
APROXIMACION SEMIEMPIRICA A LA INTERFASE ELECTROQUIMICA

Guillermina
Lucía
Estiú

1988

Universidad Nacional de La Plata



Trabajo realizado en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas bajo la dirección de los Dres. A.J. Arvia y E.A. Castro. Elevo a consideración de las autoridades de la Universidad Nacional de La Plata para acceder al título de Doctor en Ciencias Químicas.

A quienes contribuyeron a
enseñarme qué es la
investigación.

En particular, al Dr. A.J. Arvia
por su fe y respeto al
razonamiento científico.

Mi agradecimiento:

- A mis directores, A.J. Arvia y E.A. Castro, por confiar en mí esta investigación.
- ,
- Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por hacerla posible.
- Al personal del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas.
- A la Universidad Nacional de La Plata.

*No hay cuestiones agotadas
sino hombres agotados en las cuestiones*

S. RAMON Y CAJAL

INDICE

	<i>Página</i>
<i>Capítulo I</i>	1
Aproximación a la interfase electroquímica. Clusters para el metal y ensambles adsorbidos para el líquido en contacto.	
I.1. Elección de un sistema electroquímico que permita analizar etapas elementales en forma independiente.	4
I.2. De clusters metálicos a la interfase electro- química. Objetivos de esta investigación.	6
 <i>Capítulo II</i>	 8
Clusters metálicos.	
II.1. ¿Qué es un cluster metálico?	9
II.2. Conceptos relacionados con el empleo de clusters metálicos.	10
II.3. Clusters de Platino empleados para el modelado de electrodos monocristalinos.	14
II.4. Conclusiones.	17
 <i>Capítulo III</i>	 19
Método de cálculo.	
III.1. Breve introducción al tratamiento de sistemas cuánticos mediante el formalismo de segunda cuantización.	21
III.2. Métodos tipo Hückel en el marco del formalismo de segunda cuantización.	27
III.3. Restricciones y aplicaciones del método.	32
III.4. Sobre cómo mejorar el método de cálculo.	33
III.5. Descripción detallada de la metodología de cálculo empleada.	37
III.5.1. Cálculo del término correctivo E_R .	39
III.5.2. Cálculos de geometrías y energías de adsorción en clusters metálicos.	51

III.6. Comparación con otros métodos de cálculo aplicables.	54
III.6.1. Breve descripción del ASSED.	55
III.6.2. Comparación entre ASSED y el método usado en este trabajo.	57
<i>Capítulo IV</i>	58
Interacción de una molécula de agua con un electrodo de Platino monocristalino.	
IV.1. La molécula de agua.	62
IV.2. Características generales de la interacción de agua y sus productos de descomposición con superficies metálicas.	70
IV.3. Cálculo semiempírico del comportamiento de una molécula de agua en Pt(111) y Pt(100)	73
IV.3.1. Sitios, energías y orbitales involucrados en la adsorción.	73
IV.3.2. Actividad catalítica de estas superficies para la descomposición de agua.	78
IV.3.3. Interpretación mecanística de la influencia de la topología en la reactividad.	85
IV.3.4. Influencia de la estructura electrónica de un metal en su reactividad.	87
IV.4. Comparación con las energías involucradas en la descomposición de una molécula de agua en estado gaseoso. Efecto catalítico de la superficie de Platino.	94
IV.5. Efecto de las correcciones repulsivas en la geometría de las especies de transición del sistema adsorbido.	100
IV.6. Revisión de las principales características que definen el primer nivel de aproximación a la interfase electroquímica.	103
<i>Capítulo V</i>	104
Influencia de imperfecciones superficiales en la actividad catalítica.	
V.1. De superficies ideales a superficies reales. Aproximación por medio de estructuras vecinales.	105
V.2. Orientaciones vecinales y catálisis.	106
V.3. Interacción de una molécula de agua con la superficie Pt(211)	109

V.3.1. Variación de la reactividad en función de la topología superficial.	110
V.3.2. Variación de reactividad en función del potencial de electrodo.	114
V.4. Influencia de defectos en el primer nivel de aproximación a la interfase electroquímica.	117
<i>Capítulo VI</i>	119
Influencia de interacciones cooperativas en procesos de electrodesorción de Hidrógeno en electrodos de Platino.	
VI.1. Interfases sintéticas.	120
VI.2. Similitud entre los métodos teóricos y los métodos experimentales usados para la construcción de estas interfases sintéticas.	122
VI.3. Electroadsorción-electrodesorción de Hidrógeno en electrodos de Platino.	123
VI.3.1. Información experimental en medio electroquímico.	124
VI.3.2. Información experimental derivada de estudios de UAV.	129
a) Sistema de adsorción Pt-H	129
b) Coadsorción Pt-H-H ₂ O. Interfase sintética.	130
VI.3.3. Información derivada de cálculos semiempíricos.	136
a) Justificación de la existencia de un recubrimiento crítico de Hidrógeno en base a teoría de orbitales moleculares.	143
b) Interpretación de la influencia del potencial en las interacciones H-H ₂ O-Pt según la teoría de orbitales moleculares.	146
VI.4. Interpretación de los resultados del cálculo semiempírico en base a la comparación con datos experimentales. Convergencia de los resultados obtenidos por las tres vías mencionadas en VI.3.	148
<i>Capítulo VII</i>	152
Influencia de interacciones cooperativas entre especies adsorbidas en mecanismos de oxidación electroquímica de CO en Pt monocristalino.	
VII.1. Naturaleza compleja e importancia de este sistema.	153
VII.2. Aproximación a la interpretación de la formación del adsorbato en sucesivas etapas.	154

VII.2.1. Adsorción de CO en fase gaseosa sobre superficies metálicas.	154
VII.2.2. Adsorción de CO sobre una superficie metálica perturbada eléctricamente. Interpretación de este efecto en base a la teoría de Orbitales Moleculares.	159
VII.2.3. Aplicación de los cálculos desarrollados al sistema $[\text{Pt}]_N(\text{CO})_{\text{ad}}$. La molécula de CO como una entidad compleja.	162
VII.2.4. La adsorción de CO en medios electroquímicos acuosos. Existencia de especies coadsorbidas.	170
VII.2.5. Cálculos semiempíricos aplicados al estudio de la electrooxidación de CO en electrodos de Platino.	175
VII.3. Justificación del mecanismo de electrooxidación propuesto a través de la teoría de orbitales moleculares.	193
VII.4. Conclusiones de este capítulo.	200
 <i>Capítulo VIII</i>	 201
Conclusiones.	
 <i>Bibliografía</i>	 204

