

División de Aleaciones Especiales – Reunión 28/02/2018

Estudio de las etapas iniciales en la oxidación de la superficie Zr(1010) mediante DFT.

Cálculos hechos por Fernando Soto

Resumen para Informe de Incentivos UNSAM 2017

Resumen

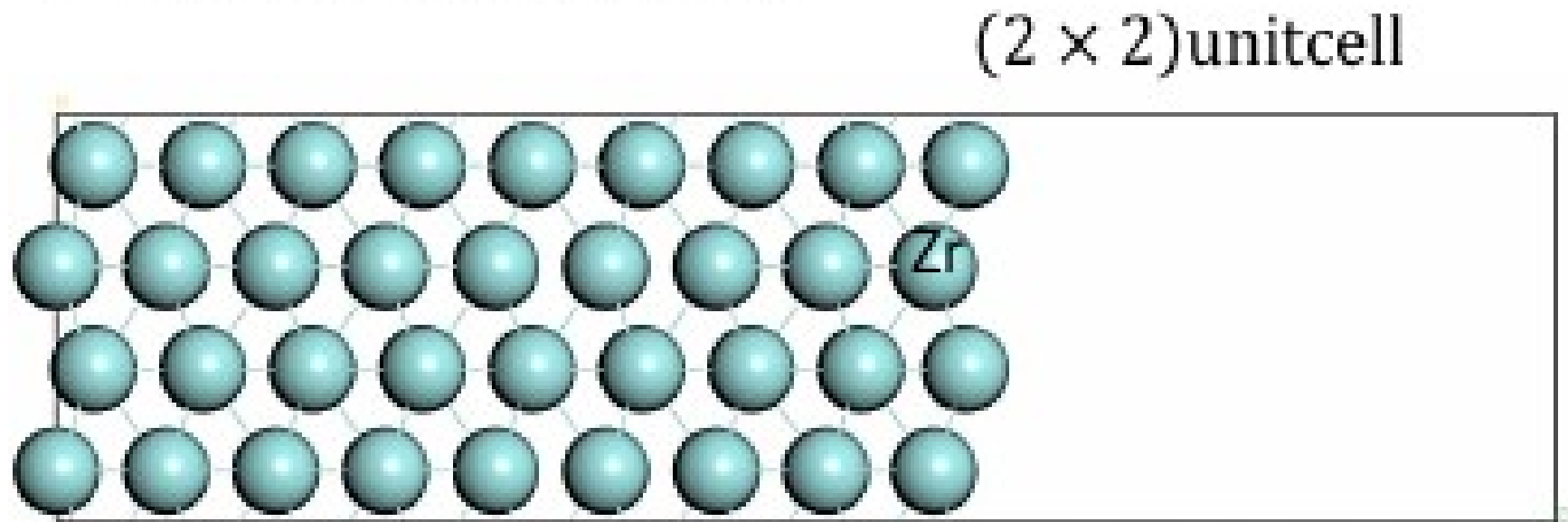
- Superficie Zr(1010) expuesta a Oxígeno gaseoso y al agua.
 - Posibles sitios de adsorción
 - Oxígeno monoatómico en intersticio octaédrico.
 - Estabilidad termodinámica en un rango de composiciones de oxígeno.
 - Efecto de Sustitucionales de la serie Nb, V, Ta, Sn

Resumen

- dinámica molecular Ab Initio (AIMD) de las interfaces Zr(1010)/O₂ y Zr(1010) /H₂O
 - etapas iniciales de la reacción química.
 - Formación de estructuras precursoras de la absorción de Oxígeno e Hidrógeno.
 - Lugar preferencial de los aleantes en la interfaz en equilibrio.
 - Medición del camino libre medio del H absorbido en presencia de aleantes.

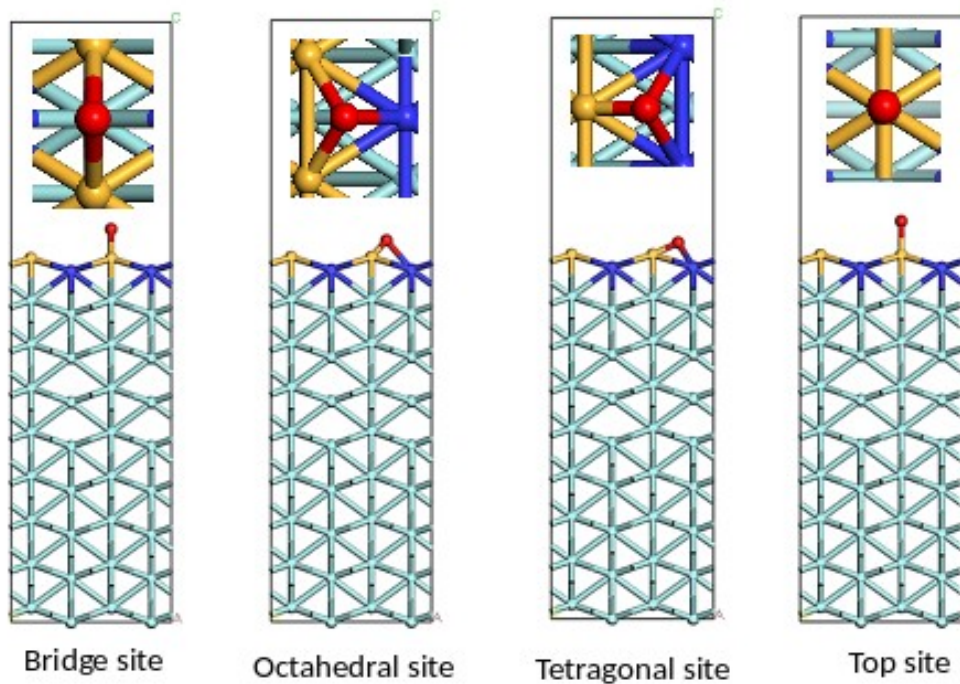
Modelo de Superficie

Supercelda para el modelo de la superficie de Zr
(1010)

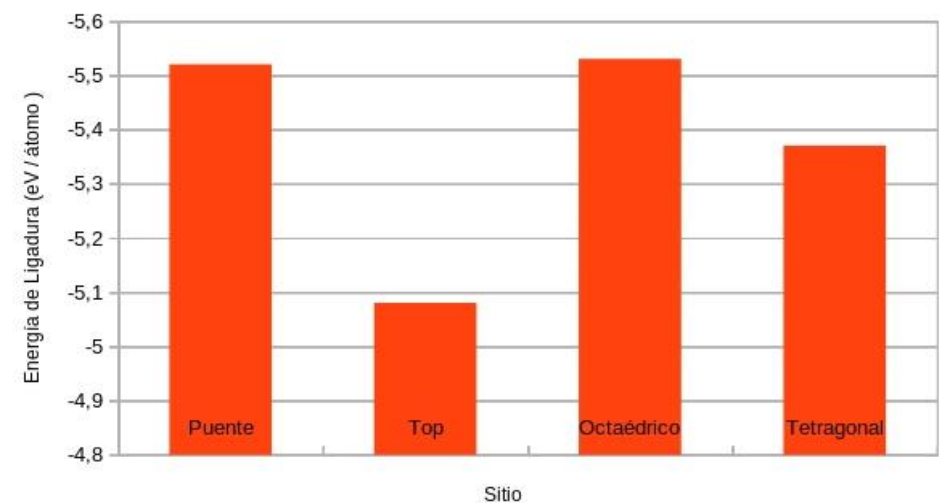


Adsorción de Oxígeno

cuatro posibles sitios donde un átomo de oxígeno puede adsorberse: bridge, octahedral, tetragonal y top

