

## Estudios teóricos de la interacción $\text{Pt}_2$ con $\text{H}_2$

E. POULAIN

*División de Posgrado y Estudios Superiores, ITTLA  
Apartado postal 750, 54070 Tlalnepantla de Baz, Estado de México, México*

S. CASTILLO

*Area de Física, CBI, UAM-A  
Av. San Pablo 180, 02200 México, D.F., México*

A. CRUZ Y V. BERTIN

*Departamento de Química, CBI, UAM-I  
Apartado postal 55-534, 09340 México, D.F., México*

Recibido el 9 de agosto de 1994; aceptado el 7 de noviembre de 1994

RESUMEN. A través de cálculos MRCI variacionales y perturbativos, utilizando pseudopotenciales relativistas, se estudia la captura y activación de la molécula de hidrógeno por dímeros de platino. Tanto los estados singletes como los tripletes de la representación irreducible  $A_1$  resultan eficientes en la activación del enlace H-H. Se comparan estos resultados con los obtenidos previamente para monómeros de platino, encontrándose que a diferencia de éstos, los tripletes del dímero también son activos. Estos resultados, comparados con estudios experimentales, muestran que la quimisorción de hidrógeno en catalizadores de platino tienen relación  $\text{Pt}/\text{H} = 1/1$ . No existe canal de salida de la reacción debido a que los sistemas presentan un pozo de energía profundo y barreras significativas, pero en los mínimos la molécula de hidrógeno está disociada con enlace Pt-H débil.

ABSTRACT. The capture and activation of molecular hydrogen by the platinum dimer has been studied by perturbative and variational MRCI calculations, using relativistic pseudopotentials. Both singlet and triplet  $A_1$  states are found to be efficient in the activation of the H-H bond. The results are compared with those previously obtained for the Pt monomer, for which only the singlet states are active. A  $\text{Pt}/\text{H}=1/1$  relationship is obtained, in agreement with the experimental chemisorption results of  $\text{H}_2$  in Pt catalysts. Also it is found that the reaction channel for the H-Pt dissociation is closed since the systems present large energies barriers. At the minimum the hydrogen molecule is dissociated and forms a weak Pt-H bond.

PACS: 31.20.Di

### 1. INTRODUCCIÓN

Las características electrónicas y la reactividad de los cúmulos de metales de transición han sido estudiadas profusamente [1-9]. En particular níquel, paladio y platino resultan ser los más ampliamente estudiados [10-29] debido a su capacidad catalítica. Los estudios teóricos de la interacción de pequeños cúmulos de Pt con hidrógeno pueden proporcionar información adicional a la que se obtiene de los estudios experimentales de quimisorción de hidrógeno sobre superficies de platino.

El platino se utiliza industrialmente soportado en reacciones de hidrogenación catalítica. La quimisorción de hidrógeno en este metal se lleva a cabo en la superficie metálica y tiene características muy locales. Los estudios por EXAFS [30,31] de catalizadores de Pt soportados en alúmina muestran que la distancia Pt-Pt en el catalizador es parecida a la del Pt metálico, 2.75 y 2.77 Å, respectivamente, pero la coordinación entre platinos es notablemente inferior en los catalizadores respecto a la de una lámina de Pt: en el catalizador se observan 3.3 átomos de Pt coordinando a uno central, en cambio se observan 12 átomos en una lámina. Según estos resultados, en el catalizador de Pt las partículas activas contienen pocos átomos de Pt. La distancia del Pt con el O del soporte es 2.06 Å y la coordinación del O con el Pt es 0.7; pequeña, pero significativa. En cambio, la coordinación Pt-Cl (el Cl es un componente habitual del precursor de Pt durante la impregnación del soporte del catalizador) no es significativa ( $< 0.56$ ), cayendo dentro del error experimental de esta técnica, lo que indica que las partículas activas del catalizador no contienen Cl próximo al Pt, por lo menos cuando el soporte es alúmina.

En los trabajos mencionados las partículas de los catalizadores son extremadamente pequeñas, en promedio  $< 10$  Å e incluso la mayor parte caen en el intervalo  $< 7$  Å. Se ha propuesto [31] la existencia en estas especies de átomos aislados de Pt y de partículas de hasta 5 átomos de Pt, como las especies activas más frecuentes ( $> 55\%$  del Pt total).

Existen algunos estudios teóricos en sistemas Pt-H y Pt-H<sub>2</sub> sobre estructuras electrónicas y sobre la naturaleza de los enlaces involucrados [13,14,16,17]. Wang y Pitzer [13] estudian las estructuras electrónicas de PtH y PtH<sup>+</sup> por un método relativista *ab initio* y concluyen que los enlaces involucran electrones 5d y 6s del platino. Las estructuras electrónicas del Pt en cúmulos de Pt<sub>n</sub> y sus interacciones con H en sistemas Pt<sub>n</sub>-H ( $n = 1-4$ ) han sido estudiadas por Gavezzotti *et al.* [14]. Esos autores usan un método *ab initio* SCF MO con pseudopotenciales sin correcciones relativistas y sin efectos de correlación electrónica; estudian las energías de enlace de un átomo de hidrógeno a cúmulos de Pt y la barrera de energía para que el hidrógeno alcance el centro de la cavidad tetrahédrica en el sistema Pt<sub>4</sub>H. Uno de los primeros estudios teóricos *ab initio*, con correcciones relativistas y correlación electrónica de la interacción de una molécula de hidrógeno con un átomo de platino, fue realizado por nuestro grupo en la Ref. [16]. En ese trabajo se encuentra que el estado electrónico del Pt, responsable de la captura de H<sub>2</sub>, es el estado excitado singulete de capa cerrada <sup>1</sup>S(d<sup>10</sup>) que correlaciona con el estado molecular <sup>1</sup>A<sub>1</sub> de capa cerrada del sistema Pt-H<sub>2</sub>. Existe captura y rompimiento del enlace H-H con un ángulo H-Pt-H de cerca de 100°. Por otra parte, hay varios estudios teóricos sobre la adición oxidativa de H<sub>2</sub> a un complejo de Pt, tal como el Pt(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [11]. El mecanismo electrónico para la adición de hidrógeno en este sistema es esencialmente el mismo que para un átomo de platino [16].