AE	Energía de activación
ARUPS	Espectroscopía de fotoelectrones con resolución angular
ASED	Superposición atómica y deslocalización electrónica
BE	Energía de adsorción
CLOA	Combinación lineal de orbitales atómicos
CNDO	Anulación completa del solapamiento diferencial
EELS	Espectroscopía de pérdida de energía de electrones
EF	Energía de Fermi
EHM	Método de Hückel Extendido
EHR	Electrodo de Hidrógeno reversible
FT	Función trabajo
GTO	Orbitales tipo Gaussiano
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía
HREELS	Espectroscopía de pérdida de energía de electrones de alta resolución
LAPW	Onda plana aumentada linealmente
LEED	Espectroscopía de difracción de electrones de baja energía
LUMO	Orbital molecular no ocupado de menor energía
MBRS	Espectroscopía de resolución de haz molecular
MPI	Modelos de partículas independientes
NEXAFS	Estructura fina de absorción de rayos X próxima a un límite
OM	Orbital molecular
OPP	Método de pseudopotenciales optimizado
PAX	Espectroscopía de fotoemisión de Xe adsorbido
rdh	Reacción de desprendimiento de Hidrógeno
STM	Microscopía de barrido de efecto túnel
STO	Orbital tipo Slater
UAV	Ultra alto vacío
VOIP	Potencial de ionización de los orbitales de valencia
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones producidos por rayos X

CAPITULO I

APROXIMACION A LA INTERFASE ELECTROQUIMICA.
CLUSTERS PARA EL METAL Y ENSAMBLES ADSORBIDOS
PARA EL LIQUIDO EN CONTACTO

Desde los orígenes de la investigación científica, numerosos esfuerzos se han volcado al estudio de superficies metálicas ⁽¹⁻¹⁰⁾ en sus rasgos definitorios y en su interacción con el medio con el que se encuentran en contacto.

En las características electrónicas de estas superficies, condicionadas simultáneamente por su estructura, contaminación e influencia de campo como principales efectos, puede encontrarse una explicación razonable del fenómeno superficial, el que ha originado numerosos estudios intentando explicar tanto sus situaciones de estabilidad como su reactividad química, particularmente atrayente.

Una superficie posee un exceso de energía que condiciona su tendencia de evolución hacia estados más estables. Considerando un sólido como un arreglo tridimensional infinito, la creación de una superficie a partir de éste requiere la destrucción de todas las interacciones cohesivas entre las dos partes que constituyen el sólido original, quedando los átomos superficiales en un entorno estructural y electrónicamente asimétrico. Los procesos de relajación (estructural, geométrico, electrónico) pueden verse como una forma intrínseca de minimizar este efecto. Pero estas relajaciones no pueden eliminar totalmente los efectos producidos por los enlaces libres en la superficie. La relajación del exceso de energía superficial puede ocurrir a través de la interacción con un constituyente externo (proceso extrínseco de relajación que reduce notablemente la energía superficial). La energía liberada al formar nuevos enlaces superficiales muestra que por ésta vía el sistema tiende a recuperar las condiciones de equilibrio. Por ello, el estudio de los procesos de adsorción en sustratos sólidos se ha constituido en uno de los principales temas de investigación en la fisicoquímica de las superficies.

Debido posiblemente al rápido desarrollo de técnicas experimentales de precisión creciente que trae aparejadas nuevas interpretaciones de los mecanismos de los procesos superficiales, cada vez más próximas al nivel atómico, la fisicoquímica de las superficies puede actualmente considerarse como resultante de la convergencia de varias ramas de la ciencia, diferenciables por sus características metodológicas. Al estudiar los mecanismos involucrados en las etapas elementales de una

reacción superficial, la fisicoquímica de las superficies puede englobar a la catálisis heterogénea y a muchos aspectos de electroquímica y de física del estado sólido⁽¹¹⁾. En algunos casos⁽¹²⁾, sin embargo, los estudios relacionados con superficies de composición y morfología perfectamente definidas se asignan como materia de la *fisicoquímica de las superficies*, mientras que características superficiales no conocidas se refieren como tema de la *catálisis heterogénea*. Ciertamente, cuanto mayor es la actividad catalítica de una superficie, mayor es el desconocimiento de su morfología y/o estructura superficial y la influencia de ésta en la cinética de la reacción. Parece razonable referir la fisicoquímica de las superficies a los sistemas que tratan superficies ideales, correspondientes a ordenamientos atómicos perfectos y que permanecen inalterados en el transcurso de una reacción. Parece oportuno, por otro lado, no propiciar una separación neta entre ambos campos puesto que, incluso las superficies ideales pueden modificar la cinética y el mecanismo de una reacción superficial al actuar aquellas como catalizadores.

La electrocatálisis, por su parte, suma a las indefiniciones propias del sistema heterogéneo, tanto estructurales, termodinámicas o cinéticas, el propio y limitado conocimiento de la influencia del potencial aplicado sobre la estructura electrónica del material del electrodo, aún cuando se trate de monocristales.

Estos problemas se pueden abordar desde dos puntos de vista. En uno de ellos se trata de estudiar superficies ideales, monocristales perfectos, o con defectos o contenido de impurezas cuya forma y/o número se conocen con exactitud. Así, sobre la base del conocimiento de sistemas sencillos se puede intentar la interpretación de otros más complejos a través de extrapolaciones, generalmente difíciles de realizar y cuyas conclusiones deberán manejarse con extremo cuidado. Otro punto de vista consiste en plantear el problema en forma teórica, partiendo de un modelo sencillo e incrementando paso a paso su complejidad. Dado que la validez de las conclusiones iniciales puede confirmarse luego de cada modificación, este enfoque permite una forma de extrapolación más moderada⁽¹²⁾. Los dos puntos de vista, manejados con sagacidad y prudencia, pueden resultar de suma utilidad en la comprensión y el manejo de interfases sólido/gas y sólido/líquido.

La formulación de un modelo permite realizar cálculos de energía para diferentes estructuras del sólido y geometrías de adsorción de una única molécula en la superficie. Aumentando la complejidad, el sistema se aproxima a los de interés en catálisis (sólido/gas), o en electrocatálisis (sólido/líquido). Se puede conocer así la reactividad de un sistema superficial en ciertas condiciones tales como las que surgen de la catálisis heterogénea⁽¹³⁻¹⁵⁾, y, en particular, del efecto de dopantes superficiales en las energías de activación^(12,16-18). Análogamente, cuando la distribución electrónica de las bandas metálicas es ocasionada por un potencial externo en lugar de un efecto de dopantes⁽¹⁹⁻²¹⁾ el problema se centra en la electroquímica. En este último caso, el sistema adsorbato/sustrato no puede representarse por la interacción de una molécula aislada con el sustrato, sino a través de una coadsorción en la que participan los constituyentes de la solución electrolítica.

