are shown, and the imaginary frequency of the transition state is presented in parentheses. Note that two dissociation channels share the same precursor state.

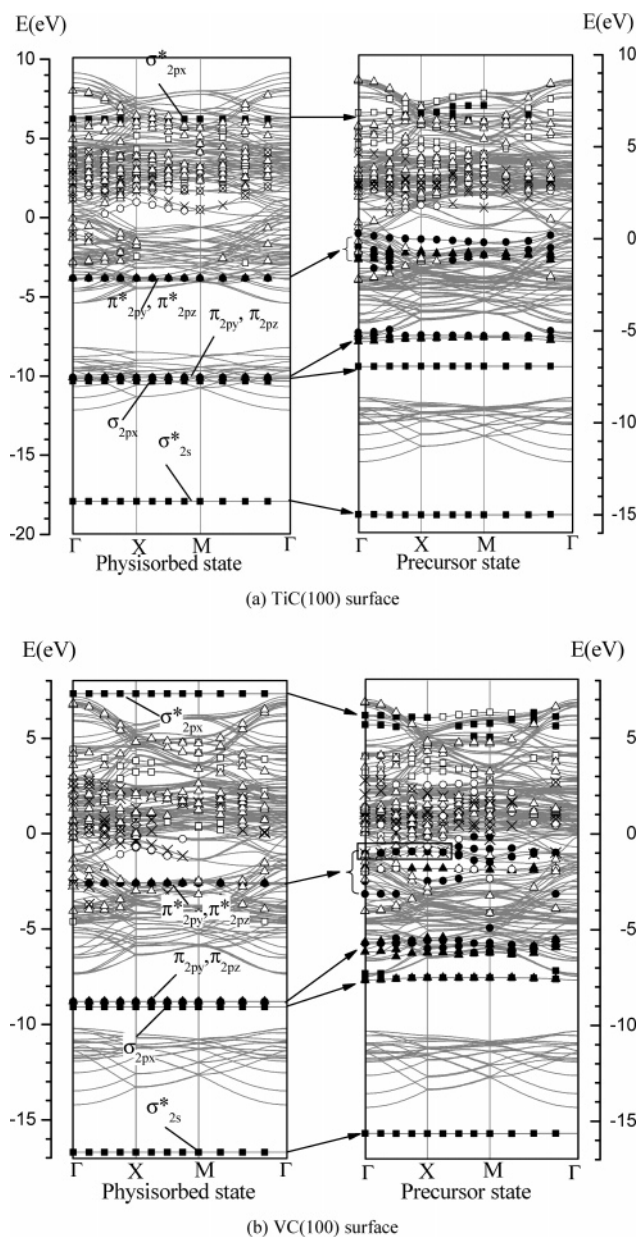
the surface metal atoms on VC(100) have obvious influences on the oxidation process, even though the  $O_2$  molecule is finally dissociated on the MMC sites.

For the case of dissociation on M atop sites, a strong resemblance between two channels for the configuration of chemisorbed precursor is observed again. After the formation of precursor, the VC(100) surface shows a very different oxidation process with respect to TiC(100), and a properly characterized transition state ( $TS^V$  in Figure 3) is found in the reaction path. The barrier associated with  $TS^V$  relative to the precursor state is 0.41 eV, obviously lower than that of  $TS_1^C$ .

It is noted that, for the VC(100) surface, the energy barriers of two paths are both below the reactants energy (Figure 3) and hence both are equally possible. However, there are important quantitative differences for the processes taking place from the precursor. The one leading to dissociation above the M sites is 0.25 eV lower than the one leading to oxygen on the MMC sites. From elementary transition state theory arguments it is easy to show that at 300 K the process leading to O on M sites is  $10^4$  faster than the one leading to O on MMC sites. At lower temperatures dissociation leading to O on M sites is even more favored. As a result, M sites will tend to be populated, thus explaining the experimental observations.<sup>9,10</sup>

In addition, it is also worth noting that, because of the high stability of the precursor for  $O_2$  dissociation on VC(100), the  $O_2$  molecule can be more easily trapped in the well than that in the case of TiC(100) and, hence, the oxidation of the VC(100) surface is more difficult than that of the TiC(100). Actually, the lack of oxidation of the VC(100) surface has been observed experimentally,<sup>9,13</sup> indicating that the presence of an obvious kinetic barrier for VC(100) does not exist for the TiC(100) surface. Moreover, our results show that the formation of a V–O overlayer is metastable, so it could be expected that species with a C–O bond be produced upon heating the surface. Experimentally, at high temperature,  $CO_x$  species have been found for VC(100) and results in the increasing of metal/carbon ratios.<sup>9,13</sup> However, the metal/carbon ratio is not increased during heating of the TiC surface,<sup>9</sup> which is consistent with the highest stability of the phase described in Figure 1a.

**3.4. Variation of the Electronic Structures in the Oxidation Process.** From the above discussion it is clear that the additional d electron of V atom does not only improve the stability of



**Figure 4.** Band structures of the physisorbed state (left) and the precursor state (right) for (a)  $O_2/TiC(100)$  and (b)  $O_2/VC(100)$  systems. In the panels, the energy bands that contain obvious components of  $2s + 2p_x$  (in here, the  $x$ -axis is along the  $O-O$  bond direction),  $2p_y$ , and  $2p_z$  orbitals of  $O$  atom are labeled by filled squares, circles, and triangles, respectively. For metal atom, the  $3d_{z^2}$ ,  $3d_{xz}$ ,  $3d_{yz}$ , and  $3d_{x^2-y^2} + 3d_{xy}$  orbitals are denoted by hollow squares, hollow circles, crosses, and hollow triangles, respectively. The Fermi level is taken as the energy zero, and only the spin-up band structure is presented for physisorbed state. It is noted that, as indicated in the rectangle region, obvious interactions between  $O 2p_y$  and  $V 3d_{yz}$  orbitals are observed for the precursor state of the  $O_2/VC(100)$  system.

final oxidation species with  $V-O$  bond but also plays an important role in the oxidation process. The effect of this  $d$  electron on the oxidation process kinetics must be considered in order to explain the different oxidation behavior observed for  $TiC$  and  $VC(100)$  surfaces. Such effects can be seen clearly by examining the variation of the band structures of two systems, as shown in Figure 4. Here, to allow a better analysis of the band structure, we decomposed the energy bands by calculating the contribution of each atomic orbital (AO). The percent contribution of the  $m$ th AO for the  $i$ th spin-up (or spin-down) crystal orbital at the  $j$ th  $k$  point is defined as follows,<sup>17</sup>

$$w_m = \frac{|c_{Real,i,k,j,m} + ic_{Imag,i,k,j,m}|^2}{\sum_m |c_{Real,i,k,j,m} + ic_{Imag,i,k,j,m}|^2} \times 100\%$$

where,  $c_{Real,i,k,j,m}$  and  $c_{Imag,i,k,j,m}$  are the real and image parts of the coefficient of the  $m$ th AO, respectively.

For the physisorbed state, because of the weak interaction between  $O_2$  and the substrate, the energy bands of  $O_2$  are localized and their arrangement is similar to that of the molecular orbitals of free  $O_2$ . Furthermore, the band structures for two substrates are also similar and only differ in the location of the Fermi level. This can also be seen in the band structure of the clean surfaces.<sup>17,19</sup> For the  $VC(100)$  surface, the increasing of the number of  $d$  electrons leads to the upward shift of Fermi level, and the surface states derived from the top layer  $V 3d$  orbitals appear in the bands just below the Fermi level. It should be noted that, as shown in Figure 4b, these states contain significant contributions of those  $V 3d$  orbitals vertical to the surface (namely,  $3d_{yz}$  and  $3d_{xz}$  orbitals), which will play important roles in the surface reactions since they can overlap effectively with the states of adsorbates. Of course, it could be expected that the  $VC(001)$  surface will exhibit different surface reactivity compared with the  $TiC(001)$  surface.

For the chemisorbed precursor state of  $O_2/TiC(100)$  system, the interactions between  $O_2$  and substrate have influences on the  $\pi^*$  energy bands of  $O_2$ , and as displayed in Figure 4a, the distribution of these bands become divergent. However, no obvious component of surface  $Ti$  is observed in these bands, which means that the covalent interactions between  $O_2$  and surface  $Ti$  are not strong. However, in the case of  $VC(100)$ , the energy bands of  $O_2$  are distributed more widely than those of  $TiC(100)$ , especially for the  $\pi^*$  energy bands. More interestingly, obvious components of surface  $V$  atoms are found in  $\pi_{2p_y}^*$  energy bands of  $O_2$ . As highlighted in the rectangle region of Figure 4b, the surface  $V$  atom provides its  $3d_{yz}$  orbital to overlap with the  $2p_y$  orbital of  $O_2$ . Therefore, compared with the  $TiC(100)$  surface, the covalent interaction between  $O_2$  and  $VC(100)$  surface is stronger and the  $3d_{yz}$  component of surface  $V$  atom can be seen as the “active” surface state of the  $VC(100)$  surface. This conclusion is fully consistent with the result that the precursor state of  $O_2/VC(100)$  is more stable than that of the  $O_2/TiC(100)$  system.

The above discussion of the electronic structure of the precursor state permits one to rationalize the different stabilities of the molecularly adsorbed oxygen species on  $VC(100)$ , namely, the additional  $d$  electron of the  $V$  atom favors the stability of the molecularly adsorbed species. Furthermore, accompanying the stability of final atomic species as mentioned in other theoretical works,<sup>8,17</sup> we can expect that the pathway leading to the configuration of  $O$  on  $M$  site for  $TiC(100)$  surface is unfeasible. However, it is obvious that above analysis does not allow accurately predicting the differences found for the different pathways leading to  $O_2$  dissociation on these surfaces. In this sense, the exploration of the PES and the characterization of the stationary points—precursor intermediates or transition states—are mandatory.

#### 4. Conclusions

The present theoretical study presents compelling evidence that the difference in the oxidation behavior of  $TiC$  and  $VC(100)$  surfaces observed in the experiments has a kinetic origin. The MEPs determined in this work shows that the dissociation of the  $O_2$  molecule on  $MMC$  or  $M$  sites shares the same

chemisorbed precursor. However, the kind of metal atom of the substrate has great influence on the stability and electronic structure of the precursor. A full analysis of the reaction pathways for O<sub>2</sub> dissociation on the different surface sites provides a reasonable account for experimental findings. In the case of TiC(100), two reactions pathways are explored but only one that leads to O on MMC sites is feasible, so the dissociation to the MMC sites is clearly preferred for the TiC(100) surface. In the case of VC(100), both pathways have transition states below the reactants energy. However, the difference in energy barriers is such that even at high temperatures O atoms will occupy the metal sites and later diffuse to avoid lateral interactions. Although present work only focuses on the reaction of O<sub>2</sub> on TiC(100) and VC(100), it is quite likely that kinetic effects will also play a significant role in explaining the selective chemisorption of other molecules on transition metal carbide surfaces.<sup>29–32</sup>

**Acknowledgment.** The work reported is supported by grants from the Natural Science Foundation of China (Grant 20303002), and the funds from the Ph.D. programs foundation of Ministry of Education of China and Fujian Provincial Government (Grants Z0513005, 2005HZ01-2-6). Financial supports by the Spanish Ministry of Education and Science (Projects CTQ-08459-CO2-01 and UNBA05-33-001), Generalitat de Catalunya (Projects 2005SGR-00697, 2005 PEIR 0051/69), and Distinció per a la Promoció de la Recerca Universitària de la Generalitat de Catalunya (F.I.) are also acknowledged.

#### References and Notes

- Toth, L. E. *Transition Metal Carbides and Nitrides*; Academic Press: New York, 1971.
- Hwu, H. H.; Chen, J. G. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 185.
- Johansson, L. I. *Surf. Sci. Rep.* **1995**, *21*, 177.
- Vines, F.; Sousa, C.; Liu, P.; Rodriguez, J. A.; Illas, F. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 174709.
- Chen, J. G. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1477.
- Bellucci, A.; Gozzi, D.; Kimura, T.; Noda, T.; Otani, S. *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, *86*, 2116.
- Kuramochi, H.; Takami, K.; Saito, A.; Kuwahara, Y.; Mori, Y.; Otani, S.; Aono, M. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 3784.
- Rodriguez, J. A.; Liu, P.; Dvorak, J.; Jirsak, T.; Gomes, J.; Takahashi, Y.; Nakamura, K. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 465.
- Frantz, P.; Didziulis, S. V. *Surf. Sci.* **1998**, *412/413*, 384.
- Didziulis, S. V.; Butcher, K. D.; Perry, S. S. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7766.
- Souda, R.; Aizawa, T.; Otani, S.; Ishizawa, Y.; Oshima, C. *Surf. Sci.* **1991**, *256*, 19.
- Merrill, P. B.; Perry, S. S. *Surf. Sci.* **1998**, *418*, 342.
- Rodriguez, J. A.; Liu, P.; Gomes, J.; Nakamura, K.; Vines, F.; Sousa, C.; Illas, F. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 075427.
- Bellucci, A.; Gozzi, D.; Nardone, M.; Sodo, A. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1217.
- Kitaoka, H.; Ozawa, K.; Edamoto, K.; Otani, S. *Surf. Sci.* **2002**, *511*, 359.
- Shirotori, Y.; Sawada, K.; Ozawa, K.; Edamoto, K.; Otani, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42*, 1725.
- Zhang, Y. F.; Li, J. Q.; Liu, Z. F. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17143.
- Janson, S. A.; Hoffmann, R. *Surf. Sci.* **1988**, *197*, 474.
- Zhang, Y. F.; Ding, K. N.; Lin, W.; Li, J. Q. *Acta Phys. Sin.* **2005**, *54*, 1352.
- Perdew, J.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7892.
- Kresse, G.; Furthmuller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.
- Kresse, G.; Furthmuller, J. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15.
- Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558.
- Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251.
- Henkelman, G.; Jonsson, H. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9978.
- Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jonsson, H. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9901.
- Mills, G.; Jonsson, H. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 1124.
- Didziulis, S. V.; Frantz, P.; Perry, S. S.; El-bjeirami, O.; Imaduddin, S.; Merrill, P. B. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 11129.
- Frantz, P.; Didziulis, S. V.; Fernandez-Torres, L. C.; Guenard, R. L.; Perry, S. S. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6456.
- Rodriguez, J. A.; Liu, P.; Dvorak, J.; Jirsak, T.; Gomes, J.; Takahashi, Y.; Nakamura, K. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 115414.
- Guenard, R. L.; Fernandez-Torres, L. C.; Kim, B.; Perry, S. S.; Frantz, P.; Didziulis, S. V. *Surf. Sci.* **2002**, *515*, 103.





# Density Functional Study of the Adsorption of Atomic Oxygen on the (001) Surface of Early Transition-Metal Carbides

F. Viñes, C. Sousa, and F. Illas\*

*Departament de Química Física and Centre Especial de Recerca en Química Teòrica, Universitat de Barcelona and Parc Científic de Barcelona, C/Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain*

P. Liu and J. A. Rodriguez

*Chemistry Department, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973*

*Received: August 9, 2006; In Final Form: October 19, 2006*

In the present paper, a density functional systematic study of the adsorption of atomic oxygen on the (001) surface of several transition-metal carbides (TMC, TM = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo) is reported. Our calculations using both PW91 and RPBE exchange correlation functionals show that on group 4, TMC (100) oxygen atoms highly prefer the hollow sites surrounded by one carbon atom and two metal atoms (MMC). On the rest of TMC of group 5 and 6, a competition between this site and the adsorption on top of a metal atom (M-top) is observed. A third possible competitive site is found for the  $\delta$ -MoC site, where a kind of CO-like molecule is formed and adsorbed on the carbon vacancy site. The strong interaction of O with the C explains the availability of carbon removal from the TMC and the formation of metal oxocarbide compounds by oxidation, especially at high temperatures. An electronic analysis is also included to understand the different behaviors of the carbides toward O adsorption.

## 1. Introduction

Early transition-metal carbides exhibit broad and amazing physical and chemical properties,<sup>1</sup> which result from the mixing of covalent, ionic, and metal bonding and therefore exhibit a unique combination of the properties displayed by covalent solids, ionic crystals, and transition metals.<sup>2</sup> Hence, they present simple crystallographic structures, have good electrical and thermal conductivities, possess ultra-hardness, and have very high melting points. This singular behavior makes transition-metal carbides (TMC) very attractive from a fundamental and technological point of view.<sup>1</sup> In catalytic applications, TMC have been proposed as alternative catalysts to noble metals because of their lower cost and almost equal or better catalytic properties.<sup>3</sup> They can be used to catalyze reactions involving the transformation of hydrocarbons,<sup>3,4</sup> the conversion of methane to synthesis gas,<sup>5,6</sup> and desulfurization reactions.<sup>4,7–12</sup>

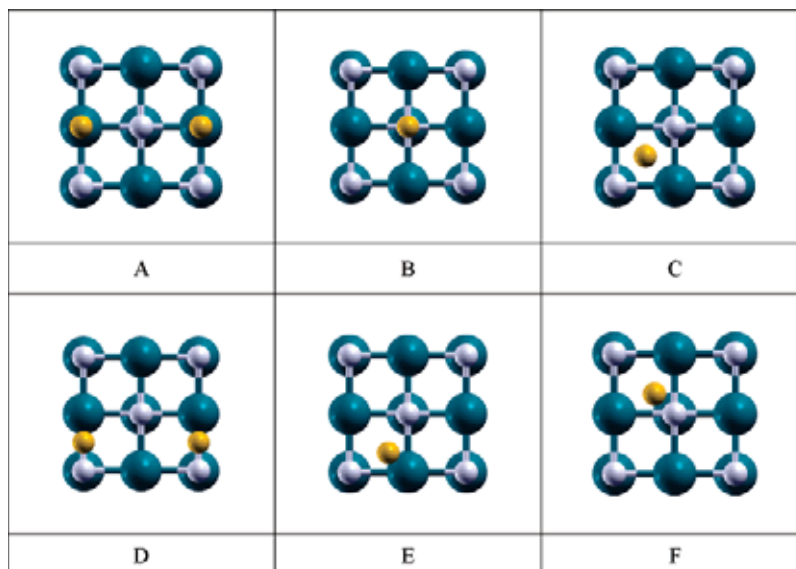
However, a potential problem for technological applications of the TMC surfaces is their oxidation by air at high temperatures in a process that removes carbon atoms from the surface and ultimately leads to the formation of oxocarbides,<sup>13</sup> thus drastically modifying the chemical properties of these materials.<sup>3,5–7,9</sup> For instance, some studies reveal that for ZrC and TiC, a suboxide layer is formed while exposing the carbide to oxygen at temperatures higher than 1000 °C.<sup>14,15</sup> The presence of oxygen also affects the performance of metal–carbide coatings used in the fabrication of mechanical and electronic devices.<sup>1,16–18</sup> Therefore, oxygen is the very first corrosive agent for metal–carbide surfaces, although the oxocarbides thus formed have interesting properties on their own<sup>4,16,18</sup> and can change the catalytic behavior of the carbide, making it well-

sued for other purposes.<sup>19</sup> Oxygen adsorption and absorption are also important for the enhancement of these carbides as stable field electron emitters<sup>20,21</sup> and electron injecting electrodes in organic light emitters.<sup>22–25</sup>

Many experimental studies have been carried out for oxygen adsorption on carbides and also to establish the properties of oxocarbides, and most of them are based on the usual techniques of surface science—LEED,<sup>14,26–28</sup> ARPES,<sup>15</sup> HREED,<sup>29</sup> HREELS,<sup>19,27</sup> NEXAFS,<sup>19</sup> XPS,<sup>19,22,30–32</sup> XAS,<sup>26</sup> AES<sup>33</sup> TDS,<sup>34</sup> UPS,<sup>34</sup> SEM<sup>35</sup>, XRD,<sup>36</sup> STM,<sup>37</sup> and AFM<sup>14</sup>—and essentially focus on few specific carbides: MoC,<sup>19,30–32,34,38,39</sup> TiC,<sup>15,33,36,37</sup> and ZrC.<sup>13,14,26,35</sup> Unfortunately, only a few papers focus on the (001) surface and, particularly, on the (1 × 1) pattern suboxide layer formed on ZrC and TiC (001) surfaces.<sup>14,15</sup> It is found in these studies that the oxygen atoms replace surface carbon atoms, and when this occurs, the activity of the surface is enhanced. Despite the broad interest from an experimental point of view, the number of theoretical studies is even more limited.<sup>40</sup> Therefore, more systematic modeling studies are required to identify general trends in the reactivity of carbides toward oxygen and also to clarify the structure and reactivity of oxocarbides.

In the present work, a systematic study of the adsorption of atomic oxygen on the (001) surfaces of TMC of group 4–6 carbides is presented. Previous data published elsewhere<sup>13</sup> for TiC, VC, and ZrC have also been included for completeness and to help obtain general trends about the reactivity of these TMC surfaces toward atomic oxygen. All possible adsorption sites have been explored and adsorption geometries and energies determined, and for the preferred adsorption configurations, the interaction has been analyzed in detail by making use of plots of the Density of States (DOS), Mulliken charges, work function changes induced by the presence of the adsorbate, and the Electron Localization Function (ELF). This systematic analysis

\* Corresponding author. Phone: 34 93-402-1229; fax: 34 93-402-1231; e-mail: francesc.illas@ub.edu.



**Figure 1.** Possible adsorption sites of oxygen atoms on the (001) surface of TMC at 0.5 ML coverage: (a) on top of a metal atom; (b) on top of a carbon atom; (c) on the 4-fold hollow site; (d) on the bridge site between one carbon and one metal atom; (e) on a 3-fold hollow site formed by two carbon atoms and one metal atom; and (f) on a 3-fold hollow site composed by two metal and one carbon atoms.

permits us to conclude that oxygen is placed on 3-fold hollow sites for TMC of group 4 (TM = Ti, Zr, Hf), interacting with one surface carbon atom and two metal atoms. On the rest of the TMC (TM = V, Nb, Mo), a competition between the hollow site and the adsorption on-top of metal atoms can be observed, except on TaC, where only the adsorption on the metal on-top site is possible. The difference of behavior resides in the availability of charge transfer from the substrate to the adatoms. The reactivity toward oxygen of the metal on-top site is enhanced when substrate free electrons are available, which happens in groups 5 and 6 but not in group 4 transition-metal carbides. The interaction of the oxygen on the metal on-top site is dominantly ionic, but a significant covalent component between carbon and oxygen atoms is found in the hollow sites.

## 2. Computational Details

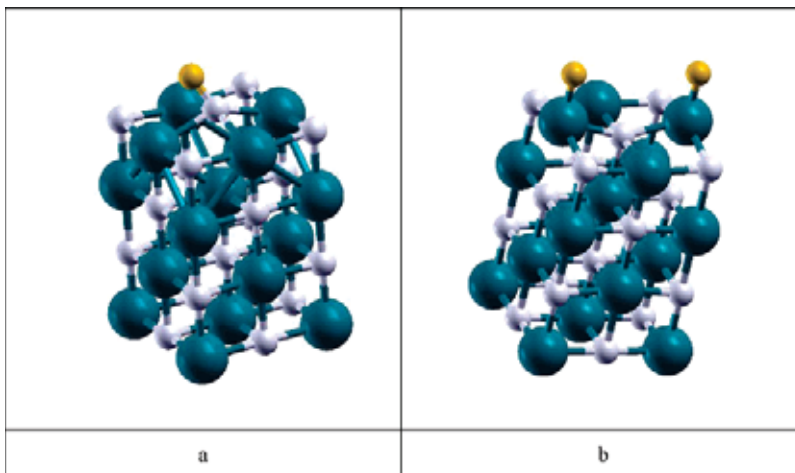
All calculations were carried out employing a periodic implementation of the Kohn–Sham formalism of the Density Functional Theory (DFT) with the Generalized Gradient Approximation (GGA) for the exchange–correlation potential. Two different sets of periodic calculations have been carried out, one employing an all-electron scheme and a numerical basis set and the other set using a plane wave basis set with a frozen-core-like approximation. These two sets of calculations were carried out using the DMOL<sup>3</sup> package<sup>41</sup> and the VASP 4.6 code.<sup>42–44</sup> Two different implementations of the GGA were used: the exchange–correlation functional proposed by Perdew et al.,<sup>45</sup> hereafter referred to as PW91, and the revised version of the Perdew–Burke–Ernzerhof functional,<sup>46</sup> usually referred to as RPBE.<sup>47</sup>

In the plane wave PW91 calculation, carried out using the VASP code, the atomic cores are represented by the Projected Augmented Plane Wave (PAW) method of Blöchl.<sup>48</sup> This representation of the core states allows one to obtain converged results with a cutoff kinetic energy of 415 eV for the plane wave basis set. A Monkhorst–Pack grid has been used to select the special *k*-points necessary to carry out numerical integrations in the reciprocal space. The number of *k*-points in each direction has been adapted for each system. In the second set of calculations using the DMOL<sup>3</sup> code and RPBE functional, the numerical double- $\zeta$  quality plus polarization basis set (hereafter

referred to as DND) reported by Delley<sup>49,50</sup> has been used with a Brillouin unit cell of 21 *k*-points along the most symmetric directions. It is well-known that despite the RPBE functional predicted adsorption energies seem to be closer to the experimental values than those arising from the PW91 functional,<sup>47</sup> the former consistently tends to lead to worse results for bulk properties such as lattice parameters and bulk moduli.<sup>51</sup> Examples where the RPBE functional may even overcorrect adsorption energies, thus predicting incorrect values,<sup>52</sup> have been also reported. In this sense, a comparison of results obtained using both PW91 and RPBE seems very convenient.

In the present study, the (001) surface of several TMC has been considered because it is the most stable one since the TMC exhibit a face-centered cubic package. The (001) surface has the same number of carbon and metal atoms and displays a significant rumpling with the carbon atoms displacing outward toward the vacuum while the metal atoms relax inward. A complete account of the surface structure of the (001) surface of the TMCs including an exhaustive description of the rumpling effects can be found in our recent work.<sup>2</sup> The corresponding surfaces have been modeled by the slab approach. In the calculations with a plane wave basis set, a vacuum region of 10 Å has been placed between repeated slabs. The slabs are constructed using the lattice parameter optimized for the bulk with each method and reported in previous work,<sup>2</sup> they contain four atomic layers, and the two outermost ones are completely allowed to relax in the DFT calculations.

Atomic oxygen can bind on different high symmetry adsorption sites of the (100) surface. These are on top of a metal atom, on top of a carbon atom, on a metal–carbon bridge, on a 3-fold hollow site formed either by two carbons and one metal atom or by two metal and one carbon atom, and on a 4-fold hollow site formed by two carbon and two metal atoms (Figure 1). The calculations were carried out at three different oxygen coverages: 0.25, 0.5, and 1.0 monolayers (ML). This requires employing a  $(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})45^\circ$  supercell for the 0.25 ML coverage, whereas a  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})45^\circ$  unit cell can be used to represent the 0.5 and 1.0 ML situations (Figure 1). Thus, the unit cell corresponding to 1.0 ML coverage includes two oxygen atoms, that corresponding to 0.5 ML coverage contains a single oxygen atom and, finally, the  $(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})45^\circ$  unit cell used



**Figure 2.** Typical final geometries for adsorption of oxygen on the (001) TMC surface at a coverage of 0.5 ML. (a) MMC site and (b) M-top site.

to represent the 0.25 ML coverage includes two oxygen atoms, which means that in a  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})45^\circ$  unit cell equivalent to those described previously, there will be a half oxygen atom per unit cell. The position of the adsorbed O atoms and the geometry of the atoms in the two outermost surface layers were fully relaxed until the total energy varied less than 0.001 eV, which ensures that there are residual forces on atoms of less than 0.1 eV/Å. Once the final geometries were obtained, the adsorption energies were calculated according the following equation:

$$E_{\text{ads}} = \frac{1}{n} \{E_{\text{O/MC}(001)} - (nE_{\text{O}} + E_{\text{MC}(001)})\} \quad (1)$$

where  $E_{\text{MC}(001)}$  is the total energy of the relaxed surface—note that the  $(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})45^\circ$  supercell energy is 4 times the energy of the unit cell— $E_{\text{O}}$  is the energy of an oxygen atom in the vacuum obtained through a spin polarized calculation of a single oxygen atom with two unpaired electrons in a  $9 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA} \times 11 \text{ \AA}$  cubic box,  $n$  is the number of oxygen atoms in the unit cell, and  $E_{\text{O/MC}(001)}$  is the energy of the system with the adsorbed oxygen atoms. Notice that this is a broken symmetry solution; the energy is lowered by allowing the three equivalent directions to be different (see the discussion in ref 53).

To better understand the nature of the interaction of oxygen atoms with the TMC surfaces in the preferred sites, the electronic structure was analyzed through different techniques: the projected density of states (PDOS), the calculation of the atomic charge distribution arising from the Mulliken population analysis, the topological analysis of the ELF, and the variation of the work function of the surface after adsorption.

### 3. Results and Discussion

**3.1. Structural Parameters.** Geometry optimization calculations for the (001) surface of all TMC, considering all possible adsorption sites commented on previously for the oxygen atoms (Figure 1), have been carried out using both PW91 (VASP) and RPBE (DMOL<sup>3</sup>) functionals. However, from all the distributions used as starting points in the geometry optimizations, only the 3-fold hollow site consisting of two metals and one carbon atom (MMC) and the on-top metal site (M-top) are reported (Figure 2) since the other possibilities either evolve to these preferred sites or lead to less stable adsorption energies.

The final geometries computed using the PW91 functional are detailed in Table 1 for a coverage value of 0.5 ML since it is found that the geometric parameters do not significantly

**TABLE 1: PW91 Perpendicular Distance (in Angstroms) to the Surface Values for O on MMC and M-Top Sites at a Coverage of 0.5 ML**

	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC	$\delta$ -MoC
<b>MMC</b>							
$d(\text{CO})$	1.38	1.41	1.44	1.31	1.37	1.39	1.25
$d(\text{MO})$	2.12	2.26	2.22	2.23	2.27	2.27	2.65
$d_{\perp}$	1.19	1.23	1.20	1.43	1.27	1.48	1.59
<b>M-Top</b>							
$d_{\perp}(\text{MO})$	1.71	1.87	1.86	1.60	1.75	1.74	1.71

change with coverage. This is a clear indication that the interaction of oxygen with the TMC surface is largely local and that even at high oxygen coverage it is almost not affected by the neighbor adsorbed oxygen atoms. Likewise, RPBE results for the geometry are not reported because the differences with respect to the PW91 values are less than 4%.

From Table 1, it can be seen that on MMC sites, the oxygen atoms sit closer to the C atom than to the two metals in a nearly C-top configuration. The adsorption of O on this site induces an additional outward shift of the surface carbon atoms, as compared to the clean relaxed surface, of  $\sim 0.1 \text{ \AA}$  for the carbides of group 4 and between 0.2 and 0.3 Å for the rest of the carbides. The angle between the O and C and normal to the surface varies for the different carbides between 30 and 50°, and the C–O distance ranges from 1.31 to 1.44 Å. Nevertheless, this distance is remarkably shorter for the  $\delta$ -MoC system ( $\sim 1.25 \text{ \AA}$ ) and approaching the 1.11 Å distance of gas-phase CO. Here, it is worth pointing out that for  $\delta$ -MoC, the RPBE calculations do not find this MMC site and show that the O prefers to adsorb directly on top of a carbon with a CO distance of 1.22 Å. This on-top configuration, although being only less than 0.1 eV lower in energy than the tilted MMC site, has also been obtained using PW91, with a C–O distance of 1.24 Å. The adsorbed oxygen atoms shift the carbon atoms outward, forming some kind of distorted carbon monoxide molecule adsorbed on the vacancy. Almost no tilting of the C–O bond with respect to the surface is observed, and the distance from the oxygen to the neighbor metal atoms of the hollow site is above 3.2 Å in RPBE and 3.1 Å in PW91, which means that there is no interaction between them. In addition, the bonding between the carbon atom and the metal atom of the second layer is also broken with a bond length of 3.4 Å in RPBE and 3.1 Å in PW91, respectively. These data strongly suggest that this system is the most favorable to the formation of a carbon monoxide molecule and the removal of carbon atoms of the

**TABLE 2: Adsorption Energy (in eV/Atom) per Oxygen Atom of Atomic O on the (001) Surface of TMC Carbides (TM = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo)<sup>a</sup>**

	method	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC	$\delta$ -MoC
<b>MMC</b>								
<b>0.25 ML</b>	PW91	-5.79	-6.45	-5.90	-5.11	-5.38	-5.00	-5.89
	RPBE	<b>-5.20</b>	<b>-5.60</b>	<b>-5.58</b>	<b>-4.97</b>	<b>-4.96</b>	<b>-4.98</b>	<b>-6.11<sup>b</sup></b>
<b>0.5 ML</b>	PW91	-5.83	-6.36	-6.01	-5.01	-5.07	-4.83	-5.54
	RPBE	<b>-5.20</b>	<b>-5.68</b>	<b>-5.70</b>	<b>-4.80</b>	<b>-4.83</b>	<b>-4.68</b>	<b>-5.73<sup>b</sup></b>
<b>1.0 ML</b>	PW91	-5.76	-6.30	-6.06	-4.96	-5.07	-4.76	-5.10
	RPBE	<b>-5.24</b>	<b>-5.69</b>	<b>-5.65</b>	<b>-4.47</b>	<b>-4.53</b>	<b>-4.37</b>	<b>-5.02<sup>b</sup></b>
<b>M-Top</b>								
<b>0.25 ML</b>	PW91	-3.44	-3.48	-3.58	-5.14	-5.38	-6.42	-5.85
	RPBE	<b>-3.26</b>	<b>-3.31</b>	<b>-3.27</b>	<b>-4.91</b>	<b>-5.38</b>	<b>-5.69</b>	<b>-5.21</b>
<b>0.5 ML</b>	PW91	-3.27	-3.27	-3.35	-5.08	-5.51	-6.33	-5.77
	RPBE	<b>-2.89</b>	<b>-3.17</b>	<b>→MMC</b>	<b>-4.69</b>	<b>-4.95</b>	<b>-5.20</b>	<b>-4.87</b>
<b>1.0 ML</b>	PW91	-3.10	-2.49	-3.06	-4.60	-4.85	-5.52	-5.51
	RPBE	<b>→MMC</b>	<b>→MMC</b>	<b>→MMC</b>	<b>-4.25</b>	<b>-4.42</b>	<b>-4.60</b>	<b>-4.55</b>

<sup>a</sup> MMC refers to a 3-fold hollow site with two metals and one carbon and M-top to a metal on-top site. Oxygen coverage varies between 0.25 and 1.0 ML. <sup>b</sup> C-top values.

surface. Further discussion of this issue will be presented in the next section.