Un estudio bastante acabado de la adsorción de hidrógeno por metales se encuentra en el libro editado por Paál y Menon [32], donde se asevera que la adsorción de hidrógeno por platino es completamente disociativa.

Nakatsuji *et al.* [23] realizaron un estudio teórico por métodos *ab initio* sobre las reacciones de una molécula de hidrógeno con pequeños cúmulos de platino Pt<sub>n</sub> ( $n = 1, 2, 3$ ). Este estudio proporciona un modelo para interpretar teóricamente la quimisorción de hidrógeno por cúmulos sobre una superficie de platino. Sus resultados indican que el átomo de Pt y

el cúmulo de Pt<sub>3</sub> reaccionan con H<sub>2</sub>, la adsorben disociativamente formando dos enlaces Pt-H, mientras que el cúmulo de Pt<sub>2</sub> no reacciona con H<sub>2</sub> debido a una gran barrera de energía. Obtienen también que la adsorción disociativa de una molécula de hidrógeno en el acercamiento lateral, ocurre sobre la superficie de un átomo de platino, mientras que la adsorción molecular parece no ocurrir. Esencialmente, sólo un átomo de Pt está involucrado en el proceso de adsorción inicial. Casi no existe barrera de energía para la migración del hidrógeno desde un átomo de Pt hasta uno adyacente, existiendo preferencia de un átomo de H por un átomo de Pt, en lugar de dos átomos de H por un átomo de Pt. El calor de adsorción y la estabilidad de la superficie catalítica están mejor representados en el sistema Pt<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>. El efecto de interacción espín-órbita se examina para el sistema Pt-H<sub>2</sub>, y se encuentra que es pequeño para el estado <sup>1</sup>A<sub>1</sub>, el estado más importante para la adsorción disociativa.

Otro estudio de la reacción Pt<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> fue realizado por Balasubramanian [33]. Este autor considera varios tipos de acercamientos del H<sub>2</sub> hacia el Pt<sub>2</sub> y encuentra que el acercamiento paralelo en el estado electrónico <sup>1</sup>A<sub>1</sub> es el más efectivo. Existe disociación de H<sub>2</sub> en esta configuración a través de la interacción de los orbitales d(δ) de los átomos de Pt con los orbitales de 1σ<sub>g</sub> y 1σ<sub>u</sub><sup>\*</sup> del H<sub>2</sub>. Incluye los efectos de espín-órbita y asegura que son importantes para el sistema Pt<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Finalmente, deduce que la reactividad del Pt<sub>2</sub> con H<sub>2</sub> varía en función del estado electrónico y de la orientación.

## 2. MÉTODO DE CÁLCULO

El estudio de los sistemas Pt<sub>2</sub>H<sub>2</sub> del presente trabajo, se efectuó mediante cálculos *ab initio* SCF-HF (self consistent field Hartree-Fock) con interacción de configuraciones (CI), utilizando la aproximación de pseudopotenciales relativistas.

Los cálculos a nivel HF se realizaron con el programa PSHF, que incluye el efecto de los electrones del *core* a través de un potencial efectivo, con corrección relativista, construido con base en el formalismo propuesto por Durand y Barthelat [34,16].

Para describir los electrones de valencia de los dos átomos de platino se utiliza una base *gaussiana* (3s, 1p, 4d) contraída a (2s, 1p, 3d), donde la función p es polarización. Para los átomos de hidrógeno se utiliza la base de Van Duijneveldt [35] (5s/3s), más una función p de polarización con exponente óptimo de 0.68. Estas bases son las mismas utilizadas en el estudio previo de PtH<sub>2</sub> [16], lo cual hace nuestros resultados totalmente comparables con los obtenidos en ese artículo.

Los efectos de correlación electrónica fueron incluidos a nivel variacional y perturbativo mediante el uso del programa CIPSI [36]; este programa diagonaliza el hamiltoniano con un procedimiento CI que selecciona uno o más estados de referencia, son por lo tanto cálculos CI multireferenciales (MRCI). Se determina así la perturbación de orden cero, a partir de la cual se obtiene la interacción en un extenso espacio de configuraciones, por aplicación del método de perturbaciones de segundo orden tipo Rayleigh-Schrödinger.

La selección del espacio variacional se logra a través de un sistema de crecimiento que considera los elementos de mayores coeficientes que aparecen en el proceso perturbativo, para así obtener un espacio variacional del orden de 140–200 determinantes y un espacio perturbativo de más de 8 millones de configuraciones.

En algunos casos, y con el fin de verificar la calidad de los cálculos realizados, se efectuaron cálculos MRCI de espacio extendido usando el paquete BDAV-MOYEN. A partir de cálculos CIPSI se selecciona un espacio de entre 5,000 y 25,000 determinantes, los más importantes del espacio perturbativo y se incluyen a nivel variacional, los cuales se eliminan de la contribución perturbativa. Sin embargo, se observó que con el MRCI a nivel CIPSI, la calidad de los cálculos era del mismo orden que con el espacio variacional extendido, por lo que no fue necesario utilizar esta variante, en general, con un ahorro sustancial de esfuerzo computacional.