I.1. Elección de un sistema electroquímico que permita analizar etapas elementales en forma independiente

El estudio de la etapa inicial del proceso de adsorción es común para la fisicoquímica de las superficies, la catálisis heterogénea y la electrocatálisis. Mediante estudios de coadsorción es posible además relacionar las interfaces gas-sólido y líquido-sólido, siendo éste último imprescindible para el estudio de sistemas electroquímicos.

Aunque durante mucho tiempo ambos tipos de interfaces se han estudiado separadamente, un tratamiento simplificado de ambos sistemas converge a establecer la iniciación del proceso en sí, que conduce finalmente a la estructura estable del sistema de adsorción. El estudio de los parámetros asociados a la iniciación, adsorción (co-adsorción) de un número limitado de especies sobre la superficie metálica, implica una severa restricción en la propia evolución del sistema. Un sistema real evoluciona indefectiblemente hacia las condiciones de mínima energía a través de un mecanismo complejo. Tal restricción implica el alcanzar un mínimo de energía, no necesariamente absoluto, ya en la primera etapa de adsorción definiendo de este

modo una reacción elemental. Esto no resulta posible para cualquier sistema considerado. Por más que se regulen los parámetros externos (temperatura, presión, potencial de electrodo), dependiendo del adsorbato y del adsorbente involucrados, no es posible evitar, por ejemplo, fenómenos de difusión. Toda interpretación del mecanismo a través de sus etapas elementales, ya sea por vía experimental o teórica, no puede dejar de lado ninguna de las etapas que éste involucra, para lo cual estas deben ser perfectamente conocidas.

En relación a esto los electrodos de platino han resultado particularmente atractivos pues, además de su importancia tecnológica, son sustrato adecuado para estudiar procesos de adsorción y electroadsorción, libres de difusión y absorción en las condiciones experimentales usuales de temperatura y presión⁽¹¹⁾. Surge como ejemplo clásico el estudio de la reacción de electroadsorción-electrodesorción de hidrógeno en electrodos de platino (Pt), que ha señalado varias analogías entre interfases electrodo/electrolito y gas/sólido a través de la comparación de los picos voltamperométricos con los picos de desorción térmica en fase gaseosa. Este sistema de adsorción, quizás por ser el más estudiado, ha demostrado, tanto en forma experimental⁽²²⁻⁴⁵⁾ como teórica⁽⁴⁶⁾ la influencia de la topografía superficial⁽²²⁻³⁹⁾ y la intervención activa del agua coadsorbida en el mecanismo de reacción^(26,27,44-46). Distintos mecanismos se siguen postulando para interpretar esta reacción, que incluso abren juicio sobre los modelos clásicos que interpretan la interfase electroquímica^(45,47).

Rescatando la ventaja inherente al empleo de métodos de cálculo, que permiten ir confirmando sucesivamente la validez de los resultados obtenidos en sistemas sencillos cuando se aplican a otros de complejidad gradualmente creciente, se estudia primero la adsorción de especies aisladas sobre monocristales perfectos, introduciendo luego la influencia de procesos de coadsorción, defectos superficiales y potenciales de electrodo. Esta forma de aproximación gradual y progresiva a la realidad del sistema electroquímico constituye actualmente un método de investigación útil no sólo en el campo teórico sino también en el experimental^(44,45,47-50), en el que el entorno inmediato al electrodo se va aproximando mediante estudios de

coadsorción de agua y otras especies de interés en sistemas de ultra alto vacío (UAV). Los resultados de los estudios de la influencia del agua coadsorbida han demostrado ser muy valiosos para la interpretación de sistemas electroquímicos, ya sea a partir del conocimiento de los correspondientes sistemas de coadsorción en fase gaseosa o por extrapolación mediante cálculos teóricos.

Las características mencionadas y la información experimental disponible para sistemas de adsorción constituidos por superficies (electrodos) de Pt, condicionó la elección de éste para iniciar cálculos semiempíricos que permitan una interpretación a nivel atómico de los procesos que tienen lugar en la superficie del electrodo, analizando los distintos parámetros que condicionan la cinética y mecanismos de varias reacciones de indiscutible importancia.

I.2. De agregados atómicos (*clusters*) metálicos a la interfase electroquímica. Objetivos de esta investigación

En cada una de las etapas de este estudio deben modelarse sistemas bien definidos, resultando adecuado el empleo de clusters metálicos para representar la estructura superficial (12-15,19,20,46,51-64).

La correcta elección de la geometría y del número de átomos usados en la definición de cada cluster es de importancia básica, puesto que representan la superficie sólida en todos los cálculos que incluye esta investigación. Por ésto, y por su difundido empleo en estudios vinculados con fisicoquímica de superficies, la justificación de su elección y una breve discusión de la teoría asociada, merecen ser comentados más extensamente, para lo que se remite al lector al capítulo II.

La complejidad extra de una interfase electrodo/electrolito con respecto a una superficie metálica en equilibrio yace fundamentalmente en:

- la imposibilidad de derivar conclusión alguna de estudios de adsorción de especies aisladas, ya que siempre debe tenerse en cuenta la coadsorción de los constituyentes de la solución electrolítica, es decir los iones (aniones y cationes) y el agua

- la existencia de un potencial superficial, que genera una modificación de la distribución electrónica extendida sobre toda la superficie del metal, a diferencia de la producida en forma local cuando existen defectos en superficies catalíticas. Esta modificación en la distribución electrónica, localizada o no, modifica marcadamente la actividad de la superficie. En cálculos semiempíricos puede simularse por medio de alteraciones en los parámetros característicos del metal que produzcan el mismo corrimiento del nivel de Fermi que la carga aplicada al electrodo.

Teniendo en cuenta estas condiciones, el objetivo principal de la investigación que aquí se presenta enfoca la interpretación, a nivel molecular, del mecanismo involucrado en ciertos procesos de electrodo, específicamente de Pt, cuyo aspecto fenomenológico no pudo justificarse con certeza mediante las técnicas usuales. Se estudia en particular el mecanismo de electroadsorción-electrodesorción de hidrógeno (capítulo VI) y la electroxidación de CO (capítulo VII), ambos en medio acuoso. La etapa previa ineludible es la investigación de la interacción del agua con la superficie del electrodo (capítulo IV-V). Se analiza, en cada caso, la influencia de la estructura superficial y de un potencial externo aplicado al electrodo en su actividad catalítica.

La comparación de los resultados derivados de cálculos semiempíricos para distintos mecanismos propuestos con resultados obtenidos experimentalmente permite no sólo interpretar las etapas fundamentales de la reacción sino también justificarlas en base a la teoría de orbitales moleculares.