The interaction of oxygen atoms adsorbed on M-top sites only affects the metal atom that is shifted outward and clearly above the carbon atom layer. This shift is less pronounced in the carbides of group 4 ( $\sim 0.3$  Å) and more important for the rest ( $\sim 0.45$  Å). The C–O distances on the M-top sites are larger than those corresponding to the MMC sites, which at first sight could be attributed to two main factors: first, on a 3-fold hollow site, the oxygen atoms experience less steric repulsion with the surrounding atoms, and second, the large interaction between the adsorbed oxygen atoms and the surface carbon atoms in the MMC site, which is not present when the interaction occurs at the M-top site. The analysis reported in the forthcoming sections will provide evidence that a rather covalent bond is formed for O on the MMC sites, while the interaction above the M-top site exhibits a more ionic character. This change of bonding mode with site is not usual but has also been reported for some other systems.

**3.2. Adsorption Energies.** The values of the oxygen adsorption energy per atom for the preferred sites are reported in Table 2 for the PW91 (VASP) and RPBE (DMOL<sup>3</sup>) functionals. Some of the values for TiC, ZrC, and VC have been given in previous works<sup>8,13</sup> but are reported here for comparison purposes. A first overview of Table 2 reveals that the adsorption energies are quite large, between  $-5$  and  $-6.5$  eV/atom for the preferred sites on PW91 calculations and between  $-4.5$  and  $-6$  for RPBE calculations, depending on the system and on the site, showing that the adsorption of oxygen atoms on the (001) surface of TMC is a largely exothermic process and that, as expected, adsorption energies slightly decrease with increasing coverage. Not surprisingly, the general trend predicted by the PW91 and RPBE calculations is essentially the same with some specific differences, which will be commented on next. All RPBE energies are smaller than PW91, as a result of the well-known trend of RPBE to underestimate the bonding or PW91 to overestimate the bonding.<sup>54</sup> Nevertheless, our interest here is the difference from one system to the next.

Results in Table 2 clearly illustrate that the MMC site is the most favorable site for metal carbides of group 4—TiC, ZrC, HfC—while for the rest of the carbides (more specifically VC, NbC, and  $\delta$ -MoC), there is a competition between M-top and MMC sites, which are energetically equally favored, making a multisite adsorption process possible depending on the temperature and on the oxygen exposure. Hence, considering a Maxwell–Boltzman distribution for the population of both states

at a temperature of 1300 K, the population of O adsorbed on the M-top site for TiC will be only 1%, while for VC and  $\delta$ -MoC, the population of this adsorption site will be around 40%. For TaC, the PW91 calculations reveal that only the adsorption on a M-top site is possible since the energy difference between the two adsorption sites is larger than 0.7 eV. However, the RPBE calculations show smaller differences, suggesting a possible multisite adsorption also in this case and especially at high coverage.

Another difference is that RPBE calculations on  $\delta$ -MoC do not show the MMC as a possible adsorption site, where a spontaneous shift of O from the MMC to the most stable site, on-top of carbon, is observed. This state has also been identified in the PW91 calculations, where the multisite adsorption is possible at all coverages between 0.25 and 1.0 since the C-top site is only 0.08 eV more stable than the MMC site. Thus, despite that the C-top site is lower in energy than the MMC site, both remain almost degenerate. The small difference of energies is attributed to the existence of a small barrier from the MMC site to the C-top site in the PW91 calculations since it does not evolve spontaneously from one state to the other. This special state is a result of the high flexibility of surface carbon atoms on  $\delta$ -MoC, which can be explained by the most pronounced rumpling among all the carbides studied here.<sup>2</sup> In fact, the C-top adsorption can be regarded as a precursor to the desorption of CO, which results in the experimentally observed removal of carbon by O<sub>2</sub> and further occupancy of the vacancies by oxygen atoms in these carbides.<sup>14,15</sup>

**3.3. Atomic Charges.** Although not being physically observable magnitudes and to a given point depending on the particular definition, net atomic charges provide very useful chemical insight. In this work, atomic charges have been obtained through one well-defined and broadly used method, the Mulliken population analysis. The atomic charges derived from the Mulliken population analysis have been obtained from the RPBE calculations using DMOL.<sup>3</sup> This is because these calculations make use of localized basis functions. The resulting charges obtained for bulk, clean surface, and oxygen adsorbed on MMC and M-top sites are summarized in Table 3. As pointed out in a previous work,<sup>2</sup> the amount of charge transfer from metal atoms to carbon atoms in the bulk decreases along the series. The formation of the (001) surface leads to changes in the charges of the surface atoms as compared to the bulk values.

Variations of the charges on M-top and MMC adsorption sites upon oxygen adsorption have been also obtained. Focusing on the M-top adsorption site, it is found that, on one hand, the

**TABLE 3: Net Charges in Metal and Carbon Atoms for Bulk and Clean TMC (001) Surfaces Obtained with Mulliken Population Analysis Applied to RPBE Densities<sup>a</sup>**

	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC	$\delta$ -MoC
	<b>bulk</b>						
$Q$	<b>1.14</b>	<b>1.29</b>	<b>1.34</b>	<b>1.00</b>	<b>1.23</b>	<b>1.37</b>	<b>1.14</b>
	<b>surface</b>						
$Q_C$	-0.92	-1.18	-1.21	-0.74	-1.00	-1.12	-0.83
$Q_M$	<b>0.92</b>	<b>1.19</b>	<b>-1.20</b>	<b>0.77</b>	<b>1.08</b>	<b>1.18</b>	<b>0.86</b>
	<b>MMC</b>						
$\Delta Q_C$	0.28	0.27	0.30	0.37	0.42	0.38	0.62 <sup>b</sup>
$\Delta Q_M$	<b>0.12</b>	<b>0.11</b>	<b>0.18</b>	<b>0.01</b>	<b>0.03</b>	<b>0.06</b>	<b>0.07<sup>b</sup></b>
$\Delta Q_O$	-0.46	-0.55	-0.58	-0.36	-0.45	-0.45	-0.19 <sup>b</sup>
	<b>M-top</b>						
$\Delta Q_C$	-0.06	-0.05		-0.02	-0.11	-0.16	-0.13
$\Delta Q_M$	<b>0.16</b>	<b>0.23</b>		<b>0.16</b>	<b>0.26</b>	<b>0.31</b>	<b>0.31</b>
$\Delta Q_O$	-0.44	-0.57		-0.37	-0.53	-0.54	-0.46

<sup>a</sup> Variation of the net charges ( $\Delta Q$ ) of the surface atoms for O adsorbed on M-top, and MMC sites of the (001) surface at 0.5 ML coverage with respect to the clean (001) surface are also given. All values are in atomic units. <sup>b</sup> C-top values.

variation of charge on the carbon atoms upon O adsorption is less than 0.1 e, but on the other hand, it is also clear that oxygen atoms receive between 0.4 and 0.6 e charge from the surface, as expected from the electron acceptor character. This charge comes in part from the d metal electrons that are responsible for the metallic bonding on carbides. In this sense, a global trend along the groups is found, which is consistent with the one exhibited by the adsorption energies. Since upon going down along the groups on the periodic table, the ionization potential decreases,<sup>55</sup> the electrons can be removed from the metal atoms more easily, and the metal sites become more stable. This trend is clearly shown on TMC of group 5 and rather less but still noticeable in TMC of group 4. However, the MMC site rather than the M-top site is preferred in the case of group 4 (see Table 2). Our calculations show that the charge transfer toward O adsorbed at the MMC site must be done at the expense of the near-Fermi level covalent–ionic bonding states, while no significant metallic bonding states are observed near the Fermi level in the case of group 4 TMC.<sup>2</sup>

Concerning MMC adsorption sites, two different behaviors are observed for TMC of groups 4 and 5. For TMC of group 4, both carbon and metal atoms transfer charge to oxygen, although the variations in carbon are larger than in the TM. Nevertheless, the total amount of charge transfer almost equals that in the M-top case. On the other hand, no charge transfer is observed from neighbor metal atoms to oxygen atom on group 5, so the charge comes exclusively from the carbon atom. In this sense, it can be concluded that on the MMC site, the charge transfer comes mainly from the neighboring carbon atom. This can explain why the MMC site is the most stable site for TMC of group 4 and not for groups 5 and 6. In fact, as shown in Table 3, surface carbon atoms are more negatively charged on group 4 than on group 5, so the charge transfer from the carbon atom to the oxygen atom on group 4 carbides is more viable than on group 5. Therefore, on moving from group 4 to groups 5 and 6 (see Table 2), the MMC site becomes less stable, and at the same time, the M-top site becomes more stable. Overall, O only adsorbs at the MMC sites of the group 4, while in the case of group 5, both MMC and M-top sites are able to strongly interact with O.

In addition, it is shown in Table 2 that generally the O adsorption on the carbides becomes weaker with the increasing O coverage due to the lateral repulsion between the negatively charged O atoms. However, there is one exception. For O

**TABLE 4: Surface Work Functions,  $\phi$ , for Clean and Oxygen Covered TMC (001) (TM = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo) Surfaces for a 0.5 ML Coverage<sup>a</sup>**

	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC	$\delta$ -MoC
	<b>clean</b>						
$\phi$	<b>4.40</b>	<b>3.97</b>	<b>4.02</b>	<b>4.19</b>	<b>3.66</b>	<b>3.61</b>	<b>4.38</b>
	<b>MMC</b>						
$\phi$	<b>4.64</b>	<b>4.04</b>	<b>4.13</b>	<b>5.45</b>	<b>4.66</b>	<b>4.99</b>	<b>5.42</b>
	<b>M-top</b>						
$\phi$	<b>8.09</b>	<b>7.95</b>	<b>7.98</b>	<b>7.01</b>	<b>7.06</b>	<b>7.40</b>	<b>6.38</b>

<sup>a</sup> All values are given in eV.

adsorption at the MMC site of group 4, the oxygen–carbide interactions change slightly with coverage. The explanation is that in group 4 carbides, the oxygen atoms are placed more closely to the surface than on groups 5 and 6. Thus, the negative electric field of O might be strongly affected by the surrounding positive field of the neighboring metal atoms, which release the lateral repulsions between the oxygen adatoms. However, on group 5 and group 6 carbides, oxygen adatoms are further located off the surface, and there is no compensating field to avoid lateral repulsions.

The last and special case is the C-top site of  $\delta$ -MoC. Here, the  $\Delta Q$  value is 0.62 for C, 0.07 for Mo, and  $-0.19$  for O. The main difference is that oxygen is still charged but significantly less than in the other sites. When interacting with O, the carbon atom is pulled outward from the surface, which is accompanied by the bond breaking from the metal atom of the layer underneath and the bond weakening from the metal atoms of the same layer. In this way, the carbon loses part of the charge that was received from metal atoms in the former bare surface and does not have so much charge to provide to oxygen. This explains the big positive charge change in the carbon atom and the small negative charge change in the oxygen atom.

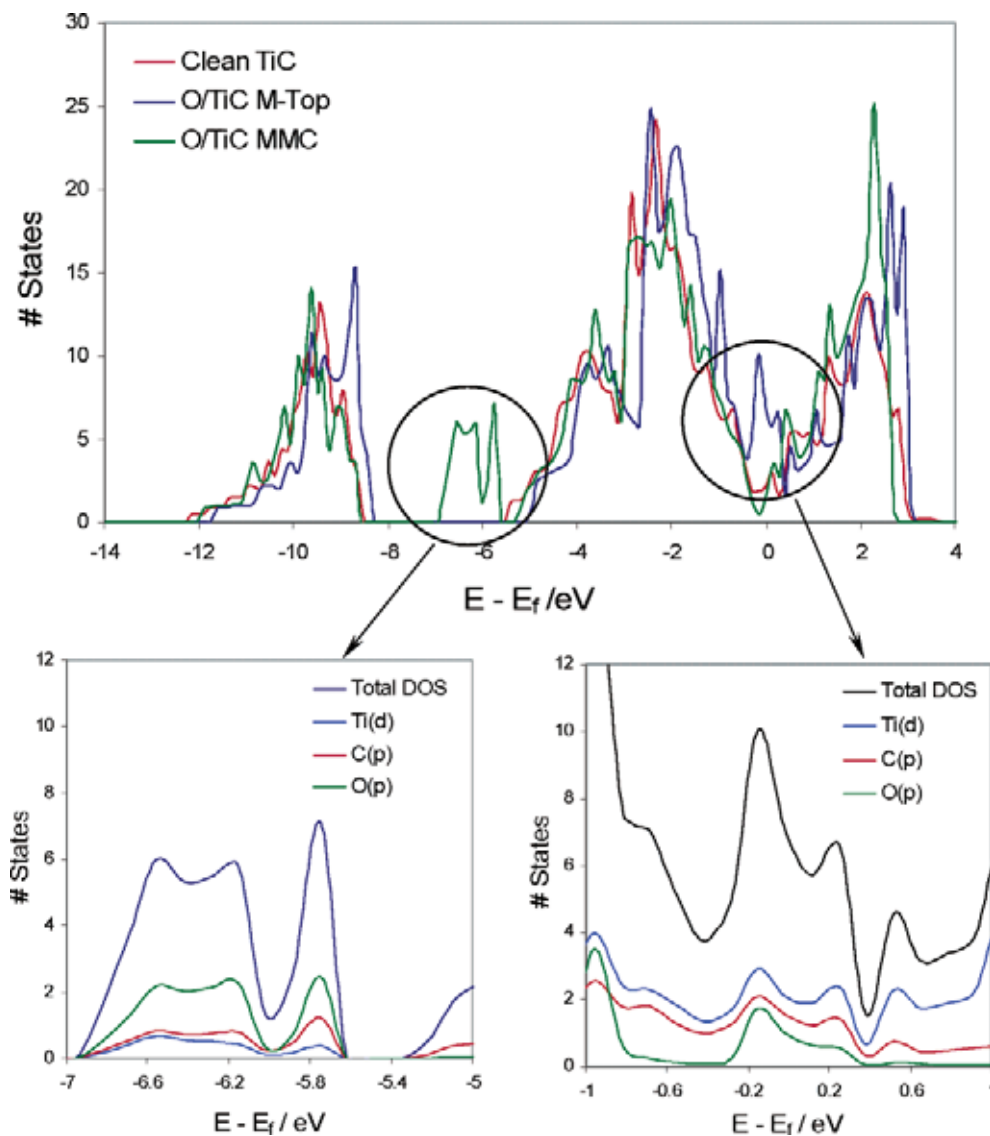
**3.4. Adsorbate Induce Work Function Changes.** The analysis of the changes in the work functions of the (001) surfaces of the different carbides induced by the presence of adsorbed oxygen permits us to obtain further information about the charge distribution discussed in previous sections and to shed light on a better understanding of the nature of the bond in both M-top and MMC sites, although interpretation of the work function changes has to be regarded with caution,<sup>56–58</sup> in part due to the difficulty in assigning the image plane.<sup>59</sup>

The surface work function has been calculated only for the PW91 (VASP) set of calculations for the clean and oxygen covered surfaces with explicit consideration of both sites. In each case, the surface work function ( $\phi$ ) has been obtained through the following equation:

$$\phi = V - E_f \quad (2)$$

where  $V$  is the electrostatic potential in the vacuum and  $E_f$  is the corresponding Fermi level energy; results are summarized in Table 4.

When O is adsorbed on a MMC site for the TMC of group 4, the corresponding work function change is rather small, although a clear charge transfer is derived from the Mulliken analysis. For the rest of the carbides, a small increase of the work function is observed, which is consistent with a negatively adsorbed oxygen atom. For the M-top site, the induced work function changes are significantly larger, although there is almost the same charge transfer as in the MMC site. Here, it is worth pointing out that recent theoretical work has shown that this is an oversimplified interpretation, especially for metal surfaces and when the adsorbate is close to the surface.<sup>57,58</sup> Because of



**Figure 3.** Comparison of the Total Density of States (DOS) of the clean TiC (001) surface and the M-top and MMC oxygen adsorption sites (top). Partial density of states (PDOS) of the new features observed on the O/TiC (001) MMC site (bottom left) and on the O/TiC(001) M-top site (bottom right).

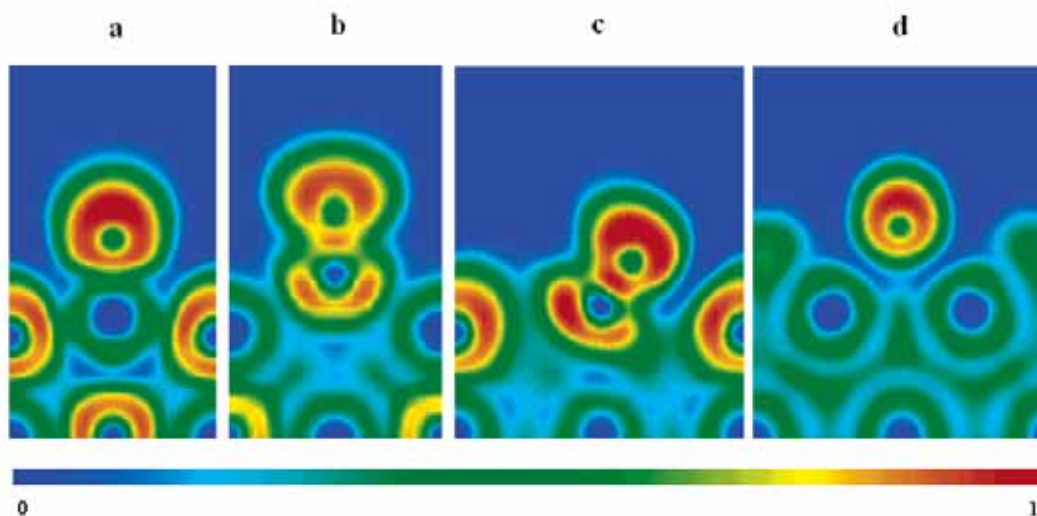
this, one could expect larger shifts of the work functions on MMC sites according to the charge value data in Table 3. But such a shift is not as pronounced as in the M-top case as long as in the MMC sites the oxygen atoms are not so far from the surface—between 1.2 and 1.6 Å. This means that the net dipole on the surface is not as large as in the M-top case. On this particular site, the distance to the underneath metal atoms is between 1.6 and 1.9 Å (see Table 1); hence, the net electric dipole is clearly enhanced. Moreover, for group 4 TMC, the shift of the work function of the MMC site is almost negligible since these systems show the shortest distance to the surface.

**3.5. Density of States.** The inspection of the localized or projected density of states (LDOS or PDOS) enables us to obtain more details about the nature of the bonding in the present systems. From the analysis of the different DOS plots extracted from the PW91(VASP) calculations for the different O/carbide systems (Figure 3), several conclusions can be extracted.

First, there is a global shift of the peaks to higher energies (Figure 3, top). This can be attributed to the charge transfer from the surface to the oxygen adatoms, although as in the case of changes in the work function, the relationship between charge transfer and electronic level shift is not always direct.<sup>60</sup>

Nevertheless, a first order analysis would relate the magnitude of such a shift to the amount of charge transfer. Hence, it is not surprising to see a larger shift on the adsorption on the M-top site than in MMC site, as expected from the charges presented in Table 3. This means that a number of occupied states close to the Fermi level in the case of clean surfaces becomes unoccupied upon oxygen adsorption. The electrons donated to O come from the nonbonding or antibonding states in groups 5 and 6. In contrast, the metal atoms in TMC of group 4 have less d electrons, and the charge transfer must be done at expenses of the bonding states, which results in the unavailability of M-top adsorption site on these carbides since bonding at this site requires a larger charge transfer.

Concerning the M-top case, one feature consistently appears in all the systems when O adsorption takes place on top of a metal atom. A peak of variable width is located close to the Fermi level (Figure 3, top). The appearance of this peak does not largely affect the electronic properties and activity of the carbides of metals of groups 5 and 6. However, its presence affects immediately the conducting properties and activity properties of the group 4 carbides since it increases the number of states located around the Fermi level. The PDOS shows that



**Figure 4.** Electron Localization Function (ELF) maps of the O adsorption on the M-top (a) and C-top (b) sites of the  $\delta$ -MoC (001) surface. For the MMC site, the interaction with the C (c) and MM (d) atoms is shown separately.

this band is formed mainly by O(2p) electrons and some surface states (Figure 3, bottom right), which implies both M(nd) and C(2p) electrons but in small proportion.

On MMC sites, a new band is observed ranging from  $-5$  to  $-8$  eV. On groups 5 and 6 TMC, this band and the band of the surface are overlapped, so it can be difficult to observe experimentally, but this does not happen for group 4, where this new band is isolated (Figure 3, bottom left). A more remarkable mixing between C(2p) and O(2p) orbitals than in the M-top case is found, which is consistent with covalent bonding. Also, a smaller overlapping with metal nd orbitals is found, but is quite smaller than in the M-top case, which explains the tilted form of the MMC site through a proper interaction with the neighboring metal atoms.

**3.6. Electron Localization Function.** The Electron Localization Function (ELF) proposed by Becke and Edgecombe<sup>61</sup> allows one to quantify the probability to find an electron pair in a given region of the space. The mathematical definition is such that values of the ELF function are confined between 0 and 1. ELF is close to 1 in those regions where the antiparallel spin-pair probability is high and close to zero where it is low. The topological analysis of the ELF provides an unbiased description of the chemical bond, which indeed recovers much of the language of chemistry based on Lewis ideas about electron pairs. The ELF contours for oxygen adsorption on the M-top, C-top, and MMC sites of  $\delta$ -MoC(001) extracted from the PW91 (VASP) calculations are reported in Figure 4. Similar maps (not shown) were obtained for the TMCs of groups 4–6 of the periodic table. The ELF contours for the M-top case (Figure 4a) do not evidence any region with a large value of ELF between the adsorbate and the surface, and hence, there is no evidence of either covalent or metallic bonding, and the electron pairs are all well-localized over the oxygen atoms as expected for a dominantly ionic bond. On the other hand, for the interaction of atomic oxygen above the C-top and MMC adsorption sites (Figure 4b,c), a well-defined basin with a high ELF contour is observed, which is clearly located between the oxygen adatom and the surface carbon. For adsorption on the MMC site, a weak interaction, mainly electrostatic, is observed between the oxygen adatom and the two metal neighbors in this site (Figure 4d). This provides further support for a more covalent interaction at these sites, in agreement with the induced work function changes and the analysis of the DOS. Despite

this significant covalent bonding, a significant ionic bonding contribution is present in these sites according to the Mulliken charges and work function shifts.

#### 4. Conclusion

In the present paper, a systematic density functional study of the adsorption of atomic oxygen on the (001) surface of several transition-metal carbides (TMC, TM = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo) has been reported. Both PW91 and RPBE exchange correlation functionals have been tested obtaining essentially the same trend with some small differences in the numerical results.

Present results clearly show that on group 4 TMC (100) surfaces, oxygen atoms are adsorbed on a hollow site surrounded by one carbon atom and two metal atoms (MMC). On the TMC (100) surface of groups 5 and 6, a competition between MMC and the top of a metal atom (M-top) site is observed, which results from both a stabilization of M-top sites and a destabilization of the MMC sites. On the MMC site, the oxygen atoms are placed closer to carbon atoms than to metal atoms, and the carbon atoms are shifted outward. On the M-top, only the metal atom is pulled outward from the surface. A third possible competitive minimum is found for the  $\delta$ -MoC site, where a kind of CO-like molecule is formed and adsorbed on the carbon vacancy site.

A coverage dependence is found for all sites of the carbides, except for the MMC site of group 4 carbides where, as compared to the other TMC, the O atoms sit closer to the surface. As a result, the lateral repulsion between adsorbed adatoms is released by the surrounding field of the neighboring metal atoms.

The strong interaction between O and TMC explains the carbon removal and formation of metal oxocarbide compounds by oxidation, as observed experimentally at high temperatures. The driving force for the adsorption on the M-top site is the feasibility of the removal of charge from the metal centers following the ionization potential trend. In this sense, the adsorption energies on this site increase on going to the right of the periodic table because of the availability of nonbonding electrons and on going down because of the lower ionization potentials. On the other hand, the driving force for the adsorption on the MMC site is not clear, but it seems to be a mix of many compensating contributions. Although a rough steric repulsion-

based explanation can be derived, a more sensible compensation between charge transfer availability from the carbon centers and flexibility of the surfaces seems to be the correct driving force, so the final result is that adsorption energies are higher on the group 5 TMC, where both forces are compensated.

A set of Mulliken charges is provided for both MMC and M-top sites on each system, showing that a charge transfer to the oxygen must be performed from the metal atom in the M-top site case and the C atom on the MMC site. The amount of charge transfer is almost the same for both sites. Despite this, a significant contribution of covalent O–C bond on the MMC site is shown in ELF maps, and a weak and mainly ionic O–M bonding is also shown. The O interaction on the M-top site is large and basically of ionic character, and a new band is observed in the PDOS plots at the valley between the bonding and the nonbonding states. This new band has a mainly O(p) character and modifies significantly the activity and conductivity of group 4 TMC since in these TMC, this new band is placed at the Fermi level. The charge transfer notably modifies the work function on these surfaces but is less on the MMC sites since the oxygen adatoms are placed relatively close to the surface, giving a less pronounced dipole than for the M-top case.

**Acknowledgment.** F.V. is indebted to the Generalitat de Catalunya (GenCat) for a predoctoral fellowship. Financial support by the Spanish Ministry of Education and Science (Projects CTQ-08459-CO2-01 and UNBA05-33-001) and Gen-Cat (Projects 2005SGR-00697, 2005PEIR0051/69, and Distinció per a la Promoció de la Recerca Universitària granted to F.I.) is fully acknowledged. Part of the computer time was provided by the Centre de Supercomputació de Catalunya (CESCA) and Barcelona Supercomputing Centre (BSC) through generous grants from Universitat de Barcelona, Fundació Catalana per a la Recerca, and BSC. The research carried out at the Brookhaven National Laboratory was supported by the U.S. Department of Energy (Chemical Sciences Division, Contract DE-AC02-98CH10886).

## References and Notes

- Toth, L. E. *Transition Metal Carbides and Nitrides, Vol. 7 of Refractory Materials*; Academic: New York, 1971.
- Viñes, F.; Sousa, C.; Liu, P.; Rodriguez, J. A.; Illas, F. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 174709.
- Levy, R. B.; Boudart, M. *Science* **1973**, *181*, 547.
- Chen, J. G. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1497.
- Claridge, J. B.; York, A. P. E.; Brungs, A. J.; Marquez-Alvarez, C.; Sloan, J. S.; Tsang, C.; Green, M. L. H. *J. Catal.* **1998**, *180*, 85.
- Brungs, A. J.; York, A. P. E.; Green, M. L. H. *Catal. Lett.* **1999**, *57*, 6.
- Chianelli, R. R.; Berhault, G. *Catal. Today* **1999**, *53*, 35.
- Rodriguez, J. A.; Liu, P.; Dvorak, J.; Jirsak, T.; Gomes, J.; Takahashi, Y.; Nakamura, K. *Surf. Sci.* **2003**, *543*, 675.
- Liu, P.; Rodriguez, J. A. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 10895.
- Nakamura, S.; Takahashi, Y.; Ivanova, A.; Nakamura, K., manuscript submitted.
- St. Clair, T. P.; Oyama, S. T.; Cox, D. F. *Surf. Sci.* **2002**, *511*, 294.
- Liu, P.; Rodriguez, J. A.; Muckerman, J. T. *J. Phys. Chem. B*, manuscript submitted.
- Rodriguez, J. A.; Liu, P.; Gomes, J.; Nakamura, K.; Viñes, F.; Sousa, C.; Illas, F. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 75427.
- Kitaoka, H.; Ozawa, K.; Edamoto, K.; Otani, S. *Surf. Sci.* **2002**, *511*, 359.
- Shirotori, Y.; Sadawa, K.; Ozawa, K.; Edamoto, K.; Otani, S. *Surf. Sci.* **2005**, *584*, 237.
- Storms, E. K. *The Refractory Carbides*; Academic: New York, 1967.
- Frantz, P.; Didziulis, S. V. *Surf. Sci.* **1998**, *412–413*, 384.
- Souda, R.; Aizawa, T.; Otani, S.; Ishizawa, Y. *Surf. Sci.* **1991**, *256*, 19.
- Hwu, H. H.; Zellner, M. B.; Chen, J. G. *J. Catal.* **2005**, *229*, 30.
- Oshima, C.; Aono, M.; Zaima, S.; Shibata, Y.; Kawai, S. *J. Less-Common Met.* **1981**, *82*, 69.
- Souda, R.; Oshima, C.; Otani, S.; Ishizawa, Y.; Aono, M. *Surf. Sci.* **1988**, *199*, 154.
- Santerre, F.; El Khakani, M. A.; Chaker, M.; Dodelet, J. P. *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *148*, 24.
- Pierson, H. O. *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*; Noyes Publications: Westwood, NJ, 1996.
- Emsley, J. *The Elements*, 2nd ed.; Clarendon Press: Oxford, 1991.
- Brauer, G.; Anwand, W.; Nicht, E.-M.; Coleman, P. G.; Knights, A. P.; Schut, H.; Kögel, G.; Wagner, N. *J. Phys.: Condens. Matter* **1995**, *7*, 9091.
- Ozawa, K.; Yoshii, T.; Noda, T.; Edamoto, K.; Tanaka, S. *Surf. Sci.* **2002**, *511*, 421.
- Aizawa, T.; Hayami, W.; Souda, R.; Otani, S.; Tanaka, T.; Ishizawa, Y. *Surf. Sci.* **1996**, *357–358*, 645.
- St. Clair, T. P.; Oyama, S. T.; Cox, D. F. *Surf. Sci.* **2000**, *468*, 62.
- Hayami, W.; Souda, R.; Aizawa, T.; Otani, S.; Ishizawa, Y. *Surf. Sci.* **1996**, *346*, 158.
- Óvári, L.; Kiss, J. *Vacuum* **2005**, *80*, 204.
- Edamoto, K.; Sugihara, M.; Ozawa, K.; Otani, S. *Surf. Sci.* **2004**, *561*, 101.
- Óvári, L.; Kiss, J.; Farkas, A. P.; Solymosi, F. *Surf. Sci.* **2004**, *566*, 1082.
- Bellucci, A.; Gozzi, D.; Latini, A. *Sol. Stat. Ionics* **2004**, *172*, 369.
- St. Clair, T. P.; Oyama, S. T.; Cox, D. F. *Surf. Sci.* **2000**, *468*, 62.
- Bellucci, A.; Gozzi, D.; Kimura, T.; Noda, T.; Otani, S. *Surf. & Coat. Tech.* **2005**, *197*, 294.
- Onuma, A.; Kiyono, H.; Shimada, S.; Desmaison, M. *Solid State Ionics* **2004**, *172*, 417.
- Ahn, J.; Kawanowa, H.; Souda, R. *Surf. Sci.* **1999**, *429*, 338.
- Fukui, K.-I.; Lo, R.-L.; Otani, S.; Iwasawa, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 275.
- Pritchard, M. L.; McCauley, R. L.; Gallaher, B. N.; Thomson, W. *J. Appl. Catal., A* **2004**, *275*, 213.
- Zhang, Y. F.; Viñes, F.; Xu, Y. J.; Li, Y.; Li, J. Q.; Illas, F. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15454.
- DMol3 Module of Cerius2*; ACCELRY S Corp.: San Diego, CA.
- Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558.
- Kresse, G.; Furthmüller, J. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15.
- Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.
- Perdew, J.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671.
- Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- Hammer, B.; Hansen, L. B.; Nørskov, J. K. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 7413.
- Blöchl, P. E. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953.
- Delley, B. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 508.
- Delley, B. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7756.
- Kurth, S.; Perdew, J. P.; Blaha, P. *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, *75*, 889.
- Gajdos, M.; Eichler, A.; Hafner, J. *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, 1141.
- Illas, F.; Moreira, I. de P. R.; Bofill, J. M.; Filatov, M. *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *115*, 587.
- Hammer, B.; Hansen, L. B.; Nørskov, J. K. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 7413.
- <http://www.webelements.com>.
- Petersson, L. G. M.; Bagus, P. S. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 500.
- Michaelides, A.; Hu, P.; Lee, M.-H.; Alavi, A.; King, D. A. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 246103.
- Migani, A.; Sousa, C.; Illas, F. *Surf. Sci.* **2005**, *574*, 297.
- García-Hernández, M.; Bagus, P. S.; Illas, F. *Surf. Sci.* **1998**, *409*, 69.
- Bagus, P. S.; Illas, F.; Pacchioni, G.; Parmigiani, F. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1999**, *100*, 215.
- Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397.