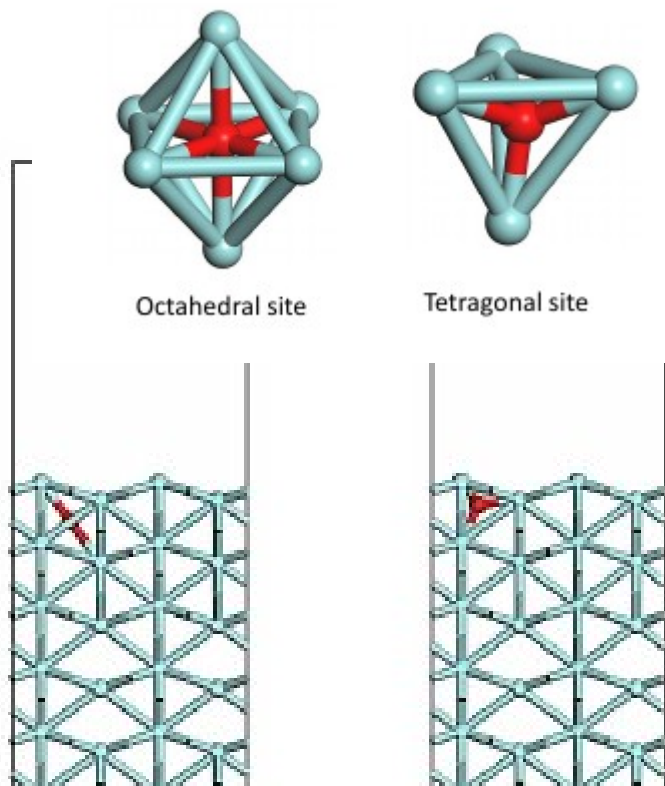


$$E_b = \frac{E_{slab} - N_{Zr} E_{Zr}}{N_O} - \frac{1}{2} E_{O_2}$$

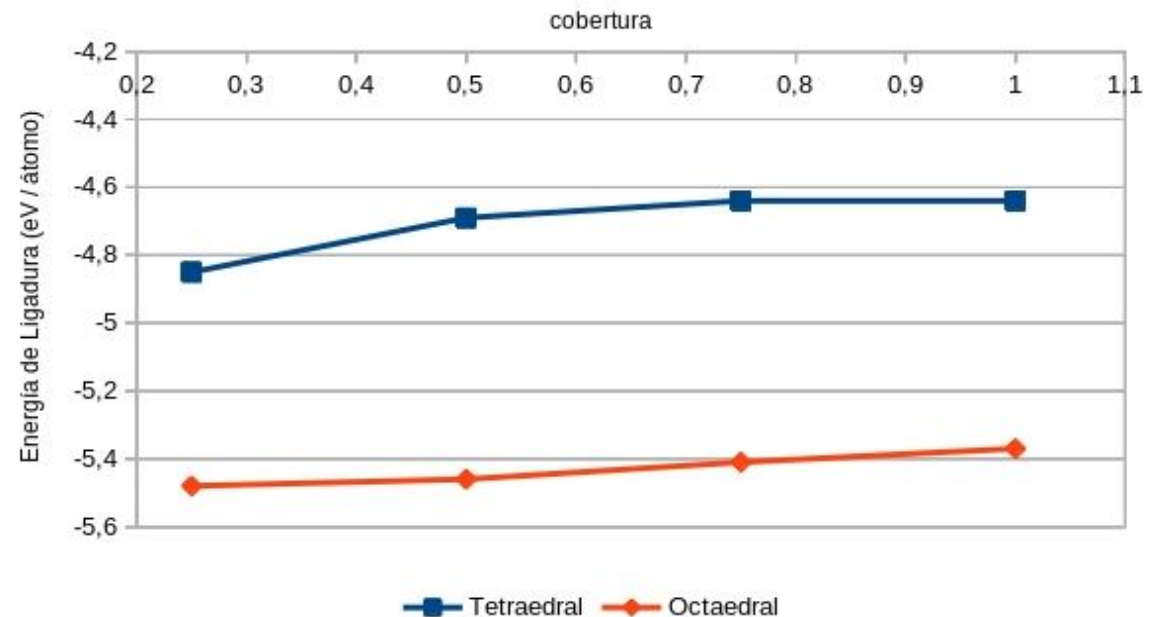


Absorción de Oxígeno

el oxígeno puede localizarse en los sitios octaédricos o tetraédricos
Cobertura = 0, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$, 1 (cuatro sitios de cada tipo) en cada capa



$$E_b = \frac{E_{slab} - N_{Zr} E_{Zr}}{N_O} - \frac{1}{2} E_{O_2}$$



Energía Libre de la Superficie

Para ver estabilidad de las distintas estructuras debe calcularse la energía libre por unidad de área