Hablamos así de una aproximación a la interfase electroquímica ya que, partiendo de clusters metálicos para representar la superficie del electrodo, aumentamos la complejidad del lado del sólido por la inclusión de defectos y aplicación de un potencial externo, y del lado del líquido por la consideración de interacciones cooperativas entre las distintas especies que pueden coadsorber. A medida que aumentamos la complejidad del sistema tendemos asintóticamente a una descripción más acada y real del mismo.

CAPITULO II
CLUSTERS METALICOS

II.1. ¿Qué es un agregado atómico (cluster) metálico?

El conocimiento de la estructura electrónica de los clusters es importante tanto en relación a sus aplicaciones prácticas como a las propiedades mismas de la materia⁽⁵⁵⁾, en cuanto a su grado de dispersión y geometría de la unidad mínima dispersada.

Los clusters representan el enlace natural entre la molécula aislada por un lado y los materiales masivos, sólidos y líquidos, por el otro⁽⁶⁵⁾. Ofrecen así campo de investigación a la química (desde la molécula) y a la física (desde el sólido). Efectivamente, los conceptos asociados a los clusters se han aproximado por métodos de la teoría del estado sólido o por métodos de la química teórica⁽⁵⁵⁾.

En general, un cluster corresponde a un aglomerado de un número limitado de átomos o moléculas, que es muy pequeño en relación al de los átomos o moléculas contenidos en cantidades macroscópicas de líquidos o sólidos. Las propiedades de un cluster cambian con el tamaño, y por encima de cierto tamaño crítico coinciden con la del material masivo definiendo, la constancia de la propiedad analizada, el límite de convergencia⁽⁶⁶⁾. Este límite no es único para las distintas propiedades (conductividad eléctrica, potencial de ionización, energía de cohesión, densidad de estados próximos al nivel de Fermi). En consecuencia, la definición del tamaño del cluster dependerá de las características que interesen conocer del sistema en estudio. Los modelos derivados de teoría cuántica del estado sólido, tales como el jellium⁽⁶⁷⁻⁷²⁾, resultan cuestionables cuando se aplican a clusters muy pequeños, que no conservan la periodicidad bidimensional característica de este estado de agregación. En consecuencia, el empleo de métodos químico cuánticos caracteriza el estudio de clusters pequeños, ya que, sin representar la simetría translacional, permiten el cálculo de propiedades químicas y resultan más adecuados para el estudio de fenómenos localizados⁽⁷²⁾.

La elección de su tamaño, sus características geométricas e incluso los métodos empleados para su estudio, dependen por lo tanto, de la finalidad de la investigación a la cual se aplican. Los clusters, como sistemas materiales, llenan un hueco en el cual se reúnen la física y la química^(55,73,74), la in-

investigación teórica⁽⁷⁵⁾ y la experimental^(76,77) e incluso moléculas y sólidos.

II.2. Conceptos relacionados con el empleo de clusters metálicos

En su acepción más general, el concepto de cluster metálico se asocia a un conjunto de átomos del metal, ordenado en una estructura cristalina similar a la del sólido masivo y el cual, a través de una relajación de sus parámetros geométricos, puede alcanzar una mínima energía. Sin embargo esta definición no es totalmente válida cuando interesa representar (modelar) la estructura superficial del metal, *copiando* la determinada experimentalmente, ya que dicha relajación, que minimiza la su perficie para un dado número de átomos, no está permitida.

Así, de acuerdo al interés involucrado en la investigación, puede establecerse una diferencia entre *modelado por clusters (cluster modelling)* y *teoría de clusters (cluster theory)*⁽⁵⁵⁾, cuya filosofía es algo diferente aunque existen analogías debido a su conexión con superficies metálicas y clusters metálicos respectivamente⁽⁵⁴⁾.

Dos hechos fundamentales, a saber:

- la estructura de carozo del cluster y el arreglo atómico en los planos superficiales del metal es el mismo,
- existe completa identidad estereoquímica entre los ligan dos presentes en el cluster con los ligandos quimisorbidos en la superficie metálica, siendo la energía de enlace promedio metal-ligando aproximadamente la misma en ambos casos, establecen sus principales analogías.

Las diferencias más importantes se reflejan en:

- distinto número de coordinación metal-ligando, dado que no todos los átomos que definen una superficie corresponden a la capa más superficial, comprometida en enlaces de adsorción,
- mayor reactividad de la superficie metálica en contraste con los clusters metálicos, de comportamiento inerte (como moléculas saturadas), debido a la insaturación y discontinuidad de la periodicidad tridimensional (se habla a menudo de un carácter birradicaloide de los clusters que representan estructuras superficiales^(78,79)).

Estas diferencias determinan una distinta forma de optimi-

zación de la estructura del cluster y el distinto tipo de sistemas a los que estas aproximaciones se aplican.

La teoría de clusters puede permitirse optimizar la estructura de éstos según mínima energía para un dado número de átomos^(56,57) y es aplicable a estudios de compuestos inorgánicos (complejos de elementos de transición^(80,81)), organometálicos^(81,82) o catalizadores soportados^(75,77). Ha tenido gran desarrollo en los últimos años debido a la cantidad de nuevos métodos disponibles para la obtención experimental de tales clusters^(76,77). La posibilidad de estudiar experimentalmente las propiedades de estos conglomerados de pequeño número de átomos ha aumentado el interés en los mismos al determinar que la estructura electrónica de los catalizadores metálicos está fuertemente relacionada con el comportamiento de pequeños clusters^(75,83).

Por otro lado, cuando se emplean clusters para el modelado de las superficies (*cluster modelling*) no es lícito optimizar su geometría según mínima energía, sino que debe reproducirse la geometría propia de las caras cristalinas, cuyos parámetros estructurales se conocen a través de medidas de difracción por rayos X⁽⁵⁵⁾.

Se ha encontrado que el empleo de clusters, que *separa* una porción representativa de la superficie y la trata como una supermolécula, resulta más adecuado que el empleo de teoría de bandas para el estudio de problemas de quimisorción, que involucran fenómenos localizados. Goddard^(84,85) introdujo los clusters como una aproximación química para estudiar la superficie, opuesta a la aproximación del estado sólido en la cual el teorema bidimensional de Bloch juega un papel central y no permite tratar defectos superficiales o especies adsorbidas que no formen un film perfectamente ordenado⁽⁸⁶⁾. La aproximación química permite la aplicación de métodos cuánticos. La coincidencia de los resultados obtenidos con los experimentales indica la primacía de fuerzas de enlace locales y apoya así la validez de los clusters para representar las superficies.