# A Systematic Density Functional Study of Molecular Oxygen Adsorption and Dissociation on the (001) Surface of Group IV–VI Transition Metal Carbides

F. Viñes, C. Sousa, and F. Illas\*

*Departament de Química Física & Institut de Química Teòrica i Computacional (IQTCUB), Universitat de Barcelona & Parc Científic de Barcelona, C/Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain*

P. Liu and J. A. Rodriguez

*Chemistry Department, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973*

*Received: July 13, 2007; In Final Form: August 29, 2007*

A systematic density functional study of the adsorption and dissociation of O<sub>2</sub> on the (001) surface of several transition metal carbides (TMCs; TM = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo) is presented. It is found that O<sub>2</sub> may adsorb molecularly on two different sites with similar adsorption energy. At these sites, either O<sub>2</sub> bridges two surface metal (M) atoms or it is placed directly on top of a M surface atom. A case apart is  $\delta$ -MoC, where O<sub>2</sub> adsorption on top of surface Mo atoms is far up in energy with respect to bridging two surface Mo atoms. The relative stability of O<sub>2</sub> on these TMCs is dominated by the electron back-donation between the surface and O<sub>2</sub> and the stabilization of the resulting partially charged molecule by the surface metal sites. Three reaction paths leading to O<sub>2</sub> dissociation have been considered. The first reaction pathway starts from M–M bridge molecular adsorption and lead to O atoms on top of surface M atoms (TS<sup>M</sup>) and the second one (TS<sup>C</sup>) starts from on top molecular adsorption and lead to final states where O atoms are adsorbed on 3-fold hollow sites neighboring two M and one C surface atoms, while the third pathway (TS<sup>BC</sup>) starts from O on the M–M bridge and leads to TS<sup>C</sup> products. For each reaction path, transition state structures have been located and the corresponding energy barriers obtained. At low temperatures, O<sub>2</sub> dissociation on group IV TMCs can only occur via the TS<sup>BC</sup> pathway whereas at high temperatures it may also take place starting through TS<sup>C</sup>. For the rest of the carbides, only TS<sup>C</sup> and TS<sup>M</sup> paths are possible. The calculated transition state theory rate constants reveal that TMCs of groups IV and V are easy to oxidize whereas this is especially difficult for  $\delta$ -MoC. The rate constant trends follow the calculated energy barriers and explain the oxygen preference for carbon on group IV TMCs and  $\delta$ -MoC, as well as the preference for metal atoms on group V TMCs.

## I. Introduction

Early transition metal carbides (TMCs) exhibit an amazingly broad range of physical and chemical properties,<sup>1</sup> which emerge from their mixed covalent, ionic, and metal bonding. These compounds have properties similar to those displayed by covalent solids, ionic crystals, and transition metals.<sup>2</sup> In this sense, TMCs present simple crystallographic structures, have good electrical and thermal conductivities, are ultrahard materials, and possess very high melting points to the point of being considered as refractory materials. This singular behavior makes TMCs very attractive from fundamental and technological point of views. In the field of catalysis, TMCs have been proposed as alternative to noble metal catalysts because of their lower cost and equal or even better catalytic performance.<sup>3</sup> They can be used to catalyze reactions involving transformation of hydrocarbons,<sup>3,4</sup> conversion of methane to synthesis gas,<sup>5,6</sup> and desulfurization processes,<sup>4,7–12</sup> and recently, their possible applicability to catalyze the water-gas shift reaction<sup>13,14</sup> or even CO oxidation<sup>15</sup> has been pointed out.

Despite these useful properties and promising uses, a key issue must be overcome for the technological applications of the TMCs. This is their relatively easy oxidation, especially at high temperatures.<sup>16,17</sup> The oxidation process implies the removal of carbon atoms from the surface and ultimately the formation of oxycarbides,<sup>18</sup> thus drastically modifying the

chemical properties of these materials.<sup>3,5,7,9</sup> For instance, some studies reveal that for ZrC and TiC a suboxide layer is formed while the carbide is exposed to oxygen at temperatures higher than 1000 °C.<sup>16,17</sup> The presence of oxygen affects the performance of metal–carbide coatings used in the fabrication of mechanical and electronic devices.<sup>1,19–21</sup> Nevertheless, oxycarbides thus formed have interesting properties on their own<sup>4,19,21,22</sup> and can change the catalytic behavior of the carbide making it well suited for other purposes.<sup>23</sup> Oxygen adsorption and surface inclusion is also important for the enhancement of these carbides as stable field electron emitters<sup>24,25</sup> and electron-injecting electrodes in organic light emitters.<sup>26–29</sup>

Many experimental studies have been carried out for oxygen adsorption on carbides and also to establish the properties of oxycarbides; most of them are based on the usual techniques of surface science—LEED,<sup>16,30–32</sup> ARPES,<sup>17</sup> HREED,<sup>33</sup> HREELS,<sup>23,31</sup> NEXAFS23, XPS,<sup>23,26,34–36</sup> XAS,<sup>30</sup> AES<sup>34,37</sup> TDS,<sup>38</sup> UPS,<sup>38</sup> SEM,<sup>37,39</sup> XRD,<sup>37,39,40</sup> STM,<sup>41</sup> and AFM<sup>16</sup>—and essentially focus on few specific carbides: MoC,<sup>23,34–36,38,42,43</sup> TiC,<sup>19,37,40,41</sup> ZrC.<sup>18,16,30,39</sup> Unfortunately, only few experimental articles focus on the (001) surface and, particularly, on the (1 × 1) pattern suboxide layer formed on ZrC and TiC (001) surfaces,<sup>16,17</sup> where it is found that oxygen atoms replace surface carbon atoms.

In spite of the broad interest from the experimental point of view, the number of theoretical studies on the oxidation of

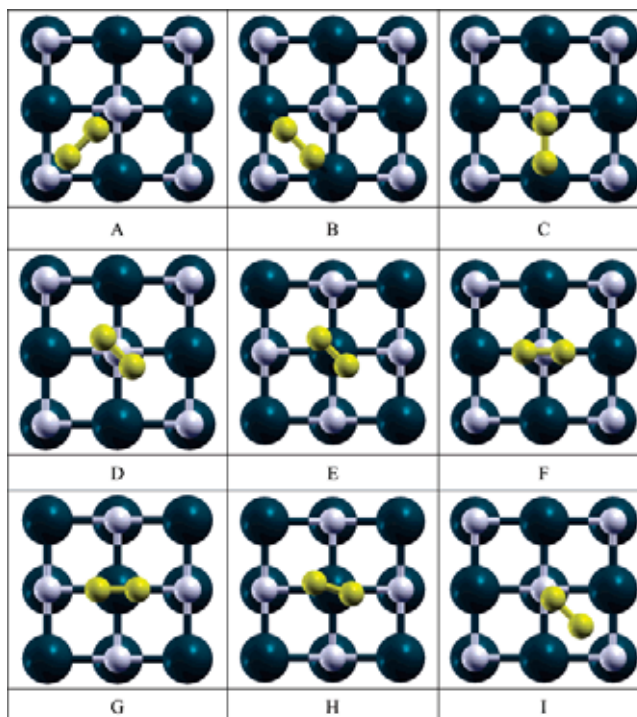
TMCs is quite limited. In a work combining X-ray photoemission spectroscopy (XPS) and calculations on the basis of density functional theory (DFT), Rodriguez et al.<sup>18</sup> found that small doses of O<sub>2</sub> adsorb dissociatively on ZrC(001) and VC(001) surfaces. On ZrC(001), oxygen atoms resulting from dissociation occupy a 3-fold hollow site having two metal and one carbon atom neighbors (MMC site) whereas on VC(001) atomic O is bonded directly on top of a metal atom (M-top). Moreover, O/TiC(001) behaves like ZrC(001).<sup>8</sup> Similar conclusions for the dissociation of O<sub>2</sub> on TiC(001) and VC(001) were reached by Didziulis et al.<sup>44</sup> employing surface cluster models containing 18 atoms and also by Zhang et al.<sup>45</sup> using periodic slab models.

In a very recent article Viñes et al.<sup>46</sup> investigated the trends for atomic O adsorption on the (001) surface of face-centered cubic (fcc) TMCs of groups IV–VI. This particular surface was chosen because it is the most stable one and exhibits both M and C sites making it particularly interesting from the catalysis point of view. This work classifies these TMCs in three sets depending on their behavior toward atomic oxygen. In the first set one has group IV TMCs where atomic oxygen adsorbs on MMC sites. The second set contains just TaC where atomic oxygen adsorbs on M-top sites, whereas the third set includes those TMCs where both sites (MMC or M-top) are possible. In another recent work studying adsorption of O<sub>2</sub> on TiC(001) and VC(001), Zhang et al.<sup>47</sup> provide compelling evidence that, in addition to thermodynamics, kinetic aspects can play an important role in the oxidation process. For instance, a precursor for dissociation implying an O<sub>2</sub> molecule adsorbed bridging two surface metal atoms is found in both systems, and this precursor leads to O<sub>2</sub> dissociation and atomic O adsorption on MMC sites of TiC(001) but on MMC and M-top sites of VC(001). For the O<sub>2</sub>/VC(001) system, the barrier leading to M-top sites is smaller than that leading to MMC sites and, consequently, the final result is that atomic O is bonded to surface metal atoms, matching perfectly well with the experimental results,<sup>18,21</sup> despite the fact that from a pure thermodynamic point of view multisite adsorption could be expected.<sup>46</sup> For this reason, a detailed study of the kinetics for O<sub>2</sub> dissociation on TMCs seems to be mandatory.

In this work, a systematic study of the adsorption and dissociation of O<sub>2</sub> on the (001) surface of TMCs of groups IV–VI is presented; computational details and models are described in section II; results for the extensive search of the main adsorption sites of molecular oxygen, characterization of the transition states (TS) for O<sub>2</sub> dissociation, and estimation of kinetic constants for the reaction paths are presented and discussed in section III, whereas section IV summarizes the main conclusions.

## II. Computational Details and Surface Models

All calculations were carried out on slab models of the TMCs and with employment of a periodic version of the usual Kohn–Sham implementation of DFT with the PW91 form of the generalized gradient approximation (GGA) for the exchange–correlation.<sup>48</sup> The atomic cores are represented by the projected augmented plane-wave (PAW) method of Blöchl.<sup>49</sup> This representation of the core states allows one to obtain converged results with a cutoff kinetic energy of 415 eV for the plane wave basis set. A Monkhorst–Pack grid<sup>50</sup> has been used to select the special *k*-points necessary to carry out numerical integrations in the reciprocal space. The number of *k*-points in each direction has been adapted for each system and reported in our previous study.<sup>2</sup> A conjugated gradient algorithm with



**Figure 1.** Top view of the possible adsorption sites for the oxygen molecule on the (001) surface of TMCs at a  $\theta(\text{O}_2) = 0.5$  ML.

an energy criterion of 0.001 eV has been used for the atomic convergence, ensuring forces to be in all cases smaller than 0.03 eV/Å.

In this study, the (001) surface of several TMCs has been considered because this is the most stable one as expected from the fcc crystal packing of these compounds. Note, however, that, in the case of MoC, fcc packing is only present at the  $\delta$  phase which occurs at high temperatures. Hence, this is commonly denoted as  $\delta$ -MoC. The (001) surface has the same number of carbon and metal atoms and displays a significant rumpling with the carbon atoms displaced outward toward the vacuum while the metal atoms relax inward. A complete account of the surface structure of the TMC(001) surfaces including an exhaustive description of the rumpling effects can be found in previous work.<sup>2</sup> Here, the corresponding surfaces have been modeled by slab models repeated periodically with a vacuum region of 10 Å between repeated slabs. The slabs have been constructed using the lattice parameter optimized for the bulk and reported in a previous work;<sup>2</sup> they contain four atomic layers, and the two outermost ones are completely allowed to relax.

Molecular oxygen can be bound to the (001) surface of TMCs on 9 different high-symmetry adsorption sites having its molecular axis parallel to the surface; see Figure 1. These can be denoted and described as follows: (A) bridging two carbon atoms; (B) bridging two metal atoms; (C) bridging one metal and one carbon atom; (D) on top of a carbon atom with the molecular axis parallel to the metal–metal axis; (E) on top of a metal atom with the molecular axis parallel to the carbon–carbon axis; (F) on top of a carbon atom with the oxygen atoms oriented toward metal atoms; (G) on top of a metal atom with the oxygen atoms oriented toward carbon atoms; (H) on top of a metal atom with the oxygen atoms oriented toward MMC sites; (I) with the O<sub>2</sub> center of mass above a MMC site and the oxygen atoms oriented toward MMC sites. No cases having the molecular axis perpendicular to the surface have been considered since Zhang et al. reported that such configuration leads to weak physisorption on the TiC(001) surface.<sup>45</sup>

**TABLE 1: Adsorption Energy  $E_{\text{ads}}$  (in eV/Molecule), Distance from the Oxygen Molecule Center of Mass to the Surface,  $d_{\perp}$ , Distance between an O Atom and the Nearest Metal Surface Atom,  $d(\text{MO})$ , and Distance between O Atoms in the  $\text{O}_2$  Molecule,  $d(\text{OO})$ , for the Adsorption Conformations B and G Detailed in Figure 1<sup>a</sup>**

param	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC	$\delta$ -MoC
Conformation B							
$E_{\text{ads}}$	-0.45	-0.87	-0.98	-1.07	-1.77	-2.52	-3.69
$d_{\perp}$	1.85	1.99	1.95	1.78	1.85	1.83	1.84
$d(\text{MO})$	2.04	2.22	2.17	1.93	2.05	2.02	2.02
$d(\text{OO})$	1.35	1.35	1.36	1.38	1.40	1.43	1.40
Conformation G							
$E_{\text{ads}}$	-0.27	-0.69	-0.73	-0.90	-1.73	-2.51	-2.89
$d_{\perp}$	1.87	2.09	2.03	1.70	1.84	1.80	1.80
$d(\text{MO})$	1.99	2.20	2.15	1.84	1.98	1.95	1.94
$d(\text{OO})$	1.37	1.35	1.37	1.43	1.46	1.48	1.44

<sup>a</sup> All distances are given in Å.

The calculations were carried out for a  $\text{O}_2$  coverage of 0.5 monolayers (ML) using a  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})45^\circ$  unit cell (Figure 1). At this coverage, the distance between neighboring  $\text{O}_2$  molecules ranges from 5.9 Å (TiC) to 6.7 Å (ZrC). Upon  $\text{O}_2$  dissociation, the surface is fully covered by atomic O. The final situation corresponds to one O atom/surface (M or C) atom coverage; we define this as 1.0 ML. In all cases the oxygen molecule has been placed 2 Å above the surface as a starting point and the two outermost layers of the slab and the position of atoms forming the  $\text{O}_2$  molecule have been completely allowed to relax in all the directions. Once the final geometries are obtained, the adsorption energies have been calculated according to the following equation:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{O}_2/\text{MC}(001)} - (E_{\text{O}_2} + E_{\text{MC}(001)}) \quad (1)$$

Here  $E_{\text{MC}(001)}$  is the total energy of the relaxed surface,  $E_{\text{O}_2}$  is the energy of an oxygen molecule in the vacuum obtained through a broken symmetry spin-polarized calculation of a single oxygen molecule in a  $9 \times 10 \times 11$  Å asymmetric box, and  $E_{\text{O}_2/\text{MC}(001)}$  is the energy of the system with the adsorbed oxygen atoms.

To better understand the nature of the interaction of  $\text{O}_2$  with the TMC surfaces in the preferred adsorption sites, the electronic structure has been analyzed through different techniques. These are the Bader “atoms in molecules” analysis of charge density which allows one to define atomic charges in a rigorous way,<sup>51</sup> the projected density of states (PDOS), the analysis of the electron localization function (ELF),<sup>52</sup> and the variation of the work function ( $\phi$ ) of the surface after adsorption. It is worth pointing out that, at present, the use of a plane wave basis set limits the applicability of Bader and ELF analysis since the complete topological analysis cannot be carried out.

All calculations have been carried out using a parallel version of the VASP 4.6 code.<sup>53–55</sup>

### III. Results and Discussion

**A.  $\text{O}_2$  Molecular Adsorption.** Spin-polarized geometry optimization calculations for  $\text{O}_2$  on the (001) surface of all TMCs have been carried out considering all possible adsorption configurations shown in Figure 1. Of these initial conformations, only the one where oxygen is bridging two metal atoms (case B) and the one where oxygen is adsorbed on top of a metal atom with the oxygen atoms pointing to the neighbor carbon atoms (case G) will be examined in detail (see Table 1), since the other possibilities either evolved to these preferred sites or lead to minima with noticeable smaller (in absolute value) adsorption energies. From the calculated results, the  $\text{O}_2$  preference for surface metal atoms is evident, in spite of the preference

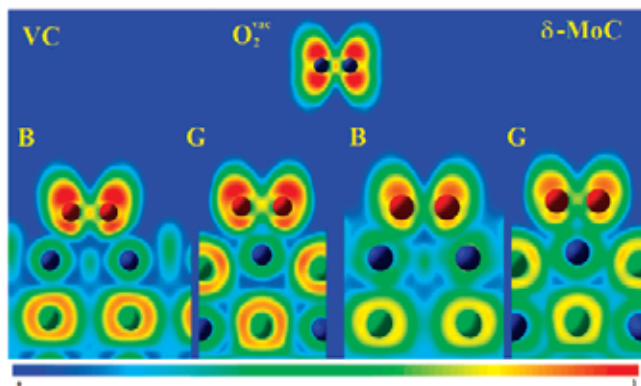
**TABLE 2: Net Charges in the M and C Atoms for Clean TMC(001) Surfaces Obtained from a Bader Charge Density Analysis<sup>a</sup>**

param	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC	$\delta$ -MoC
Clean Surface							
$Q_{\text{M}}$	1.74	1.79	2.00	1.53	1.67	1.90	1.40
$Q_{\text{C}}$	-1.70	-1.77	-1.95	-1.42	-1.57	-1.77	-1.39
Conformation B							
$\Delta Q_{\text{M}}$	0.05	0.16	0.14	0.16	0.31	0.31	0.41
$\Delta Q_{\text{C}}$	0.23	0.13	0.15	0.11	0.02	0.04	-0.01
$\Delta Q_{\text{O}}$	-0.36	-0.37	-0.41	-0.38	-0.45	-0.51	-0.40
Conformation G							
$\Delta Q_{\text{M}}$	0.12	0.20	0.21	0.29	0.46	0.45	0.68
$\Delta Q_{\text{C}}$	0.25	0.17	0.17	0.10	0.08	0.07	0.08
$\Delta Q_{\text{O}}$	-0.35	-0.33	-0.36	-0.37	-0.44	-0.48	-0.43

<sup>a</sup> Variation of the net charges ( $\Delta Q$ ) of the surface atoms for  $\text{O}_2$  adsorbed on B and G sites of the (001) surface at 0.5 ML coverage with respect to the clean relaxed (001) surface are also given.  $\Delta Q_{\text{O}}$  is defined with respect to the gas-phase oxygen molecule. All values are in atomic units.

in many cases of atomic oxygen for carbon surface atoms.<sup>46</sup> Hereafter, smaller and larger adsorption energies refer to the corresponding absolute values. Thus, the adsorption energy on case G is always smaller than that of case B, although both remain close in energy for many TMCs. In fact, G conformation adsorption energies are  $\sim 0.17$  eV smaller than B ones for group IV TMCs or VC, and the differences in stability become negligible on NbC ( $\sim 0.04$  eV) and TaC ( $\sim 0.01$  eV). Interestingly, the difference in adsorption energies is significantly high on  $\delta$ -MoC,  $\sim 0.8$  eV, disfavoring the G conformation. In any case, the adsorption energies are large enough to consider this as a chemisorption process, in all the cases.

Inspection of the interatomic distances in Table 1 reveals an elongation of the oxygen molecule internuclear distance in the B and G conformations, from a value of 1.24 Å in the vacuum to values around 1.35 Å for group IV TMCs and values between 1.40 and 1.50 Å for the rest of carbides considered here. This bond distance elongation is a consequence of electron density transfer from the surface to the  $2\pi_g^*$  orbital of the  $\text{O}_2$  molecule with a concomitant weakening of the O–O bond. A more quantitative measure of the charge transfer to  $\text{O}_2$  can be reached by inspection of the atomic charges obtained through a Bader analysis (Table 2). Moreover, the absence of a direct correlation between the adsorption energy and the calculated Bader charge on  $\text{O}_2$  indicates that although the adsorption energy is dominated by the oxygen molecule charge, there is a non-negligible covalent contribution to the surface–adsorbate bond. This is corroborated by the ELF plots in Figure 2, where we compare the adsorption of  $\text{O}_2$  on VC and  $\delta$ -MoC. In these plots, the charge transfer from the surface to the  $2\pi_g^*$  level through the



**Figure 2.** ELF maps of  $O_2$  adsorption cases B and G (Figure 1) on VC(001) and  $\delta$ -MoC(001) surfaces and the  $O_2$  in the vacuum system ( $O_2^{\text{vac}}$ ).

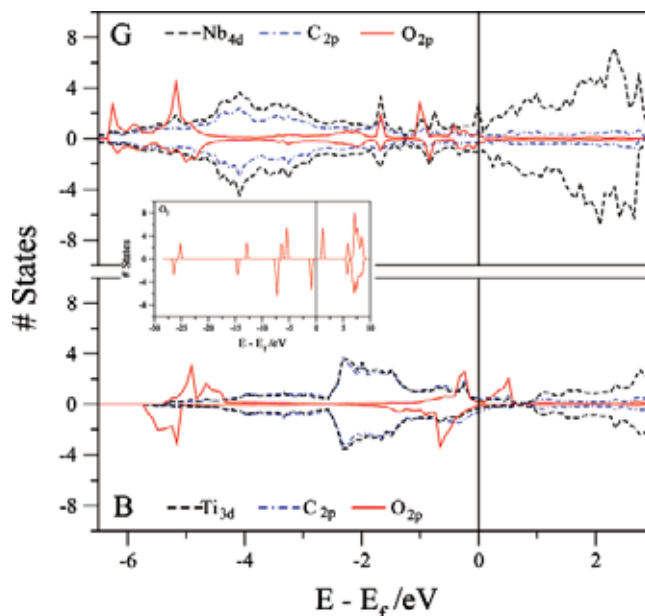
**TABLE 3: Work Function ( $\phi$ ) Values (in eV) for the Adsorption Conformations B and G and the Clean Surfaces<sup>2</sup>**

type	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC	$\delta$ -MoC
clean	4.40	3.97	4.02	4.19	3.66	3.61	4.38
B	7.26	6.96	7.04	7.06	6.73	6.68	5.90
G	7.03	6.49	6.57	6.81	7.05	6.91	6.43

well-know back-donation mechanism<sup>56</sup> is rather apparent. Compared to the oxygen molecule in the vacuum, a weakening of the lobe of high ELF value contour between the oxygen atoms of the chemisorbed molecule is observed which is consistent with a weakening of the O–O bond provoked by the back-donation contribution. It is also clear that the metal carbide with the highest molecular oxygen adsorption energy,  $\delta$ -MoC (see Table 1), has the less ionic (or more covalent) surface– $O_2$  bond, as seen in the ELF through an accumulation of electrons between the adsorbate and the substrate.

Interestingly, we did find important correlations between the redistribution of charge in the metal carbide surfaces and the adsorption energy of the  $O_2$  molecule. From Table 1 some trends on the adsorption of  $O_2$  on the TMC(001) surfaces are clearly seen. Thus, in the direction of going down group IV,  $E_{\text{ads}}$  increases from the third series to the fourth but remains almost equal from the fourth to the fifth series. This trend is related to the charge separation in the surface (Table 2). In the third series the metal atoms are less charged than in the fourth and fifth, which are similarly charged. In group V, the adsorption energy also increases going down the group (Table 1) following the charge redistribution variation (Table 2). In this sense, the  $O_2$  adsorption energy along the groups is closely related to an ionic stabilization between the negatively charged oxygen molecule and the positively charged neighbor metal surface atoms. On the other hand, the distances to surface and to neighbor metal atoms are related to the work function ( $\phi$ ) of the clean surfaces which for the third series is larger than for the fourth and fifth series, where it is similar (see Table 3).<sup>2</sup> Thus, it seems that the  $O_2$  molecule gets closer to the surface on the third series of TMCs to compensate the extra cost for charge redistribution. The work functions change in Table 3 becoming larger as more negatively charged is the  $O_2$  molecule and more distant it is from the surface (i.e., formation of an external dipole moment on the carbide substrate) although the relative changes are small. The increases on  $\phi$  are drastic, being  $\sim 1.5$  eV for  $\delta$ -MoC and larger than 3 eV for the rest of the TMCs.

Due to the interactions with the surface, the open shell character of  $O_2$  either disappears upon adsorption, specifically on TiC(001), VC(001), and TaC(001), or is highly weakened, on the rest of the TMC(001) surfaces. The PDOS or the spin



**Figure 3.** PSDOS of the adsorption cases G on NbC(001) surface and B on TiC(001). The  $\alpha$  and  $\beta$  states are represented by positive and negative values respectively. Energies are corrected to the Fermi level. The inside graph shows the  $O_2$ -free PSDOS reference.

PDOS (PSDOS) reveal that the outer molecular orbitals of  $O_2$  overlap with surface states of the carbides (Figure 3). The partially occupied  $2\pi_g^*$  orbitals of the free  $O_2$  become occupied and appear mixed with surface states of the substrate carbide located below the Fermi level. The inner  $2\sigma_g$  and  $2\sigma_u^*$  MO remain unaffected by the adsorption except by an energy shift to lower energies due to the carbide  $\rightarrow O_2$  charge transfer. The only difference between adsorption cases B and G is that the  $2\pi_u$  orbital does not efficiently overlap with any surface orbital in the case of B whereas for G there is a major direct interaction with the metal atom directly below  $O_2$ .

**B. Search and Identification of the Transition State Structures.** Transition states (TS) for  $O_2$  dissociation have been located through the climbing image nudged elastic band<sup>57</sup> (CI-NEB) method implemented on VASP. Eight images connecting reactants and products have been used in all cases. The TS search procedure involved a first CI-NEB calculation using a force criteria of  $0.03$  eV/Å as convergence criteria, fixing the substrate, and relaxing the  $O_2$  molecule completely. This was followed by a quasi-Newton relaxation of the highest image of the CI-NEB, using a force threshold of  $0.02$  eV/Å and allowing both the molecule and the two outermost atomic layers of the slab to relax while fixing the innermost two atomic layers as in the bulk. Stationary points fulfilling the force criteria defined above have been further characterized as TS through vibrational frequencies analysis obtained from the Hessian matrix of the energy. A similar frequency analysis has also been carried out to characterize reactants and products as minima in the potential energy surface.

The energy barriers have been calculated as the difference in energy between the TS and the precursor state, and they have been corrected for the point zero energy adding the energy of each first vibrational state to the reactants and TS structures. Six vibrational modes of the  $O_2$  have been taken into consideration for the calculation of the zero point energy of the precursor and of the TS. For gas-phase  $O_2$  there is only one vibrational mode but the interaction with the surface frustrates the rotation and translation modes and transform them into five additional vibrational modes. Thus, the energies

**TABLE 4: Structural Parameters for TS Structures Corresponding to the TS<sup>C</sup> and TS<sup>M</sup> Paths from Precursors B (TS<sup>M</sup> and TS<sup>BC</sup>) or G (TS<sup>C</sup>)<sup>a</sup>**

path	param	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC	$\delta$ -MoC
TS <sup>M</sup>	$E_{\text{barr}}$	—	—	—	0.64	0.82	0.47	1.70
	$d_{\perp}$	—	—	—	1.66	1.77	1.78	1.77
	$d(\text{OO})$	—	—	—	1.68	1.76	1.68	1.58
TS <sup>BC</sup>	$E_{\text{barr}}$	0.22	0.19	0.21	—	—	—	1.15
	$d_{\perp}$	1.78	1.92	1.84	—	—	—	1.67
	$d(\text{OO})$	1.35	1.37	1.38	—	—	—	2.28
TS <sup>C</sup>	$E_{\text{barr}}$	0.19	0.16	0.19	1.05	1.30	1.29	—
	$E_{\text{barr}}^{\text{eff}}$	0.37	0.33	0.42	—	—	—	—
	$d_{\perp}$	1.81	1.88	1.80	1.70	1.33	1.52	—
	$d(\text{OO})$	1.37	1.36	1.38	1.82	1.96	2.15	—
	$d(\text{MO})$	2.00	2.20	2.12	1.77	1.89	1.85	—
	$\alpha(\text{MOO})$	39	35	37	61	62	70	—

<sup>a</sup> Zero point corrected energy barrier ( $E_{\text{barr}}$  in eV/molecule) from the precursor and effective barrier energy ( $E_{\text{barr}}^{\text{eff}}$ ) for the TS<sup>C</sup> path including energy difference of precursor G from more stable precursor B when appropriate. The perpendicular distance from the surface to the O<sub>2</sub> center of mass is  $d_{\perp}$ , the O—O distance in the O<sub>2</sub> molecule is  $d(\text{OO})$ , and  $\alpha(\text{MOO})$  is the bond angle in deg. All distances are given in Å.

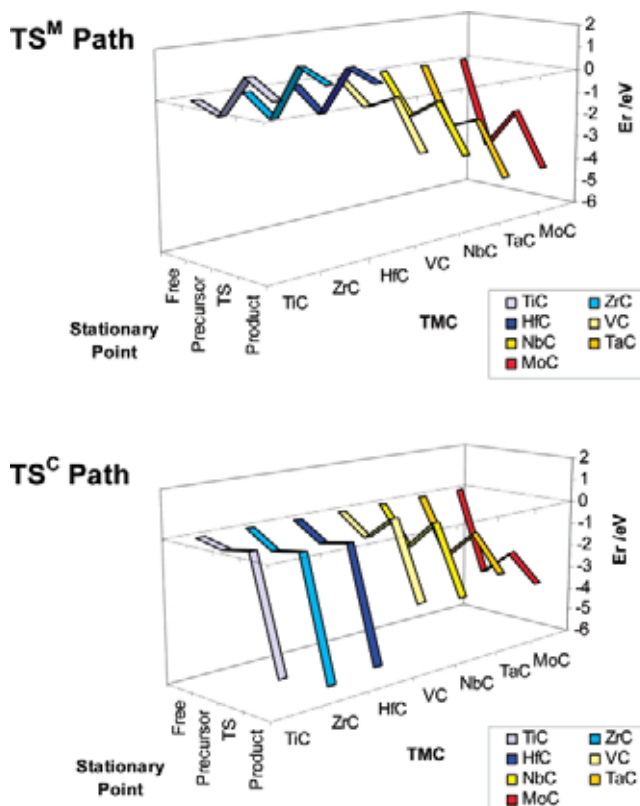
of the precursor and TS are corrected to zero point with the following equation:

$$E_{\text{corr}} = E + \sum_{i=1}^{\text{MNV}} \frac{1}{2} h\nu_i \quad (2)$$

Here  $E_{\text{corr}}$  represents the energy with the correction to zero point,  $E$  is the total energy of the corresponding stationary point, MNV is the number of vibrational normal modes,  $h$  is the Planck constant, and  $\nu_i$  is the frequency of the vibrational normal mode  $i$ . The corrected energy barriers ( $E_{\text{barr}}$ ) are listed in Table 4.

The influence of the exchange correlation potential on the calculated energy barrier has been tested in some systems. In general, the values obtained using the PW91 exchange-correlation potential are higher than those obtained using the RPBE exchange-correlation potential.<sup>58</sup> Comparing the energy barriers obtained through PW91 or RPBE reveals a constant ratio of 1.64 with an error of less of 1%. Therefore, while the absolute values of the calculated barriers have to be taken with caution, the relative values are meaningful. Consequently, the conclusions of this work concerning the oxidation of different TMCs will not depend on the choice of one or another potential.

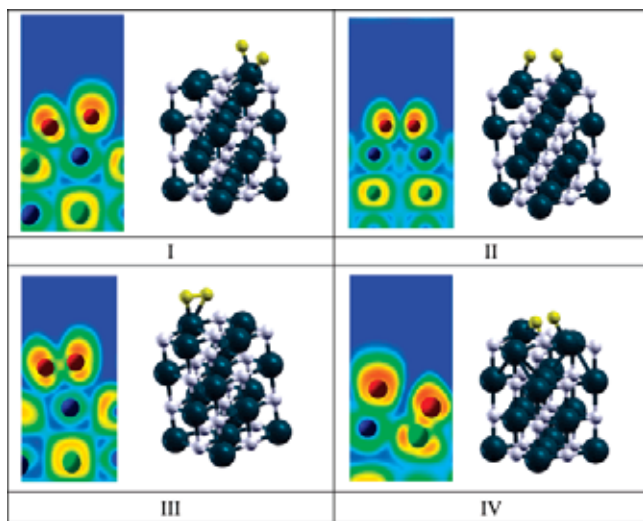
As commented above, previous work<sup>46</sup> has shown that O atoms prefer to be adsorbed on top of metal surface atoms (M-top) and/or on a  $\eta^3$ -hollow site bonding two metal and one carbon surface atoms (MMC) although one must realize that in the latter case the O atom is significantly closer to the C atom. A detailed analysis of the structure of the B and G initial precursors, described in the previous section, suggests that the easiest way to dissociate O<sub>2</sub> to O atoms adsorbed on M-top sites was starting from B; we will refer to this reaction pathway as TS<sup>M</sup>. In a similar way, the G precursor can be considered as a good starting point to O<sub>2</sub> dissociation in O atoms adsorbed on MMC sites, hereafter referred to as the TS<sup>C</sup> pathway. This latter possibility was not explored in the previous work of Zhang et al.<sup>47</sup> concerning O<sub>2</sub> dissociation on TiC(001) and VC(001). Here, we explicitly explore the possibility of O<sub>2</sub> dissociation through two different precursors, each leading to different final adsorption states. In addition, following Zhang et al.,<sup>47</sup> a third pathway (TS<sup>BC</sup>) has been explored starting from the B precursor and leading directly to adsorption at MMC sites. The latter has been explored for group IV TMCs and  $\delta$ -MoC only because in these cases there is a noticeable energy difference between B and G precursors.



**Figure 4.** Graphical representations of the minimum energy paths (MEP) of the breaking of O<sub>2</sub> on different TMC. The TS<sup>M</sup> path refers to MEP connecting the B precursor and a final state where oxygen atoms are placed on the M-top site. The TS<sup>C</sup> path refers to MEP connecting G precursor and a final state where oxygen atoms are placed on a MMC site. Free points are the reference energies when O<sub>2</sub> is not adsorbed on TMC.  $E_r$  values are energies corrected to the gas phase (free) reference, with values given in eV.