Las computadoras en que se llevaron a cabo los cálculos son una Stardent-TITAN 3000 y una DEC 5500.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los cálculos se realizaron en la simetría  $C_{2v}$  y corresponden al estudio del sistema  $\text{Pt}_2$  con cuatro diferentes tipos de acercamiento de la molécula de hidrógeno [1]:

- El enlace H-H es paralelo al enlace Pt-Pt.
- El enlace H-H es perpendicular al enlace Pt-Pt, el enlace H-H bisecta el enlace Pt-Pt.
- El  $\text{H}_2$  es perpendicular al  $\text{Pt}_2$ , Pt-Pt bisecta el enlace H-H.
- En forma colineal.

De las geometrías antes mencionadas la más favorable para la captura y el rompimiento del enlace hidrógeno es la primera; en dicha geometría el estado fundamental del sistema  $\text{Pt}_2\text{H}_2$  es un singulete de capa cerrada que presenta tanto captura como rompimiento del enlace hidrógeno. También existe un estado triplete, que se ubica a sólo en 10 kcal/mol por encima del singulete y que presenta el mismo comportamiento, aun cuando este estado correlaciona con el estado fundamental de los tripletes de  $\text{Pt}_2 + \text{H}_2$ , el cual se ubica a 5 kcal/mol por abajo del singulete  $\text{Pt}_2 + \text{H}_2$ . Las otras geometrías estudiadas presentan captura no-disociativa del hidrógeno.

No se optimizó la distancia Pt-Pt debido a que nuestro interés es la descripción del Pt soportado y, de acuerdo a lo antes expuesto, interesa reproducir la situación determinada experimentalmente. Esta distancia se fijó en el valor 5.2 u.a., que corresponde a la distancia entre átomos vecinos en un cristal con arreglo fcc [37]. Los resultados presentados corresponden a la optimización de los sistema H-H y  $\text{Pt}_2\text{-H}_2$ .

#### 3.1. Singuletes

En la Fig. 1 se utiliza como nivel de energía el correspondiente a la curva de energía potencial del estado singulete de la simetría  $A_1(^1\Sigma_g)$  de capa cerrada del dímero de platino, interaccionando con  $\text{H}_2$  para una distancia H-H constante de 1.41 u.a., que corresponde al valor de equilibrio en la molécula de hidrógeno aislada. La curva presentada correlaciona con el segundo estado singulete  $\text{Pt}_2^* + \text{H}_2$  de los fragmentos libres. Como se observa en

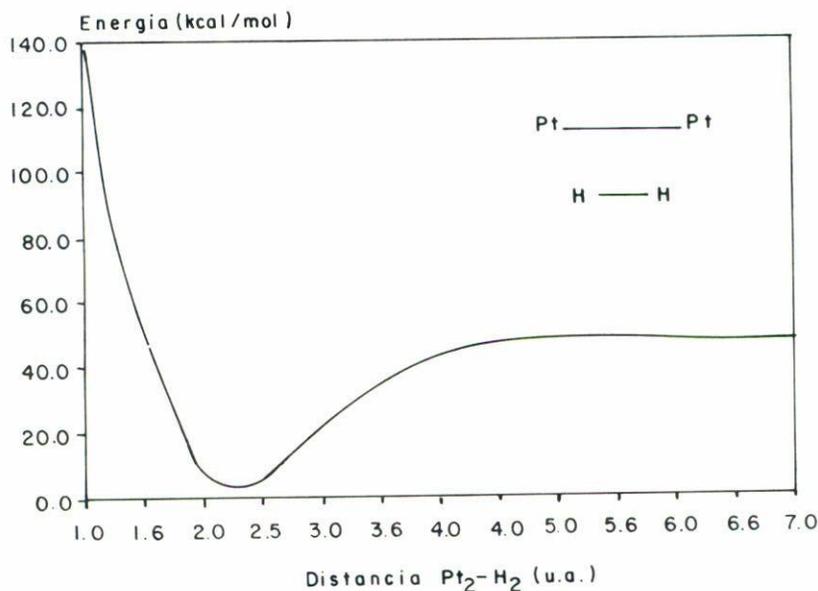


FIGURA 1. Curva de energía para la interacción  $\text{Pt}_2\text{H}_2$  paralela del estado singulete que se genera a partir del primer estado excitado singulete  $\text{Pt}_2^* + \text{H}_2$  de la simetría  $A_1$ . Se optimiza la distancia  $\text{Pt}_2\text{-H}_2$  manteniendo fijas las distancias  $\text{Pt-Pt}$  en 5.2 u.a. y  $\text{H-H}$  en 1.41 u.a. Se considera como energía de referencia la correspondiente a los fragmentos libres en su estado basal.

esta figura, la curva presenta un carácter atractivo. Para este estado, el mínimo relativo se localiza a una distancia  $\text{Pt}_2\text{-H}_2$  de 2.3 u.a. con una energía de 2.38 kcal/mol por encima de la energía correspondiente a los fragmentos libres  $\text{Pt}_2 (^1\Sigma_g) + \text{H}_2$ .

La relajación del enlace  $\text{H-H}$  correspondiente al mínimo del estado  $A_1$  conduce a la existencia de dos posibles mínimos: uno correspondiente a la distancia  $\text{H-H}$  de 2.5 u.a., lo que representa una molécula de hidrógeno bastante relajada entre los platinos, pero no colineal con éstos; el otro mínimo presente una distancia  $\text{H-H}$  de 8.0 u.a., la que corresponde a dos átomos de  $\text{H}$  ligados exteriormente a los platinos.

En la Fig. 2 se muestran las curvas de energía potencial para los dos primeros estados singuletes  $A_1$  del sistema  $\text{Pt}_2\text{H}_2$ . La curva límite superior de la Fig. 2 correlaciona con el estado excitado  $\text{Pt}_2^*$ ; este dímero de platino proviene del enlace de dos  $\text{Pt}(5d^{10}6s^0)$ . La curva límite más baja de la Fig. 2, proviene del dímero de platino  $\text{Pt}_2(^1\Sigma_g)$ . En lo sucesivo nos referiremos a estos estados como singulete excitado  $\text{Pt}(5d^{10}6s^0)_2$  y singulete fundamental  $\text{Pt}(5d^96s^1)_2$ .