Para un correcto modelado de la superficie debe analizarse:

- . los efectos de borde,
- .. las dimensiones óptimas del cluster.
- . Se conoce como efecto de borde el comportamiento distinto de

los átomos periféricos del cluster respecto de los centrales. Esto se pone de manifiesto en una densidad de carga de signo opuesto (negativa en los átomos del borde y positiva los centrales o a la inversa, dependiendo del método de cálculo empleado) y se traduce en distintas propiedades, pudiendo, en casos extremos, llegar a distinta reactividad de ambos tipos de átomos.

.. El tamaño del cluster a usar depende fundamentalmente del tipo de propiedad que se va a estudiar. Será distinto el tamaño elegido cuando se quiere estudiar la variación de ciertas propiedades que tienden asintóticamente a las del sólido cuando aumenta el tamaño del cluster (por ejemplo energía de enlace por átomo metálico en relación a las fuerzas de cohesión del sólido) que cuando se quieren analizar las propiedades características de sistemas de adsorción. En este último aspecto su definición debe también manejarse con cuidado, dado que la bondad de los resultados puede depender fuertemente de las características del sistema mismo (tipo de fuerzas involucradas en el enlace) y de la propiedad elegida para juzgarla. A modo de ejemplo se puede mencionar que se han encontrado buenos resultados⁽⁸⁷⁾ en el cálculo de la frecuencia de vibración del CO adsorbido en Ni definiendo únicamente los vecinos más próximos al sitio de adsorción en un único plano superficial. Esta posibilidad de reducir tanto el sistema de adsorción no es usual en el estudio de interacciones superficiales.

La coordinación de un adsorbato en un sustrato metálico puede involucrar principalmente uno, dos o más átomos metálicos, sin olvidar, al tratar este concepto, que todos los átomos metálicos se encuentran de alguna manera involucrados en el enlace de adsorción. De acuerdo a su geometría se habla de enlaces de adsorción *on-top* (lineal, monocoordinado), *bridge* (puente, bicoordinado) y *hollow* (mayor coordinación). Viéndolo desde el metal se definen en la misma forma tres tipos principales de sitios que involucran respectivamente uno, dos o más átomos metálicos, caracterizados por distintas energías de adsorción frente a un único adsorbato. La correcta definición de estos sitios determina el tamaño mínimo de cluster que debe usarse, dado que la mayoría de las propiedades características de los clusters dependen de su número de átomos.

El problema de cuál es el tamaño de cluster más adecuado queda así trasladado a cuándo un sitio está correctamente definido. En forma general puede establecerse que la correcta definición de un sitio implica que los átomos involucrados en tal definición no se encuentren afectados por efecto de borde. Dado que éste es más importante cuanto menor es el tamaño del cluster debido al aumento relativo del número de átomos periféricos, ambos problemas se encuentran esencialmente vinculados.

Diversas técnicas se han usado para evitar los efectos de borde. Quizás la más difundida consiste en embeber el cluster en átomos de hidrógeno⁽⁶⁰⁾. Estos saturadores de H pueden inducir algún efecto perturbativo, que resulta despreciable cuando son segundos vecinos frente a los primeros vecinos de los átomos de sustrato directamente involucrados en el enlace de adsorción⁽⁸⁸⁾. Sin embargo, aunque amortiguen el efecto de borde, aumentan considerablemente el número de átomos empleados para definir la superficie (Fig. II.1), aumentando de este modo el tiempo de cálculo y obligando en ocasiones a disminuir el número de átomos metálicos debido a la restricción impuesta por los métodos semiempíricos relativos al número máximo de átomos que pueden incluirse (Capítulo III). Otra aproximación⁽⁶¹⁾, sólo incluye todos los electrones de valencia para la definición de los átomos del metal directamente vinculados en un enlace adsorptivo, representando los átomos unidos a éstos por sus orbitales s más externos, de simetría esférica. Sin embargo ésta sólo da buenos resultados cuando adsorbato y adsorbente tienen electronegatividad semejante (dará buenos resultados para estudios de cohesión, pero no de adsorción). Cualquiera de estos métodos, que limitan excesivamente el número de átomos del metal, implican un cambio del número de átomos definidos y de la geometría del cluster con sólo variar, para el mismo sistema, el sitio de adsorción (Fig. II.1), introduciendo así una variable adicional (número de átomos metálicos) que dificulta el análisis comparativo de la reactividad de los distintos sitios.

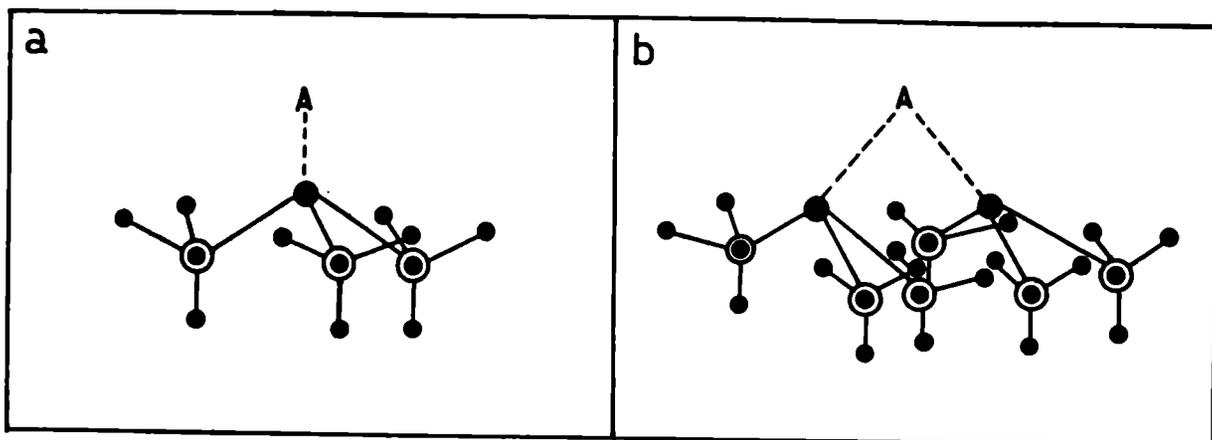


Fig. II.1 - Distinto número de átomos que deben usarse en la definición del cluster de acuerdo a la geometría de adsorción, considerando únicamente los vecinos más próximos a los comprometidos en el enlace adsorptivo. ●: átomo metálico directamente involucrado en el enlace de adsorción; ○: átomos metálicos que, siendo vecinos más próximos corresponden a otra capa (111); A: átomo adsorbido; •: saturadores (átomos de H). a) on top; b) bridge.