Figure 4 illustrates the minimum energy path (MEP) of two of the possible fragmentation processes. These are with O atoms above M-top sites (TS<sup>M</sup> path) or above MMC sites (TS<sup>C</sup> path). From Figure 4 several conclusions can be derived. First, the TS<sup>M</sup> path is not favored for group IV TMCs because of thermodynamic reasons; the product is higher in energy than the precursor. Moreover, all attempts to find a TS failed, the highest points of the CI-NEB presenting more than one imaginary vibrational frequencies even after refining to minimize the forces on the atoms. However, for this group of TMCs, TS structures are located and characterized for the TS<sup>C</sup> and TS<sup>BC</sup> pathways which indeed are thermodynamically favored. Moreover, the TS<sup>BC</sup> reaction pathway exhibits an energy barrier which is only slightly higher than that of the TS<sup>C</sup> path (Table 4). Therefore, both B and G precursors should be considered. Notice that the calculated energy barriers for both pathways are rather small (Table 4 and Figure 4) indicating that O<sub>2</sub> dissociation is predicted to be rather fast (see the next section for more details).

For the rest of TMCs, both TS<sup>C</sup> and TS<sup>M</sup> paths are possible, but the energy barriers are significantly lower for TS<sup>M</sup> path on group V TMCs, so the final result is that almost all the oxygen atoms would end up occupying M-top sites. This fact goes against what is predicted from thermodynamic ground for the VC and NbC, where atomic O slightly prefers to bond on MMC sites instead of M-top sites. Despite thermodynamics arguments, kinetics play a key role on these systems, and the final result is that O atoms are bonded to metal surface atoms, a fact that has been observed in some experiments.<sup>10</sup> In some cases, migration from top to MMC sites will occur after heating and/or waiting

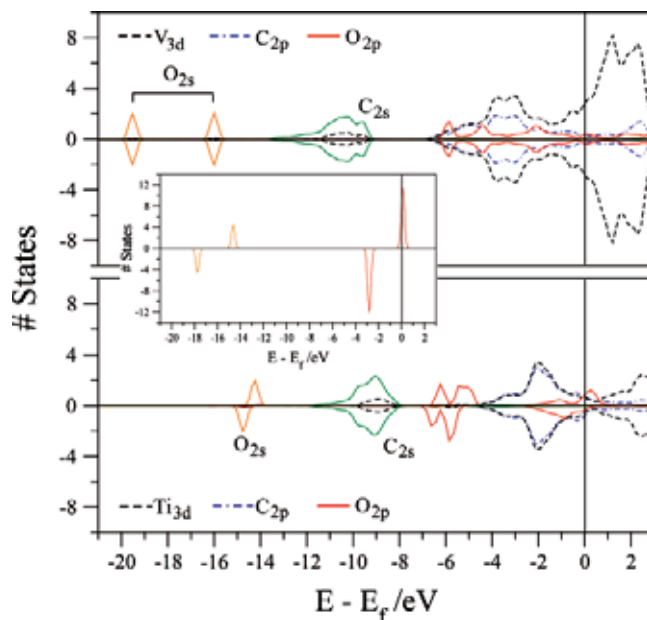


**Figure 5.** Geometries and ELF plots of some relevant transition states of the dissociation of O<sub>2</sub> on the (001) surface of TMCs (I) TS<sup>C</sup> of NbC, (II) TS<sup>M</sup> on NbC, (III) TS<sup>C</sup> on TiC, and (IV) TS<sup>C</sup> on  $\delta$ -MoC.

enough time. This behavior is not observed for TaC, because M-top sites are the thermodynamically favored adsorption sites for atomic oxygen adsorption. Nevertheless, sample heating could let the M-top oxygen atoms diffuse on the surface and occupy the adsorption MMC sites which share similar energy stability.

Eventually, the  $\delta$ -MoC system is special in the sense that the precursor and final states are close in energy, but the TS<sup>C</sup> path from precursor G is not further considered since, in spite of having energy barrier similar to that for the path from precursor B—only 0.04 eV higher—it implies a diffusion energy difference of  $\sim 0.8$  eV, which makes the effective kinetic constant very small (see further discussion on kinetic constants below). Therefore, only TS<sup>M</sup> and TS<sup>BC</sup> paths have been considered. The final result is that the TS<sup>BC</sup> barrier is  $\sim 0.5$  eV lower than the TS<sup>M</sup>, just the inverse of the group V carbides. This fact is explained by the known preference of oxygen for carbon on  $\delta$ -MoC, reported previously.<sup>46</sup> As before, a maintained heating of the system is expected to allow the diffusion on the surface and the occupancy of M-top sites, despite that it may be sufficient to enable the removal of carbon of the surface and formation of oxycarbides.

After examination of the TS geometries (Figure 5), it is worth pointing out that, for group IV TMCs, the TS structures for the TS<sup>C</sup> and TS<sup>BC</sup> paths closely resemble the precursor state (Figure 5, panel III). In fact, no special elongation of the O<sub>2</sub> is found (Table 4) but a minor approximation toward the surface accompanied by a slight displacement of the molecule. No significant changes are found on the surface Bader charges and work functions, and the ELF plot still shows the bonding between the oxygen atoms (Figure 5). This is not the case for rest of the TS corresponding to the remaining TMCs. On one hand, despite the similarity with group IV TMCs, the TS of the TS<sup>C</sup> path for the group V and of the TS<sup>BC</sup> path on  $\delta$ -MoC shows a break up of the bond between the oxygen atoms (Figure 5, panel I) and a shift toward the surface. The most remarkable case is TaC because here the TS resembles the precursor state E (see Figure 1) but with the O<sub>2</sub> broken. This molecule breaking is corroborated by the significant elongation of the O–O distance—from values  $\sim 1.45$  Å (Table 1) to values  $\sim 1.85$  Å (Table 4)—as a result of a direct charge transfer from mainly the metal surface neighbor atoms to the  $2\pi_g^*$  which eventually breaks the bond leading to two independent O atoms as seen



**Figure 6.** PSDOS of the transition states of the TS<sup>C</sup> path on VC(001) (top panel) and on TiC(001) (bottom panel). The  $\alpha$  and  $\beta$  states are represented by positive and negative values, respectively. Energies are corrected to the Fermi level. The inside graph shows the atomic oxygen PDOS reference.

on the ELF plots of Figure 5. On the other hand, this surface charge transfer is also appreciated, but less pronounced, on the TS<sup>M</sup> path. In this latter case, the oxygen molecule slightly approaches the surface and the O atoms are separated but remain at a  $\sim 1.70$  Å distance. Nevertheless, the ELF plot still shows a complete cleavage of the O<sub>2</sub> molecule. The Bader charges and an increase of the work functions also point out this charge transfer.

$\delta$ -MoC, despite being a case similar to that of group V TMCs, presents a somewhat different behavior. The corresponding TS for the TS<sup>M</sup> path is similar to the TS of group V TMCs but with a slightly shorter O–O distance. Besides, the TS for the TS<sup>BC</sup> path is similar to precursor state C, and as seen in the ELF plot in Figure 5 and also detected in the corresponding PSDOS (Figure 6), a covalent bond is created between one of the O atoms and the surface C atom. Thus, it resembles the special bonding of O in  $\delta$ -MoC reported previously.<sup>46</sup> This covalent bond is responsible for the deviations in Bader charges with respect to the behavior of the other TMCs with a highly negatively charged O atom ( $-1.26$ ) and a positively charged C surface atom ( $+1.63$ ).

**C. Calculation of the Rate Constants.** Calculation of the rate constants for O<sub>2</sub> dissociation on TMC(001) surfaces has been carried out according to the following procedure. Once the zero point energies have been taken into account, reaction rate constants have been estimated from transition state theory, using the vibrational frequencies in the harmonic approach to estimate the entropy contribution to the free energy variation. Hence,

$$k = \left( \frac{k_B T}{h} \right) \left( \frac{q^{\text{TS}}}{q^{\text{P}}} \right) e^{-(E_{\text{barr}}/k_B T)} \quad (3)$$

where  $k$  is the reaction rate constant of the dissociation of O<sub>2</sub>,  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $T$  is the temperature, and  $q^{\text{TS}}$  and  $q^{\text{P}}$  are the (vibrational) partition functions of the TS and the precursor state, respectively. No change on the electronic ground state is expected, and neither rotational nor translational partition

**TABLE 5: Calculated Rate Constants at 300 K (in s<sup>-1</sup>) for O<sub>2</sub> Dissociation on the (001) Surface of TMCs<sup>a</sup>**

param	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC	δ-MoC
$k(\text{TS}^{\text{M}})$	—	—	—	$1.13 \times 10^2$	$1.22 \times 10^2$	$1.26 \times 10^5$	$1.07 \times 10^{-16}$
$k(\text{TS}^{\text{BC}})$	$1.33 \times 10^7$	$1.43 \times 10^7$	$8.46 \times 10^6$	—	—	—	$1.02 \times 10^{-9}$
$k(\text{TS}^{\text{C}})$	$2.94 \times 10^7$	$9.22 \times 10^7$	$2.93 \times 10^7$	$4.75 \times 10^{-6}$	$8.63 \times 10^{-6}$	$4.94 \times 10^{-9}$	—
$k_{\text{eff}}(\text{TS}^{\text{C}})$	$2.79 \times 10^4$	$8.72 \times 10^4$	$1.85 \times 10^3$	—	—	—	—

<sup>a</sup> Effective rate constants taking into account the energy difference between precursor G and more stable precursor B is also given when appropriate.

functions were considered. Thus, the partition function for the TS or for the precursor is determined from the vibrational partition function only. These are given by

$$q_v = \prod_i^{\text{MNV}} e^{-\frac{(h\nu_i/k_{\text{B}}T)}{2}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\frac{(h\nu_i/k_{\text{B}}T)}{2}}} \quad (4)$$

where  $q_v$  is the vibrational partition function for the target state and  $T$  is the temperature in K. Now, notice that for group IV TMCs, VC and δ-MoC, the TS<sup>C</sup> from precursor G would imply a diffusion of the O<sub>2</sub> molecule from the most stable precursor B to G. In this sense it is more appropriate to calculate an effective rate constant including this diffusion energy difference. The effective rate constants ( $k_{\text{eff}}$ ) are defined as follows:

$$k_{\text{eff}} = k \cdot e^{-\frac{E_{\text{diff}}}{k_{\text{B}}T}} \quad (5)$$

Here  $k$  is the rate constant as in eq 3 and  $E_{\text{diff}}$  is the energy difference between B and G precursors.

The calculated reaction rate constants at 300 K are reported in Table 5. An examination of the rate constants reveals that, among the studied TMCs, group IV TMCs are the most active systems for O<sub>2</sub> dissociation. Their rate constants are in the range of 10<sup>7</sup>–10<sup>8</sup> s<sup>-1</sup>. In all cases, O<sub>2</sub> dissociation from precursor G through TS<sup>C</sup> appears to be significantly faster. Nevertheless, it is important to realize that in these cases the G precursor lies at a significantly higher energy. As a consequence, the effective rate constants for TS<sup>C</sup> are 3 orders of magnitude smaller than those corresponding to the TS<sup>BC</sup> path. Notice that for HfC the effect of  $E_{\text{diff}}$  is even larger with 4 orders of magnitude reduction to the point that it becomes the group IV TMC which is harder to oxidize. From the preceding discussion it is clear that, for this series of TMCs, the reaction will proceed through TS<sup>BC</sup> at low temperatures with increasing contribution of TS<sup>C</sup> at higher temperatures. In particular, both pathways will be effective for O<sub>2</sub> dissociation at refractory temperatures over 1000 °C.

For the rest of TMCs, O<sub>2</sub> dissociation could proceed through TS<sup>C</sup> or TS<sup>M</sup> because both precursors (B and G) exhibit similar energy and therefore would be equally populated. However, the energy barrier for the process through TS<sup>M</sup> is markedly smaller than for TS<sup>C</sup>. Consequently, the calculated rate constant for the process through TS<sup>M</sup> appears to be 8 orders of magnitude larger than that through TS<sup>C</sup> for VC and NbC and 14 orders for TaC. Among group V TMCs, the TS<sup>M</sup> path for O<sub>2</sub> dissociation on TaC is predicted to be the fastest. Curiously, O<sub>2</sub> dissociation on δ-MoC is 7 orders of magnitude faster through TS<sup>BC</sup> than through the TS<sup>M</sup> path despite the fact that the final state is slightly less favorable.<sup>46</sup> In any case, the rate constant for O<sub>2</sub> dissociation on δ-MoC is the smallest one among all the carbides studied. According to this, the O<sub>2</sub> molecule could adsorb fast but the O<sub>2</sub> → 2O process will be relatively slow on a flat, perfect, δ-MoC surface unless the surface coverage is high enough. This may indeed be the case since the molecular oxygen

adsorption energy on δ-MoC is precisely the highest among the studied carbides. Clearly, the adsorbed O<sub>2</sub> dissociation rate is also likely to be faster on surface defects, like steps, and also could be enhanced by a final C ↔ O exchange with the carbide lattice.

#### IV. Summary and Conclusions

In this article, a systematic density functional study of the adsorption and dissociation of O<sub>2</sub> on the (001) surface of several transition-metal carbides (TMC; TM = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo) has been performed. The calculated results show that O<sub>2</sub> adsorbs molecularly on two different surface sites: either bridging two surface metal atoms or directly on top of a metal surface atom. The first site is slightly more stable on most TMCs, the exceptions being NbC(001) and TaC(100) where both sites are degenerate. A special case is δ-MoC, where O<sub>2</sub> adsorption on top of surface Mo atoms is far up in energy with respect to bridging two surface molybdenum atoms.

The viability of electron back-donation between the surface and the O<sub>2</sub> and the stabilization of the charged molecule by charged metal atoms in the surface are the two aspects that play an important role on the relative stability of O<sub>2</sub> on TMCs. The adsorbed molecule increases in all cases the work function of the surfaces due to a formation of an external dipole above the surface. Upon adsorption, the magnetic (open-shell) features of O<sub>2</sub> are weakened or even lost. A mixing of adsorbed states between O<sub>2</sub> and the surface is observed on group V and VI TMCs.

Three reactions paths for O<sub>2</sub> dissociation have been studied. One is starting from metal–metal bridge adsorption and finally placing the oxygen atoms on top of surface metal atoms (TS<sup>M</sup>), a second one is starting from on top molecular adsorption and leading to final states where oxygen atoms are adsorbed on 3-fold hollow sites neighboring two metal and one carbon surface atoms (TS<sup>C</sup>), and a third pathway (TS<sup>BC</sup>) is similar to TS<sup>C</sup> but starting from the metal–metal bridge precursor. O<sub>2</sub> dissociation on group IV TMCs is likely to only occur via the TS<sup>BC</sup> pathway especially at low temperatures and through both TS<sup>C</sup> and TS<sup>BC</sup> pathways at rather high temperatures. For group IV TMCs, the TS for dissociation are close to the precursor state and the identity of O<sub>2</sub> is maintained, as seen in ELF and PDOS plots. For the other TMCs and paths, the TS correspond to situations where the O–O bond is broken, due to an electron transfer from the substrate to O<sub>2</sub>, as seen by Bader charges. In group V TMCs, where both final states are thermodynamically equally possible, the barriers are much lower via the TS<sup>M</sup> path, a fact that leads to a final adsorption of atomic O on top of metal surface atoms rather than at hollow sites. Among the carbides studied, O<sub>2</sub> dissociation on δ-MoC is an atypical case. There is only one possible precursor, the metal–metal bridge; the O<sub>2</sub> dissociation proceeds through the TS<sup>BC</sup> pathway, but at variance to the rest of TMCs, the corresponding TS geometry involves an O atom directly bonded to a surface C atom and the other O atom directly on top of a metal surface atom.

Transition state rate constants have been calculated by considering the vibrational partition functions and taking into account zero point energies. In the cases where the dissociation path includes site diffusion, an effective rate constant has been also calculated. The calculated rate constants reveal that TMCs of groups IV and V are rather easy to oxidize whereas this is especially difficult for  $\delta$ -MoC, at least at terraces of single-crystal samples. The rate constant trends follow the energy barriers obtained and explain the oxygen preference for carbon in group IV TMCs and the preference for metal atoms in group V TMCs and predict a preference for carbon in  $\delta$ -MoC.

**Acknowledgment.** F.V. thanks the Spanish Ministry of Education and Science (MEC) and Universitat de Barcelona for supporting his predoctoral research. Financial support has been provided by the MEC (Grants CTQ2005-08459-CO2-01 and UNBA05-33-001) and the Generalitat de Catalunya (Grants 2005SGR00697 and 2005 PEIR 0051/69 and 2006PIV00009 and a Distinció per a la Promoció de la Recerca Universitaria for F.I.). Generous allocation of computational time on the Marenostrum supercomputer of the Barcelona Supercomputing Center is gratefully acknowledged.

## References and Notes

- Toth, L. E. *Transition Metal Carbides and Nitrides*; Refractory Materials Vol. 7; Academic: New York, 1971.
- Viñes, F.; Sousa, C.; Liu, P.; Rodriguez, J. A.; Illas, F. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 174709.
- Levy, R. B.; Boudart, M. *Science* **1973**, *181*, 547.
- Chen, J. G. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1497.
- Claridge, J. B.; York, A. P. E.; Brungs, A. J.; Marquez-Alvarez, C.; Sloan, J. S.; Tsang, C.; Green, M. L. H. *J. Catal.* **1998**, *180*, 85.
- Brungs, A. J.; York, A. P. E.; Green, M. L. H. *Catal. Lett.* **1999**, *57*, 6.
- Chianelli, R. R.; Berhault, G. *Catal. Today* **1999**, *53*, 35.
- Rodriguez, J. A.; Liu, P.; Dvorak, J.; Jirsak, T.; Gomes, J.; Takahashi, Y.; Nakamura, K. *Surf. Sci.* **2003**, *543*, L675.
- Liu, P.; Rodriguez, J. A. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 10895.
- Nakamura, S.; Takahashi, Y.; Ivanova, A.; Nakamura, K. To be published.
- St. Clair, T. P.; Oyama, S. T.; Cox, D. F. *Surf. Sci.* **2002**, *511*, 294.
- Liu, P.; Rodriguez, J. A.; Muckerman, J. T. *J. Phys. Chem. B*, to be published.
- Tominaga, H.; Nagai, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20415.
- Liu, P.; Rodriguez, J. A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19418.
- Ono, L. K.; Roldan Cuenya, B. *Catal. Lett.* **2007**, *113*, 86.
- Kitaoka, H.; Ozawa, K.; Edamoto, K.; Otani, S. *Surf. Sci.* **2002**, *511*, 359.
- Shirotori, Y.; Sadawa, K.; Ozawa, K.; Edamoto, K.; Otani, S. *Surf. Sci.* **2005**, *584*, 237.
- Rodriguez, J. A.; Liu, P.; Gomes, J.; Nakamura, K.; Viñes, F.; Sousa, C.; Illas, F. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 075427.
- Storms, E. K. *The Refractory Carbides*; Academic: New York, 1967.
- Frantz, P.; Didziulis, S. V. *Surf. Sci.* **1998**, *412*, 384.
- Souda, R.; Aizawa, T.; Otani, S.; Ishizawa, Y. *Surf. Sci.* **1991**, *256*, 19.
- Oyama, S. T.; Yu, C. C.; Ramanathan, S. *J. Catal.* **1999**, *184*, 535.
- Hwu, H. H.; Zellner, M. B.; Chen, J. G. *J. Catal.* **2005**, *229*, 30.
- Oshima, C.; Aono, M.; Zaima, S.; Shibata, Y.; Kawai, S. *J. Less-Common Met.* **1981**, *82*, 69.
- Souda, R.; Oshima, C.; Otani, S.; Ishizawa, Y.; Aono, M. *Surf. Sci.* **1988**, *199*, 154.
- Santerre, F.; El Khakani, M. A.; Chaker, M.; Dodelet, J. P. *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *148*, 24.
- Pierson, H. O. *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*; Noyes Publications: Westwood, NJ, 1996.
- Emsley, J. *The Elements*, 2nd ed.; Clarendon Press: Oxford, U.K., 1991.
- Brauer, G.; Anwand, W.; Nicht, E.-M.; Coleman, P. G.; Knights, Schut, A. P.; Kögel, H., G.; Wagner, N. *J. Phys.: Condens. Matter* **1995**, *7*, 9091.
- Ozawa, K.; Yoshii, T.; Noda, T.; Edamoto, K.; Tanaka, S. *Surf. Sci.* **2002**, *511*, 421.
- Aizawa, T.; Hayami, W.; Souda, R.; Otani, S.; Tanaka, T.; Ishizawa, Y. *Surf. Sci.* **1996**, *357*, 645.
- St. Clair, T. P.; Oyama, S. T.; Cox, D. F. *Surf. Sci.* **2000**, *468*, 62.
- Hayami, W.; Souda, R.; Aizawa, T.; Otani, S.; Ishizawa, Y. *Surf. Sci.* **1996**, *346*, 158.
- Óvári, L.; Kiss, J. *Vacuum* **2005**, *80*, 204.
- Edamoto, K.; Sugihara, M.; Ozawa, K.; Otani, S. *Surf. Sci.* **2004**, *561*, 101.
- Óvári, L.; Kiss, J.; Farkas, A. P.; Solymosi, F. *Surf. Sci.* **2004**, *566*, 1082.
- Bellucci, A.; Gozzi, D.; Latini, A. *Solid State Ionics* **2004**, *172*, 369.
- St. Clair, T. P.; Oyama, S. T.; Cox, D. F. *Surf. Sci.* **2000**, *468*, 62.
- Bellucci, A.; Gozzi, D.; Kimura, T.; Noda, T.; Otani, S. *Surf. Coat. Technol.* **2005**, *197*, 294.
- Onuma, A.; Kiyono, H.; Shimada, S.; Desmaison, M. *Solid State Ionics* **2004**, *172*, 417.
- Ahn, J.; Kawanowa, H.; Souda, R. *Surf. Sci.* **1999**, *429*, 338.
- Fukui, K.-I.; Lo, R.-L.; Otani, S.; Iwasawa, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 275.
- Pritchard, M. L.; McCauley, R. L.; Gallaher, B. N.; Thomson, W. *J. Appl. Catal., A: Gen.* **2004**, *275*, 213.
- Didziulis, S. V.; Butcher, K. D.; Perry, S. S. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7766.
- Zhang, Y. F.; Li, J. Q.; Liu, Z. F. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17143.
- Viñes, F.; Sousa, C.; Illas, F.; Liu, P.; Rodriguez, J. A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1307.
- Zhang, Y. F.; Viñes, F.; Xu, Y. J.; Li, Y.; Li, J. Q.; Illas, F. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15454.
- Perdew, J.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671.
- Blöchl, P. E. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953.
- Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188.
- Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Oxford Science: Oxford, U.K., 1990.
- Silvi, B.; Savin, A. *Nature* **1994**, *371*, 683.
- Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558.
- Kresse, G.; Furthmüller, J. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15.
- Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.
- Blyholder, G. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 2772.
- Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jonsson, H. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9901.
- Hammer, B.; Hansen, L. B.; Nørskov, J. K. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 7413.



# Particle catalysts' size matters: tuning the molecular mechanism of the water-gas-shift reaction on titanium carbide

Francesc Viñes,<sup>1</sup> Jose A. Rodriguez,<sup>2</sup> Ping Liu,<sup>2</sup> and Francesc Illas<sup>1</sup>

1) Departament de Química Física & Institut de Química Teòrica i Computacional (IQTUB)  
Universitat de Barcelona & Parc Científic de Barcelona,  
C/Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain

2) Chemistry Department, Brookhaven National Laboratory  
Upton, New York 11973, USA

## Abstract

The molecular mechanism of the water gas shift reaction catalyzed by TiC has been studied using a density functional approach and three different catalyst models; the extended TiC(001) surface, the Ti<sub>8</sub>C<sub>12</sub> MetCar and a Ti<sub>14</sub>C<sub>13</sub> nanoparticle. Adsorption of reactants, intermediates and products occurs on different sites showing the polyvalent nature of the TiC substrates. Hence, adsorption energies do not only depend on the existence of low-coordinated sites but also on the nature of atoms involved in the adsorption site. The two most likely molecular mechanisms (redox and carboxyl) have been considered. The first one involves two elementary steps (water and OH dissociation) whereas the second one involves the formation of the OCOH intermediate. The catalytic activity is found to be highest for the TiC(001) surface, the reason being the too strong adsorption of reactants and products on either Ti<sub>14</sub>C<sub>13</sub> or Ti<sub>8</sub>C<sub>12</sub>. This has important consequences in the underlying chemistry as evidenced from the corresponding reaction energy profiles. These show that the redox mechanism is preferred route for the reaction taking place on the nanoparticles whereas carboxyl formation route is preferred for the reaction taking place above the TiC(001) surface. However, the calculated reaction rate constants indicate that the reaction will hardly take place on the former whereas it is quite feasible on the latter. The present study strongly suggests that it is possible to tune the reactivity of the TiC particles by controlling the particle size.

## I. Introduction

The water-gas shift (WGS) reaction ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ ) is a critical process in providing pure hydrogen for fuel cells and other applications.<sup>1,2</sup> Improved air-tolerant, cost-effective WGS catalysts for lower temperature processing are needed to enable mobile fuel cell applications in a hydrogen fuel economy.<sup>3,4</sup> In the industry, mixtures of Fe-Cr and Zn-Al-Cu oxides are frequently used as catalysts for the WGS reaction at temperatures between 350-500 and 180-250 °C, respectively.<sup>1,2</sup> These oxide catalysts are pyrophoric and normally require lengthy and complex activation steps before usage. Consequently other catalysts are being sought.<sup>1-4</sup>

One class of catalytic materials that have a low cost are the early transition-metal carbides (TMC), which have been cited as potential substitutes for precious metal catalysts in a variety of reactions.<sup>5,6</sup> It is known that the chemical activity of metal carbides strongly depends on the metal/carbon ratio and on the size of the system.<sup>7,8</sup> Ensemble and electronic effects lead to a moderate chemical reactivity for TMC(001) surfaces (TM= Ti, V, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, and W).<sup>9-11</sup> In these systems, a metal→carbon electron transfer and a subsequent stabilization of the metal *d* band produce metal sites which have a relatively low reactivity. On the other hand, the C sites in the surface can be chemically active and bind species like O and S.<sup>10-12</sup> Furthermore, it has been found that  $\text{M}_8\text{C}_{12}$  nanoparticles exhibit a unique behavior when compared to metal M(001) and either  $\text{M}_2\text{C}(001)$  or  $\text{MC}(001)$  transition metal carbide surfaces.<sup>7,13-15</sup> For some chemical reactions the  $\text{M}_8\text{C}_{12}$  nanoparticles behave very active in spite of the high carbon concentration, while they are surprisingly inert in other cases. This unexpected pattern of activity is the result of the interplay of shifts in the metal *d*-bands and distortions in the geometry of the metal carbide nanoparticles.<sup>12</sup> Recent experiments have indeed found that TMC are attractive

candidates for replacing Cu-based catalysts in automotive vehicles powered by fuel cells because they show a higher activity and stability during the WGS reaction.<sup>16,17</sup> Nevertheless, the use of TMC as catalysts for the WGS reaction faces problem because oxycarbide species could be formed under reaction conditions<sup>6,16-18</sup> and the underlying mechanism for the WGS process remains elusive. Previous density functional (DF) calculations coupled to a micro-kinetic model have been reported concerning the WGS reaction on Mo<sub>2</sub>C(001) surfaces.<sup>18,19</sup> The DF results showed that the WGS reaction follows a redox mechanism in which successive oxidation and reduction of the surface occurs. The catalytic activity of these carbides is smaller than that of Cu(111); which is the main component of the WGS reaction commercial catalysts,<sup>20</sup> and decreases in the C-terminated Mo<sub>2</sub>C(001) (C-Mo<sub>2</sub>C) > Mo-terminated Mo<sub>2</sub>C(001) (Mo-Mo<sub>2</sub>C) sequence. The low activity of Mo<sub>2</sub>C is due to the fact that either the Mo sites or the C sites bond oxygen too strongly to allow its facile removal and lead to O-poisoning. The O-covered Mo-terminated Mo<sub>2</sub>C(001) (O\_Mo-Mo<sub>2</sub>C) is the worst case because it is too inert to adsorb CO and dissociate H<sub>2</sub>O. In contrast, the C-Mo<sub>2</sub>C covered by the same amount of oxygen (O\_C-Mo<sub>2</sub>C) displays the highest WGS activity of all. Overall, the high WGS activity observed experimentally is due to the formation of a Mo oxycarbide in the surface of Mo<sub>2</sub>C(001) during the WGS reaction. The C atoms destabilize the covering O by forming CO species, which shift away from the Mo hollow sites when the surface reacts with other adsorbates. In this way, the Mo sites are able to bond the reaction intermediates moderately, which results in a high WGS activity. In addition, both C and O atoms are not spectators and directly participate in the WGS reaction. The formation of oxycarbide species could be avoided by using a TMC less reactive than Mo<sub>2</sub>C. Titanium carbide seems to be a good candidate since TiC(001) exhibits a behavior much closer to that found for noble metals than to that seen for Mo<sub>2</sub>C(001).<sup>5,9</sup> The main goal of

the present study is precisely to report results obtained from a systematic theoretical study aimed to investigate the molecular mechanism of WGS reaction catalyzed by different models of TiC. We will provide compelling evidence that the size of the TiC underlying substrate controls the molecular mechanism. In fact, on the TiC(001) surface the WGS reaction limiting step involves the formation of a carboxyl (COOH) species whereas when the reaction takes place at the surface of a  $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13}$  nanocrystal or of a metallocarbohedrene  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  (MetCar) the limiting step involves the dissociation of hydroxyl groups formed in a previous step from water dissociation. From the fact that both  $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13}$  and  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  species have been experimentally determined<sup>21,22</sup> it follows that it is possible to tune the molecular mechanism of the WGS on this substrate by appropriate choice of the particle size.

## II. Computational details and surface models

The present study is based on periodic density functional calculations carried out within the usual Kohn-Sham implementation and using the PW91 form<sup>23</sup> of the generalized gradient approximation (GGA) for the exchange-correlation potential using a basis set consisting of plane waves with a kinetic energy up to 415 eV. The atomic cores are represented by the projected augmented plane-wave (PAW) method of Blöchl;<sup>24</sup> this representation of the core states has been proved to obtain converged results with above mentioned cutoff for the plane wave basis set. A conjugated gradient algorithm with an energy criterion of 0.001 eV has been used for the atomic convergence, ensuring forces to be in all cases smaller than 0.03 eV/Å. A Gaussian smearing of 0.2 eV width has been used to improve the convergence but the final energies have been always extrapolated to 0K.

A slab model is used to represent the TiC(001) surface. This crystal face is the most stable one as expected for the *fcc* crystal packing of TiC and other transition metal carbides, it has the same number of Ti and C atoms and displays a significant rumpling with the C atoms displaced outward towards the vacuum while the Ti atoms relax inwards. A  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})45^\circ$  unit cell repeated periodically with a vacuum region of 10 Å between slabs has been used to represent the TiC(001) surface (Figure 1a). The slab model has been constructed using the lattice parameter optimized for the bulk and reported previously; It contains four atomic layers and the two outermost ones are completely allowed to relax. An optimum Monkhorst-Pack grid of  $13 \times 13 \times 1$  has been used to select the special k-points necessary to carry out numerical integrations in the reciprocal space for TiC(001) as reported in a previous work,

The  $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13}$  and  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  discrete systems (Figures 1b and 1c) have been modeled placing them inside a  $15 \times 15 \times 15$  Å cubic cell which guarantees a minimum separation of 10 Å between the repeated images and, consequently, a negligible interaction between them. The atomic positions of all atoms in the  $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13}$  nanocrystal and  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  MetCar have been allowed to fully relax during the geometry optimization calculations. Here, calculations have been carried out at the  $\Gamma$  k-point. All calculations have been carried out making profit of the VASP 4.6 code parallel version.<sup>25-27</sup>

### III. Elementary steps for the water-gas-shift reaction

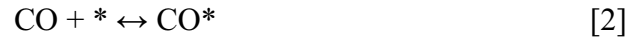
For any heterogeneously catalyzed reaction it is necessary to consider first the possible adsorption sites for reactants ( $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}$ ), products ( $\text{H}_2$  and  $\text{CO}_2$ ) and intermediates ( $\text{OH}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OCOH}$  —carboxyl—) and this requires a rather long and systematic study. In the present work, all possible sites on TiC(001) extended surface,  $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13}$  nanocrystal and  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  MetCar

have been explored. This includes mono-, bi- and tri-coordinated adsorption sites and all the combination of site dentition. Nevertheless, only the relevant sites are included in the discussion. We would like to mention, however, that some of the considered sites are either not minima on the potential energy surface, and thus evolve to stable sites, or lie at a too high energy, compared to that of the most stable adsorption site, to be significantly populated and hence are not relevant for the WGS molecular mechanism. In all cases adsorption energies have been calculated as usual from the difference between the energy of the supersystem and that of the separated systems as in Eq. (1)

$$E_{ads}^A = E_{A/B} - (E_A + E_B) \quad (1)$$

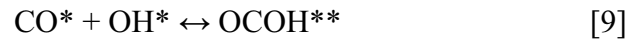
where  $E_{ads}^A$  is the adsorption energy of species  $A$ ,  $E_{A/B}$  is the energy of the system containing the  $A$  adsorbed on the substrate  $B$ ,  $E_A$  is the energy of gas phase  $A$  at its relaxed geometry and  $E_B$  is the energy of the clean surface or bare cluster substrate also at its equilibrium geometry. For the TiC(001) surface,  $E_B$  has been obtained from a slab calculation relaxing the two outermost atomic layers whereas a full geometry optimization is carried out for the nanocrystal and the MetCar. Other possible low lying isomers of these discrete systems have not been considered, since the models used are the usual cubic system for nanocrystal and the distorted tetrahedra for the MetCar, which have been proved to be the structures of the experimental finding<sup>28,29</sup>.  $E_A$  has been obtained by placing the corresponding species in an asymmetric cubic box of  $14 \times 15 \times 16$  Å and performing spin-polarized calculations when open shell systems are involved. Only one atom or one molecular species has been placed on the surface of the corresponding model system.