Como puede observarse, el cruce evitado entre las dos curvas, que ocurre para una distancia  $\text{Pt}_2\text{-H}_2$  de 3.65 u.a., conduce en el proceso de captura a la formación de dos mínimos de energía. En el mínimo más profundo, el de mayor interés, la distancia  $\text{Pt}_2\text{-H}_2$  es de 2.8 u.a. y tiene una energía relativa de -34 kcal/mol con respecto a la energía correspondiente de los fragmentos libres  $\text{Pt}_2(^1\Sigma_g) + \text{H}_2$ . Desde el punto de vista cualitativo, la curva de energía potencial del estado  $^1A_1$  más bajo obtenido en este trabajo y la obtenida en la Ref. [33] coinciden en varios aspectos. Uno de ellos es que el mínimo de energía ocurre a una distancia  $\text{Pt}_2\text{H}_2$  de 2.8 u.a. y a una distancia  $\text{H-H}$  de 4.5 u.a.,

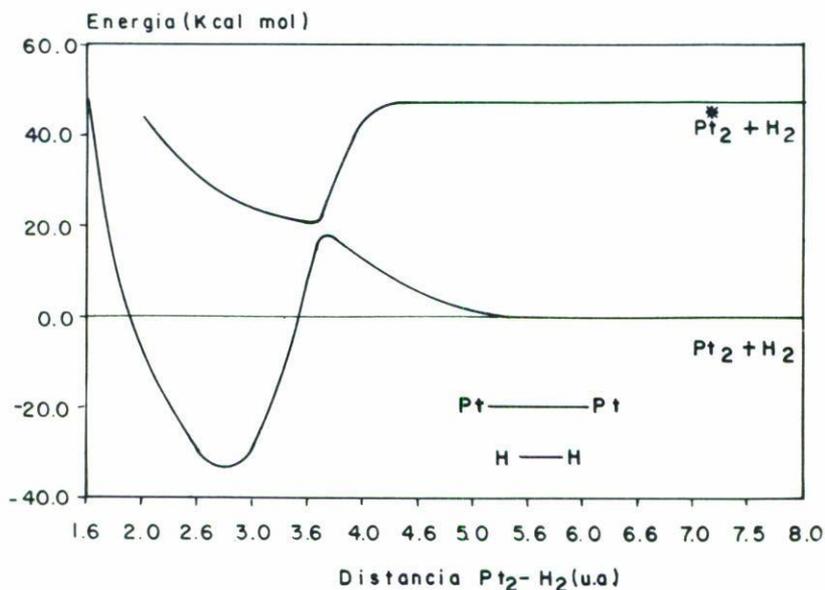


FIGURA 2. Curvas de energía potencial para la interacción  $\text{Pt}_2\text{H}_2$  paralela correspondientes a los dos estados singuletes más bajos de la simetría  $A_1$ . Dichas curvas corresponden al proceso de relajación del enlace H-H. Se considera como energía de referencia la correspondiente a los fragmentos libres en su estado basal.

aproximadamente. Además en dicha región de estabilización energética encontramos que predomina una configuración de tipo  $\text{Pt}(5d^96s^1)$  en cada centro, mientras que para la región fuera del mínimo hacia el límite de disociación existe una configuración de tipo  $\text{Pt}(5d^{10}6s^0)$ , tal como se reporta en la Ref. [33].

Al comparar la Fig. 1 de la Ref. [33] con la Fig. 2 de este trabajo se observa una diferencia notable: falta en la Fig. 1 de la Ref. [33] la curva que proviene del estado  $\text{Pt}(5d^{10}6s^0)_2 + \text{H}_2$ , que en nuestros cálculos se encuentra a 48 kcal/mol del singulete  $\text{Pt}_2(^1\Sigma_g) + \text{H}_2$  y que es la curva que produce el cruce evitado observado. En cambio, ese autor pone como límite superior a los productos  $\text{Pt}_2 + \text{H} + \text{H}$ . Es claro que esos productos existen y se obtienen posteriormente al rompimiento del enlace H-H; ésta es una configuración que se encuentra muy arriba como la presenta ese autor, pero no es el origen de la reacción sino que es el resultado al que convergen los productos una vez que ella se ha producido.

El cruce evitado nos presenta otras consecuencias que refuerzan la existencia de la segunda curva presentada en este trabajo: hay un cambio en la configuración dominante para la curva del estado  $^1A_1$  más estable de la Fig. 2. El cruce evitado necesariamente mezcla las configuraciones provenientes de los estados  $\text{Pt}(5d^{10}6s^0)_2 + \text{H}_2$ , curva límite superior y  $\text{Pt}(5d^96s^1)_2 + \text{H}_2$ , curva límite más baja, de los fragmentos libres. De los resultados, se observa que en el mínimo de la curva más baja en energía existe un predominio de configuraciones de tipo  $\text{Pt}(5d^96s^1)$ ; en cambio para las regiones superiores y para el mínimo más alto las configuraciones predominantes son del tipo  $\text{Pt}(5d^{10}6s^0)$  y en todos los casos existe enlace H-H.