II.3. Clusters de platino empleados para el modelado de electrodos monocristalinos

En nuestro caso obtuvimos mejores resultados utilizando clusters suficientemente grandes como para que en ninguno de los sitios de adsorción los átomos involucrados en su definición fueran átomos de borde, permitiendo además la definición simultánea de más de un sitio que satisfaga estos requisitos para estudios de coadsorción. El número de átomos necesarios para este logro dependerá de la orientación cristalina considerada. Las figuras II.2 y II.3 muestran las estructuras empleadas en los cálculos. Las distintas caras se construyeron geométricamente a partir de la representación de los planos (111)

(Figs. II.2a y II.2b), (100) (Fig. II.2c) y (211) (Fig. II.3) del sistema cúbico centrado en las caras (fcc), para una distancia Pt-Pt de 2,77 Å. Este valor, usado previamente por otros autores^(56,57,61), corresponde a la distancia interatómica del metal masivo⁽⁸⁹⁾.

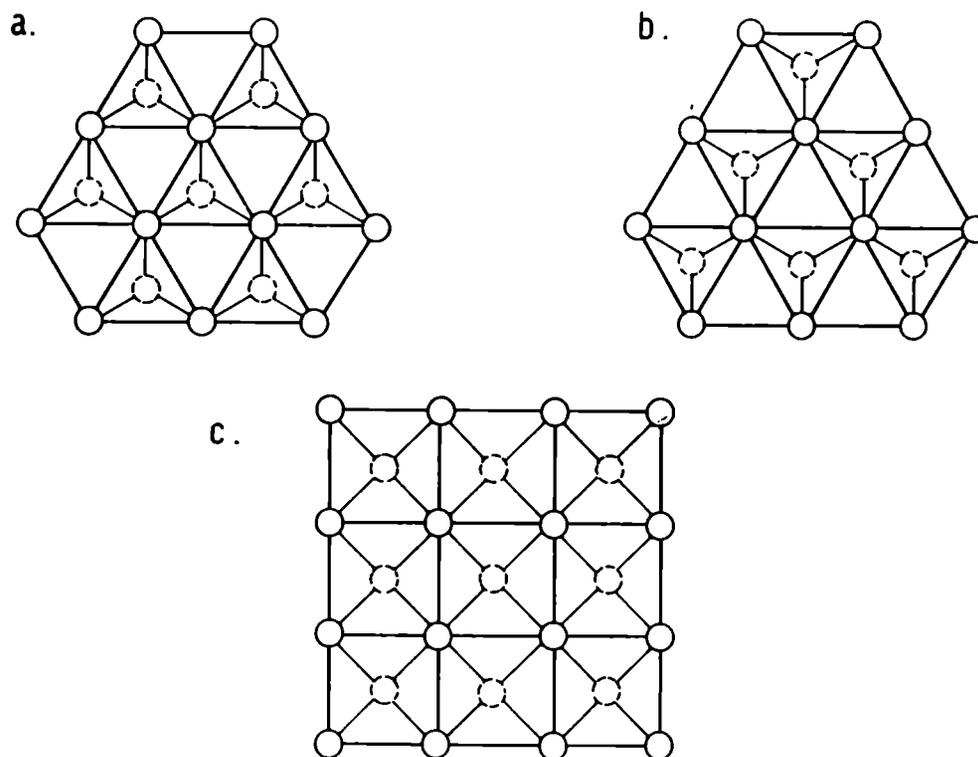


Fig. II.2 - Clusters usados para modelar los distintos sitios superficiales en Pt metálico. Las líneas llenas representan la capa superficial, las líneas interrumpidas la segunda capa metálica. a) Cluster usado para modelar un sitio on-top, bridge y hollow (3-1) en Pt(111). b) Cluster usado para modelar un hollow (3-3) en la misma superficie. c) Cluster usado para modelar sitios on-top, bridge y hollow en Pt(100).

En cada caso se puede definir distinto número de sitios, sin contraponerse con las tres formas generales de coordinación.

En el Pt(100) se definen tres tipos de sitios: on-top, bridge y hollow, correspondiendo este último a una tetracoordination.

dinación con respecto a la capa metálica más superficial.

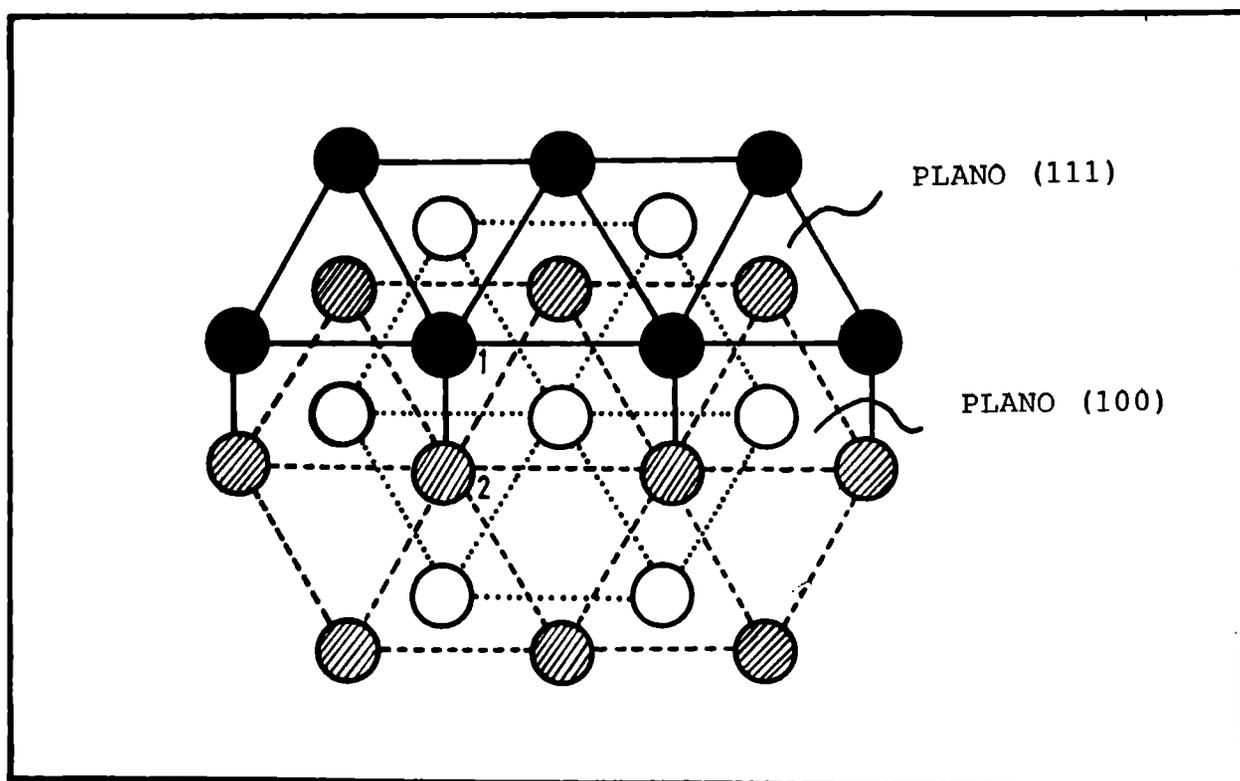


Fig. II.3 - Cluster empleado para representar estructuras Pt(211). ● : átomos de la capa más superficial; ◐ : átomos de la segunda capa superficial; ○ : átomos de la tercera capa.