$$A \gamma|_{\theta} = E_{\theta} - N_{Zr} E_{Zr} - N_O \mu_O$$

Puede expresarse en función de la energía de ligadura

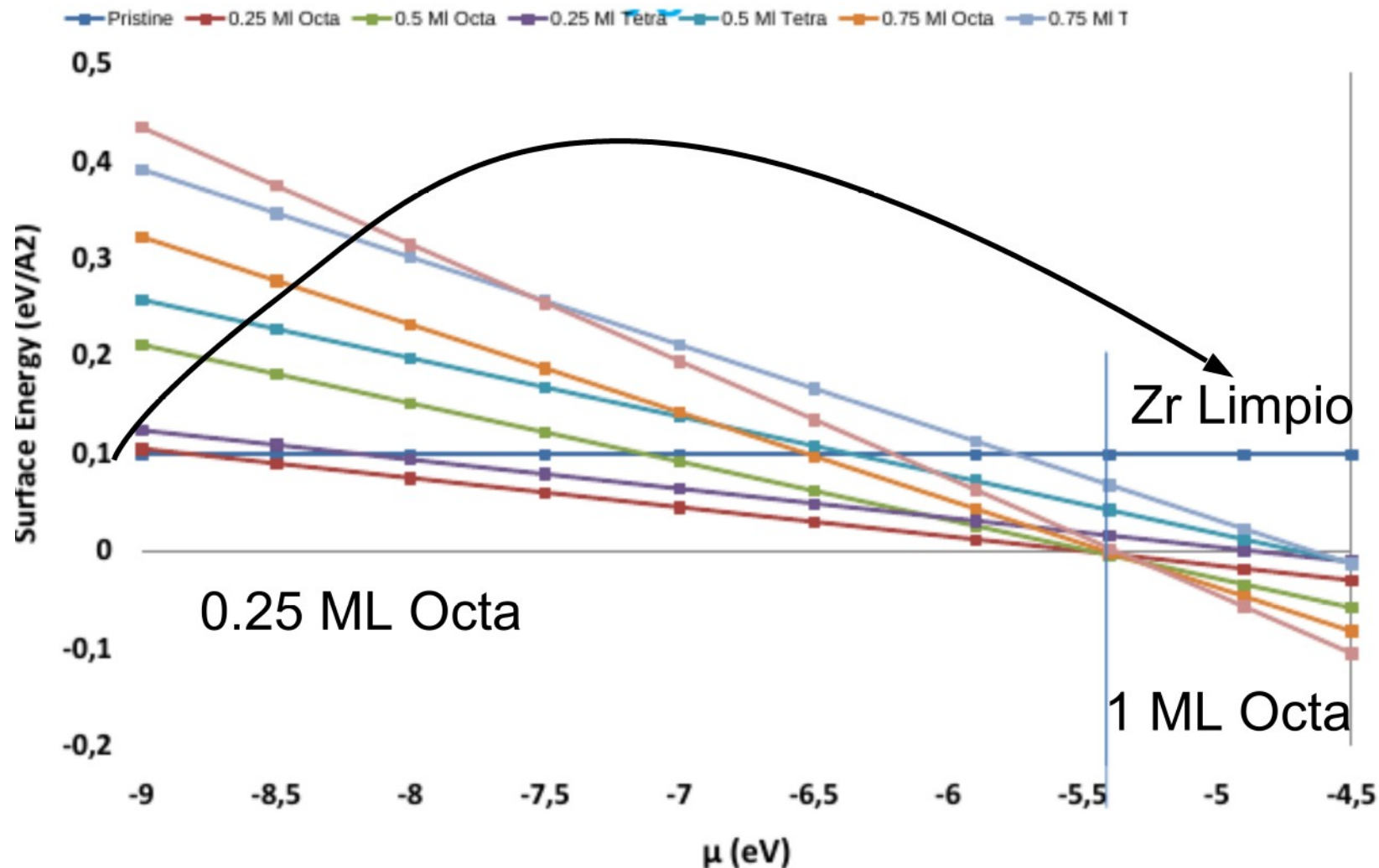
$$A \gamma|_{\theta} = -N_O E_{b,\theta} - N_O \Delta \mu_O(T, p_{O_2})$$

$$\Delta \mu_O(T, p_{O_2}) = \mu_O(T, p_{O_2}) - \frac{1}{2} E_{O_2}$$

Es un número en principio arbitrario, que viene dado por las condiciones “experimentales”

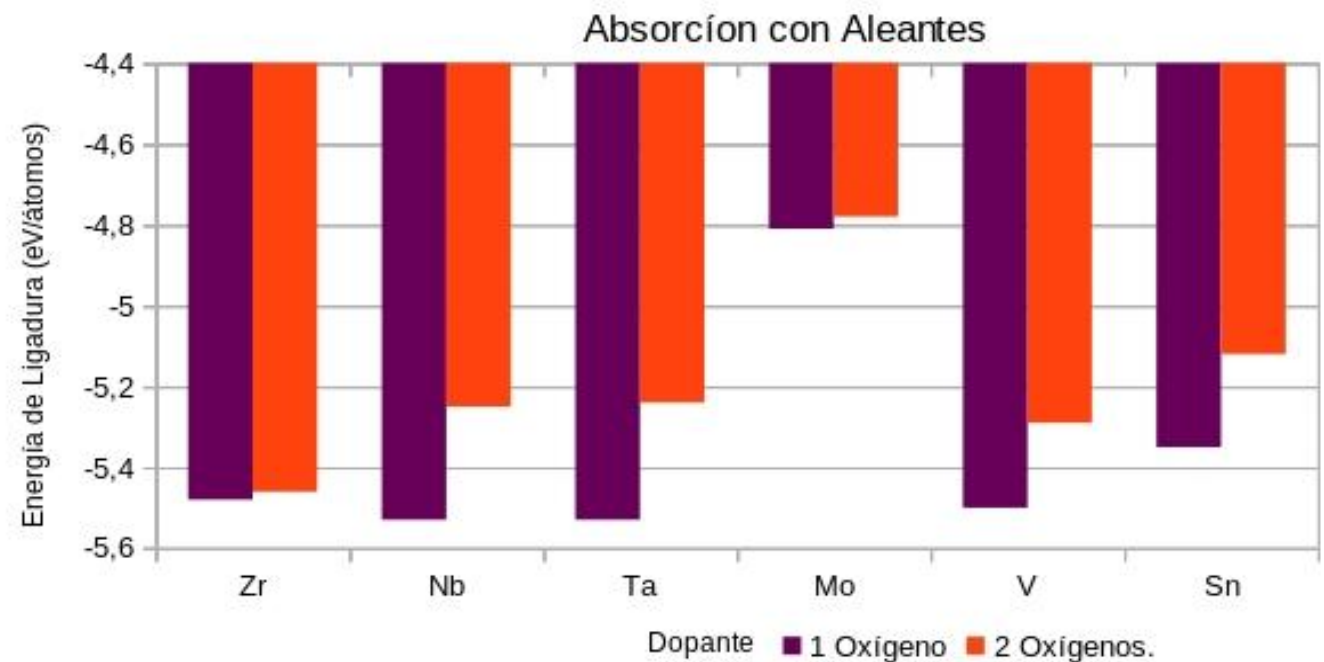
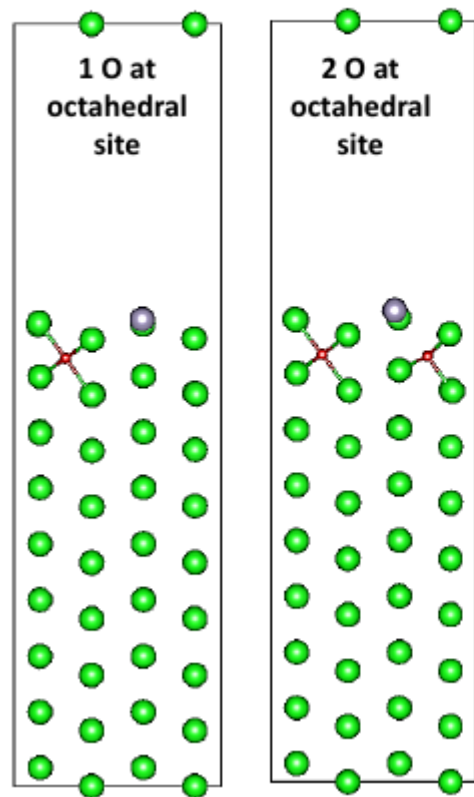
Energía superficial en función de $\Delta\mu_o$ (absorción)

$$A\gamma|_{\theta} = -N_O E_{b,\theta} - N_O \Delta\mu_o(T, p_{O_2})$$



Efecto de los dopantes sobre la Absorción de oxígeno

Se informa octaedral, siempre mas ligado que el tetraedral



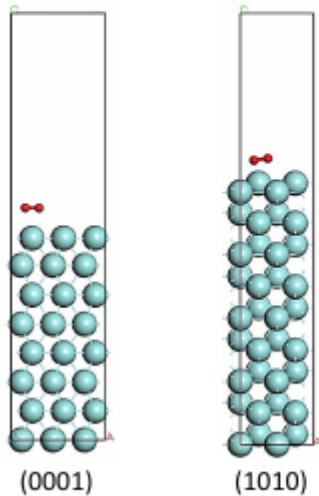
en la primera absorción de oxígeno, Nb y Ta ligan más al absorbato, mientras qu Mo y Sn lo ligan menos. En la segunda absorción, en general todos ligan menos al absorbato, pero Mo y Sn son los menos ligados