Se observa también que para lograr la captura de la molécula de hidrógeno por el dímero de platino en estado singulete, se debe vencer una barrera de energía de aproximadamente 20 kcal/mol. La Ref. [33] reporta una barrera de aproximadamente 21 kcal/mol y Nakatsuji *et al.* [23] reportan una barrera de 28 kcal/mol. Otra posibilidad, no discutida en los dos trabajos mencionados, es que se puede alcanzar la captura y rompimiento de la molécula de hidrógeno si se tiene primero a los platinos en un estado excitado interaccionando con la molécula de hidrógeno, para decaer suavemente después al estado de rompimiento a través del cruce evitado. En resumen, se puede asegurar con respecto a la curva más baja que los resultados presentados por los otros autores mencionados [33,23] coinciden con los nuestros. Sin embargo, debido a que ninguno de ellos determina el estado correcto que da origen al cruce evitado, la información y las conclusiones que obtienen para la parte anterior al cruce evitado no son representativas.

Respecto a los resultados obtenidos por Nakatsuji *et al.* [23], este autor firma que “el cúmulo de Pt<sub>2</sub> no reaccionará con H<sub>2</sub> a causa de una alta barrera de energía”, que según sus cálculos es de 28 kcal/mol; nuestros cálculos y los obtenidos por el autor de la Ref. [33] demuestran lo contrario.

En relación a las características de la curva <sup>1</sup>A<sub>1</sub> en la región del mínimo, se tiene que el sistema Pt<sub>2</sub>H<sub>2</sub> se estabiliza para una distancia Pt<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> de 2.8 u.a., con una relajación del enlace H-H de 4.5 u.a., de donde se deduce que el dímero de platino captura y rompe a la molécula de hidrógeno.

La profundidad del mínimo de energía respecto a los fragmentos libres en estado singulete más bajo, Pt(5d<sup>9</sup>6s<sup>1</sup>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>, es de 34 kcal/mol, lo cual indica que una vez lograda la captura de la molécula de hidrógeno es necesario proporcionar una energía de aproximadamente 54 kcal/mol para formar nuevamente al hidrógeno molecular, puesto que la barrera de energía existente respecto al límite de disociación es de 20 kcal/mol.

La bondad de nuestros cálculos se observa al comparar los resultados con los de otros trabajos. En la Ref. [33] se obtiene que el mínimo de energía se da para una distancia Pt<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> de 2.85 u.a. y una distancia H-H de 4.75 u.a. Además, este mínimo es menos profundo, con una energía de 31 kcal/mol por debajo del límite de disociación, que el obtenido por nosotros; la barrera de energía para lograr la captura de la molécula de hidrógeno es de aproximadamente 21 kcal/mol en la Ref. [33], la cual difiere de nuestro cálculo en sólo 1 kcal/mol.

La configuración dominante para la región del mínimo es la función de onda: 1a<sub>1</sub><sup>2</sup>1a<sub>2</sub><sup>2</sup>2a<sub>1</sub><sup>2</sup>3a<sub>1</sub><sup>2</sup>1b<sub>1</sub><sup>2</sup>2b<sub>1</sub><sup>2</sup>1b<sub>2</sub><sup>2</sup>2a<sub>2</sub><sup>2</sup>2b<sub>2</sub><sup>2</sup>3a<sub>2</sub><sup>2</sup>4a<sub>1</sub><sup>2</sup>. El orbital 1a<sub>1</sub> está representado fundamentalmente por el enlace σ<sub>H</sub> de la molécula de hidrógeno, mientras que los orbitales 1a<sub>2</sub>, 2a<sub>1</sub>, 3a<sub>2</sub> y 4a<sub>1</sub> tienen una fuerte contribución de los orbitales metálicos d<sub>z<sup>2</sup></sub> y d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> y del σ del hidrógeno; los orbitales 1b<sub>1</sub> y 2b<sub>2</sub> corresponden al orbital metálico d<sub>xy</sub>; los orbitales 3a<sub>1</sub> y 2a<sub>2</sub> corresponden al orbital d<sub>yz</sub> del platino; los orbitales 2b<sub>1</sub> y 1b<sub>2</sub> corresponden a los orbitales metálicos d<sub>xz</sub>. El análisis de los orbitales moleculares muestra claramente que los orbitales d, del metal, juegan un papel importante en la formación del enlace con la molécula de hidrógeno. Se observa que para regiones en las que predomina una configuración de capa cerrada, los orbitales moleculares enlazantes son los orbitales 1a<sub>1</sub> y 5a<sub>2</sub> que corresponden a la sobreposición σ<sub>H</sub>-d<sub>z<sup>2</sup></sub> y σ<sub>H</sub><sup>\*</sup>-d<sub>z<sup>2</sup></sub>, respectivamente.

En la discusión siguiente sobre cargas atómicas los valores presentados fueron calculados a nivel SCF. Con respecto a la transferencia de carga, en la región caracterizada por una

TABLA I. Datos de distribución de carga y distancias  $\text{Pt}_2\text{-H}_2$  optimizadas para la curva  $^1\text{A}_1$  de menor energía.

Distancia $\text{Pt}_2\text{-H}_2$	Población	
	Pt	H
1.5	10.2656	0.7344
2.0	10.2343	0.7657
2.8	10.1688	0.8312
3.0	10.0963	0.9037
4.0	10.0056	0.9944
5.0	10.0064	0.9936
6.0	10.0044	0.9956

TABLA II. Análisis de población del  $\text{Pt}_2\text{H}_2$  en el estado  $^1\text{A}_1$  para: a) Este trabajo; y b) Ref. [33].

	Pt	H	Pt(s)	Pt(p)	Pt(d)	Pt-H
a)	10.17	0.83	0.95	0.12	9.10	0.55
b)	9.99	1.01	0.67	0.10	9.2	0.55

configuración de capa abierta se observa una transferencia desde el hidrógeno hacia el platino, mientras que en la región con predominio de la configuración de capa cerrada, por el contrario, hay transferencia de carga desde el platino hacia el hidrógeno. Los datos correspondientes a la población de cada centro y a las diferentes distancias  $\text{Pt}_2\text{-H}_2$  del estado  $^1\text{A}_1$  más estable del sistema, están dados en la Tabla I.