Once the adsorption landscape for each one of the species involved on the WGS have been obtained one may consider the different most likely reaction pathways. Following Liu and Rodriguez we first consider the regenerative redox mechanism which involves successive oxidation and reduction of the surface of the substrate occurs as follows:



where \* stands for an available surface site.

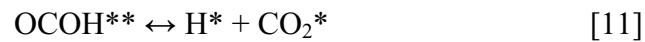
Based on the similarity between the chemistry of TMC and Pt group metals, Liu and Rodriguez suggested an alternative pathway for the WGS reaction on Mo<sub>2</sub>C involving the formation of a carboxyl species.<sup>30,31</sup> The corresponding elementary step can go through a Langmuir-Hinselwood mechanism as in Eq. 9



or through an Eley-Rideal mechanism controlling the exposition of CO to the substrate:



Adsorbed carboxyl can eventually dissociate completely,



to finally form H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> through steps [6-9]. Note, that similar mechanisms have been proposed for the WGS reaction catalyzed by titania and ceria nanoparticles supported on Au(111).<sup>32</sup>

From the analysis of the energy profile obtained from the adsorption energies discussed above it turns out that steps represented by Eqs. 3, 4, 9 and 10 are the most likely reaction determining steps (rds) of the WGS and have therefore been studied in detail. The transition states (TS) of the different possible rds have been located by making use of the climbing-image nudged elastic band<sup>33,34</sup> (CI-NEB) method, as implemented in the VASP code. The TS structures thus found were refined by subsequent a quasi-newton relaxation of the highest image of the CI-NEB, using a force threshold of 0.02 eV/Å and allowing both the adsorbed species and the substrate to relax as described above. Stationary points fulfilling the force criteria defined above have been further characterized as TS through pertinent vibrational frequency analysis. A frequency analysis has also been carried out to characterize reactants and products as minima in the potential energy surface. This procedure has been proven to give correct results for energy barriers of reactions on carbides.<sup>35,36</sup>

#### **IV. Surface reaction species on titanium carbide substrates**

Most stable adsorption sites and adsorbate geometry for reactants — CO and H<sub>2</sub>O —, intermediates — H, OH, O, OCOH — and products — CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> — obtained after exploring all possible bonding sites and all possible bonding modes are summarized in Figure 2 whereas the corresponding adsorption energies are listed in Table 1. For the Ti<sub>14</sub>C<sub>13</sub> and Ti<sub>8</sub>C<sub>12</sub> we will hereafter distinguish between two different types of Ti sites. These are Ti sites at the corners, named Ti-outside (Ti<sup>o</sup>); and Ti at the facets of these nanoparticles, named here as Ti-inside (Ti<sup>i</sup>).



A first general and clear results is that both  $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13}$  and  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  nanoparticles are in general more reactive than the extended  $\text{TiC}(001)$  surface. This is simply due to the existence of low coordinated atoms in these nanoparticles which enhance their reactivity, especially for the less coordinated site which is  $\text{Ti}^0$ . This effect also affects low coordinated C sites located at the nanoparticles' edges.

For the interaction of the reaction species with the  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  MetCar, Figure 2 clearly illustrates that  $\text{Ti}^0$  sites are clearly involved on almost all the most favorable adsorption modes. In fact, the  $\text{Ti}^0$  site is the most stable one for most of the cases involving direct interaction of the adsorbate through O, C or H atoms. Substrate C atoms are only found to be involved in the bonding of adsorbates in the case of  $\text{CO}_2$  and carboxyl, mainly creating C-C bonds. Surprisingly, there is one particular case where a  $\text{Ti}^i$  site is found to be most stable site and this is for atomic oxygen adsorption. This is quite a strange behavior because low coordinated sites are usually more reactive. In fact, it has not been previously reported for other sites or other TMC substrates including the MetCar. Precisely, Liu et al. reported a special reactivity for this particular site on MetCar with compared to similar sites either on the  $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13}$  nanocrystal or the  $\text{TiC}(001)$  surface, but never reported a case where  $\text{Ti}^i$  was found to be the most stable site. Interactions involving C or  $\text{Ti}^i$  which are close in total energy to those involving the most stable site ( $\text{Ti}^0$ ) are found for some cases on MetCar; we point out  $\text{H}_2\text{O}$  on  $\text{Ti}^i$  (0.18 eV higher than the interaction on the most stable site), H on  $\text{Ti}^i$  or C (0.27 and 0.33 eV higher, respectively),  $\text{H}_2$  on  $\text{Ti}^i$  (0.17 eV), O on  $\text{Ti}^0$  (0.13 eV) and CO on  $\text{Ti}^i$  (0.21 eV). Adsorption of  $\text{H}_2\text{O}$  and OCOH often involve a direct C-H interaction as clearly seen in Figure 2, although this is weaker than the Ti-O or Ti-C one. Finally, for the interaction of molecular  $\text{H}_2$  with the MetCar, the present results

are in agreement with those recently reported by Zhao et al.<sup>37</sup> using a very similar computational approach.

For the  $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13}$  nanocrystal, the adsorption energies and modes are very similar to those described above for the MetCar but in the former case C sites are found to be more active and become the most stable site for CO and H adsorption. No cases involving  $\text{Ti}^{\text{i}}$  sites are found on the nanocrystal although adsorption conformations having total energy close to that involving the most stable sites are found involving  $\text{Ti}^{\text{o}}$  sites. This is the case of atomic H interaction with  $\text{Ti}^{\text{o}}$  sites which lays 0.26 eV higher in energy than interaction with the C site and also CO bridging C and  $\text{Ti}^{\text{o}}$  sites; 0.13 eV higher than direct interaction with a C site. A weak C-H interaction is also found for water adsorption, very similar to that described above for the MetCar case. It is worth to point out that in the case of the  $\text{CO}_2$  molecule, both oxygen atoms interact with substrate  $\text{Ti}^{\text{o}}$  sites whereas there is only one interaction in the MetCar case.

Finally, adsorption of the reaction species with the  $\text{TiC}(001)$  surface exhibit marked similarities with the  $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13}$  nanocrystal. This involves the geometry of the adsorbates and the bonding mode as expected from the cubic structure of this nanoparticle, for instance CO and H prefer also to sit on carbon sites, the  $\text{CO}_2$  oxygen atoms interact with surface Ti sites and there is noticeable interaction of both  $\text{H}_2\text{O}$  hydrogen atoms surface carbon sites. However, in the  $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13}$  substrate, the existence of edges and corners introduces some differences; oxygen prefers to sit on a three-fold hollow site neighboring one surface carbon atom and two surface metal atoms, in agreement with previous works.<sup>10,11</sup> Another important difference is that on the  $\text{TiC}(001)$  molecular  $\text{H}_2$  is just weakly adsorbed bridging two surface Ti atoms. Different adsorbed species with energy close to that corresponding to the most stable site are also found;  $\text{H}_2\text{O}$  with H-Ti interactions (0.11 eV higher in energy) or CO on Ti (0.16 eV).

To close this section we note that Table 2 shows that, generally speaking, nanoparticles are more active than the extended surface as expected from site coordination arguments. However, carboxyl adsorption represents an important exception; the interaction with the TiC(001) surface is stronger than with the nanoparticles. Another important point concerns the role of the C sites. Previous work about the interaction of H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> and CO suggested that, among the Ti<sub>14</sub>C<sub>13</sub> nanocrystal, Ti<sub>8</sub>C<sub>12</sub> MetcCar and TiC(001) extended surface, the strongest interaction corresponds to MetCar Ti<sup>o</sup> sites. The present work shows that there are singular cases where this hypothesis does not hold; this is found to be the case for the CO and atomic H interaction with the Ti<sub>14</sub>C<sub>13</sub> nanoparticle and with the TiC(001) surface where C sites are clearly preferred. Likewise, Ti<sup>i</sup> sites must be considered when dealing with the interaction of atomic oxygen with the MetCar. To conclude, the study of these type of process on TMC is complicated subject which does not allow a priori assumptions and where all possibilities of adsorption need to be carefully considered. The present systematic study shows that, among the three studied titanium carbide substrates, when the interaction between adsorbate and substrate involves the C atom of the adsorbate, the strongest interaction occurs for the Ti<sub>14</sub>C<sub>13</sub> nanoparticle whereas when such interaction involves O atoms, the strongest interaction occurs for the MetCar. For H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> or H, systems where the hydrogen atoms are important, both nanoparticles present similar adsorption energies.

## **V. Molecular mechanism of the WGS reaction on titanium carbide substrates**

The adsorption landscape described in the previous section permits one to investigate the feasibility of Langmuir-Hinselwood-like reactions pathways for steps [3] and [4] under the redox mechanism, and step [9] for carboxyl mechanism, which are the most likely rate determining

steps (rds) of the WGS reaction. Since on the MetCar both CO and OH compete for the same adsorption site, an Eley-Rideal reaction pathway has also been considered as in step [10]. This seems to be especially plausible in elevated H<sub>2</sub>O/CO ratios conditions.

For each case (MetCar, nanocrystal and extended surface), several reaction pathways have been investigated connecting adsorbed reactants and products. In addition, the gas phase reaction has been studied for comparison. Several configurations have been considered for the adsorbed species which do not necessarily coincide with the most stable sites. However, in those cases, the difference in adsorption energy has been added to the calculated energy barriers and only the elementary steps with lowest effective barriers have been considered. The transition state structures thus obtained are reported in Figure 3 and all energy barriers, calculated as the zero point (ZPE) corrected energy difference between reactants and TS, are listed in Table 2. Note that, although for gas phase species, rotational and translational modes do not contribute to the ZPE correction, adsorption implies that some of these degrees of freedom become frustrated modes and, consequently, have to be taken into account when computing the surface reactions energy barriers.

The gas phase WGS reaction is exothermic by -0.71 eV but the ZPE corrected energy barrier (predicted by the PW91 potential) is of 3.75 eV which makes the reaction kinetically unfeasible. However, the presence of the underlying TiC substrate completely modifies this energy profile to the point that in the most favorable case; which corresponds to the TiC(001) surface, the energy barrier is reduced to less than 1 eV. This is clear from the energy profile in Figure 4 which includes the transition states for the three steps studied (TS<sup>1</sup> for water dissociation, TS<sup>2</sup> for OH dissociation and TS<sup>3</sup> for carboxyl formation). A first glimpse to Figure 4 reveals that the energy barrier leading to TS<sup>1</sup> is much lower than those involved in reaching

either  $TS^2$  or  $TS^3$ , which indeed exhibit a similar value. Thus, for the WGS reaction catalyzed by TiC(001), both redox and carboxyl mechanisms are competitive and should be considered in microkinetic models. Here is important to point out first that the three transition states mentioned above directly connect reactants and products adsorbed on the most stable sites on surface. Likewise, note that the overall reaction is activated since both  $TS^2$  and  $TS^3$  energies are higher than that of the gas phase reactants. This has also been found to be the case using a Cu(111) surface model to represent the commercial Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Finally, note that the exothermic character of the WGS reaction permits that once started the reaction can continue with less energetic expense.

Next, let us examine the WGS reaction energy profile when the process takes place on the MetCar (Figure 5) or on the nanocrystal (Figure 6) surface. In both cases, the adsorption process is highly favored with respect to that occurring above the TiC(001). In fact, total energy of adsorbed reactants, products and intermediates is well below that of the reactants in the gas phase and the clean support. Thus, the overall reaction would not require activating energy, at variance of what has been found for the reaction on TiC(001), and the reaction rate would depend only on the energy barriers of each individual step. However, the very large adsorption energies will, according to Sabatier's principle,<sup>38</sup> necessarily imply larger energy barriers. Results in Table 2 show that, except for water dissociation, this is the case.

An interesting feature here is that the energy barrier through the  $TS^1$  transition state corresponding to water dissociation, vanishes on both cases once ZPE corrected. Thus, on both nanoparticles, water is predicted to adsorb and rapidly dissociate. However, there are also significant differences between the two substrates. In fact, on the nanocrystal surface the energy barrier through  $TS^3$  leading to carboxyl formation is 0.5 eV higher (Figure 5) than the one

through TS<sup>2</sup>, thus precluding the carboxyl pathway. On the contrary, on the MetCar surface both OH dissociation (TS<sup>2</sup>) and carboxyl formation (TS<sup>3</sup>) steps exhibit similar energy barriers. Accordingly, a competitive mechanism involving simultaneously OH dissociation and OCOH formation is likely to hold, especially at high temperatures. In addition, carboxyl can also be formed by direct reaction between adsorbed OH and gas phase CO through an Eley-Rideal mechanism. The reason behind this hypothesis is the competition of both reactants (OH and CO) for the same site of the MetCar. The ZPE corrected energy barrier corresponding to this Eley-Rideal mechanism (TS<sup>4</sup>) for the carboxyl formation is 1.84 eV which is very close to the one corresponding to the reaction between adsorbed species (Langmuir-Hinselwood case) through TS<sup>3</sup> which is of 1.82 eV. Thus, a high H<sub>2</sub>O/CO ratio exposure to the Ti<sub>8</sub>C<sub>12</sub> MetCar would lead to a situation where all the Ti<sup>0</sup> sites will be occupied by OH but with no difference in the carboxyl rate.

To close the discussion concerning the energy profiles for the WGS catalyzed by the three substrates we must mention that in the case of the MetCar and nanoparticle, the lowest effective energy barriers do not always connect directly reactants adsorbed at the most stable sites. This is the case for the carboxyl formation on the Ti<sub>14</sub>C<sub>13</sub> nanocrystal, where the most favorable pathway involves CO bridging a C and a Ti<sup>0</sup> sites (Figure 7a) which lies 0.13 eV above the most stable site with CO above a C atoms. A similar situation is found on the MetCar also for OCOH formation which involves CO bridging one Ti<sup>i</sup> and one Ti<sup>0</sup> site (Figure 7b). Water and OH dissociation on the MetCar also involve adsorption on sites which are not necessarily the most favorable. Here, H atoms arising from O-H breaking are adsorbed on a C site (Figures 7c and 7d, respectively). Indeed, this is similar to what has been reported for H<sub>2</sub> dissociation. In a

subsequent step adsorbed H and O atoms would diffuse to occupy the most favorable Ti<sup>0</sup> or Ti<sup>i</sup> sites, respectively.

To have a more quantitative estimate of the similarities and differences concerning the reactivity of these three substrates towards the WGS reaction we discuss the rate constants for the elementary steps discussed above. The rate constants have been calculated by making use of transition state theory but including only vibrational contribution to the corresponding partition functions. Hence,

$$k = \left( \frac{k_B T}{h} \right) \left( \frac{q^\ddagger}{q} \right) e^{-\frac{E_{\text{bar}}}{k_B T}} \quad (3)$$

where  $k$  is the reaction rate constant of step studied,  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $T$  is the temperature in K,  $q^\ddagger$  and  $q$  are the vibrational partition functions for the TS and initial state, respectively. For each one of the three substrates, the reaction rate constants at 300K for the three elementary steps considered in this work are listed in Table 3. For comparison we note that the calculated rate constant at 300K for the reaction in gas phase is of  $3.14 \times 10^{-43}$  and hence very unlikely. All reaction rate constants in Table 3 are higher by orders of magnitude and, therefore, all can be considered as catalysts of the WGS reaction. The calculated reaction rate constants confirm that, as predicted obtained from simple inspection of the effective energy barriers, water dissociation never constitute the rate determining step. Indeed, the analysis of the effective energy barrier values is not always enough to provide a quantitative picture of the preferred reaction mechanisms. In fact, for the reaction taking place on the Ti<sub>14</sub>C<sub>13</sub> nanocrystal it can be applied since the effective barrier through TS<sup>2</sup> is significantly smaller than the one through TS<sup>3</sup>, indicating a preference for the redox pathway, in perfect agreement with the picture emerging from the calculated reaction rate constants reported in Table 3. However, for the extended

surface the redox (TS<sup>2</sup>) and carboxyl (TS<sup>3</sup>) exhibit similar effective energy barriers but the calculated reaction rate constant for the latter is around 100 larger indicating that, in this case, the carboxyl route is the preferred and the only one that really matters. Finally, for the reaction taking place on the MetCar, the energy barriers are so large that, even if considerable smaller than for the uncatalyzed gas phase reaction, the reaction will hardly occur. Hence, the fact that the Eley-Rideal mechanism for the reaction above the MetCar has a rate constant six orders of magnitude smaller than for the same reaction through a Langmuir-Hinselwood mechanism appears to be irrelevant.

To conclude, the analysis of the calculated reaction rate constants indicate that the catalytic activity of these systems studied decreases as a function of their size (TiC(001) > Ti<sub>14</sub>C<sub>13</sub> > Ti<sub>8</sub>C<sub>12</sub>). Moreover, the redox pathway appears to be preferred on the nanoparticles whereas the carboxyl pathway on TiC(001) surface is predicted to dominate the overall reaction. At temperature of ~300K, the carboxyl route is predicted to be around 100 times faster than the redox pathway. Thus, among the three TiC based systems considered, TiC(001) results to be the best catalyst. This is not only because the reaction is predicted to be faster but also because it implies a change in the molecular mechanism which indeed avoids the presence of atomic oxygen on the substrate, which can eventually react with surface carbon atoms or replacing them forming an oxycarbide and, hence, deactivate the catalyst. Notice, however, that at sufficiently high temperatures the redox pathway will also play a role and contribute to deactivate the catalyst. This can be avoided by working on moderate temperatures which is also important from the point of view of production cost.



## VI. Summary and Conclusions

In this article, the molecular mechanism of the water gas shift reaction catalyzed by different titanium carbide substrates has been studied by making use of suitable models and density functional calculations. Three different TiC based substrates have been considered as possible catalysts: the extended TiC(001) surface, the metallocarbohedrene  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  (MetCar) and the  $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13}$  nanocrystal, the two latter being stable known species experimentally characterized.<sup>21,22</sup> Two different molecular reaction mechanism have been explored which are the commonly assumed redox pathway involving surface atomic oxygen and an alternative pathway presuming the existence of a stable carboxyl intermediate found for the WGS reaction on metal surfaces.<sup>31,32</sup>

A systematic study of the interaction of reactants, intermediates and products with the different TiC substrates show that adsorption energies do not only depend on the existence of low coordinated sites but also depend on the chemical nature of the atoms involved in the interaction. Despite the interaction of reaction species with the nanoparticles is usually stronger and involving metal sites at the corners, carbon sites at the particle edge and Ti sites at particle facets efficiently compete with the former.

The analysis of the calculated energy barriers and of the calculated reaction rate constants results predicts that, in all cases, the WGS reaction is much more favorable than the gas phase reaction. However, for the  $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13}$  and  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  the calculated reaction rate constants indicate that the reaction will not easily take place. On the contrary, the reaction above the extended TiC(001) surface appears to be possible and rather efficient. This is accompanied by a change in the preferred mechanism; the redox pathway is clearly favored on MetCar and nanocrystal whereas on the TiC(001) surface the carboxyl route clearly dominates. Note, in addition, that the latter

avoids formation of atomic oxygen on the surface thus preventing catalyst deactivation through the formation of oxycarbides. Finally, we point out that, compared to the nanoparticles, the superior catalytic performance of TiC(001) arises from the too strong interaction of reaction species on the nanoparticles which results in exceedingly large energy barriers. Indeed, this provides a nice example of the well-known Sabatier principle. An important corollary of the present work is that the catalytic activity of nanoparticles is not always larger than that of the extended systems, size matters and monitoring the reactivity through size control seems to be a real possibility which requires experimental verification.

While the present work has only considered TiC based substrates, it is very likely that a similar behavior holds for the other group IV TMC<sup>9,36</sup>. Moreover, since group V TMC (or even  $\delta$ -MoC) which have been recently predicted to exhibit larger resistance to atomic oxygen formation on their surfaces, and also less important oxygen-carbon interactions, it is tempting to suggest that these materials could overperform TiC(001) as catalysts for the WGS reactions and should be considered in model experiments.

## **Acknowledgments**

F.V. thanks the Spanish Ministry of Education and Science (MEC) and Universitat de Barcelona for supporting his pre-doctoral research. Financial support has been provided by the MEC (grants CTQ2005-08459-CO2-01, UNBA05-33-001) and the Generalitat de Catalunya (2005SGR00697, 2005 PEIR 0051/69). Generous allocation of computational time on the *Marenostrum* supercomputer of the Barcelona Supercomputing Center is gratefully acknowledged.

Figure 1.- Optimized structures of *a*) TiC(001) surface unit cell; *b*) Ti<sub>8</sub>C<sub>12</sub> MetCar nanoparticle and *c*) the Ti<sub>14</sub>C<sub>13</sub> nanocrystal.

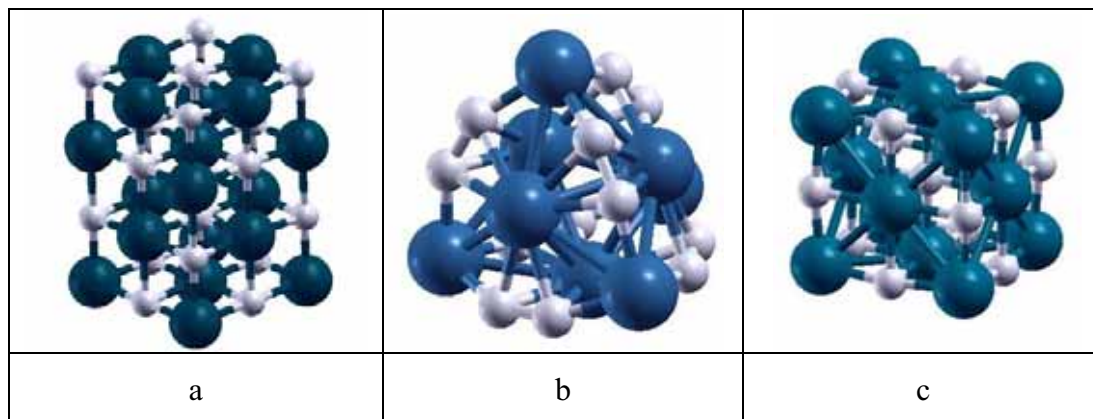


Figure 2.- Most stable adsorption sites and optimized adsorbate structure for reactants, intermediates and products on TiC(001), Ti<sub>8</sub>C<sub>12</sub> and Ti<sub>14</sub>C<sub>13</sub>.




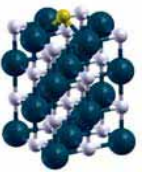

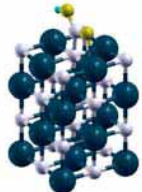
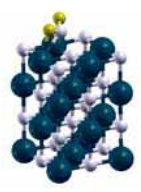
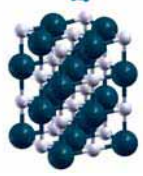
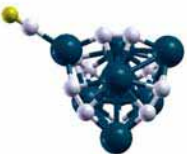




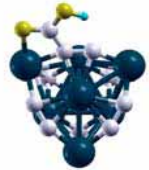
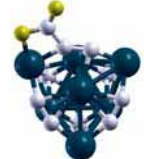

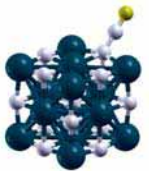
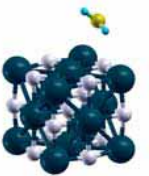
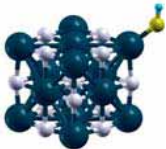
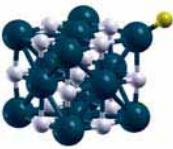
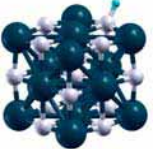
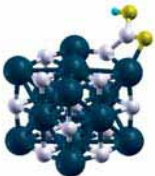
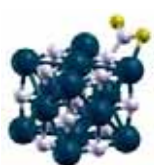
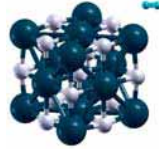
	CO	H <sub>2</sub> O	OH	O	H	OCOH	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
TiC								
Ti <sub>8</sub> C <sub>12</sub>								
Ti <sub>14</sub> C <sub>13</sub>								

Figure 3.- Lowest energy transition state geometries for water dissociation ( $TS^1$ ), OH dissociation ( $TS^2$ ), and carboxyl formation ( $TS^3$ ) on TiC(001) surface (A),  $Ti_8C_{12}$  MetCar (B) and  $Ti_{14}C_{13}$  nanocrystal (C).

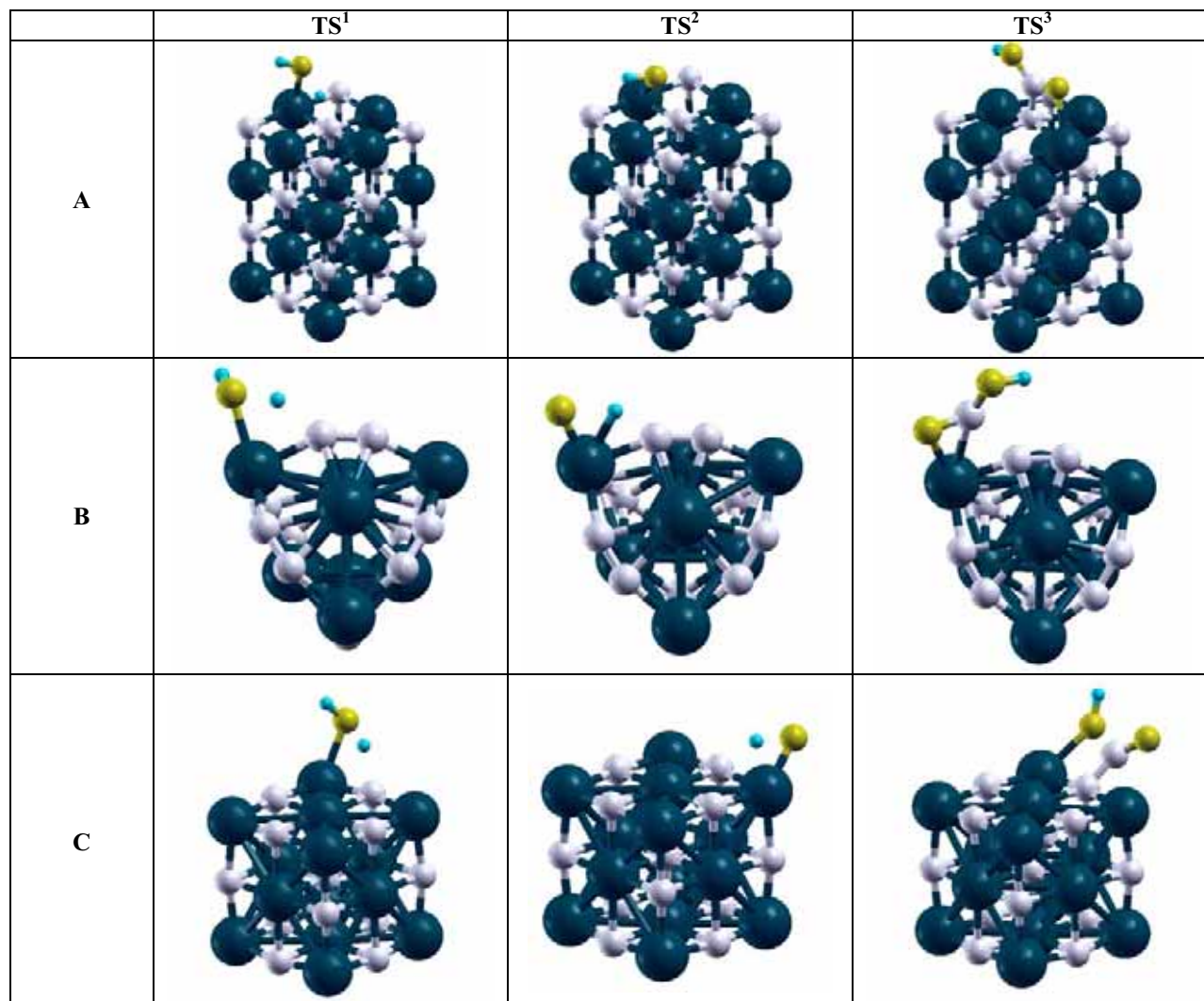


Figure 4.- Energy profile for the WGS reaction on TiC(001) surface. All energies are given in eV

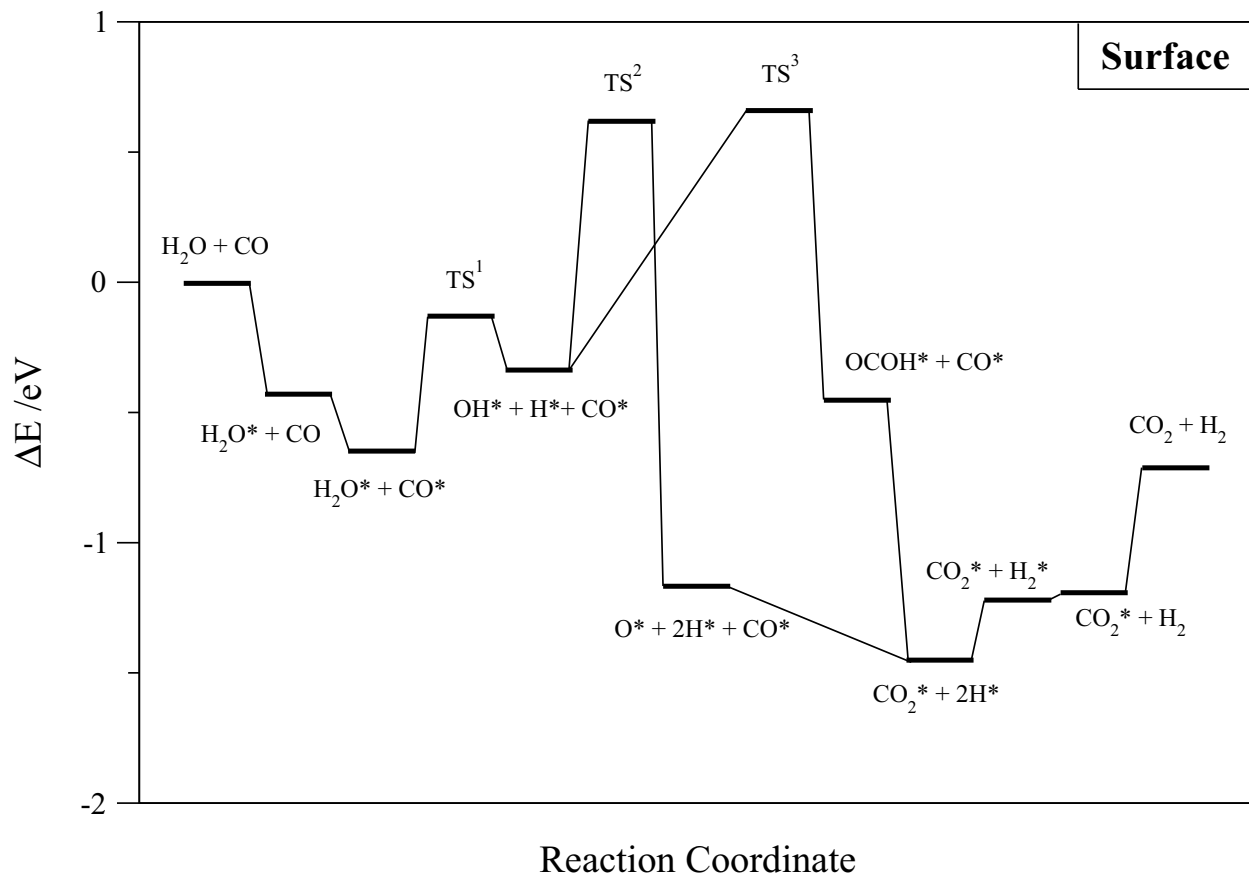


Figure 5.- Energy profile for the WGS reaction on the  $\text{Ti}_{13}\text{C}_{14}$  nanocrystal. All points energies

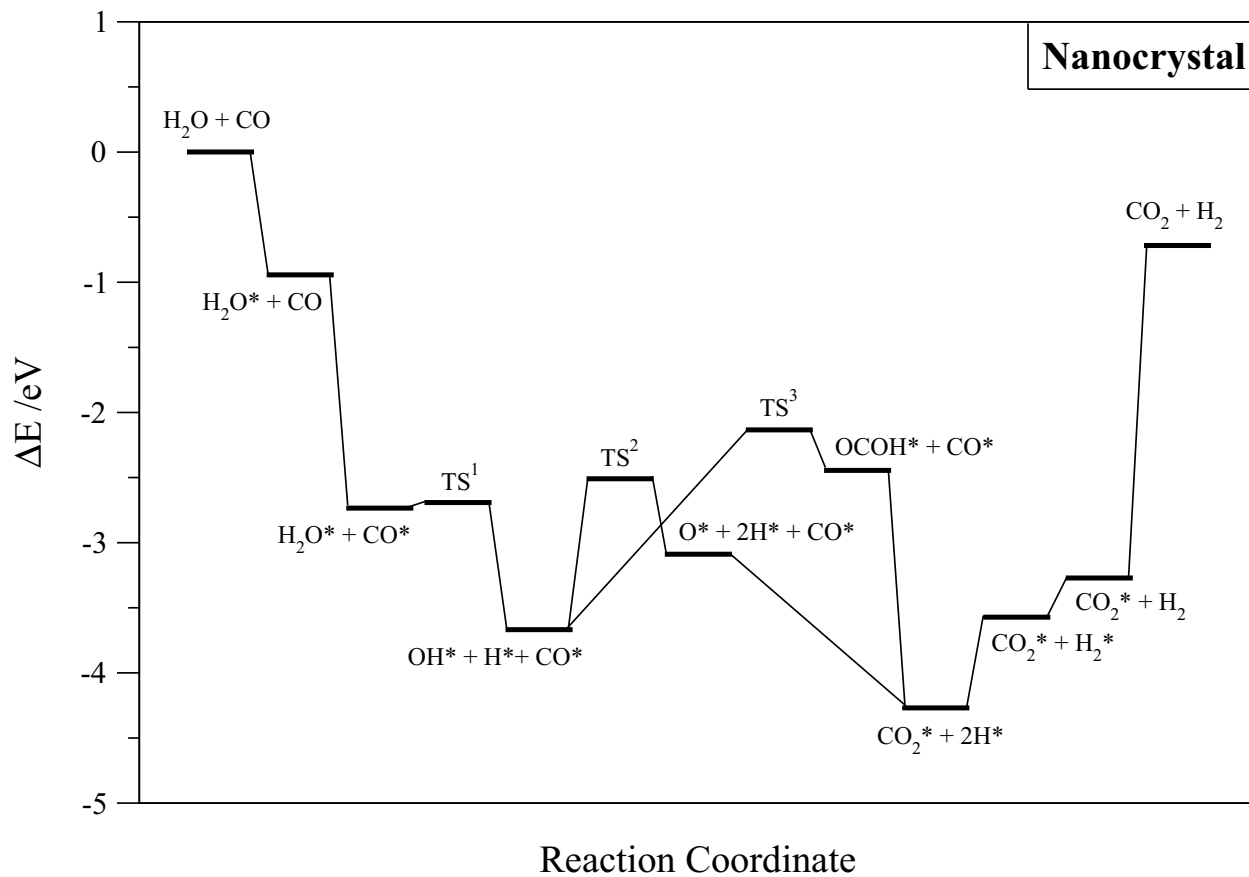


Figure 6.- Energy profile for the WGS reaction on MetCar  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$ . All points energies are given in eV and corrected with respect the non-interacting reactants and surface system. Purple lines