Interfaces Zr / O₂ : AIMD

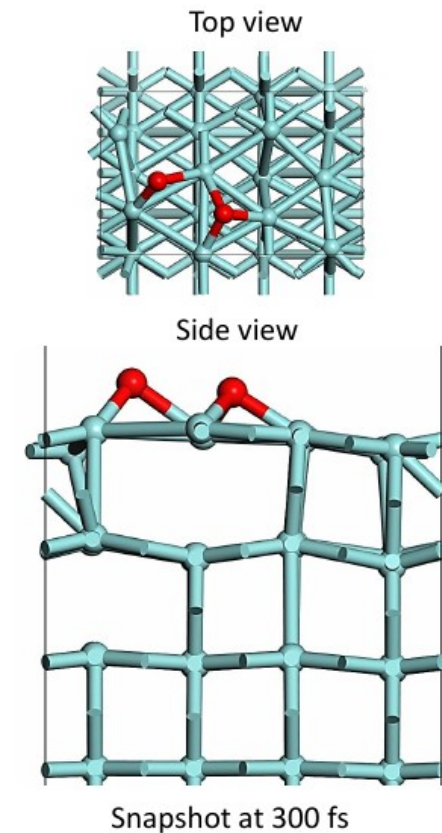
Ab-Initio Molecular Dynamics

Primeras etapas de oxidación de la superficie de Zr en medio gaseoso

(0001) And (1010) surface slabs



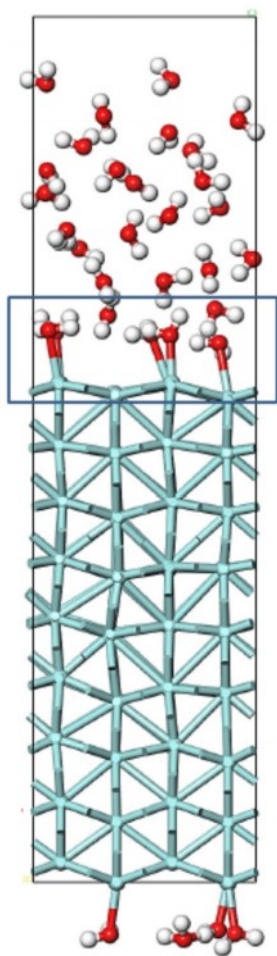
AIMD



se observa disociación de las moléculas de O₂ a los 40 fs. Los átomos de oxígeno parecen localizarse en los sitios puente u octaedrales. Para coberturas de 0.5ML, luego de los 300 fs los átomos de Zr pasan a la superficie, dejando espacio libre para la absorción de O, lo cual es observable en la escala de los 600 fs

Interfaces Zr / H₂O : AIMD

Primeras etapas de oxidación de la superficie de Zr en medio Acuoso **a 600 k**



Mecanismo Identificado:

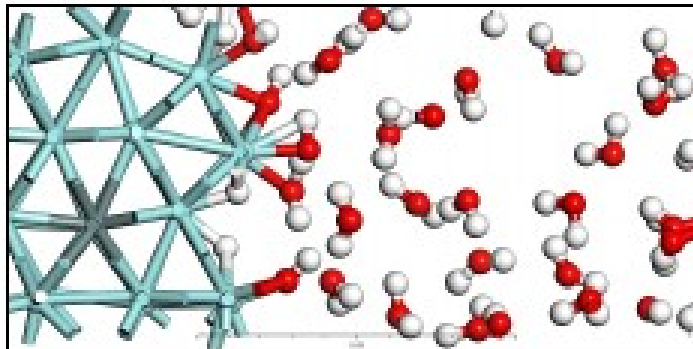
- a 500fs, Adsorción y distancias características
- A 1000 fs, $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$, distancias características
- A 2500 fs , Se conservan la estructura de adsorción.
- 4500 fs, formación de una estructura hidratada H_3O_2 ,
- 8500 fs, absorción de un átomo de Hidrógeno del grupo H_3O_2 , dejando un H adsorbido.

Interfaz Zr / H2O: Efecto de Aleantes

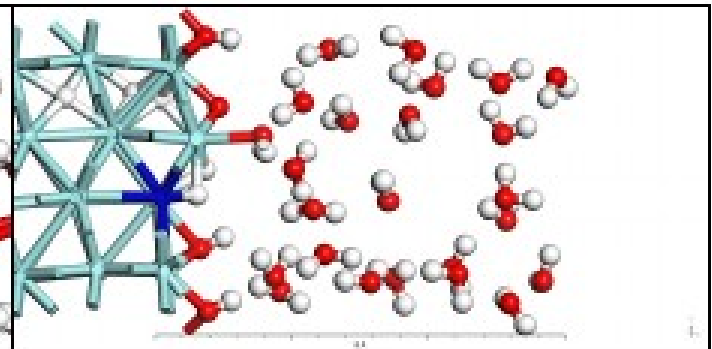
- I Se realiza un estudio de la interfaz dejando evolucionar hasta tiempos muy largos y se usó la energía total del sistema para identificar la posición más estable de los aleantes en la superficie
- II Sn y Ta resultan ser más estables en la capa subsuperficial de la lámina de Zr mientras que Nb y V se sitúan en la superficie.