En la región de equilibrio la población electrónica es de 10.17 en cada átomo de platino y de 0.83 en cada átomo de hidrógeno, lo que indica que existe transferencia de carga desde los átomos de hidrógeno hacia los átomos de platino. Como se aprecia en la Tabla II, la participación del orbital 6p del platino es muy pequeña (0.12). Las poblaciones Pt(5d) y Pt(6s) se aproximan a  $5d^96s^1$  para el estado fundamental del átomo de platino, aunque la desviación en la población de 6s revela mezclas de las configuraciones  $5d^96s^1$ ,  $5d^{10}$  y  $5d^96p^1$  en el estado fundamental del  $\text{Pt}_2\text{H}_2$ .

Resulta importante comparar estos resultados con los obtenidos anteriormente para el monómero de platino interaccionando con una molécula de hidrógeno [16]. El monómero de platino también captura al hidrógeno en estado singulete, la distancia  $\text{Pt-H}_2$  es relativamente larga: 3.2 u.a. y, además, produce rompimiento del enlace H-H, con el platino en estado excitado de capa cerrada  $\text{Pt } ^1\text{S} (d^{10}s^0)$ , del cual decae rápidamente producto de un cruce evitado con un singulete excitado de capa abierta. El sistema se estabiliza por debajo de los productos iniciales  $\text{Pt}+\text{H}_2$  en estado fundamental con una energía de  $-25$  kcal/mol. En ese mínimo el ángulo H-Pt-H es de  $100^\circ$ , en tanto que en la captura de la molécula de hidrógeno ese ángulo era de  $25.3^\circ$ , es decir, hay claramente un rompimiento del enlace hidrógeno. En el mínimo, la distancia  $\text{Pt-H}_2$  se acorta hasta 2.75 u.a. Comparando con los resultados del dímero podemos afirmar que ambos sistemas capturan y activan el enlace hidrógeno. La distancia platino-hidrógeno es de 3.07 u.a. en el monómero y de 2.82 u.a.

en el dímero, en tanto que el valor experimental [38] es 2.89 u.a. El pozo de potencial del dímero de Pt es más profundo que el del monómero, 34 y 25 kcal/mol, respectivamente, lo que permite concluir que los hidrógenos se estabilizan mejor en proporción Pt/H = 1/1; resultado observado experimentalmente [39], por lo tanto la relajación del enlace para el dímero de Pt es mucho mayor que en el monómero (4.5/2.62), localizándose en el dímero cada H casi encima de cada Pt.

Una de las conclusiones más importantes del artículo mencionado es que el estado fundamental del monómero de Pt, Pt  $^3D$  ( $d^9s^1$ ), no captura ni activa el enlace H-H, sólo se encuentra un mínimo para el caso simétrico lineal con una barrera extremadamente alta. En otras palabras, el estado triplete no adsorbe disociativamente H<sub>2</sub>. En cambio, el dímero de Pt en estado triplete excitado captura y activa H<sub>2</sub>, pasando posteriormente por un cruce evitado a la curva de potencial del estado triplete fundamental.

### 3.2. Tripletes

El comportamiento de los tripletes del Pt<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, aunque no esperado, resulta muy similar al comportamiento previamente mostrado por los singuletes. Con el dímero de platino interaccionando con H<sub>2</sub>, a una distancia H-H constante de 1.41 u.a., tenemos que el estado triplete más bajo, ubicado a 36 kcal/mol por encima de los segmentos libres Pt<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> en su estado fundamental, aparece como casi no ligado. Al incluir el siguiente triplete Pt<sub>2</sub>\* + H<sub>2</sub>, ubicado a 48 kcal/mol por encima del triplete Pt<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> antes mencionado, se observa un cruce evitado que nos muestra dos mínimos. Al relajar el enlace H-H correspondiente al mínimo relativo, el pozo se profundiza definiendo dos mínimos para las distancias Pt<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> de 2.8 y 4.3 u.a., con el cruce evitado ubicado junto al segundo mínimo (véase Fig. 3).

La curva más baja de la Fig. 3 corresponde a la interacción H<sub>2</sub> con Pt<sub>2</sub> —dímero de platino en estado fundamental, formado a partir del platino en estado triplete con una fuerte contribución de tipo Pt D( $5d^9s^1$ ). Para el mínimo más profundo, que es el de mayor interés, la distancia Pt<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> es de 2.85 u.a. y tiene una energía relativa de -30 kcal/mol con respecto a la energía correspondiente a los fragmentos libres en su estado basal. Es interesante incluir el valor de relajación que se obtiene para la molécula de hidrógeno que es de 4.8 u.a., o sea, el enlace está totalmente roto.

Es claro que no tenemos posibilidades de comparar estos resultados con los de otros autores, puesto que los otros autores mencionados, Balasubramanian [33] y Nakatsuji *et al.* [23], no reportan ningún resultado relacionado con los tripletes.

El platino, como es bien conocido [39], es el mejor y más estable metal de transición utilizado en procesos de hidro-deshidrogenación y las razones son variadas: captura a la molécula de hidrógeno en casi todas las geometrías y configuraciones electrónicas, además, tanto el monómero como el dímero rompen el enlace H-H, el dímero lo hace tanto en estado singulete como en triplete. Estas características no se dan tan fácilmente con otros metales, por ejemplo, níquel [12].

También, y al igual que en el caso de los singuletes, se puede alcanzar la captura y rompimiento de la molécula de hidrógeno si se tiene primero y a los platinos en un estado excitado interaccionando con la molécula de hidrógeno, para decaer luego suavemente al estado de rompimiento a través del cruce evitado.