En la superficie Pt(111) debe distinguirse entre hollow (3-1) y hollow (3-3), de acuerdo a la ubicación de los átomos de la segunda capa, quedando de esta forma definidos cuatro sitios. La importancia de la segunda capa metálica en la definición de los sitios limitan la validez a un número de cálculos aparecidos en la literatura^(51,60), que no la consideran.

Distinto tamaño de cluster podría emplearse para la correcta definición de los distintos sitios de adsorción. Sin embargo, para no introducir una variable más (tamaño del cluster) en la comparación de la reactividad de estos sitios, elegimos el tamaño mínimo que permita la definición de todos sin efecto de borde, $(Pt)_{19}$ para la superficie Pt(111) y $(Pt)_{25}$ para la superficie Pt(100) (Fig. II.2).

La superficie Pt(211) se logra mediante una dislocación transversal del plano Pt(111). Involucra en su definición los dos monocristales antes descritos, el Pt(111) y el Pt(100). Una investigación profunda debe considerar los sitios definidos sobre cada uno, diferenciando además los distintos tipos de adsorción sobre un único plano (111), de acuerdo a la proximidad al plano (100). Las coordinaciones que involucren ambos tipos de planos se definen como la adsorción en el escalón (*step*) (átomo 2, fig. II.3), mientras que las que involucran principalmente átomos de la superficie Pt(111) se definen como la adsorción en la terraza (*terrace*). Ambos sitios resultan correctamente descritos en la estructura $(Pt)_{24}$ de la fig. II.3, quedando claro que la correcta definición de los sitios del plano Pt(111) inferior implica trabajar con tricapas metálicas.

Si se trabaja con sistemas que contengan terrazas de varias filas atómicas, tales que lejos de la dislocación retengan las características del monocristal (111), no todos los sitios estarían correctamente definidos en los clusters de la fig. II.3. Dado que la extensión del tamaño del cluster se contrapone a los requerimientos computacionales, se comparan, cuando es necesario, los parámetros calculados para monocristales Pt(111), para representar posiciones alejadas del escalón, con los calculados con los clusters de la fig. II.3 para posiciones cercanas a éste (Capítulos IV, V).

II.4. Conclusiones

La aplicabilidad de los clusters para la interpretación de sistemas reales ha sido durante los últimos años tema de discusión, puesto que las propiedades calculadas varían con su tamaño. Sin embargo, la posibilidad de obtener experimentalmente estos pequeños agregados ha dado nuevo empuje a la investigación de estos sistemas.

Los métodos de cálculo teórico han originado también opiniones diversas. Requerimientos computacionales limitan definitivamente la aplicación de técnicas sofisticadas a clusters suficientemente grandes para representar una superficie en forma aceptable^(74,90), siendo los clusters pequeños a los que son

aplicables, no representativos de la periodicidad bidimensional del sólido⁽⁵⁵⁾. El problema se encuentra agravado por ser en general los metales de transición, y en particular los de número atómico elevado, los de mayor interés catalítico.

Cualquier método puede usarse si se tienen presentes las limitaciones que éste involucra⁽⁵⁵⁾, tanto en su aplicación como en el análisis posterior de los resultados. Un gran número de estudios semiempíricos de sistemas catalíticos de metales de transición han permitido obtener conclusiones de distinta confiabilidad. Esta depende no sólo de las características inherentes al método mismo sino del conocimiento de las limitaciones de éste y la correcta interpretación de los resultados que de él derivan.

Cabe además preguntarse si siempre es lícito modelar un sólido mediante estos aglomerados. La respuesta depende de las propiedades que de ellos se estudien. Dado que estas propiedades dependen del número de átomos que definen el cluster, debe analizarse en cada caso, para demostrar su validez, el número de átomos necesario para lograr convergencia. Por lo tanto, el tamaño adecuado del cluster dependerá no sólo del sistema a estudiar sino de las propiedades que de él se investiguen. Estudios de adsorción permiten lograr convergencia para clusters de dimensiones aún menores que las antes definidas, dado el carácter fuertemente localizado de las interacciones adsorptivas^(72,90).

Los valores absolutos obtenidos mediante la aplicación de métodos semiempíricos pueden depender de la parametrización usada. El análisis de tendencias de variación de éstos en función de las características electrónicas y/o topológicas de la superficie cancela esta dependencia, permitiendo conclusiones importantes sobre las distintas variables que determinan la reactividad de la superficie.

CAPITULO III

METODO DE CALCULO

Requerimientos computacionales fijan una cota superior al tamaño de cluster elegido, en particular al trabajar con sistemas de elevado número atómico como platino. De acuerdo a lo antes expuesto (Capítulo II) este tamaño quedará definido entonces por un compromiso entre el cluster más pequeño que permita una correcta definición del sitio involucrado en la adsorción y el más grande compatible con los mencionados requerimientos computacionales. Tales requerimientos no están sólo determinados por la complejidad inherente a la realidad física que se desea describir (extensión de la base de orbitales atómicos en platino, número de átomos asociados al modelado de una superficie) sino por el método de cálculo mismo. De esta forma los métodos más sofisticados se emplean usualmente para el estudio de sistemas sencillos^(55,74,90).

Por otro lado la elección del método de cálculo contemplará las características que deben definirse para el sistema en estudio. En el caso que nos ocupa deberá permitir, en su parametrización, simular la perturbación que introduce en la superficie la aplicación de un potencial externo. Esto es posible por medio del empleo de métodos derivados del Hückel Extendido (*Extended Hückel Method, EHM*) desarrollado originalmente por Hoffmann en 1963⁽⁹¹⁾. Los métodos derivados de éste⁽⁹²⁻⁹⁶⁾ corrigen en general las energías totales por la introducción de términos repulsivos carozo-carozo, según se detallará hacia el final del capítulo.