$t \rightarrow \infty$

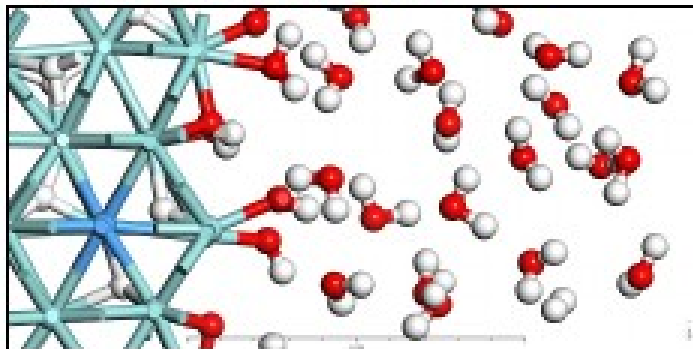
Sn, snapshot at 26,702 fs



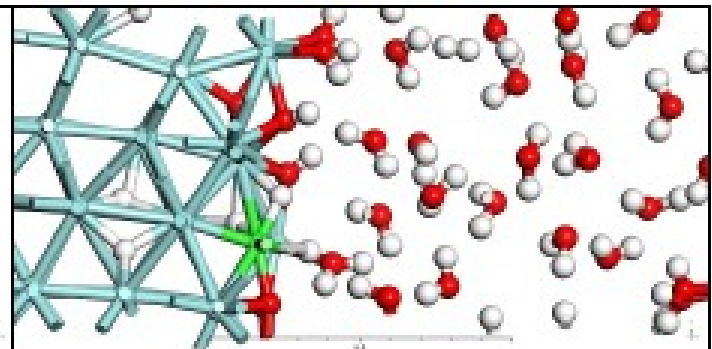
Nb, snapshot at 27,412 fs



Ta, snapshot at 21,361 fs



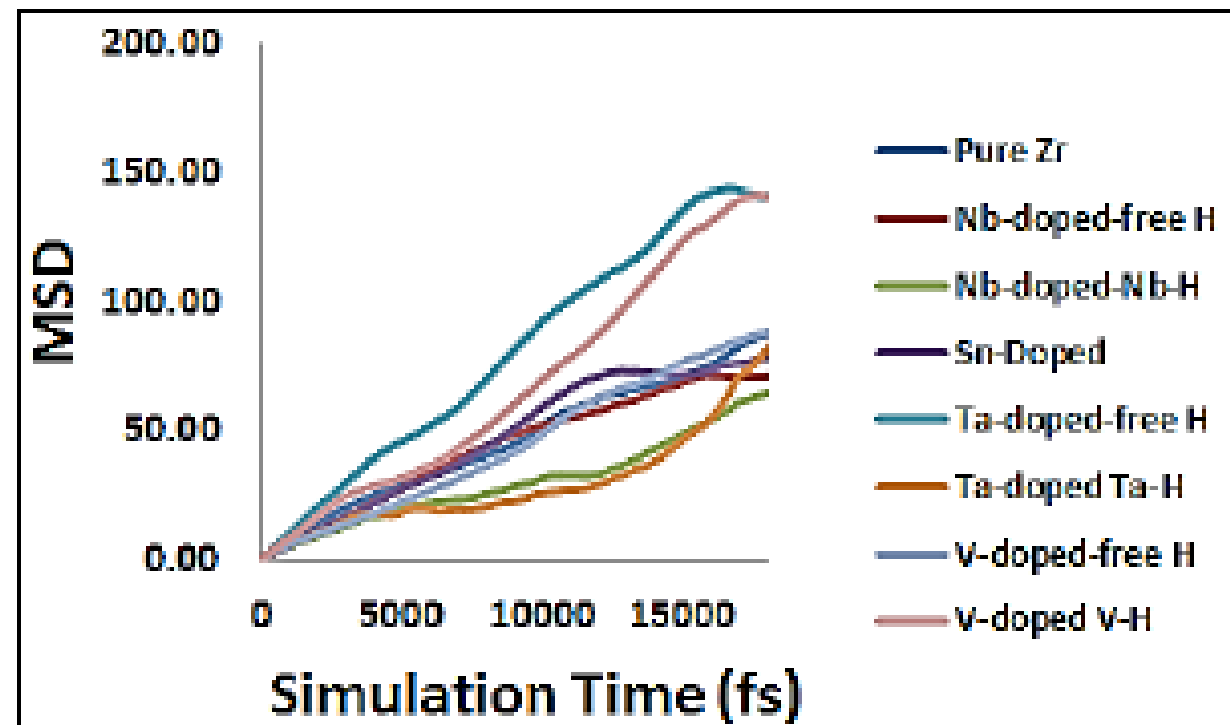
V, snapshot at 26,048 fs



Camino Libre Medio del Hidrógeno Absorbido

Se identifican Estructuras de Absorción con mayor camino libre medio.

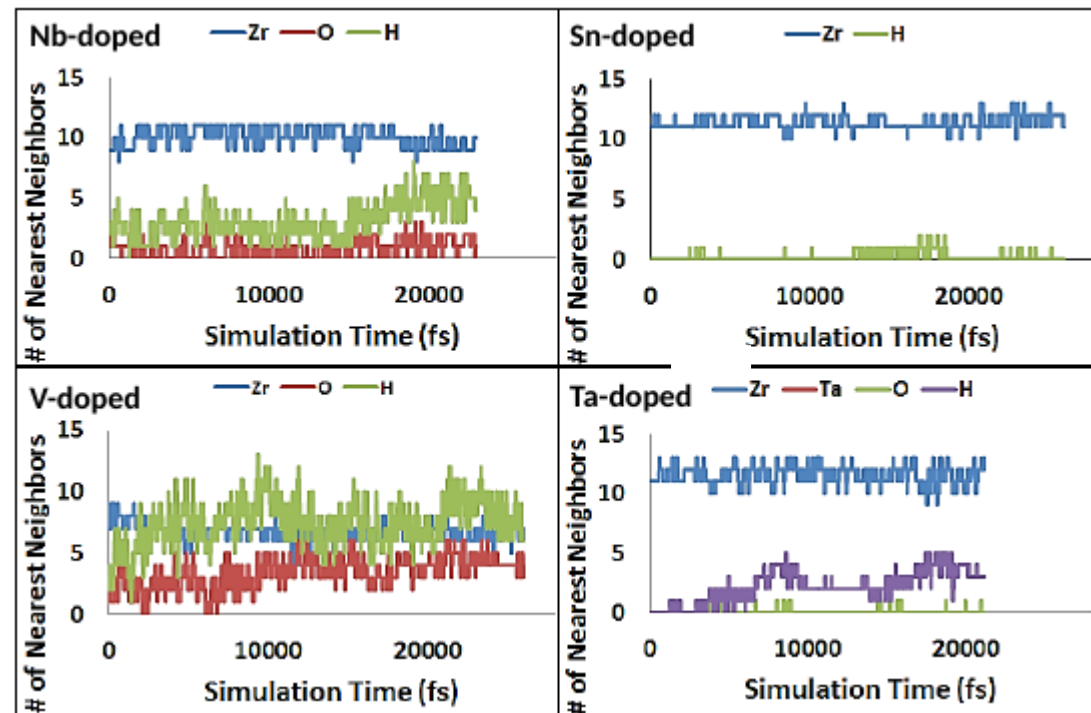
¿ trampas de Hidrógeno?



Primeros vecinos de cada aleante.

Movimientos de primeros vecinos

En el caso del Sn , raramente puede encontrarse un átomo de H a una distancia menor a 4Å. Por otro lado, el resto de los aleantes pueden encontrar una cantidad que puede aumentar lentamente hasta 5 vecinos hidrógeno en el caso del Ta y el Nb, pero hasta 10 H y más en el caso del vanadio



Conclusiones

- Cálculos estáticos

- I se identificaron los sitios más estables en la superficie de Zr(1010) para la adsorción y absorción de Oxígeno
- II influencia de los aleantes de la serie Nb, Sn, V, Nb.
- III termodinámica de la superficie en función de la composición de oxígeno de la misma.