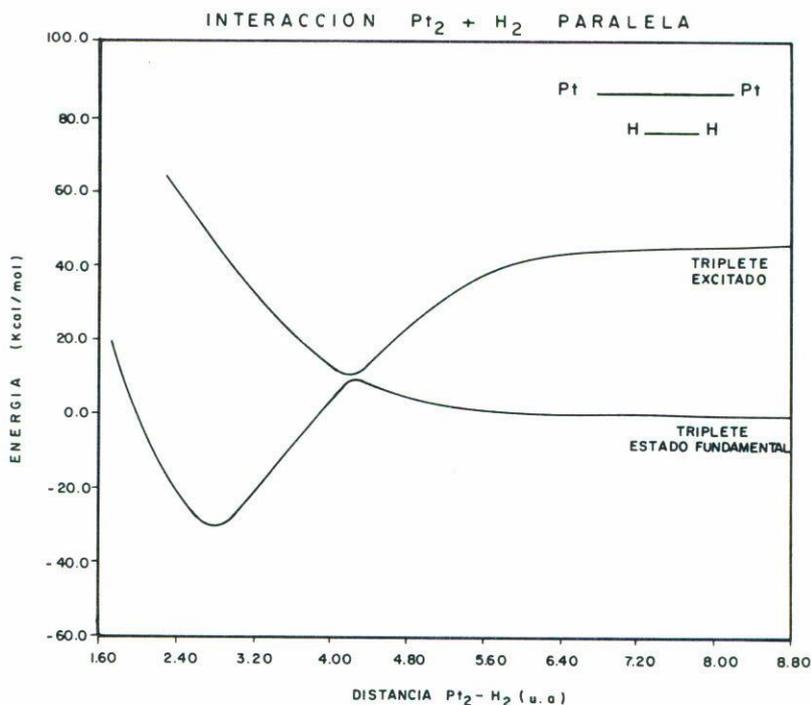


FIGURA 3. Curvas de energía potencial para la relajación de la distancia H-H para la interacción  $Pt_2H_2$  paralela correspondiente a los dos primeros estados triplete de la simetría  $A_1$ . Se considera como energía de referencia la correspondiente a los fragmentos libres en su estado basal.

En resumen, se puede asegurar que los tripletes son tan activos para disociar a la molécula de hidrógeno como los singuletes. Por las características de la curva en la región del mínimo se tiene que el sistema  $Pt_2H_2$  se estabiliza para una distancia  $Pt_2-H_2$  de 2.85 u.a., más larga que la del singulete, con una relajación del enlace H-H de 4.8 u.a., mayor que para el singulete, de donde se deduce que la presencia del dímero de platino en estado triplete captura y rompe la molécula de hidrógeno con características similares o mejores que las del singulete.

Además, la profundidad del mínimo de energía respecto a los fragmentos libres en estado fundamental es de 30 kcal/mol, lo cual indica que una vez lograda la captura de la molécula de hidrógeno es necesario proporcionar una energía de aproximadamente 40 kcal/mol para formar nuevamente al hidrógeno molecular, puesto que la barrera de energía existente respecto al límite de disociación es de casi 10 kcal/mol.

La comparación con los resultados del singulete puede resumirse en que ambas configuraciones activan hidrógeno efectivamente de manera similar. Para los tripletes, aun cuando el pozo es menos profundo, la barrera es menos alta, resultando difícil que la reacción inversa  $Pt_2H_2 \rightarrow Pt_2 + H_2$  nos regrese a los productos iniciales. Tanto en los tripletes como en los singuletes, se requieren energías sobre 40 kcal/mol para inducir la reacción inversa, en cambio en los estudios de cobre con hidrógeno [41] hemos encontrado que las reacciones son totalmente reversibles.

## 4. CONCLUSIONES

El acercamiento más favorable de la molécula de hidrógeno hacia el dímero de platino para la captura es en forma paralela, en la cual el enlace H-H es paralelo al enlace Pt-Pt.

El dímero de platino, tanto en estado singulete como en estado triplete, en la simetría  $A_1$ , captura a la molécula de hidrógeno. Ambos estados electrónicos, además, activan a dicha molécula. Las otras configuraciones geométricas estudiadas sólo presentan captura de la molécula de hidrógeno. En los dos casos el rompimiento es significativo, a diferencia del monómero de platino que sólo captura y activa en estado singulete. El átomo de Pt en estado triplete no es reactivo.

La activación del enlace H-H en los singuletes se produce a través de un cruce evitado por simetría. Para visualizar este efecto es necesario estudiar el estado singulete más bajo y varios estados singuletes de mayor energía.

El cruce evitado conduce a la formación de dos mínimos. Para alcanzar el mínimo más profundo, a partir del singulete más bajo, es necesario superar una barrera relativamente alta, o bien, excitar al dímero de platino a los próximos estados más altos y desde estos productos iniciales decaer suavemente, a través del cruce evitado, para estabilizar el sistema en que el hidrógeno presenta el enlace H-H roto. En dicho mínimo cada hidrógeno aparece enlazado a un solo platino, como se observa experimentalmente.

La activación del enlace H-H en los tripletes se produce de manera similar a la ya presentada para los singuletes y se lleva a cabo a través de un cruce evitado por simetría.

El cruce evitado conduce también a la formación de dos mínimos, para alcanzar el mínimo más profundo a partir del estado fundamental es necesario superar una barrera baja, menor a la presentada en los singuletes. También se puede alcanzar el triplete próximo y desde estos productos iniciales decaer suavemente, a través del cruce evitado, para estabilizar el sistema en que el hidrógeno presenta el enlace H-H roto. En dicho mínimo cada hidrógeno aparece enlazado a un solo platino, como se observa experimentalmente.