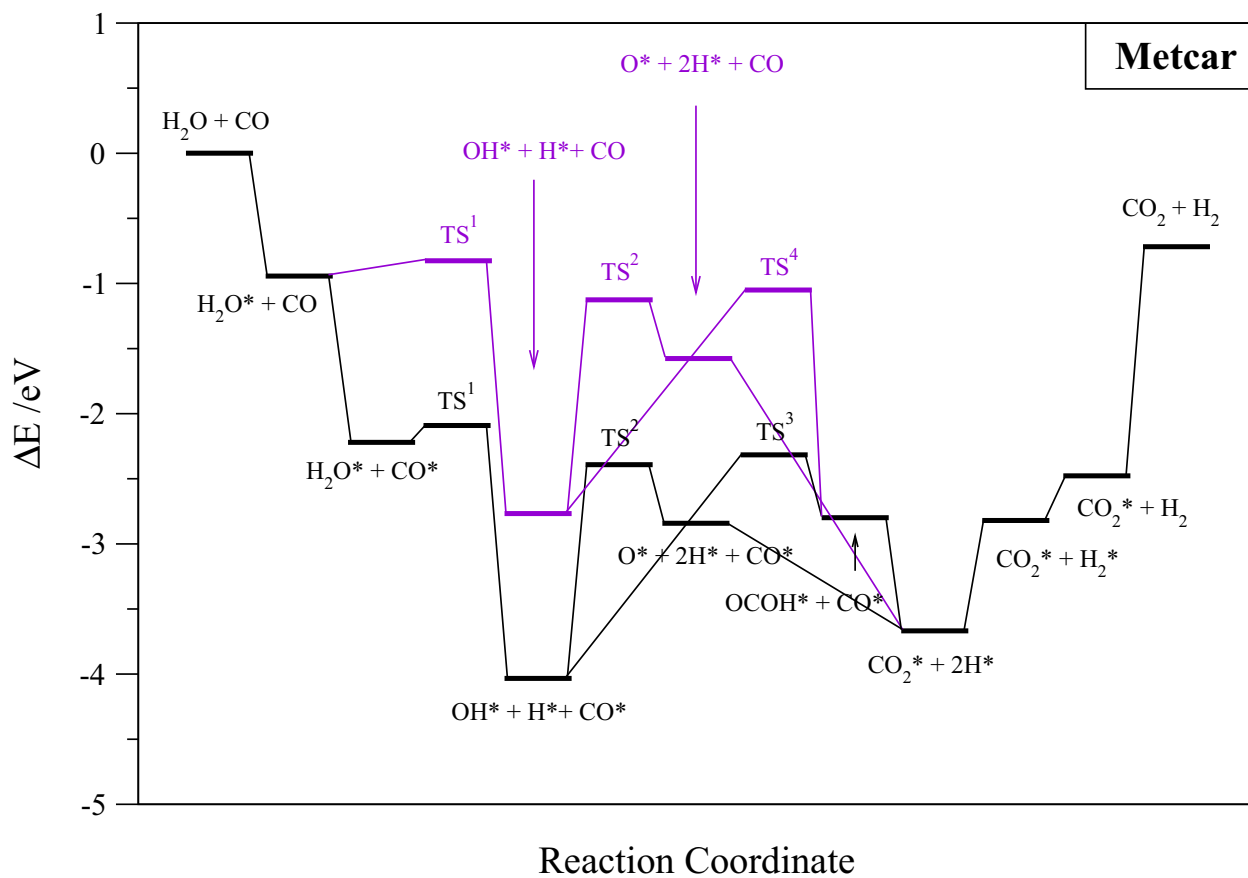




Figure 7.- Special geometries of precursors for carboxyl formation on MetCar (A) or on nanocrystal (B). Stable intermediates for water dissociation (C) and OH dissociation (D) on MetCar.

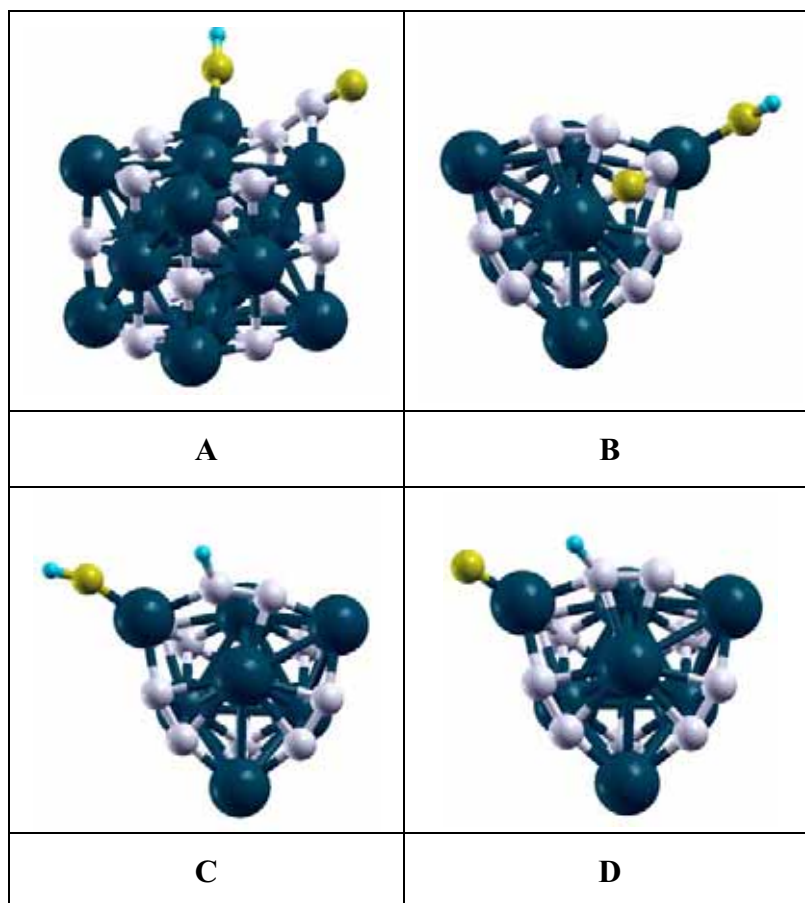


Table 1.- Adsorption energies (in eV) for reactants, intermediates and products on TiC(001) surface and Ti<sub>8</sub>C<sub>12</sub> MetCar and Ti<sub>14</sub>C<sub>13</sub> nanocrystal.

	<b>CO</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>OH</b>	<b>O</b>	<b>H</b>	<b>OCOH</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub></b>
<b>TiC</b>	-0.76	-0.42	-3.46	-5.83	-2.54	-4.20	-0.22	-0.05
<b>Ti<sub>8</sub>C<sub>12</sub></b>	-1.26	-0.95	-5.59	-7.30	-2.78	-3.66	-1.77	-0.34
<b>Ti<sub>14</sub>C<sub>13</sub></b>	-1.79	-0.95	-5.09	-6.81	-2.87	-3.90	-2.56	-0.30

Table 2.- Zero point corrected energy barriers for the water dissociation (TS<sup>1</sup>), OH dissociation (TS<sup>2</sup>) and carboxyl formation (TS<sup>3</sup>) on TiC(001) surface, Ti<sub>8</sub>C<sub>12</sub> MetCar and Ti<sub>14</sub>C<sub>13</sub> nanocrystal.

	<b>TS<sup>1</sup></b>	<b>TS<sup>2</sup></b>	<b>TS<sup>3</sup></b>
<b>TiC</b>	0.37	0.86	0.88
<b>Ti<sub>8</sub>C<sub>12</sub></b>	~ 0	1.56	1.82
<b>Ti<sub>14</sub>C<sub>13</sub></b>	~ 0	1.05	1.53

Table 3.- Calculated rate constants (in  $s^{-1}$ ) at 300K for the water dissociation (TS<sup>1</sup>), OH dissociation (TS<sup>2</sup>) and carboxyl formation (TS<sup>3</sup>) on TiC(001) surface, Ti<sub>8</sub>C<sub>12</sub> MetCar and Ti<sub>14</sub>C<sub>13</sub> nanocrystal.

	TS <sup>1</sup>	TS <sup>2</sup>	TS <sup>3</sup>
<b>TiC</b>	$3.78 \times 10^8$	$2.48 \times 10^{-2}$	$3.20 \times 10^0$
<b>Ti<sub>8</sub>C<sub>12</sub></b>	$5.24 \times 10^{13}$	$1.45 \times 10^{-13}$	$1.66 \times 10^{-21}$
<b>Ti<sub>14</sub>C<sub>13</sub></b>	$2.02 \times 10^{15}$	$1.06 \times 10^{-4}$	$3.29 \times 10^{-14}$

## References

---

- <sup>1</sup> Klier, K.; Young, C. W.; Nunan, J.G. *Industrial & Engineering Chem. Fund.* **1986**, *25*, 36.
- <sup>2</sup> Newsome, D. S. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1980**, *21*, 275.
- <sup>3</sup> Fu, Q.; Saltsburg, H.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *Science* **2003**, *301*, 935.
- <sup>4</sup> Germani, G.; Schuurman, Y. *Aiche Journal* **2006**, *52*, 1806.
- <sup>5</sup> Levy, R. B.; Boudart, M. *Science* **1973**, *181*, 547.
- <sup>6</sup> Hwu, H. H.; Chen, J. G. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 185.
- <sup>7</sup> Liu, P.; Rodriguez, J. A. *J. Chem. Phys.* **2004**, *119*, 10895.
- <sup>8</sup> Liu, P.; Rodriguez, J. A.; Muckerman, J.T. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 10321.
- <sup>9</sup> Viñes, F.; Sousa, C.; Liu, P.; Rodriguez, J. A.; Illas F. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 174709.
- <sup>10</sup> Viñes, F.; Sousa, C.; Illas, F.; Liu, P.; Rodriguez, J.A. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 1307.
- <sup>11</sup> Rodriguez, J. A.; Liu, P.; Gomes, J.; Nakamura, K.; Viñes, F.; Sousa, C.; Illas, F.; *Phys. Rev. B*, **2005**, *72*, 075427.
- <sup>12</sup> Rodríguez, J. A.; Liu, P.; Dvorak, J.; Jirsak, T.; Gomes, J.; Takahashi, Y.; Nakamura, K. *Phys. Rev. B*, **2004**, *69*, 115414.
- <sup>13</sup> Lightstone, J. M.; Patterson, J. M.; Liu, P.; White, W. G. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 3505.
- <sup>14</sup> Liu, P.; Lightstone, J. M.; Patterson, J. M.; Rodriguez, J. A.; Muckerman, J. T.; White, M. G. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7449.
- <sup>15</sup> Liu, P.; Rodriguez, J. A.; Muckerman, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18796.
- <sup>16</sup> Moon, D. J.; Ryu, J. W. *Catal. Lett.* **2004**, *92*, 17.
- <sup>17</sup> Patt, J.; Moon, D. J.; Phillips, C.; Thompson, L. *Catal. Letters* **2000**, *65*, 193.
- <sup>18</sup> Liu, P.; Rodriguez, J. A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19418.
- <sup>19</sup> Tominaga, H.; Nagai, M. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 20415.
- <sup>20</sup> Rhodes, C.; Hutchings, G. J.; Ward, A. M. *Catal. Today* **1995**, *23*, 43.
- <sup>21</sup> Pilgrim, J. S.; Ducan, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9724.
- <sup>22</sup> Guo, B. C.; Kerns, K. P.; Castleman, A.W. *Science*, **1992**, *225*, 1411.
- <sup>23</sup> Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- <sup>24</sup> Blöchl, P. E. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953.
- <sup>25</sup> Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558.
- <sup>26</sup> Kresse, G.; Furthmüller, J. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15.

- 
- <sup>27</sup> Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.
- <sup>28</sup> Liu, P.; Rodriguez, J. A.; Hou, H.; Muckerman, J.T. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7737.
- <sup>29</sup> Gueorguiev, G. K.; Pacheco, J. M. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 115504.
- <sup>30</sup> Liu, P.; Rodriguez, J. A. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 164705.
- <sup>31</sup> Nakamura, J.; Campbell, J. M.; Campbell, C. T.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 2725.
- <sup>32</sup> Rodriguez, J. A.; Ma, S.; Liu, P.; Hbrek, J.; Evans, J.; Perez, M. *Science*, **2007**, *318*, 1757.
- <sup>33</sup> Henkelman, K.; Jonson, H. *J. Chem. Phys.* **2000**, *117*, 303.
- <sup>34</sup> Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jonsson, H. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9901.
- <sup>35</sup> Zhang, Y. F.; Viñes, F.; Xu, Y. J.; Li, Y.; Li, J. Q.; Illas, F. *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 15454.
- <sup>36</sup> Viñes, F.; Sousa, C.; Illas, F.; Liu, P.; Rodriguez, J. A.; *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 16982.
- <sup>37</sup> Zhao, Y.; Dillon, A. C.; Kim, Y. H.; Heben, M. J.; Zhang, S. B. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *425*, 273.
- <sup>38</sup> Sabatier, P. *La Catalyse in Chemie Onargique*; Libraire Polytechnique, Paris, 1913.



**BNL-79248-2007-BC**

***Role of C and P sites on the Chemical Activity of  
Metal Carbide and Phosphides: From Clusters to  
Single-Crystal Surfaces***

José A. Rodríguez<sup>a</sup>, Francesc Viñes<sup>b</sup>, Ping Liu<sup>a</sup> and Francesc Illas<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry, Brookhaven National Laboratory, USA

<sup>b</sup>Departament de Química Física, Universitat de Barcelona, Spain

*To be published in "Model Systems in Catalysis: From Single Crystals and Size-Selected Clusters to Supported Enzyme Mimics"*

July 2007

**Chemistry Department**

**Brookhaven National Laboratory**

P.O. Box 5000

Upton, NY 11973-5000

[www.bnl.gov](http://www.bnl.gov)

Notice: This manuscript has been authored by employees of Brookhaven Science Associates, LLC under Contract No. DE-AC02-98CH10886 with the U.S. Department of Energy. The publisher by accepting the manuscript for publication acknowledges that the United States Government retains a non-exclusive, paid-up, irrevocable, world-wide license to publish or reproduce the published form of this manuscript, or allow others to do so, for United States Government purposes.

This preprint is intended for publication in a journal or proceedings. Since changes may be made before publication, it may not be cited or reproduced without the author's permission.

## DISCLAIMER

This report was prepared as an account of work sponsored by an agency of the United States Government. Neither the United States Government nor any agency thereof, nor any of their employees, nor any of their contractors, subcontractors, or their employees, makes any warranty, express or implied, or assumes any legal liability or responsibility for the accuracy, completeness, or any third party's use or the results of such use of any information, apparatus, product, or process disclosed, or represents that its use would not infringe privately owned rights. Reference herein to any specific commercial product, process, or service by trade name, trademark, manufacturer, or otherwise, does not necessarily constitute or imply its endorsement, recommendation, or favoring by the United States Government or any agency thereof or its contractors or subcontractors. The views and opinions of authors expressed herein do not necessarily state or reflect those of the United States Government or any agency thereof.



## **Role of C and P Sites on the Chemical Activity of Metal Carbide and Phosphides: From Clusters to Single-Crystal Surfaces**

José A. Rodríguez<sup>a</sup>, Francesc Viñes<sup>b</sup>, Ping Liu<sup>a</sup> and Francesc Illas<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry, Brookhaven National Laboratory, USA

<sup>b</sup>Departament de Química Física, Universitat de Barcelona, Spain

### Abstract

Transition metal carbides and phosphides have shown tremendous potential as highly active catalysts. At a microscopic level, it is not well understood how these new catalysts work. Their high activity is usually attributed to ligand or/and ensemble effects. Here, we review recent studies that examine the chemical activity of metal carbide and phosphides as a function of size, from clusters to extended surfaces, and metal/carbon or metal/phosphorous ratio. These studies reveal that the C and P sites in these compounds cannot be considered as simple spectators. They moderate the reactivity of the metal centers and provide bonding sites for adsorbates.

**Keywords:** Metal carbides, Metal phosphides, Catalysis, Hydrocarbon transformations, Desulfurization

## **I. Introduction**

The carbides of the early-transition metals exhibit chemical and catalytic properties that in many aspects are very similar to those of expensive noble metals [1]. Typically, early-transition metals are very reactive elements that bond adsorbates too strongly to be useful as catalysts. These systems are not stable under a reactive chemical environment and exhibit a tendency to form compounds (oxides, nitrides, sulfides, carbides, phosphides). The inclusion of C into the lattice of an early-transition metal produces a substantial gain in stability [2]. Furthermore, in a metal carbide, the carbon atoms moderate the chemical reactivity through ensemble and ligand effects [1-3]. On one hand, the presence of the carbon atoms usually limits the number of metal atoms that can be exposed in a surface of a metal carbide (ensemble effect). On the other hand, the formation of metal-carbon bonds modifies the electronic properties of the metal (decrease in its density of states near the Fermi level; metal→carbon charge transfer) [1-3], making it less chemically active (ligand effect) and a better catalyst according to the Sabatier's principle [2]. Thus, the carbides of early-transition metals are able to catalyze the transformation of hydrocarbons [1,4], the conversion of methane to synthesis gas [5,6], and desulfurization reactions [1,7-12]. In broad terms, these compounds display a unique combination of the physical properties characteristic of noble metals and ceramics [13,14]. Many early-transition metal carbides are good electrical and thermal conductors while possessing ultra-hardness and very high melting points [13,14]. All these chemical and physical properties make the early-transition metal carbides useful for technological applications in catalysis and materials science [1,13,14].

The inclusion of P into the lattice of an early-transition metal also leads to a substantial gain in stability [2]. In general, the metal-P bonds are less ionic than metal-C bonds and the ligand effects of P are not very strong [2,15]. This may be important for some catalytic reactions, like

hydrodesulfurization processes [15]. An important issue when dealing with metal-carbide and metal-phosphide catalysts is the role of the light elements (C and P) in catalytic processes. Are the light elements simple spectators, as it is frequently assumed [1,7,9], or participate directly in the reactions which are being catalyzed? In this chapter we review a series of recent studies that focus on the chemical and catalytic properties of metal carbides and phosphides. Many of these studies have been performed on well-defined single crystal surfaces. A few of them deal with nanoparticles such as the metcars  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  or  $\text{Mo}_8\text{C}_{12}$  (see Figure 1). The chapter is organized as follows. The next section examines the effects of the carbon/metal ratio on the electronic properties and chemical reactivity of metal carbides. Then, we report systematic studies for the adsorption of oxygen on metal carbides. In the last part of the chapter, we end with studies of desulfurization on metal carbides and phosphides. In recent years new legislations require a very low content of sulfur in oil-derived products and new catalysts have been developed for deep hydrodesulfurization reactions which are based of metal carbide and phosphide compounds (1,9,15).

## II. Effects of carbon/metal ratio on the chemical properties of metal carbides.

Since Boudart et al. found that early transition metal carbides behave like noble metals in surface catalysis [4], this class of materials has attracted considerable attention [1]. Computational

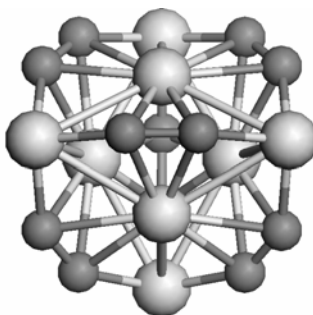


Fig 1 Calculated structure for metcar nanoparticles,  $\text{M}_8\text{C}_{12}$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Mo}$ ). Large grey spheres denote metal atoms, small dark spheres represent C atoms (taken from ref [8]).

methods based on functional (DF) theory were employed to study the stabilities and chemical activities of transition metal carbides [3,8,12]. Different kinds of structures including bulk surfaces — $M_2C(001)$  and  $MC(001)$  (see Figure 2)— and metcars,  $M_8C_{12}$  (Figure 1;  $M= Ti, V$  or  $Mo$ ), were taken into consideration [16]. Systematic studies show that by raising the C coordination number of the metal atoms in the carbides, in general the stability of the carbides increases (metcars are an exception since they include both high-coordinated and low-coordinated metal atoms.); at the same time, the chemical activities of the carbides decrease due to a downshift of the metal d-band center (ligand effect) [8].

Figure 3 displays calculated bonding energies for CO, S,  $SO_2$  and thiophene on a series of carbide surfaces and metcars [16]. It is usually assumed that the chemical activity of the metal carbides decreases when raising the C concentration [1]. This hypothesis is not supported by the DF results in Figure 3: the activity of the carbides follows a volcano-like curve with the increasing carbon/metal (C/M) ratio. The metcar nanoparticles have a chemical reactivity much higher than expected for their large C/M ratio of 1.5.

CO is a molecule frequently used to probe chemical reactivity. With the C/M ratio increasing up to 1, the CO adsorption energy on the surfaces from  $M(001)$  to  $MC(001)$  decrease

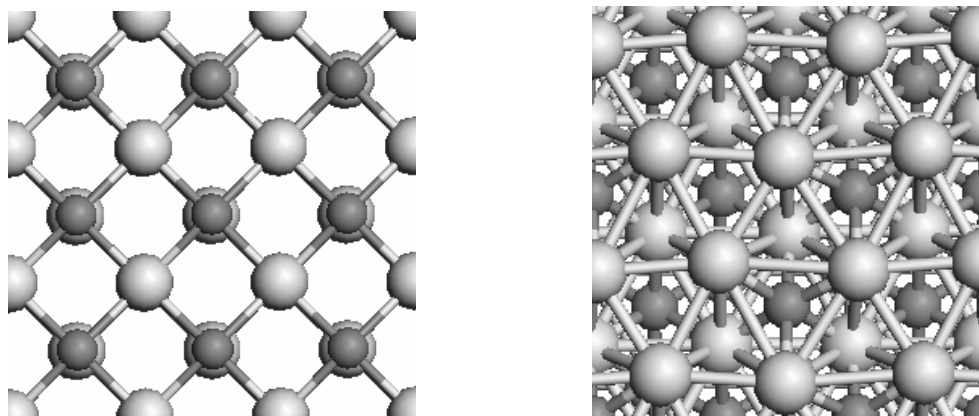


Fig 2 Left: Top view for the (001) face of MC carbides ( $M= Ti, V, Zr,$  or  $Mo$ ). Right: Top view of the  $Mo_2C(001)$  surface (taken from ref. [8]). Large spheres represent metals.

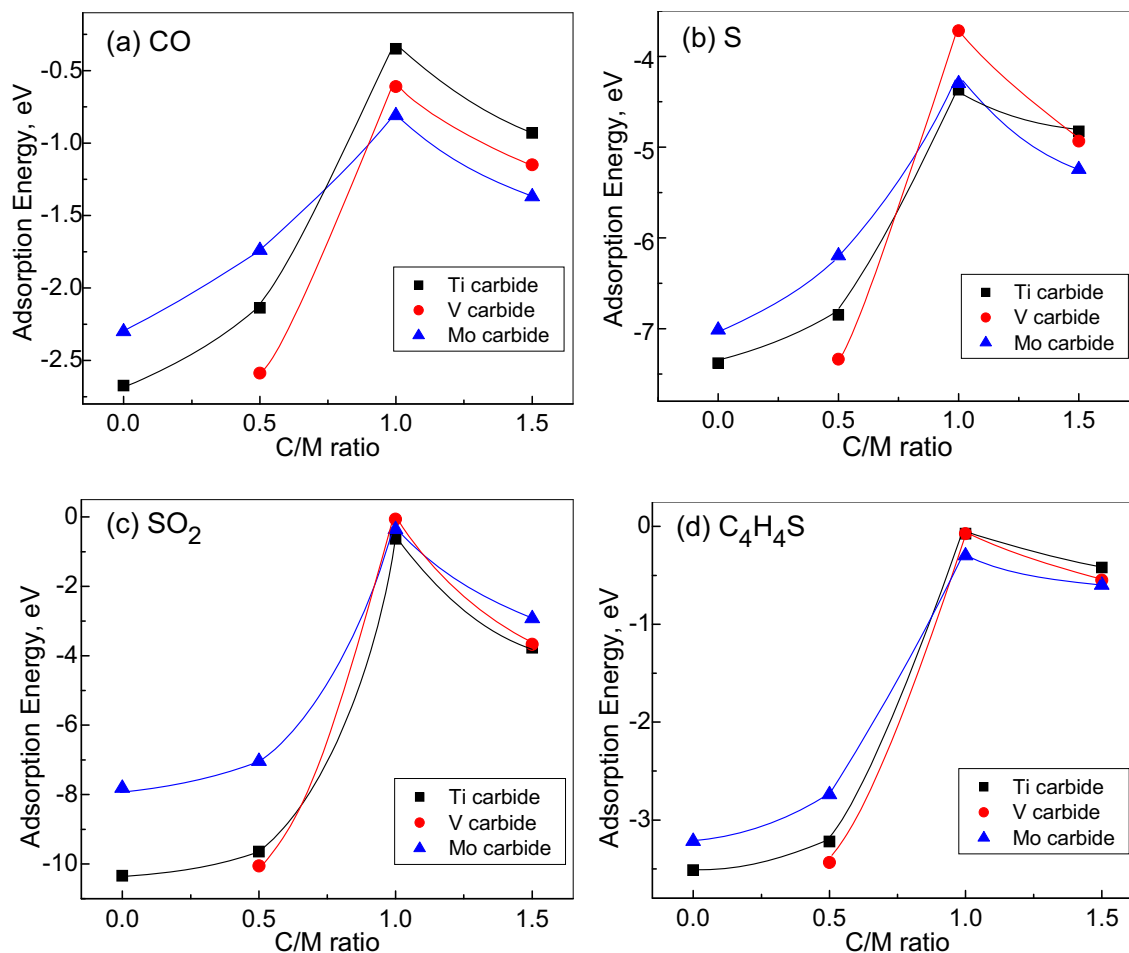


Figure 3 Calculated adsorption energies of carbon monoxide (a), atomic sulfur (b), sulfur dioxide (c) and thiophene (d) on the metal carbides (Ti carbides, V carbides and Mo carbides) as a function of the C/M ratio. The C/M values of 0.5, 1 and 1.5 correspond to bulk  $M_2C$ , bulk MC, and metcar  $M_8C_{12}$ , respectively (taken from ref. 16).

greatly by  $\sim 2$  eV (Figure 3a). However, the CO-M bonds become stronger by  $\sim 0.5$  eV when increasing the C/M ratio to 1.5 and forming  $M_8C_{12}$  nanoparticles. In spite of the high C/M ratio and the  $C_2$  groups (Figure 1),  $M_8C_{12}$  displays a much stronger interaction with CO than that of MC (Figure 3a). As shown in Figures 3b-d, the variation of the adsorption energy for S,  $SO_2$  and thiophene with the C/M ratio displays a similar volcano trend as that seen in Figure 3a. Considering the best catalysts those that combine high stability and moderate chemical activity, the DF results suggest that the catalytic potential of Mo carbide systems should decrease in the following sequence:  $M_8C_{12} > Mo_2C(001)$  or  $MoC(001) > \text{pure Mo}(110)$ . In spite of having the

largest C/Mo ratio, the metcar appears as the most attractive system [8,12]. The theoretical studies also indicate that the “magic” behavior of metcars is not unique for Mo carbides. Similar behavior is also observed for Ti or V carbides [8,16]. As we will see in section IV, the metcars are more efficient catalysts for the hydrodesulfurization of thiophene than Mo<sub>2</sub>C(001) or MoC(001) [17].

### **III. Reaction of oxygen with metal carbide surfaces**

The interaction of oxygen with surfaces of metal carbides is a very important issue [1]. The catalytic properties of metal-carbides can be drastically modified by adsorption of oxygen from the air or by reaction with O centers of oxide supports [1,18]. In addition, oxygen also affects the performance of metal-carbide coatings used in the fabrication of mechanical and electronic devices [13,14,19]. The generation of an oxide film on top of the carbide can lead to a degradation of the conductivity and hardness of the system [13,14], and oxocarbides can have interesting physical properties on their own [1,18]. Several experimental studies have investigated the interaction of oxygen with well-defined surfaces of metal carbides [19-24]. A key point is the relative importance of the oxygen↔metal and oxygen↔carbon interactions. Usually, it is assumed that the C sites of a metal carbide surface play a secondary or minor role in the chemical properties of the system [1,7,9]. However, recent experimental studies for O/TiC(001) and ZrC(001) point to the existence of strong oxygen↔carbon interactions [19,23,24].

High-resolution photoemission and first-principles DF calculations were used to study the interaction of oxygen with TiC(001), ZrC(001) and VC(001) surfaces [23,24]. Atomic oxygen is present on the carbide substrates after small doses of O<sub>2</sub> at room temperature. At 500 K, the oxidation of the surfaces is fast and clear features for TiO<sub>x</sub>, ZrO<sub>x</sub> or VO<sub>x</sub> are seen in core-level

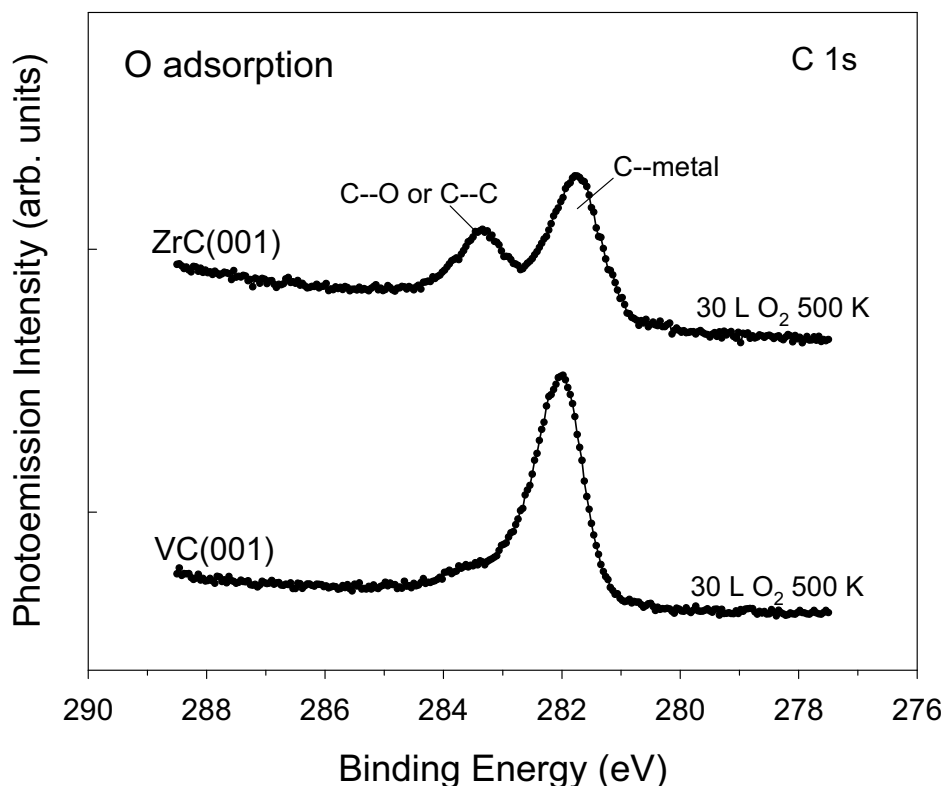


Figure 4. C 1s photoemission spectra recorded after doing oxygen to ZrC(001) and VC(001) at 500 K (taken from ref. 24).

photoemission. Figure 4 shows high-resolution C 1s photoemission spectra for O/ZrC(001) and O/VC(001) surfaces. The C 1s spectrum for O/ZrC(001) exhibits a distinctive line shape with two strong peaks at 283.4 and 281.9 eV. The peak at 281.9 eV is close in binding energy to the single peak found for clean ZrC(001) at 281.7 eV. From the relative intensities of the two peaks it appears that, in O/ZrC(001), a very large fraction ( $\sim 40\%$ ) of the C atoms near the surface has been perturbed by the presence of oxygen. In general, we found C 1s shifts of 1.3-1.6 eV with respect to the main peak for the substrate. Similar results have been found for O/TiC(001) [23]. They point either to a strong interaction between O and C atoms (oxygen could be adsorbed directly on top of C sites) or to a  $O \leftrightarrow C$  exchange which could take place in the surface (Zr-C or

TiC bonds being replaced by Zr-O or Ti-O and C-C bonds). These two possibilities were investigated using DF calculations [23,24]. The calculations show a CZrZr or CTiTi pseudohollow as the most stable site for the adsorption of O on ZrC(001) or TiC(001), see Figure 5. Furthermore, the calculations also show that a  $C \leftrightarrow O$  exchange is exothermic on these metal carbide substrates, and the displaced C atoms bond to CZrZr sites or CTiTi sites. Thus, in the O/ZrC(001) and O/TiC(001) systems, the surface C atoms play a major role in determining the behavior of the system [23,24].