Conclusiones

- Cálculos Dinámicos a temperatura finita
 - I Interfaces Zr / gas y Zr / agua
 - II En ambos casos se identificaron los primeros pasos en la reacción química que ocurre
 - III En el caso del agua, se realizó un análisis de la influencia de cada aleante en la dinámica de absorción de H.

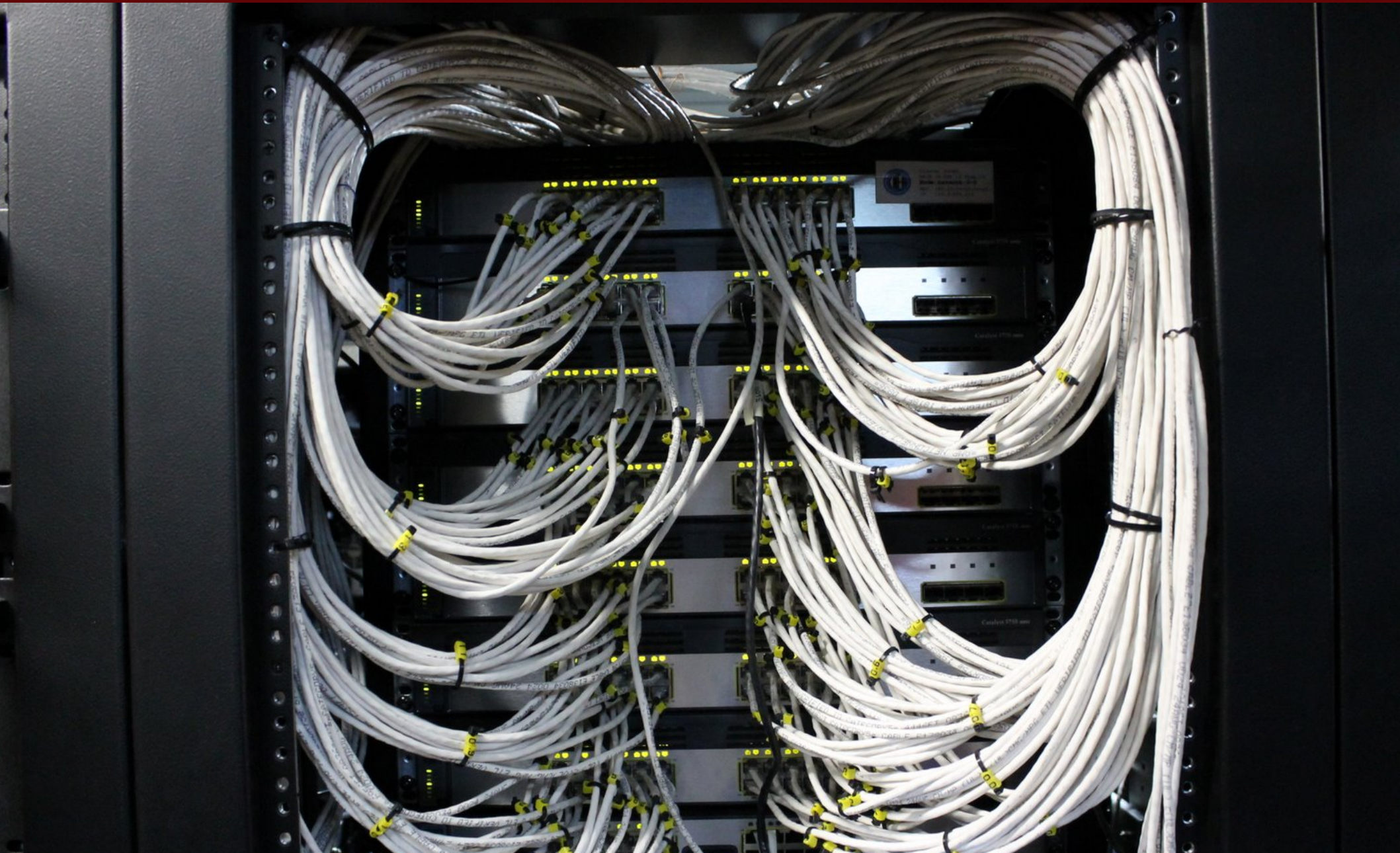
Tareas Pendientes

- Estructura Electrónica
 - I Fernando presentó cálculos de DOS pero son DOS totales: el efecto del aleante queda diluido por el Bulk
 - II Fernando Presentó cálculos de COHP hechos con el código LOBSTER <http://www.cohp.de/> , pero tienen el mismo problema que los cálculos de DOS

Tareas Pendientes

- Cálculos de A[d,b]sorción
 - Efecto de la cobertura con aleantes
 - Definir mejor la cobertura, deberían tenerse en cuenta TODOS los sitios disponibles ya que podría haber interacción

Preuntas?



División de Aleaciones Especiales – Reunión 28/02/2018

Estudio de las etapas iniciales en la oxidación de la superficie Zr(1010) mediante DFT.

Cálculos hechos por Fernando Soto

Resumen para Informe de Incentivos UNSAM 2017

Resumen

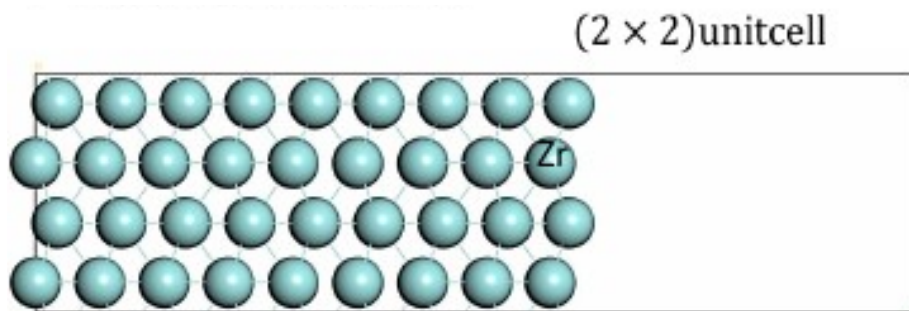
- Superficie Zr(1010) expuesta a Oxígeno gaseoso y al agua.
 - Posibles sitios de a[d,b]sorción
 - Oxígeno monoatómico en intersticio octaédrico.
 - Estabilidad termodinámica en un rango de composiciones de oxígeno.
 - Efecto de Sustitucionales de la serie Nb, V, Ta, Sn

Resumen

- dinámica molecular Ab Initio (AIMD) de las interfaces Zr(1010)/O₂ y Zr(1010) /H₂O
 - etapas iniciales de la reacción química.
 - Formación de estructuras precursoras de la absorción de Oxígeno e Hidrógeno.
 - Lugar preferencial de los aleantes en la interfaz en equilibrio.
 - Medición del camino libre medio del H absorbido en presencia de aleantes.