La interacción de los estados tripletes del platino con la molécula de hidrógeno presenta características similares a los singuletes en cuanto a la captura y activación del hidrógeno, pero con barreras de activación menores y pozos menos profundos. Una diferencia que se debe señalar es que el sistema  $Pt_2H_2$  en el estado triplete más bajo se encuentra por arriba del sistema  $Pt_2H_2$  en estado fundamental.

En ambas configuraciones no existe canal de salida de la reacción, debido a que los sistemas presentan un pozo de energía profundo y barreras significativas, pero en los mínimos la molécula de hidrógeno está disociada con enlace Pt-H débil.

## AGRADECIMIENTOS

Trabajo parcialmente financiado por CONACYT, proyecto Ref. 411076-5-4864E.

## REFERENCIAS

1. A. Cruz, Tesis de M.C. Quím., CBI-UAM, México (1992); G.A. Casillas-Pérez, Tesis, FC-UNAM, México (1991); F. Colmenares, Tesis M.C. Quím., FQ-UNAM, México (1990).

2. S.C. Richtsmeier, E.K. Parks, K. Liu, L.G. Pobo y S.J. Riley, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 3659; K. Liu, E.K. Parks, S.C. Richtsmeier, L.G. Pobo y S.J. Riley, *ibid.* **83** (1985) 3553.
3. R.L. Whetten, D.M. Cox, D.J. Trevor y A. Kaldor, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 1494; R.L. Whetten, M.R. Zakin, D.M. Cox, D.J. Trevor y A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **85** (1986) 1697.
4. P.J. Brucat, C.L. Pettiette, S. Yang, L.S. Zheng, M.J. Craycraft y R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **85** (1986) 4747; J.M. Alford, F.D. Weiss, R.I. Laaksonen y R.E. Smalley, *ibid.* **90** (1986) 4480.
5. J. Allison, *Progress Inorg. Chem.* **34** (1986) 627; S.W. McElvany y J. Allison, *Organometallics* **5** (1986) 1219; D.B. Jacobson y B.S. Reiser, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5870; N. Aristov y P.B. Armentrout, *ibid.* **108** (1986) 1806.
6. R.J. Van Zee, T.C. Devore, J.L. Wilkerson, W. Weltner, *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 1869; R.J. Van Zee, T.C. Devore y W. Weltner, *ibid.* **71** (1979) 2051.
7. P.B. Armentrout y J.L. Beauchamp, *Acc. Chem. Res.* **22** (1989) 315.
8. P.B. Armentrout, L.F. Halle y J.L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6501; J.L. Elkind y P.B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **89** (1985) 5626; **90** (1986) 576, 6576; **91** (1987) 2037; J.L. Elkind y P.B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 4862; **86** (1987) 1868.
9. K. Balasubramanian, *Chem. Phys. Lett.* **135** (1987) 288.
10. H. Nakatsuji y M. Hada, *Croat. Chim. Acta* **57** (1984) 1371.
11. J.J. Low y W.A. Goddard III, *J. Am. Soc.* **106** (1984) 8321.
12. M.R.A. Blomberg y P.E.M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 5682.
13. S.W. Wang y K.S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 3851.
14. A. Gavezzotti, G.F. Tantardini y M. Simoneta, *Chem. Phys.* **84** (1984) 453.
15. J.J. Low y W.A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6928.
16. E. Poulain, J. García-Prieto, M.E. Ruiz y O. Novaro, *Int. J. Quantum Chem.* **29** (1986) 1181.
17. J.J. Low y W.A. Goddard III, *Organometallics* **5** (1986) 609.
18. J.O. Noell y P.J. Hay, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 14.
19. K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 2800.
20. K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 6573.
21. K. Balasubramanian y P.Y. Feng, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 541.
22. H. Basch, D. Cohen y S. Topiol, *Isr. J. Chem.* **19** (1980) 232.
23. H. Nakatsuji, Y. Matsuzaki y T. Yonezawa, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 5759.
24. K. Christmann, G. Ertl y T. Pignet, *Surf. Sci.* **54** (1976) 365.
25. S.L. Bernasek y G.A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **62** (1975) 3149.
26. M. Salmeron, R.J. Gale y G.A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 5324.
27. J.E. Demuth, *Surf. Sci.* **65** (1977) 369.
28. R.P. Messmer, D.R. Salahub, K.H. Johnson y C.Y. Yang, *Chem. Phys. Lett.* **51** (1977) 84.
29. K. Balasubramanian, P.Y. Feng y M.Z. Liao, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 6955.
30. G. Meitzner, G.H. Via, F.W. Lytle, S.C. Fung y J.H. Sinfelt, *J. Chem. Phys.* **92** (1988) 2925.
31. S.D. Jackson, J. Willis, G.D. McLellan, G. Webb, M.B.T. Keegan, R.B. Moyens, S. Simpson, P.B. Wells y R. Whyman, *J. Catal.* **139** (1993) 191.
32. Z. Paál y P.G. Menon (Eds.) *Hydrogen Effects in Catalysis*, Marcel Dekker, Inc. (1988).
33. K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 1253.
34. J.C. Barthelat, Ph. Durand y A. Serafini, *Molecular Phys.* **33** (1977) 159.
35. F.B. Van Duijneveldt, *IBM Res. Report RJ*, (1971) 445.
36. B. Huron, J.P. Malrieu y P. Rancurel, *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 5745.
37. *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber, Cleveland, (1984-1985), p. F-167.
38. K.P. Huber y G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, D. Van Nostrand Reinhold, N.Y. (1979).
39. S.W. Benson y M. Boudart, *J. Catal.* **4** (1965) 706.
40. R. Srinivasan y B.H. Davis, *Platinum Metals Rev.* **36** (1992) 151.
41. M.E. Ruiz, E. Poulain, G.A. Ozin y O. Novaro, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 5920.