In Figure 4, the C 1s spectrum for O/VC(001) is characterized by essentially a single peak at 282.1 eV and a very small feature near 283.5 eV. For clean VC(001), the C(1s) peak shows up at 282.0 eV. Thus, it appears that the  $O \leftrightarrow C$  interactions are negligible in O/VC(001). The results of photoemission are consistent with data of HREELS for O/VC(001) [19]. The C(1s) spectra in Figure 4 suggest a big difference in the mechanisms for the oxidation of ZrC(001) and VC(001). First-principles DF calculations corroborate this finding [24,25]. For the interaction of oxygen

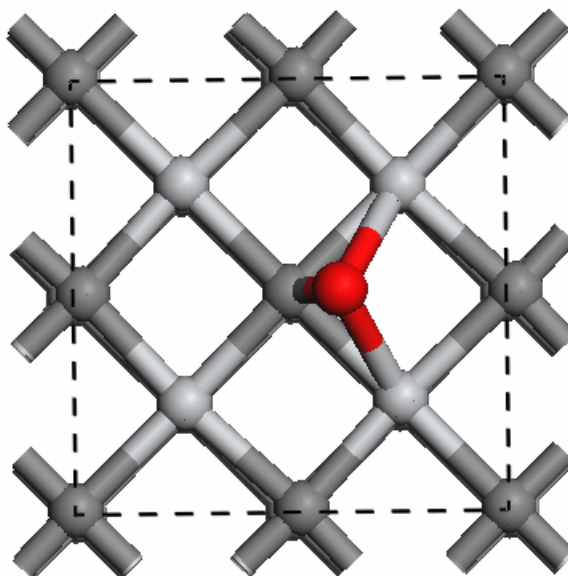


Fig 5 Calculated adsorption site for O on TiC(001) and ZrC(001). Dark grey spheres represent C atoms, while metal atoms are represented by soft grey spheres (taken from ref. 24).



with the VC(001) surface, the DF calculations show no big differences for the O adsorption energies on top of V and on a CVV hollow [24,25]. However, the calculated rate constant for the dissociation of O<sub>2</sub> on V sites is much larger than that on CVV sites [25], and from this one may deduce that the O↔C interactions are not really essential for the binding of the adsorbate in O/VC(001). The VC(001) valence band has one more electron than that of TiC(001) or ZrC(001) [3], and it occupies states that favor V-O bonding and the dissociation of molecular oxygen [24,25].

Density functional calculations were used to perform a systematic study of the adsorption of atomic O and O<sub>2</sub> on the (001) surface of a series of transition metal carbides (TMC, TM=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo) [26,27]. On group 4 TMCs, oxygen atoms highly preferred the hollow sites surrounded by one carbon atom and two metal atoms (CMM, see Figure 5). On the rest of TMCs for groups 5 and 6 a competition between this site and the O adsorption on top of a metal atom (M-top) was observed. A third possible competitive minimum was found for the δ-MoC(001) system, where a kind of CO-like molecule was formed and adsorbed on the carbon vacancy site. The strong interaction of O with the C explains the availability of carbon removal and formation of metal oxycarbide compounds by oxidation, especially at high temperatures [26].

A topological analysis of the electron localization function (ELF) provides an unbiased description of the chemical bond [28]. The ELF contours for O adsorption on the M-top site are reported on Figure 6 for a representative TMC of groups 4, 5 and 6 of the Periodic Table. These results do not exhibit any region with a large value of ELF between the adsorbate and the surface and hence there is no evidence of either covalent or metallic bonding, the electron pairs are all

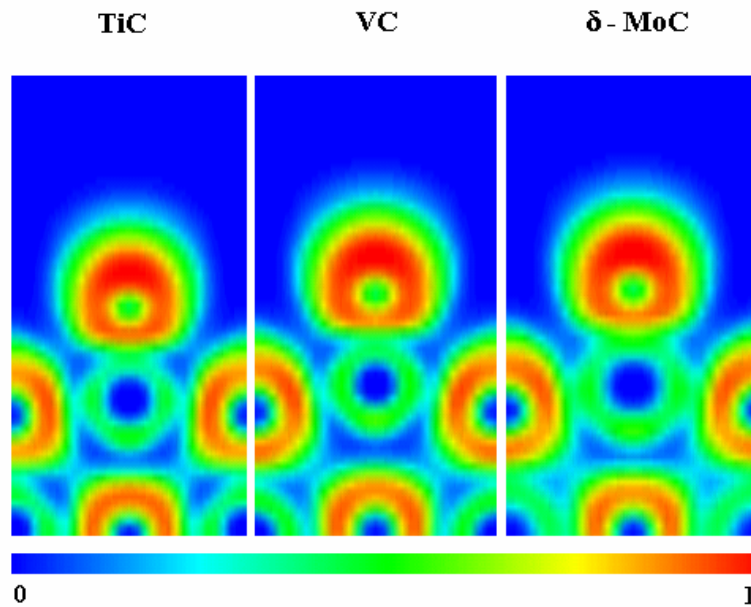


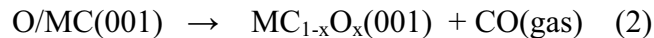
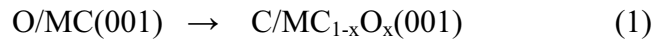
Fig 6 Electron localization function (ELF) maps for the adsorption of O on M-top sites of TiC(001), group 4 of the Periodic Table, VC(001), group 5, and  $\delta$ -MoC(001), group 6 (taken from ref. [26]).

well localized over the oxygen atoms as expected for a dominantly ionic bond. The plots show a weaker bonding interaction for oxygen on Ti than on V or Mo. For the interaction of atomic O above the CMM adsorption site (not shown), a well defined basin with a high ELF contour between the oxygen adatom and the surface carbon was clearly observed [26], indicating significant covalent bonding at this site. An analysis of the partial density-of-states near the Fermi level, Mulliken charges, and adsorbate-induced work function changes point to adsorption bonds which contain a strong mixture of ionic and covalent character [23,24,26].

In a DF study for the adsorption and dissociation of  $O_2$  on the (001) surface of group 4-6 TMCs [27], it is found that  $O_2$  may adsorb molecularly on two different substrate sites with similar adsorption energy. At these sites,  $O_2$  either bridges two surface M atoms or it is placed directly on top of a M surface atom. A case apart is  $\delta$ -MoC(001), where  $O_2$  adsorption on-top of surface Mo atoms is far up in energy with respect to bridging two surface Mo atoms. The relative

stability of O<sub>2</sub> on these TMCs is dominated by the electron back-donation between the surface and O<sub>2</sub> and the stabilization of the resulting partially charged molecule by the surface metal sites. Three reaction paths leading to O<sub>2</sub> dissociation were considered [27]. The first reaction pathway starts from M-M bridge molecular adsorption and lead to O atoms on-top of surface M atoms (TS<sup>M</sup>), the second one (TS<sup>C</sup>) starts from on-top molecular adsorption and leads to final states where O atoms are adsorbed on three-fold hollow sites neighboring two M and one C surface atoms, while the third pathway (TS<sup>BC</sup>) starts from O on the M-M bridge and leads to TS<sup>C</sup> products. For each reaction path, transition state structures have been located and the corresponding energy barriers obtained [27]. At low temperatures, O<sub>2</sub> dissociation on group 4 TMCs can only occur via the TS<sup>BC</sup> pathway whereas at high temperatures it may also take place starting through TS<sup>C</sup>. For the rest of the carbides, only TS<sup>C</sup> and TS<sup>M</sup> paths are possible. The calculated transition state theory rate constants reveal that TMCs of groups 4 and 5 are easy to oxidize whereas this is especially difficult for δ-MoC(001).

The calculated ΔE's for the formation of oxycarbides indicate that two reaction paths are possible for the C↔O exchange in O/TiC(001) or O/ZrC(001) [23,24]:



Reaction (1) essentially involves one oxygen atom per each carbon atom and does not change the C content of the system. The C atoms replaced by O remain on the surface bonded to CMM sites, see Figure 7 [23,24]. In the case of Reaction (2), the carbon content of the system decreases. It involves two O atoms per each C atom removed. One O atom takes the place of a C atom in the carbide lattice, and the second O atom reacts with the replaced C to form CO which evolves into gas phase. For O/VC(001), DF calculations predict that a simple C↔O exchange is endothermic,

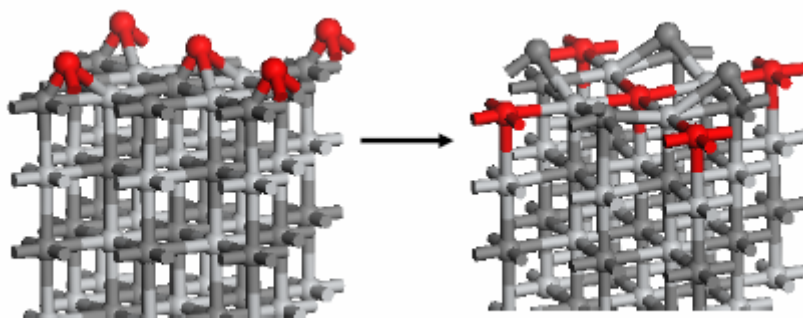


Figure 7.  $O/MC(001) \rightarrow C/MC_{1-x}O_x(001)$  exchange on a metal carbide surface. The carbon atoms are represented by dark grey spheres, while the soft grey spheres denote metal atoms (taken from ref. [24]).

and only Reaction (2) is allowed thermodynamically [24].

#### IV. Desulfurization reactions on metal carbides and phosphides

Since the last century petroleum has been a very important source of fossil fuels and chemical feedstocks. Sulfur-containing compounds are common impurities in all crude oil [7,9]. In our industrial society, these impurities have a negative impact in the processing of oil-derived chemical feedstocks and degrade the quality of the air by forming sulfur oxides ( $SO_x$ ) during the burning of fuels and by poisoning the catalysts used in vehicle catalytic converters [29]. Hydrodesulfurization (HDS) is one of the largest processes in petroleum refineries where sulfur is removed from the crude oil [7,9,29]. Organosulfur compounds are converted to  $H_2S$  and hydrocarbons by reaction with hydrogen over a catalyst. Most commercial HDS catalysts contain a mixture of  $MoS_2$  and Ni or Co [7,30]. The current HDS catalysts cannot provide fuels with the low content of sulfur required by new environmental regulations [9,30]. The search for better desulfurization catalysts is a major issue nowadays in industry and academic institutions [15,29,30]. Thus, it has been established that  $\beta-Mo_2C$  and other metal carbides are very active for the cleavage of C-S bonds, but their HDS activity decreases quickly with time [31]. The

degradation of  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C has been ascribed to the formation of a chemisorbed layer of sulfur or MoS<sub>x</sub>C<sub>y</sub> compounds on the surface of the catalyst [31]. More recently, transition metal phosphides have shown a tremendous potential as highly active HDS catalysts [9,32,33]. Among all the phosphides, Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> demonstrated the highest HDS activity (HDS conversion of 99%) and has been reported to be more efficient than NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HDS conversion of 76%) [9,32]. Furthermore, Ni<sub>2</sub>P does not deactivate with time as  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C does [33].

X-ray photoelectron spectroscopy and first-principles DF calculations were used to investigate the desulfurization of thiophene (a typical test molecule in HDS studies) and the removal of S on surfaces of Ni<sub>2</sub>P, Mo<sub>2</sub>C and MoC [15]. The Ni<sub>2</sub>P(001) surface studied exposes both Ni and P sites, see Figure 8. This surface is of great relevance because is the predominant orientation observed in HDS catalysts containing Ni<sub>2</sub>P crystallites on a silica support [31]. It has well-defined ensembles of three metal atoms that are separated by  $\sim 3.8$  Å [34]. Each cluster of nickel is surrounded by a group of six P atoms. In contrast, an  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C(001) surface exposes only metal atoms (Figure 2) [11,12]. This carbide surface is expected to have a chemical reactivity very similar to that of a metal surface [2].

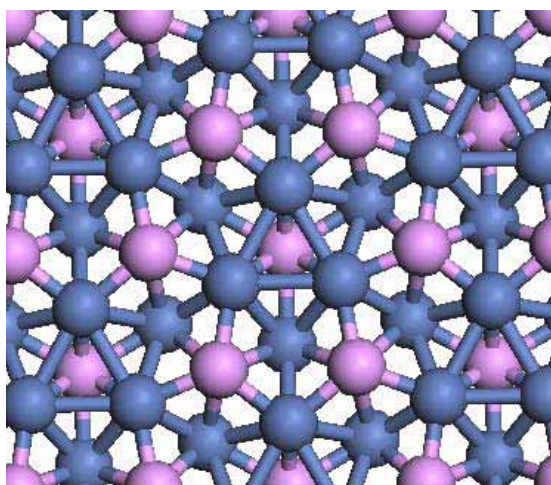


Figure 8 Structure of the Ni<sub>2</sub>P(001) surface. The dark blue spheres denote Ni atoms, P atoms are represented by soft purple spheres (taken from ref. [15]).

Thiophene ( $C_4H_4S$ ) was dosed to  $Ni_2P(001)$ ,  $\alpha-Mo_2C(001)$  and MoC surfaces at 100 or 300 K [15]. Figure 9 shows S 2p XPS spectra acquired after dosing the molecule at room temperature. For chemisorbed thiophene, the S 2p features are expected at 167-164 eV. The position of the S 2p features seen for the  $C_4H_4S/Ni_2P(001)$  and  $C_4H_4S/\alpha-Mo_2C(001)$  systems, 164-160 eV, is typical of sulfur adatoms [15] indicating cleavage of the C-S bonds in thiophene. In contrast, the molecule does not dissociate or adsorb on MoC at 300 K. Photoemission data for  $C_4H_4S/\alpha-Mo_2C(001)$  show that C-S bond scission occurs by 170 K and possibly at temperatures as low as 105 K upon adsorption [11]. DF calculations also find a very strong interaction between  $C_4H_4S$  and  $\alpha-Mo_2C(001)$  [12]. The molecule adsorbs with its ring parallel to the carbide surface, and one of the C-S bonds spontaneously breaks. In contrast, theoretical studies shown weak bonding interactions for thiophene on a flat  $\delta-MoC(001)$  surface [12]. A Mo $\rightarrow$ C charge transfer (ligand effect) and a dilution in the fraction of metal atoms in the surface (ensemble effect) make  $\delta-MoC(001)$  inert towards thiophene. Experimental results for  $C_4H_4S/MoC$  confirm this theoretical prediction [15]. Thiophene adsorbs on polycrystalline MoC at 100 K, and

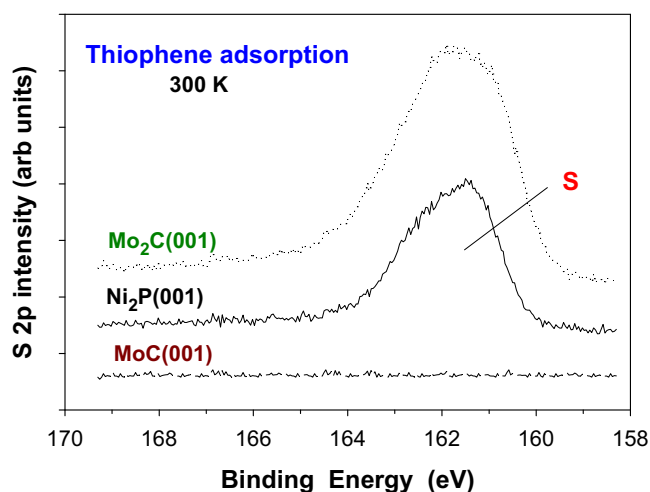


Figure 9 S 2p XPS spectra recorded after the adsorption of thiophene on  $Mo_2C(001)$ ,  $Ni_2P(001)$  and MoC at 300 K (taken from ref. [15]).

desorbs intact upon heating to 200 K. From TPD experiments, a thiophene adsorption energy of  $\sim 11$  kcal/mol (0.48 eV) is estimated, which is close to the value of 7 kcal/mol (0.3 eV) calculated for  $C_4H_4S$  on a flat  $\delta$ - $MoC(001)$  surface [12,15].

In the case of  $Ni_2P(001)$ , the  $Ni \rightarrow P$  charge transfer is not large ( $< 0.1$  e) [15] and the surface has a substantial number of Ni atoms. Clusters of three Ni atoms are present (Figure 8), and the separation between these clusters is not large enough to prevent effective bonding interactions with a relatively big molecule like thiophene. At 100 K molecular adsorption of  $C_4H_4S$  on  $Ni_2P(001)$  occurs, but at temperatures above 200 K the surface is able to crack the C-S bonds of the adsorbate [15]. Similar results have been found for the interaction of thiophene with  $Ni_2P/SiO_2$  catalysts [32].

Thus, it is clear that both  $\alpha$ - $Mo_2C(001)$  and  $Ni_2P(001)$  can dissociate thiophene easily. The key to establish a catalytic cycle for desulfurization is in the removal of the decomposition products of thiophene ( $C_xH_y$  fragments and S) from these surfaces. At a temperature of 450 K, it is possible to hydrogenate and remove the  $C_xH_y$  fragments present on the  $Ni_2P(001)$  surface [15]. On the other hand, the removal of the S adatoms ( $S_{ads} + H_{2,gas} \rightarrow H_2S_{gas}$ ) is significant only at temperatures above 600 K [15]. Arrhenius plots obtained after measuring the hydrogenation rates at different temperatures (450, 500, 600 and 650 K) give *apparent* activation energies of 19-21 kcal/mol (0.8-0.9 eV) for the removal of S and 7-9 kcal/mol (0.3-0.4 eV) for the removal of the  $C_xH_y$  fragments. When similar experiments were done for the  $\alpha$ - $Mo_2C(001)$  surface, again it was found that the most difficult step in a HDS process should be the transformation of adsorbed sulfur into gaseous  $H_2S$  [15]. In fact, at a temperature of 650 K, it was impossible to remove most of the S adsorbed on  $\alpha$ - $Mo_2C(001)$ .

In the rest of this section, we will focus our attention on the interaction S with the carbide and phosphide surfaces. The DF results displayed in Figure 3b indicate that MC(001) surfaces bind sulfur much weaker than  $M_2C(001)$  surfaces ( $M= Ti, V$  or  $Mo$ ) [16]. Experimental and theoretical results indicate that the S adsorbed on the MC(001) substrates interacts with the C sites in structural configurations similar to those seen for adsorbed oxygen (see Figure 5) [15,35]. A  $M \rightarrow C$  charge transfer reduces the reactivity of the metal sites in MC compounds [2,3], and the S is forced to interact with the C sites which are not simple spectators. On the other hand, the  $M_2C(001)$  surfaces bond strongly small and large coverages of sulfur [11,15,16]. These carbide systems have a reactivity towards S similar to that of pure metal surfaces [16]. For S/ $\alpha$ - $Mo_2C(001)$ , one doublet at 164-160 eV is detected in S 2p XPS spectra and does not change when the sample is heated at temperatures above 700 K [15].

In the case of S/ $Ni_2P(001)$ , two types of S species were seen in the S 2p XPS region: A set of two doublets appearing at 165-162 eV and 164-160 eV [15]. At small coverages of S only the doublet at 164-160 eV was found, and the sulfur was strongly bound remaining on the phosphide surface upon annealing to temperatures as high as 700 K. The results of DF calculations indicate that the S adatoms were probably sitting on the Ni hollow sites of  $Ni_2P(001)$ , see left-side panel in Figure 10 [15]. When the sulfur coverage was raised, there was a clear change in the line-shape of the S 2p features and the doublet at 165-162 eV appeared. The sulfur species that produced this doublet desorbed upon heating to 400-450 K. This “weakly” bound sulfur could be attached to Ni *and/or* P sites, since it induced a significant change in the line shape of the P 2p XPS spectrum for the phosphide substrate [15]. DF calculations show that Ni-P bridge sites are probably populated at medium or large sulfur coverages, see right side panel in Figure 10, and do



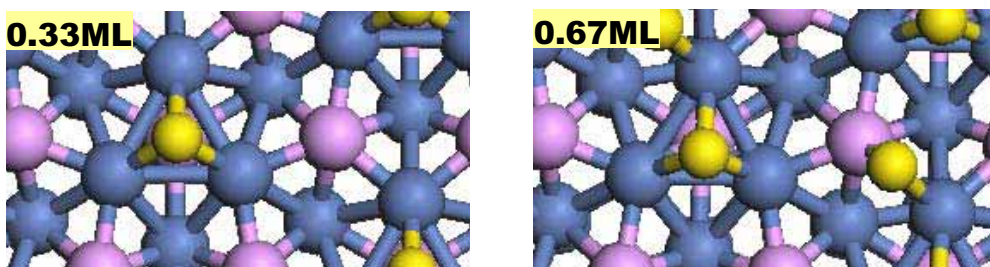


Figure 10 Bonding configurations calculated for 0.33 and 0.67 ML of atomic S on Ni<sub>2</sub>P(001). The dark blue spheres denote Ni atoms, while the soft purple spheres denote P atoms (taken from ref. [15]).

not interact strongly with the adsorbate. This Ni-P adsorption sites are interesting since they allow the participation of P atoms in hydrodesulfurization reactions.

Figure 11 compares the rates for removal of moderate to small coverages of sulfur from Ni<sub>2</sub>P(001) and  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C(001). Initially, approximately the same amount of sulfur was deposited on both surfaces, and then they were exposed to H<sub>2</sub> (500 Torr) at high temperature (650 K) [15]. The H<sub>2, gas</sub> + S<sub>ads</sub>  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>S<sub>gas</sub> reaction proceeds faster on Ni<sub>2</sub>P(001). In fact, only a very small amount of sulfur is removed from  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C(001). DF calculations give a barrier of  $\sim$  4 eV for the hydrogenation of S on  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C(001) due to the extremely strong sulfur-surface bonds [15]. The

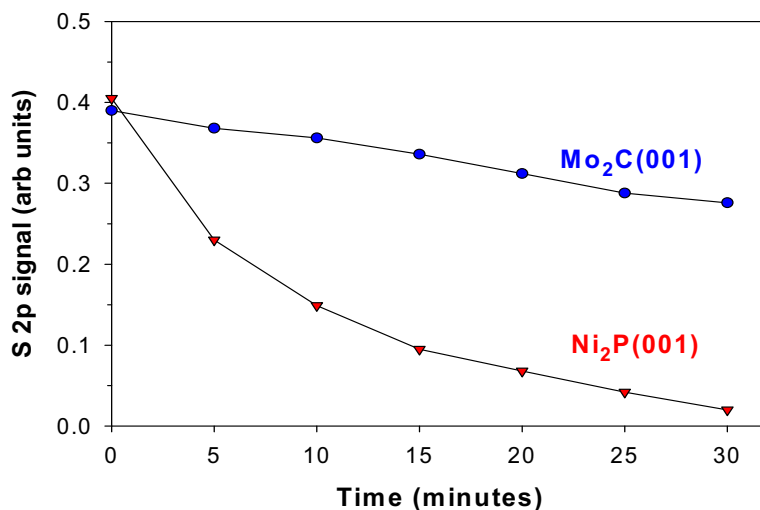


Figure 11 Hydrogenation of S adatoms on Ni<sub>2</sub>P(001) and  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C(001). Initially, approximately the same amount of sulfur was deposited on both surfaces. Then, the samples were exposed to H<sub>2</sub> (500 Torr) at 650 K. The removal of S was followed by measuring the changes in the S 2p XPS signal as a function of reaction time (taken from ref. [15]).

degradation of  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  catalysts in desulfurization processes has been attributed to the formation of a chemisorbed layer of sulfur or  $\text{MoS}_x\text{C}_y$  compounds on the surface of these systems [31,32]. This is not the case for  $\text{Ni}_2\text{P}$  catalysts, which exhibit high stability with time [9,32,33].

The very good catalytic performance reported for  $\text{Ni}_2\text{P}$  [9,32,33] can be ascribed to the moderate effects of  $\text{Ni}\leftrightarrow\text{P}$  interactions and the intrinsic reactivity of the P sites [15]. First of all, the “ligand effect” of P atoms on the Ni sites is relatively weak. The formation of Ni-P bonds produces a minor stabilization of the Ni 3d levels and the  $\text{Ni}\rightarrow\text{P}$  charge transfer is very small. This leads to a reasonably high activity of  $\text{Ni}_2\text{P}$  to dissociate thiophene and hydrogen. Secondly, the active Ni sites of the surface decrease due to an “ensemble effect” of P, which prevents the system from the deactivation induced by high coverages of strongly bound S. In addition, P sites play an important role in the bonding of intermediates. When the Ni hollow sites are occupied by an adsorbate, the P sites can provide moderate bonding to the products of the decomposition of thiophene and the H adatoms necessary for hydrogenation [15].

$\text{Ni}_2\text{P}$  is a highly active HDS catalyst by obeying Sabatier’s principle: good bonding with the reactants, and moderate bonding with the products. Bulk metal carbides like  $\text{Mo}_2\text{C}$  and  $\text{MoC}$  are not as good HDS catalysts because one interacts too strongly with the products ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ) and the other has problems dissociating the reactants ( $\text{MoC}$ ) [15]. The DF results in Figure 3 indicate that the  $\text{M}_8\text{C}_{12}$  carbides have an intermediate reactivity between those of bulk  $\text{Mo}_2\text{C}$  and bulk  $\text{MoC}$ . Theoretical studies predict that  $\text{Mo}_8\text{C}_{12}$  and  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  will be good HDS catalysts [17]. Figure 12 shows optimized structures for the reaction: thiophene +  $3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2\text{S}$ , on a  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  metcar. Steps 1 to 8 are all exothermic and release the energy necessary for steps 9, 11 and 12 [17]. The rate determining step for the whole HDS process is the hydrogenation of adsorbed SH

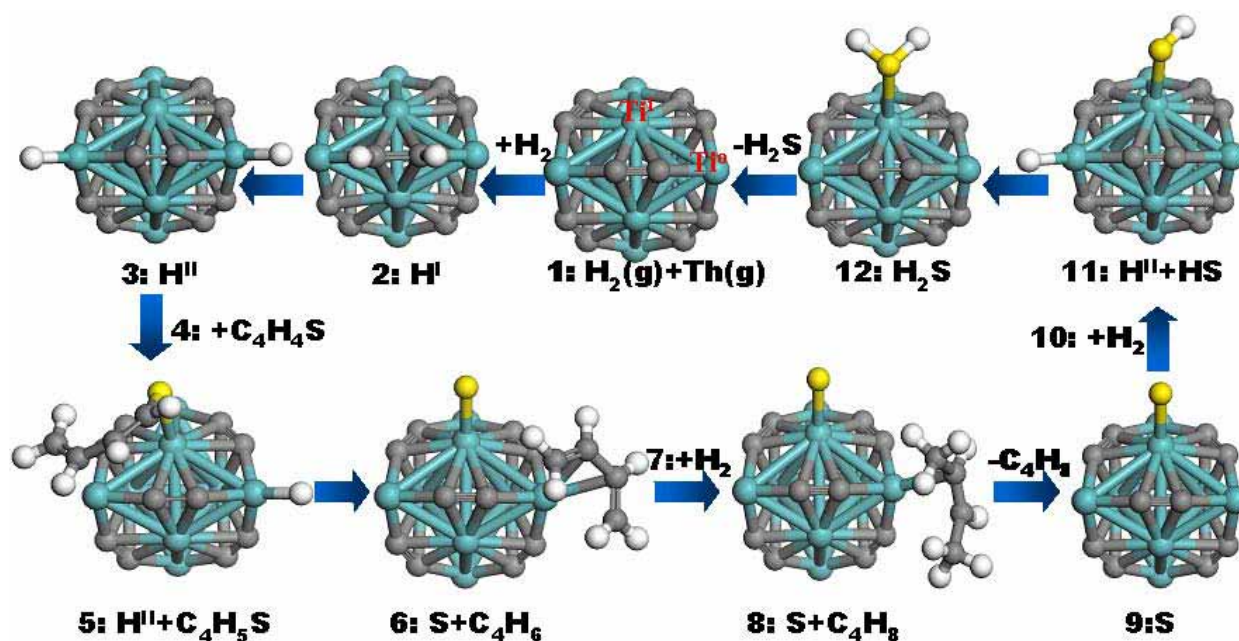


Figure 12 Optimized structures for the reaction: thiophene + 3H<sub>2</sub> → C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> + H<sub>2</sub>S, on a Ti<sub>8</sub>C<sub>12</sub> metcar. Blue spheres: Ti, grey spheres: C, white spheres: H, and yellow spheres: S (taken from ref. [17]).

(step 12) and subsequent evolution into gas phase of H<sub>2</sub>S. On Ti<sub>8</sub>C<sub>12</sub> and Mo<sub>8</sub>C<sub>12</sub>, this step has an activation barrier smaller than on commercial Ni/MoS<sub>2</sub> catalysts [17]. In Figure 12, the dissociation of the first H<sub>2</sub> molecule takes place on the C<sub>2</sub> units of the metcar. The H adatoms are essential for the hydrogenolysis of the C-S bond in thiophene. In the absence of the H adatoms, the thiophene molecule just bonds to Ti<sub>8</sub>C<sub>12</sub> without any C-S bond breaking [16,36].

## V. Conclusions

Transition metal carbides and phosphides have shown tremendous potential as highly active catalysts. Their high catalytic activity is usually attributed to ligand or ensemble effects. Recent studies reveal that the C and P sites in these compounds cannot be considered as simple spectators. They moderate the reactivity of the metal centers and provide bonding sites for adsorbates. The reactivity of the C centers in MC(001) surfaces varies in a complex way with the position of the metal in the Periodic Table and the filling of the carbide valence band. M<sub>8</sub>C<sub>12</sub> metcars should display a catalytic performance even better than that of the well-known Mo<sub>2</sub>C or

MC catalysts. By introducing six pairs of C<sub>2</sub> groups in the structure, the M<sub>8</sub>C<sub>12</sub> system is stabilized, while the presence of four low-coordinated M sites allows a reasonable high chemical reactivity.

### **Acknowledgement**

The research carried out at Brookhaven National Laboratory was supported by the US Department of Energy (Chemical Sciences Division, DE-AC02-98CH10886). F.V. thanks the Spanish Ministry of Education and Science (MEC, grants CTQ2005-08459-CO2-01, UNBA05-33-001) and Universitat de Barcelona for supporting his pre-doctoral research.

### **REFERENCES**

1. J.G. Chen, Carbide and Nitride Overlayers on Early Transition Metal Surfaces Preparation, Characterization, and Reactivities, *Chem. Rev.* 96 (1996) 1477.
2. P. Liu, J.A. Rodriguez, Effects of Carbon on the Stability and Chemical Performance of Transition Metal Carbides: A Density Functional Study, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 5414.
3. F. Viñes, C. Sousa, P. Liu, J.A. Rodriguez, F. Illas, A Systematic Density Functiona Theory Study of the Electronic Structure of Bulk and (001) Surface of Transition-Metals Carbides, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 174709.
4. R.B. Levy, M. Boudart, *Science*, Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis, 181 (1973) 547.
5. J.B. Claridge, A.P.E. York, A.J. Brungs, C. Marquez-Alvarez, J. Sloan, S.C. Tsang, M.L.H. Green, New Catalysts for the Conversion of Methane to Synthesis Gas: Molybdenum and Tungsten Carbide, *J. Catal.* 180 (1998) 85.

6. A.J. Brungs, A.P.E. York, M.L.H. Green, Comparison of the Group V and VI Transition Metal Carbides for Methane Dry Reforming and Thermodynamic Prediction of their Relative Stabilities, *Catal. Lett.* 57 (1999) 65.
7. R.R. Chianelli, G. Berhault, Symmetrical Synergism and the Role of Carbon in Transition Metal Sulfide Catalytic Materials, *Catal. Today*, 53 (1999) 357.
8. P. Liu, Interaction of Sulfur Dioxide with Titanium-Carbide Nanoparticles and Surfaces: A Density Functional Study, J.A. Rodriguez, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 10895.
9. S.T. Oyama, Preparation and Catalytic Properties of Transition-Metal Carbides and Nitrides, *Catal. Today*, 15 (1992) 179.
10. J.A. Rodriguez, J. Dvorak, T. Jirsak, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 11515.
11. T.P. St. Clair, S.T. Oyama, D.F. Cox, Adsorption and Reaction of Thiophene on  $\alpha$ - $\text{Mo}_2\text{C}(0001)$ , *Surf. Sci.* 511 (2002) 294.
12. P. Liu, J.A. Rodriguez, J.T. Muckerman, The  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  Metcar: A New Model Catalyst for Hydrodesulfurization, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 15662.
13. L.E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, vol. 7 of *Refractory Materials* (Academic, New York, 1971).
14. E.K. Storms, *The Refractory Carbides* (Academic, New York, 1967).
15. P. Liu, J.A. Rodriguez, T. Asakura, J. Gomes, K. Nakamura, Desulfurization Reactions on  $\text{Ni}_2\text{P}(001)$  and  $\alpha$ - $\text{Mo}_2\text{C}(001)$  Surfaces: Complex Role of P and C Sites, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 4575.
16. P. Liu, J.A. Rodriguez, J.T. Muckerman, The Chemical Activity of Metal Compound Nanoparticles: Importance of Electronic and Steric Effects in  $\text{M}_8\text{C}_{12}$  (M= Ti, V, Mo) Metcars, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 10321.