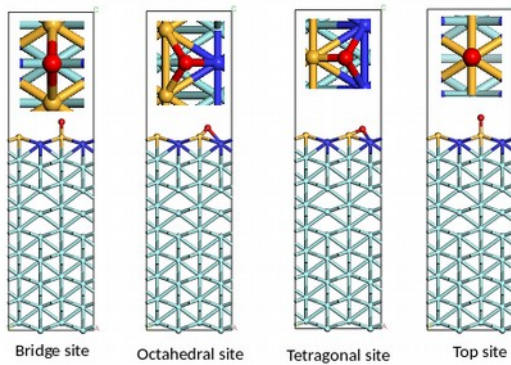
Modelo de Superficie

Supercelda para el modelo de la superficie de Zr (1010)

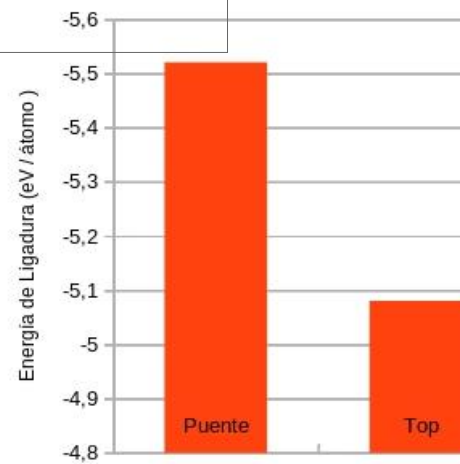


Adsorción de Oxígeno

cuatro posibles sitios donde un átomo de oxígeno puede adsorberse: bridge, octahedral, tetragonal y top

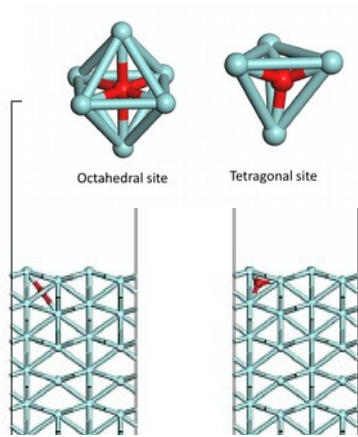


$$E_b = \frac{E_{slab} - N_{Zr} E_{Zr}}{N_O} - \frac{1}{2} E_{O_2}$$

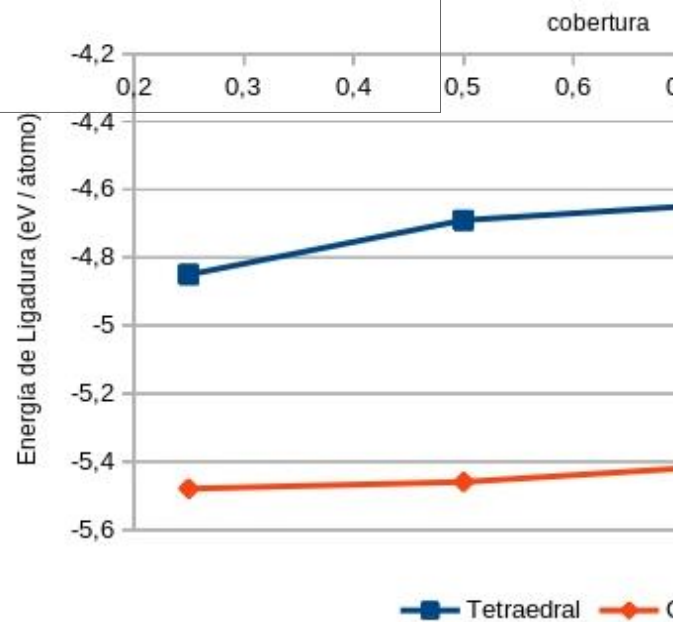


Absorción de Oxígeno

el oxígeno puede localizarse en los sitios octaédricos o tetraédricos
Cobertura = 0, 1/4, 1/2, 3/4, 1 (cuatro sitios de cada tipo) en cada capa



$$E_b = \frac{E_{slab} - N_{Zr} E_{Zr}}{N_O} - \frac{1}{2} E_{O_2}$$



Energía Libre de la Superficie

Para ver estabilidad de las distintas estructuras debe calcularse la energía libre por unidad de área

$$A\gamma|_{\theta} = E_{\theta} - N_{Zr} E_{Zr} - N_O \mu_O$$

Puede expresarse en función de la energía de ligadura

$$A\gamma|_{\theta} = -N_O E_{b,\theta} - N_O \Delta\mu_O(T, p_{O_2})$$

$$\Delta\mu_O(T, p_{O_2}) = \mu_O(T, p_{O_2}) - \frac{1}{2} E_{O_2}$$

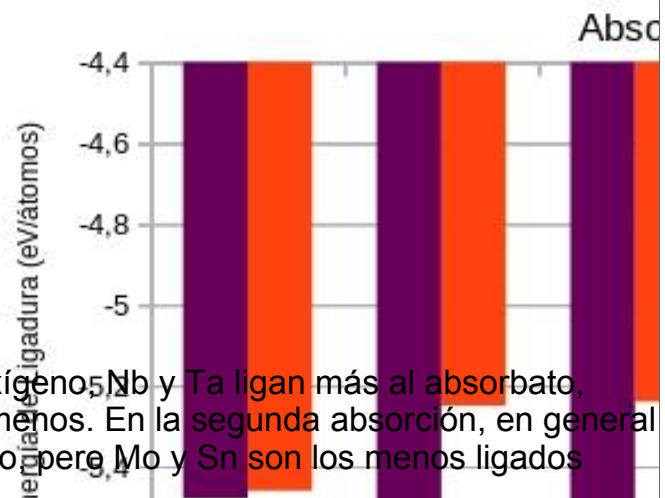
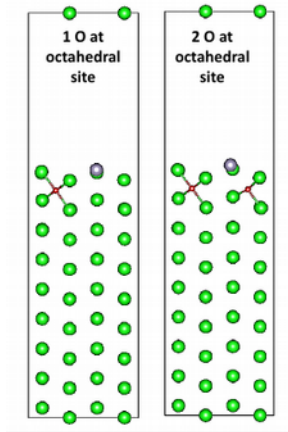


Es un número en principio arbitrario, que viene dado por las condiciones “experimentales”

[illegible]

Efecto de los dopantes sobre la Absorción de oxígeno

Se informa octaedral, siempre mas ligado que el tetraedral

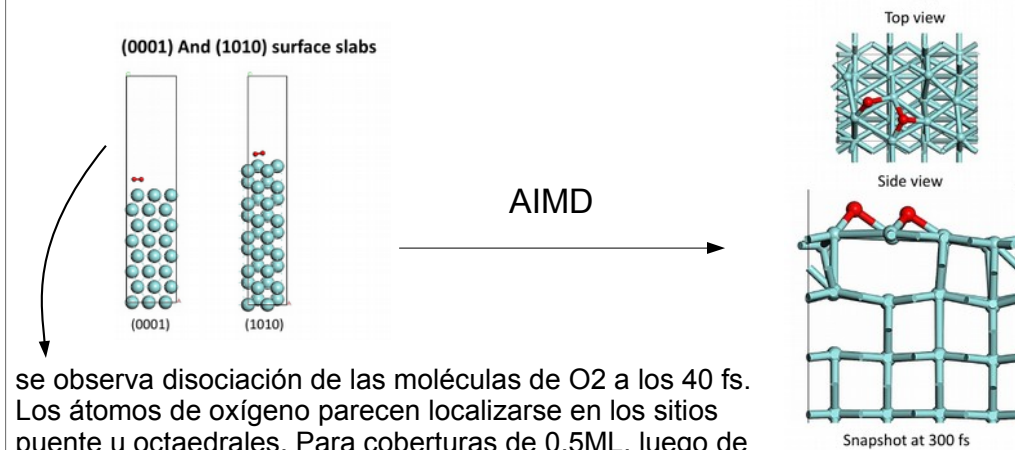


en la primera absorción de oxígeno, Nb y Ta ligan más al absorbato, mientras qu Mo y Sn lo ligan menos. En la segunda absorción, en general todos ligan menos al absorbato pero Mo y Sn son los menos ligados