17. P. Liu, J.A. Rodriguez, J.T. Muckerman, The  $\text{Ti}_8\text{C}_{12}$  Metcar: A New Model Catalyst for Hydrodesulfurization. *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 18796.
18. D.J. Sajkowski, S.T. Oyama, Catalytic hydrotreating by molybdenum carbide and nitride: Unsupported  $\text{Mo}_2\text{N}$  and  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  *Appl. Catal. A*, 134 (1996) 339.
19. P. Frantz, S.V. Didziulis, Detailed Spectroscopic Studies of Oxygen on Metal Carbide Surfaces, *Surf. Sci.* 412/413 (1998) 384.
20. R. Souda, T. Aizawa, S. Otani, and Y. Ishizawa, Oxygen-Chemisorption on Transition-Metal Carbide (100) Surfaces Studied by X-Ray Photoelectron-Spectroscopy and Low-Energy  $\text{He}^+$  Scattering, *Surf. Sci.* 256 (1991) 19.
21. K. Edamoto, T. Anazawa, E. Miyazaki and S. Otani, Chemisorption State of Atomic Oxygen on  $\text{TiC}(100)$  Surface - Angle-Resolved Photoemission-Study, *Surf. Sci.* 287 (1993) 667.
22. L.I. Johansson, H.I. Johansson, and K.L. Hakansson, Surface-Shifted N 1S And C 1S Levels on The (100) Surface of  $\text{TiN}$  and  $\text{TiC}$ , *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 14520.
23. J.A. Rodriguez, P. Liu, J. Dvorak, T. Jirsak, J. Gomes, Y. Takahashi, and K. Nakamura, The Interaction of Oxygen with  $\text{TiC}(001)$ : Photoemission and First-Principles Studies, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 465.
24. J.A. Rodriguez, P. Liu, J. Gomes, K. Nakamura, F. Viñes, C. Sousa, F. Illas, Interaction of Oxygen with  $\text{ZrC}(001)$  and  $\text{VC}(001)$ : Photoemission and First-Principles Studies, *Phys. Rev. B*, 72 (2005) 075427.
25. Y.F. Zhang, F. Viñes, Y.J. Xu, Y. Li, J.Q. Li, F. Illas, Role of Kinetics in the Selective Surface Oxidations of Transition Metal Carbides, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 15454.

26. F. Viñes, C. Sousa, P. Liu, J.A. Rodriguez, F. Illas, Density Functional Study of the Adsorption of Atomic Oxygen on the (001) Surface of Early Transition-Metal Carbides, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 1307.
27. F. Viñes, C. Sousa, F. Illas, P. Liu, J.A. Rodriguez, A Systematic Density Functional Study of Molecular Oxygen Adsorption and Dissociation on the (001) Surface of Group IV, V and VI Transition Metal Carbides, submitted.
28. A.D. Becke, K.E. Edgecombe, A Simple Measure of Electron Localization in Atomic and Molecular-Systems, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5397.
29. J.A. Rodriguez, J. Hrbek, Interaction of Sulfur with Well-Defined Metal and Oxide Surfaces: Unraveling the Mysteries behind Catalyst Poisoning and Desulfurization, *Acc. Chem. Res.* 32 (1999) 719.
30. E. Furimsky, Metal Carbides and Nitrides as Potential Catalysts for Hydroprocessing, *Applied Catal. A: General*, 240 (2003) 1.
31. B. Diaz, S.J. Sawhill, D.H. Bale, R. Main, D.C. Phillips, S. Korlann, R. Self, M.E. Bussell, Hydrodesulfurization over Supported Monometallic, Bimetallic and Promoted Carbide and Nitride Catalysts, *Catal. Today*, 86 (2003) 191.
32. K.A. Layman, M.E. Bussell, Infrared Spectroscopic Investigation of Thiophene Adsorption on Silica-Supported Nickel Phosphide Catalysts, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 15791.
33. J.A. Rodriguez, J.Y. Kim, J.C. Hanson, S.J. Sawhill, M.E. Bussell, Physical and Chemical Properties of MoP, Ni<sub>2</sub>P, and MoNiP Hydrodesulfurization Catalysts: Time-Resolved X-Ray Diffraction, Density Functional, and Hydrodesulfurization Activity Studies, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 6276.

34. D. Kanama, S.T. Oyama, S. Otani, D.F. Cox, Photoemission and LEED Characterization of Ni<sub>2</sub>P(0001), Surf. Sci. 552 (2004) 8.
35. J.A. Rodriguez, P. Liu, J. Dvorak, T. Jirsak, J. Gomes, Y. Takahashi, K. Nakamura, Adsorption of Sulfur on TiC(001): Photoemission and First-Principles Studies, Phys. Rev. B, 69 (2004) 115414.
36. P. Liu, J.M. Lightstone, M.J. Patterson, J.A. Rodriguez, J.T. Muckerman, M.G. White, Gas-phase Interaction of Thiophene with Ti<sub>8</sub>C<sub>12</sub><sup>+</sup> and Ti<sub>8</sub>C<sub>12</sub> Metcar Clusters. J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 7449.



# **Bibliografía**



# Capítulo IX

## Bibliografía

- [1] J. Chipman, *Metallurgical Transactions* **3** (1975) 1972.
- [2] L.E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides* (Academic Press: New York, 1971).
- [3] H.O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*. (William Andrew Publishing/Noyes. 1996).
- [4] R.B. Levy, M. Boudart, *Science* **181** (1973) 547.
- [5] P. Liu, J.A. Rodriguez, *J. Chem. Phys.* **120** (2004) 5414.
- [6] B.C. Guo, K.P. Kerns, A.W. Castleman, Jr, *Science* **225** (1992) 1411.
- [7] J.S. Pilgrim, M.A. Ducan, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 9724.
- [8] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (MacMillan, New York, 1989).
- [9] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24** (1928) 89.
- [10] V.Z. Fock, *Physik* **61** (1939) 126.
- [11] C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* **46** (1934) 618.
- [12] F. Illas, M. Merchán, M. Pelissier, J.P. Malrieu, *Chem. Phys.* **107** (1986) 361.
- [13] G.D. Purvis, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **76** (1982) 1910.
- [14] K. Raghavachari, G.W. Trucos, J.A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157** (1989) 479.
- [15] L.H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23** (1927) 542.
- [16] E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei* **6** (1927) 602.
- [17] P.A.M. Dirac, *Proc. R. Soc.* **A117** (1928) 610.
- [18] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **81** (1951) 385.
- [19] E. Teller, *Rev. Mod. Phys.* **34** (1962) 627.
- [20] R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, Oxford, England, 1989).
- [21] R.M. Dreizler, E.K.U. Gross, *Density Functional Theory. An Approach to the Many-Body Problem* (Springer, Berlin, 1990).
- [22] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964) B864.
- [23] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133.
- [24] J.P. Perdew, K. Schmidt, *Density Functional Theory and Its Application to Materials*, (American Institute of Physics, Melville, NY, 2001).
- [25] G. Kresse, A. Gil, P. Sautet, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 073401.
- [26] V.I. Anisimov, F. Arysetiawan, A.I. Lichtenstein, *J. Phys.: Condens. Mat.* **9** (1997) 767.
- [27] E. Runge, E.K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1984) 997.
- [28] M. Petersilka, U.J. Gossmann, E.K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett* **76** (1996) 1212.
- [29] K. Burke, E.K.U. Gross, *A guided tour of time-dependent density functional theory* (Springer, Berlin, 1998).
- [30] D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 566.
- [31] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58** (1980) 1200.
- [32] F. Illas, I. de P.R. Moreira, C. de Graaf, V. Barone, *Theo. Chem. Acc.* **104** (2000) 265.
- [33] F. Illas, I. de P.R. Moreira, J.M. Bofill, M. Filatov, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 132414.

- [34] F. Illas, I. de P.R. Moreira, J.M. Bofill, M. Filatov, *Theo. Chem. Accounts* **116** (2006) 587.
- [35] E.H. Lieb, S. Oxford, *Int. J. Quant. Chem.* **19** (1981) 427.
- [36] I. de P.R. Moreira, F. Illas, R.L. Martin, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 155102.
- [37] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38** (1988) 3098.
- [38] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 785.
- [39] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 13244.
- [40] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 8800.
- [41] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
- [42] Y. Zhang, W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 890.
- [43] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Nørskov, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 7413.
- [44] J. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 2544.
- [45] S. Kurth, J. Perdew, P. Blaha, *Int. J. Quantum Chem.* **75** (1999) 889.
- [46] A. Görling, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999), 5459.
- [47] L.A. Curtiss, C. Jones, G.W. Trucos, K. Raghavachari, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 2537.
- [48] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648.
- [49] M.R.A. Blomberg, P.E.M. Siegbahn, M. Svensson, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 9546.
- [50] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5188.
- [51] R.A. Evarestov, V.P. Smirnov, *Phys. Stat. Sol.* **119** (1983) 9.
- [52] D.J. Chadi, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **8** (1973) 5747.
- [53] S.L. Cunningham, *Phys. Rev. B* **10** (1974) 4988.
- [54] G.A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis* (Wiley, New York, 1994).
- [55] G.A. Somorjai, *Langmuir* **7** (1991) 3176.
- [56] F. Illas, C. Sousa, J.R.B. Gomes, A. Clotet, J.M. Ricart, *Elementary steps of catalytic processes on metallic and bimetallic surfaces en Theoretical aspects of heterogenous catalysis* (M.A.C. Nascimento, Elsevier, Holanda, 2001).
- [57] A. Gil, A. Clotet, J.M. Ricart, G. Kresse, M. García-Hernández, N. Rösch, P. Sautet, *Surf. Sci.* **530** (2003) 71.
- [58] D. Curulla, A. Clotet, J.M. Ricart, F. Illas, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 5246.
- [59] P.S. Bagus, F. Illas, *The surface chemical bond en Encyclopedia of Computational Chemistry* (P.V. Scheleyer, N.L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P.A. Kollman, H.F. Schafer III, P.R. Schereiner eds. John Willey & sons, Chichester, UK, Vol. 4, 1998).
- [60] G. Pacchioni, *Heterogeneous Chemistry Reviews* **2** (1996) 271.
- [61] J. Rubio, F. Illas, J. M. Ricart; *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 3311.
- [62] F. Illas, M. Bachs, J. Rubio, J. M. Ricart; *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 5466.
- [63] J. M. Ricart, A. Clotet, F. Illas, J. Rubio; *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 1988
- [64] P. Nava, M. Sierka, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 3372.
- [65] I.V. Yudanov, R. Sahnoun, K. M. Neyman, N. Rösch, J. Hoffmann, S. Schauer mann, V. Johánek, H. Unterhalt, G. Rupprechter, J. Libuda, H. J. Freund, *J.Phys. Chem. B.* **107** (2002) 255.
- [66] S. Krüger, S. Vent, F. Nörtemann, M. Stauffer, N. Rösch, *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 2082.
- [67] I.V. Yudanov, R. Sahnoun, K.M. Neyman, N. Rösch, *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 9887.
- [68] T. Kluner, N. Govind, Y.A. Wang, E.A. Carter, *Phys. Rev. Lett.* **26** (2001) 5954.

- [69] N. Govind, Y.A. Wang, A.J.R. da Silva, E.A. Carter, *Chem. Phys. Lett.* **295** (1998) 129.
- [70] Y. Guo, J.M. Langlois, W.A. Goddard III, *Science* **239** (1988) 896.
- [71] R.L. Martin, *Cluster Models for Surface and Bulk Phenomena, NATO Advanced Study Institute Series B: Physics* (G. Pacchioni, P.S. Bagus eds., Plenum, New York, 1991).
- [72] A. Roldán, F. Viñes, F. Illas, J.M. Ricart, K.M. Neyman, *Theo. Chem. Acc.* aceptado.
- [73] F. Viñes, F. Illas, K.M. Neyman, *Angew. Chemie Intl. Ed.* **46** (2007) 7094.
- [74] C. Loschen, S.T. Bromley, K.M. Neyman, F. Illas, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 10142.
- [75] J. Carrasco, F. Illas, S.T. Bromley, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 235502.
- [76] L. Seijo, Z. Barandiaran, *J. Chem. Phys.* **118** (2003) 5335.
- [77] D.R. Hamman, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 1494.
- [78] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 7892.
- [79] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 17953.
- [80] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 5397.
- [81] R.F.W. Bader, R.J. Gillespie, P.J. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 7329.
- [82] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules – A Quantum Theory* (Oxford University press, Oxford, 1990).
- [83] R.F.W. Bader, P.L.A. Popelier, T.A. Keith, *Angew. Chem. Intl. Ed.* **33** (1994) 620.
- [84] R.F.W. Bader, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 13348.
- [85] J.J. Berzelius, *Edimburg New Phylas. Journal* **XXI** (1836) 223.
- [86] G.A. Somorjai, *Science* **227** (1985) 902.
- [87] E.B. Maxted, *Catalysis and its Industrial Applications* (J. and A. Churchill, London, 1933).
- [88] P. Sabatier, *La Catalyse in Chemie Onargique* (Libraire Polytechnique, Paris, 1913).
- [89] W.G. Frankenburg, *The catalytic synthesis of ammonia from nitrogen and hydrogen* (P.H. Emmet Ed., Catalysis, vol. III, Reinhold, New York, 1955).
- [90] G. Chinen, P. Davies, R.J. Sampson, *The historical development of catalytic oxidation process* (J.R. Anderson, M. Boudart Eds., Catalysis-Science and Technology vol. 8, Springer, Berlin, 1987).
- [91] G. Natta, *Synthesis of methanol* (P.H. Emmett Ed., Catalysis, vol. III, Reinhold, New York, 1955).
- [92] J.H. Sinfelt, *Surf. Sci.* **500** (2002) 923.
- [93] R.J. Farrauto, R.M. Heck, *Catalysis Today* **55** (2000) 179.
- [94] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (vol 3-5, Wiley-VCH, Munich, 1997).
- [95] J. Blanco, R. Linarte, *Catálisis: Fundamentos y aplicaciones industriales* (Trillas, México, 1976).
- [96] H.S. Taylor, *Proc. R. Soc. A.* **132** (1925) 105.
- [97] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **38** (1916) 2221.
- [98] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309.
- [99] S. Arrhenius *Zeitschrift Physikalische Chemie* **4** (1889) 226.
- [100] G.W. Schwab, *Catalysis: From the Standpoint of Chemical Kinetics* (D. Van Nostrand, New Cork, 1937, Traducción de H.S. Taylor de la primera edición, 1931).
- [101] H. Eyring, M. Polanyi *Z. Phys. Chem., Abt. B* **12** (1931) 279.

- [102] K. J. Laidler, M. C. King *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 2657.
- [103] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **3** (1935) 107.
- [104] M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **31** (1935) 875.
- [105] L.I. Johansson, *Surf. Sci. Rep.* **21** (1995) 177.
- [106] J.G. Chen, J. Eng, Jr., S.P. Kelty, *Catal. Today* **43** (1998) 147.
- [107] F. Viñes, C. Sousa, P. Liu, J.A. Rodriguez, F. Illas, *J. Chem. Phys.* **122** (2005) 174709.
- [108] P.M. Stefan, M.L. Shek, I. Lindau, W.E. Spicer, L.I. Johansson, F. Herman, R.V. Kasowski, G. Brogen, *Phys. Rev. B* **29** (1984) 5423.
- [109] L.I. Johansson, B.E. Hagström, J.B. Jacobsson, S.B.M Hagström, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **10** (1977) 259.
- [110] P.S. Bagus, F. Illas, G. Pacchioni, F. Parmigiani, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **100** (1999) 215.
- [111] G.R. Gruzalski, D. M. Zehner, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 2768.
- [112] J.G. Chen, *Chem. Rev.* **96** (1996) 1497.
- [113] B. Djellouli, H. Aourag, *Phys. Status Solidi B* **225** (2001) 265.
- [114] J. Häglund, A.F. Guillermet, G. Grimvall, M. Körling, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 11685.
- [115] J. Häglund, G. Grimvall, T. Jarlborg, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 2914.
- [116] A.F. Guillermet, J. Häglund, and G. Grimvall, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 11557.
- [117] A.F. Guillermet, J. Häglund, G. Grimvall, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 11673.
- [118] J. Häglund, G. Grimvall, T. Jarlborg, A.F. Guillermet, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 14400.
- [119] A.F. Guillermet, G. Grimvall, *J. Phys. Chem. Solids* **53** (1992) 105.
- [120] A.F. Guillermet, G. Grimvall, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 10582.
- [121] H.W. Hugosson, O. Eriksson, U. Jansson, B. Johansson, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 134108.
- [122] H.W. Hugosson, O. Eriksson, U. Jansson, A.V. Ruban, P. Souvatzis, I.A. Abrikosov, *Surf. Sci.* **557** (2004) 243.
- [123] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 558.
- [124] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6** (1996) 15.
- [125] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 11169.
- [126] V.P. Zhukov, V.A. Gubanov, *J. Phys. Chem. Solids* **46** (1985) 1111.
- [127] A. Simunek, J. Vackár, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 235115.
- [128] J.C. Grossman, A. Mizel, M. Côté, M.L. Cohen, S.G. Louie, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 6343.
- [129] M. Guemmaz, A. Mosser, R. Ahujab, B. Johansson, *Solid State Commun.* **110** (1999) 299.
- [130] Y. Zhang, J. Li, L. Zou, S. Xiang, *Solid State Commun.* **121** (2002) 411.
- [131] JANAF Thermochemical Tables, 3<sup>rd</sup> ed., edited by M.W. Chase, C.A. Davies, J.R. Downey Jr., D.J. Frurip, R.A. McDonald, A.N. Syverud, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14** (1985) Suppl. 1/2.
- [132] O. Kubaschewski, C.B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 5th ed. (Pergamon, Oxford, 1979).
- [133] P. Roedhammer, W. Weber, E. Gmelin, K.H. Rieder, *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 581.
- [134] M. Hillert, L.I. Staffansson, *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 3618.
- [135] S. Zaima, Y. Shibata, H. Adachi, C. Oshima, S. Otani, M. Aono, Y. Ishizawa, *Surf. Sci.* **157** (1985) 380.
- [136] E. Wimmer, A. Neckel, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 2370.

- [137] L.I. Johansson, H.I.P. Johansson, K.L. Håkansson, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 14520.
- [138] P.S. Bagus, C.R. Brundle, G. Pacchioni, F. Parmigiani, *Surf. Sci. Rep.* **19** (1993) 265.
- [139] M. Aono, Y. Hou, R. Souda, C. Oshima, S. Otani, Y. Ishizawa, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 1293.
- [140] J.R. Noonan, H.L. Davies, G.R. Gruzalski, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5** (1985) 787.
- [141] M. Tagawa, M. Okuzawa, T. Kawasaki, C. Oshima, S. Otani, A. Nagashima, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 073407.
- [142] Y. Kido, T. Nishimura, Y. Hoshino, S. Otani, R. Souda, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 1748.
- [143] D.L. Price, J.M. Wills, B.R. Copper, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 15301.
- [144] D.L. Price, J.M. Wills, B.R. Copper, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3375.
- [145] G.R. Gruzalski, D.M. Zehner, J.R. Noonan, H.L. Davis, R.A. Didio, K. Müller, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7** (1989) 2054.
- [146] H.W. Hugosson, O. Eriksson, U. Jansson, A.V. Ruban, P. Souvatzis, I.A. Abrikosov, *Surf. Sci.* **557** (2004) 243.
- [147] K. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 4311.
- [148] C. Oshima, M. Aono, S. Zaima, Y. Shibata, S. Kaiwa, *J. Less-Common Met.* **83** (1981) 69.
- [149] P.A.P. Lindberg, L.I. Johansson, *Surf. Sci.* **194** (1988) 199.
- [150] G.R. Gruzalski, S.-C. Liu, D.M. Zehner, *Surf. Sci.* **239** (1990) L517.
- [151] B.C. Guo, S. Wei, J. Purnell, S. Buzza, A.W. Castleman, *Science* **256** (1992) 515.
- [152] S. Wei, B.C. Guo, J. Purnell, S. Buzza, A.W. Castleman, *Science* **256** (1992) 818.
- [153] A.L. Ivanovskii, A.A. Sofronov, Y.N. Makurin, *Russ. J. Coord. Chem.* **27** (2001) 23.
- [154] L.S. Wang, H. Cheng, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 2983.
- [155] S. Li, H. Wu, L.S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 7417.
- [156] H. Sakurai, A.W. Castleman, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 1462.
- [157] J.H. Holland, *Adaption in Natural Algorithms and Artificial Systems* (The University of Michigan Press, Ann Arbor, 1975).
- [158] D.E. Goldberg, *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1989).
- [159] J.O. Joswig, M. Springborg, G. Seifert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 5130.
- [160] J. Jorwig, M. Springborg, G. Seifert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 5130.
- [161] M.M. Rohmer, M. Bernard, J.M. Poblet, *Chem. Rev.* **100** (2000) 495.
- [162] M.M. Rohmer, M. Bernard, C. Henriot, C. Bo, J.M. Poblet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 1182.
- [163] M.M. Rohmer, M. Bernard, C. Bo, J.M. Poblet, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 508.
- [164] I. Dance, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 1779.
- [165] I. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 6309.
- [166] R.W. Grimes, J.D. Gale, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 1222.
- [167] B.V. Reddy, S.N. Khanna, P. Jena, *Science* **258** (1992) 1640.
- [168] M. Methfessel, M.V. Schilfgaard, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 29.
- [169] R.W. Grimes, J.D. Gale, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 4616.
- [170] L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **89** (1992) 8175.
- [171] A. Khan, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 4923.
- [172] P. Liu, J.A. Rodriguez, *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 10895.
- [173] P. Liu, J.A. Rodriguez, H. Hou, J.T. Muckerman, *J. Chem. Phys.* **118** (2003) 7737.
- [174] G.K. Gueorguiev, J.M. Pacheco, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 115504.

- [175] J.M. Lightstone, J.M. Patterson, P. Liu, W.G. White, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 3505.
- [176] P. Liu, J.M. Lightstone, J.M. Patterson, J.A. Rodriguez, J.T. Muckerman, M.G. White, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 7449.
- [177] P. Liu, J.A. Rodriguez, J.T. Muckerman, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 18796.
- [178] P. Liu, J.A. Rodriguez, J.T. Muckerman, *J. Mol. Catal. A* **239** (2005) 116.
- [179] Y. Zhao, A.C. Dillon, Y.H. Kim, M.J. Heben, S.B. Zhang, *Chem. Phys. Lett* **425** (2006) 273.
- [180] N. Akman, E. Durgun, T. Yildirim, S. Ciraci, *J. Phys.: Condens. Matter* **18** (2006) 9509.
- [181] N. Blessing, S. Burkart, G. Ganteför, *Eur. Phys. J. D* **17** (2001) 37.
- [182] K.R. McCrea, J.W. Logan, T.L. Tarbuck, J.L. Heiser, M.E. Bussell, *J. Catal.* **171** (1997) 255.
- [183] A.R.S. Darujati, D.C. LaMont, W.J. Thomson, *J. Appl. Catal. A* **253** (2003) 397.
- [184] A.P.E. York, J.B. Claridge, A.J. Brungs, S.C. Tsang, M.L.H. Green, *Chem. Commun.* **1** (1997) 39.
- [185] J.B. Claridge, A.P.E. York, A.J. Brungs, C. Marquez-Alvarez, J. Sloan, *J. Catal.* **180** (1998) 85.
- [186] M.B. Zellner, J.G. Chen, *Surf. Sci.* **569** (2004) 89.
- [187] K. Ozawa, T. Yoshii, T. Noda, K. Edamoto, S. Tanaka, *Surf. Sci.* **511** (2002) 421.
- [188] T. Aizawa, W. Hayami, R. Souda, S. Otani, Y. Ishizawa, *Surf. Sci.* **357-358** (1996) 645.
- [189] P.T. St. Clair, S.T. Oyama, D.F. Cox, *Surf. Sci.* **468** (2000) 62.
- [190] W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa, S. Otani, T. Tanaka, Y. Ishizawa, *Surf. Sci.* **346** (1996) 158.
- [191] H.H. Hwu, M.B. Zellner, J.G. Chen, *J. Catal.* **229** (2005) 30.
- [192] F. Santerre, M.A. El Khakani, M. Chaker, J.P. Dodelet, *Appl. Surf. Sci.* **148** (1999) 24.
- [193] L. Óvári, J. Kiss, *Vacuum* **80** (2005) 204.
- [194] K. Edamoto, M. Sugihara, K. Ozawa, S. Otani, *Surf. Sci.* **561** (2004) 101.
- [195] L. Óvári, J. Kiss, A.P. Farkas, F. Solymosi, *Surf. Sci.* **566** (2004) 1082.
- [196] A. Bellucci, D. Gozzi, A. Latini, *Sol. Stat. Ionics* **172** (2004) 417.
- [197] A. Bellucci, D. Gozzi, T. Kimura, T. Noda, S. Otani, *Surf. & Coat. Tech.* **197** (2005) 294.
- [198] A. Onuma, H. Kiyono, S. Shimada, M. Desmaison, *Solid State Ionics* **172** (2004) 417.
- [199] J. Ahn, H. Kawanowa, R. Souda, *Surf. Sci.* **429** (1999) 338.
- [200] K.I. Fukui, R.L. Lo, S. Otani, Y. Iwasawa, *Chem. Phys. Lett.* **325** (2000) 275.
- [201] M.L. Pritchard, R.L. McCauley, B.N. Gallaher, W. Thomson, *J. Appl. Catal. A* **275** (2004) 213.
- [202] Y. Shirotori, K. Sadawa, K. Ozawa, K. Edamoto, S. Otani, *Surf. Sci.* **584** (2005) 237.
- [203] S. Kato, K. Ozawa, K. Edamoto, S. Otani, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 5217.
- [204] H. Kitaoka, K. Ozawa, K. Edamoto, S. Otani, *Surf. Sci.* **511** (2002) 359.
- [205] H.H. Hwu, J.G. Chen, *Chem. Rev.* **105** (2005) 185.
- [206] T. Noda, M. Yamazaki, K. Ozawa, K. Edamoto, S. Otani, *Surf. Sci.* **450** (2000) 27.
- [207] T. Noda, T. Nakane, K. Ozawa, K. Edamoto, S. Tanaka, S. Otani, *Solid State Commun.* **107** (1998) 145.
- [208] P.B. Merrill, S.S. Perry, *Surf. Sci.* **418** (1998) 342.



- [209] J.A. Rodriguez, P. Liu, J. Dvorak, T. Jirsak, J. Gomes, Y. Takahashi, K. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **121** (2004) 465.
- [210] J.A. Rodriguez, P. Liu, J. Gomes, K. Nakamura, F. Viñes, C. Sousa, F. Illas, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 075427.
- [211] F. Viñes, C. Sousa, F. Illas, P. Liu, J.A. Rodriguez, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 1307.
- [212] L.G.M. Pettersson, P.S. Bagus, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 500.
- [213] M. García-Hernández, P.S. Bagus, F. Illas, *Surf. Sci.* **409** (1998) 69.
- [214] A. Michaelides, P. Hu, M.-H. Lee, A. Alavi, D.A. King, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 246103.
- [215] A. Migani, C. Sousa, F. Illas, *Surf. Sci.* **574** (2005) 297.
- [216] P.S. Bagus, F. Illas, G. Pacchioni, F. Parmigiani, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **100** (1999) 215.
- [217] P. Frantz, S.V. Didziulis, *Surf. Sci.* **412/413** (1998) 384.
- [218] S.V. Didziulis, K.D. Butcher, S.S. Perry, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 7766.
- [219] Y.F. Zhang, J.Q. Li, Z.F. Liu, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 17143.
- [220] F. Viñes, C. Sousa, F. Illas, P. Liu, J.A. Rodriguez, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 16982.
- [221] Y.F. Zhang, F. Viñes, Y.J. Xu, Y. Li, J.Q. Li, F. Illas, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 15454.
- [222] G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jonsson, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 9901.
- [223] Y. Liu, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Catal. Today* **93-95** (2004) 241.
- [224] D.J. Suh, C. Kwak, J.H. Kim, S.M. Kwon, T.J. Park, *J. Power Sources* **142** (2005) 70.
- [225] M.V. Twigg, *Catalyst Handbook* (Wolfe, London, 1989).
- [226] R.D. Cortright, R.R. Davda, J.A. Dumesic, *Nature* **418** (2002) 964.
- [227] C. Song, *Catal. Today* **77** (2002) 17.
- [228] R. Burch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** (2006) 5483.
- [229] D.S. Newsome, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **21** (1980) 275.
- [230] H. Bohlbro, M.H. Jørgensen, *Chem. Eng. World* **5** (1970) 46.
- [231] C. Rhodes, G.J. Hutchings, A.M. Ward, *Catal. Today* **23** (1995) 43.
- [232] D.L. Trimm, *Appl. Catal. A: General* **296** (2005) 1.
- [233] N. Schumacher, A. Boisen, S. Dahl, A.A. Gokhale, S. Kandoi, L.C. Grabow, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis, I. Chorkendorff, *J. Catal.* **229** (2005) 265.
- [234] W. Deng, J. Jesus, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. A: General* **291** (2005) 126.
- [235] V. Idakiev, T. Tabakova, Z.Y. Yuan, B.L. Su, *Appl. Catal. A: General* **270** (2004) 135.
- [236] X. Wang, J.A. Rodriguez, J.C. Hanson, M. Perez, J. Evans, *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 221101.
- [237] H. Sakurai, T. Akita, S. Tsubota, M. Kiuchi, M. Haruta, *Appl. Catal. A: General* **291** (2005) 197.
- [238] X. Wang, J.A. Rodriguez, J.C. Hanson, D. Gamarra, A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, *J. Phys. Chem B* **109** (2005) 19595.
- [239] S.Y. Choung, M. Ferrandon, T. Krause, *Catal. Today* **99** (2005) 257.
- [240] Y. Sato, K. Terada, S. Hasegawa, T. Miyao, S. Naito, *Appl. Catal. A: General* **296** (2005) 80.
- [241] P. Liu, J.A. Rodriguez, *J. Chem. Phys.* **126** (2007) 164705.
- [242] J.A. Rodriguez, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans, M. Perez, *Angew. Chem. Intl. Ed.* **46** (2007) 1329.

- [243] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science* **301** (2003) 935.
- [244] W. Deng, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Angew. Chem. Intl. Ed.* **45** (2006) 2285.
- [245] D. Tibiletti, A. Amieiro-Fonseca, R. Burch, Y. Chen, J.M. Fisher, A. Goguet, C. Hardacre, P. Hu, D. Thompsett, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 22553.
- [246] Z.P. Liu, S.J. Jenkins, D.A. King, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 196102.
- [247] S. Ricote, G. Jacobs, M. Milling, Y.Y. Ji, P.M. Patterson, B.H. Davis, *Appl. Catal. A – Gen.* **303** (2006) 35.
- [248] T. Bunluesin, R.J. Gorte, G.W. Graham, *Appl. Catal. Environ.* **15** (1998) 107.
- [249] J.A. Rodriguez, S. Ma, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans, M. Perez, *Science* **318** (2007) 1757.
- [250] X.S. Liu, W. Ruettinger, A.M. Xu, R. Farrauto, *Appl. Catal. B* **56** (2005) 69.
- [251] C.H. Kim, L.T. Thompson, *J. Catal.* **230** (2005) 66.
- [252] D.J. Moon, J.W. Ryu, *Catal. Lett.* **92** (2004) 17.
- [253] J. Patt, D.J. Moon, C. Phillips, L. Thompson, *Catal. Lett.* **65** (2000) 193.
- [254] P. Liu, J.A. Rodriguez, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 19418.
- [255] Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B* **27** (2000) 179.
- [256] O. Jakdetchai, T. Nakajima, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **619** (2002) 51.
- [257] C. Wheeler, A. Jhalani, E.J. Klein, S. Tummala, L.D. Schmidt, *J. Catal.* **223** (2004) 191.
- [258] N. Schumacher, A. Boisen, S. Dahl, A.A. Gokhale, S. Kandoi, L.C. Grabow, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis, I. Chorkendorff, *J. Catal.* **229** (2005) 265.
- [259] C.V. Ovensen, P. Stoltze, J.K. Nørskov, C.T. Campbell, *J. Catal.* **134** (1992) 445.
- [260] C.V. Ovensen, B.S. Clausen, J. Schiøtz, P. Stoltze, H. Topsøe, J.K. Nørskov, *J. Catal.* **168** (1997) 133.
- [261] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R.J. Gorte, *Appl. Catal. A* **215** (2001) 271.
- [262] T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.* **141** (1993) 71.
- [263] G. Jacobs, L. Williams, U. Graham, D. Sparks, B.H. Davis, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 10398.
- [264] I. Fishtik, R. Datta, *Surf. Sci.* **512** (2002) 229.
- [265] J.A. Rodriguez, P. Liu, J. Dvorak, T. Jirsak, J. Gomes, Y. Takahashi, K. Nakamura, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 115414.
- [266] J.A. Rodriguez, P. Liu, J. Dvorak, T. Jirsak, J. Gomes, Y. Takahashi, K. Nakamura, *Surf. Sci.* **543** (2003) L675.
- [267] A.A. Gokhale, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 1402.
- [268] F. Viñes, J.A. Rodriguez, P. Liu, F. Illas, *pendiente de publicación*.
- [269] L.K. Ono, D. Sudfeld, B. Roldán-Cuenya, *Surf. Sci.* **600** (2006) 5041.
- [270] L.K. Ono, B. Roldán-Cuenya, *Catal. Lett.* **113** (2007) 86.
- [271] J.A. Rodriguez, P. Liu, F. Viñes, F. Illas, Y. Takahashi, K. Nakamura, *Angew. Chem. Intl. Ed. enviado*.
- [272] J.A. Rodriguez, F. Viñes, F. Illas, P. Liu, Y. Takahashi, K. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **127** (2007) 211102.
- [273] G. Mills, H. Jonsson, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 1124.
- [274] A. Maragakis, S.A. Andreev, Y. Brumer, D.R. Reichman, E. Kaxiras, *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 4651.