Interfaces Zr / O₂ : AIMD

Ab-Initio Molecular Dynamics

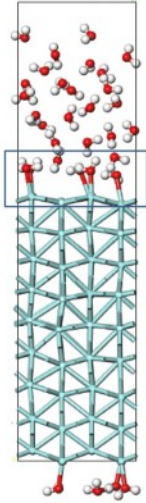
Primeras etapas de oxidación de la superficie de Zr en medio gaseoso



se observa disociación de las moléculas de O₂ a los 40 fs. Los átomos de oxígeno parecen localizarse en los sitios puente u octaédricos. Para coberturas de 0.5ML, luego de los 300 fs los átomos de Zr pasan a la superficie, dejando espacio libre para la absorción de O, lo cual es observable en la escala de los 600 fs

Interfaces Zr / H₂O : AIMD

Primeras etapas de oxidación de la superficie de Zr en medio Acuoso **a 600 k**



Mecanismo Identificado:

- a 500fs, Adsorción y distancias características
- A 1000 fs, H₂O → H + OH, distancias características
- A 2500 fs, Se conservan la estructura de adsorción.
- 4500 fs, formación de una estructura hidratada H₃O₂,
- 8500 fs, absorción de un átomo de Hidrógeno del grupo H₃O₂, dejando un H adsorbido.

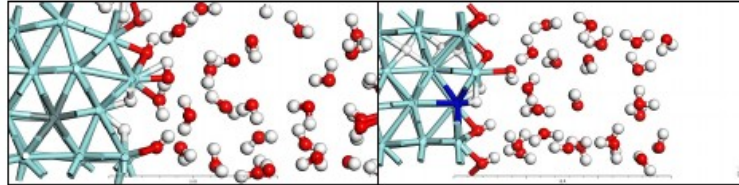
Interfaz Zr / H₂O: Efecto de Aleantes

- I Se realiza un estudio de la interfaz dejando evolucionar hasta tiempos muy largos y se usó la energía total del sistema para identificar la posición más estable de los aleantes en la superficie
- II Sn y Ta resultan ser más estables en la capa subsuperficial de la lámina de Zr mientras que Nb y V se sitúan en la superficie.

$t \rightarrow \infty$

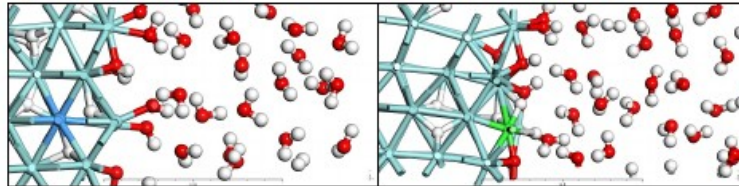
Sn, snapshot at 26,702 fs

Nb, snapshot at 27,412 fs



Ta, snapshot at 21,361 fs

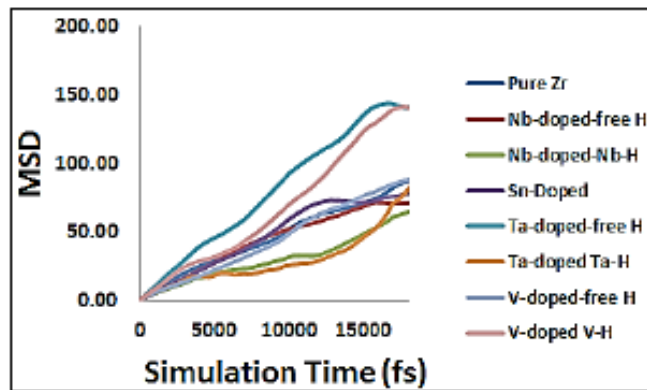
V, snapshot at 26,048 fs



Camino Libre Medio del Hidrógeno Absorbido

Se identifican Estructuras de Absorción con mayor camino libre medio.

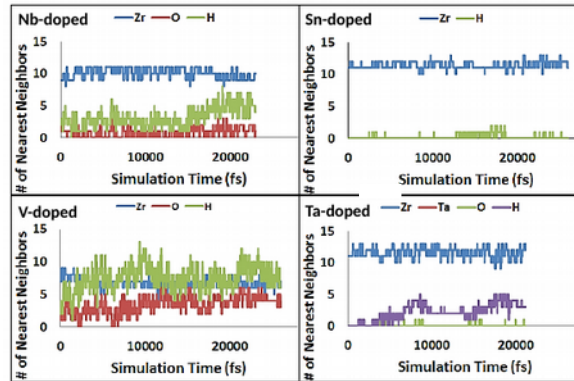
¿ trampas de Hidrógeno?



Primeros vecinos de cada aleante.

Movimientos de primeros vecinos

En el caso del Sn , raramente puede encontrarse un átomo de H a una distancia menor a 4Å. Por otro lado, el resto de los aleantes pueden encontrar una cantidad que puede aumentar lentamente hasta 5 vecinos hidrógeno en el caso del Ta y el Nb, pero hasta 10 H y más en el caso del vanadio



Conclusiones

- Cálculos estáticos

- I se identificaron los sitios más estables en la superficie de Zr(1010) para la adsorción y absorción de Oxígeno
- II influencia de los aleantes de la serie Nb, Sn, V, Nb.
- III termodinámica de la superficie en función de la composición de oxígeno de la misma.

Conclusiones

- Cálculos Dinámicos a temperatura finita
 - I Interfaces Zr / gas y Zr / agua
 - II En ambos casos se identificaron los primeros pasos en la reacción química que ocurre
 - III En el caso del agua, se realizó un análisis de la influencia de cada aleante en la dinámica de absorción de H.

Tareas Pendientes

- Estructura Electrónica

- I Fernando presentó cálculos de DOS pero son DOS totales: el efecto del aleante queda diluido por el Bulk
- II Fernando Presentó cálculos de COHP hechos con el código LOBSTER <http://www.cohp.de/> , pero tienen el mismo problema que los cálculos de DOS

Tareas Pendientes

- Cálculos de A[d,b]sorción
 - Efecto de la cobertura con aleantes
 - Definir mejor la cobertura, deberían tenerse en cuenta TODOS los sitios disponibles ya que podría haber interacción

Preuntas?