Los métodos basados en teoría de orbitales moleculares (OM) construyen funciones de onda aproximadas para moléculas asignando a cada electrón una función de onda monoeléctronica, resultando de utilidad práctica el empleo de una combinación lineal de los orbitales atómicos que constituyen la base elegida (CLOA) para la construcción de estos OM. En los métodos de Hückel o métodos simples CLOA-OM no se consideran en forma explícita términos de repulsión interelectrónica en el *Hamiltoniano molecular* (donde vale la analogía: cluster \equiv supermolécula, pag. 11, Capítulo II). La versión más simple, introducida por Hückel en 1931⁽⁹⁷⁾, sólo considera los electrones pi y es aplicable a moléculas aromáticas y conjugadas. R. Hoffman⁽⁹¹⁾ extendió el método a la consideración de todos los electrones de valencia de la molécula (o sistema de átomos en general),

sin incluir explícitamente los términos de repulsión interelectrónica, de forma tal que el Hamiltoniano del sistema queda expresado como una suma de operadores monoeléctrónicos.

En una clasificación muy amplia⁽⁹⁸⁾, los esquemas monoeléctrónicos de química cuántica se pueden clasificar en:

- Métodos tipo Hückel,
- Modelos semiempíricos autoconsistentes,
- Modelos ab-initio autoconsistentes.

Sólo los métodos del primer tipo han respondido hasta el momento a los requerimientos mencionados, que permiten simular el efecto de una perturbación eléctrica en la banda metálica de un sólido modelado por un cluster. Nos limitaremos por lo tanto a la descripción de éstos.

Dado que trataremos con sistemas de varios cuerpos, atendiendo a la potencialidad del empleo de propagadores y funciones de Green para su tratamiento, así como para la resolución de fenómenos estacionarios y/o temporales, presentaremos el método de cálculo usado en el marco del formalismo de la segunda cuantización, que resulta equivalente, aunque matemáticamente más directo, que el conocido formalismo de la primera cuantización⁽⁹⁸⁻¹⁰⁰⁾.

III.1. Breve introducción al tratamiento de sistemas cuánticos mediante el formalismo de segunda cuantización

En la gran mayoría de la literatura químico-cuántica se emplean determinantes de Slater para expresar funciones de onda antisimetrizadas de N electrones y operadores explícitos diferenciales o multiplicativos para escribir el Hamiltoniano electrónico. Más recientemente se ha hecho bastante común el expresar los operadores y vectores de estado que surgen de considerar estados electrónicos estacionarios de átomos y moléculas (dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer⁽¹⁰¹⁾) en la llamada notación de segunda cuantización^(99,100).

En lugar de describir las propiedades electrónicas en base al concepto de función de onda $\psi(\bar{r}t)$, como la amplitud de probabilidad de encontrar la partícula en un elemento de volumen $d\bar{r}$ al tiempo t, para condiciones iniciales dadas, generalizamos las coordenadas espaciales \bar{r} a coordenadas spin-órbita ξ ,

y preferimos trabajar con la función de onda $\psi(\xi t)$ como una expansión en un conjunto de spin-órbita $u_j(\xi)$ que se supone ortogonal. Partimos, por lo tanto, de:

$$\psi(\xi t) = \sum_j u_j(\xi) a_j(t) \quad (\text{III.1.1})$$

y la forma matricial de la ecuación de Schrödinger, en unidades de \hbar :

$$i \frac{da_j(t)}{dt} = \sum_k h_{jk} a_k(t) \quad (\text{III.1.2})$$

ecuación diferencial lineal que se resuelve en términos de funciones asociadas de Green.

Enfocando el formalismo de segunda cuantización en su expresión más general, veremos cómo tratar sistemas de muchos electrones, interactuantes o no, sin detenernos en la forma explícita de la solución de las ecuaciones en términos de funciones de Green. Partimos para ello del hecho de que los coeficientes $[a_j(t)]$ en la expansión (III.1.1) no son números sino operadores no hermíticos, que satisfacen, para tiempos iguales, las relaciones de anticonmutación:

$$\begin{aligned} [a_k, a_j]_+ &= a_k a_j + a_k a_j = 0 \\ [a_k^+, a_j^+]_+ &= a_k^+ a_j^+ + a_j^+ a_k^+ = 0 \\ [a_k, a_j^+]_+ &= a_k a_j^+ + a_j^+ a_k = \delta_{kj} \end{aligned} \quad (\text{III.1.3})$$

Estos operadores son generadores del álgebra de Grassmann, pero no consideraremos ese aspecto⁽⁹⁹⁾.

La ecuación (III.1.3) tiene como consecuencia: $(a_j)^2 = (a_j^+)^2 = 0$.

En este lenguaje la función de onda (III.1.1) es también un operador, conocido como operador de campo electrónico, que satisface las relaciones de anticonmutación:

$$\begin{aligned} [\psi(\xi t), \psi(\xi' t)]_+ &= 0 \\ [\psi^+(\xi t), \psi^+(\xi' t)]_+ &= 0 \end{aligned} \quad (\text{III.1.4})$$

$$\begin{aligned}
 [\psi(\xi t), \psi^\dagger(\xi' t)]_+ &= \sum_k \sum_j u_k(\xi) [a_k, a_j^\dagger]_+ u_j^*(\xi') = \\
 &= \sum_j u_j(\xi) u_j^*(\xi') = \delta(\xi - \xi')
 \end{aligned}$$

y definen una base en el espacio de Hilbert⁽¹⁰²⁾ en el cual los operadores actúan.

El empleo de operadores de campo electrónico origina una descripción de Heisenberg del problema cuántico, en la cual los vectores de estado son independientes del tiempo y los operadores varían en el tiempo de acuerdo a la ecuación de movimiento de Heisenberg, contrariamente a la descripción de Schrödinger, generada con operadores independientes y funciones dependientes del tiempo. De acuerdo a esto, el operador $a_k(t)$ debe satisfacer

$$i \frac{da_j}{dt} = [a_j, H] \quad (\forall j) \quad \text{(III.1.5)}$$

que sólo será equivalente a la ec. (III.1.2) si el operador Hamiltoniano es:

$$H = \sum_{kj} a_j^\dagger h_{jk} a_k \quad \text{(III.1.6)}$$

El operador Hamiltoniano queda entonces definido, en segunda cuantización, como:

$$H = \int \psi^\dagger(\xi, t) h \psi(\xi, t) d\xi = \sum_{kj} a_j^\dagger h_{jk} a_k \quad \text{(III.1.7)}$$

$$h_{jk} = \int u_j^\dagger(\xi) h u_k(\xi) d\xi \quad \text{(III.1.8)}$$

Teniendo en cuenta que a partir de este Hamiltoniano se llega a la ecuación de evolución de Heisenberg, se comprueba que está bien definido.

El operador densidad de carga electrónica se define por:

$$q(\vec{r}) = e \sum_{\text{spin}} \psi^\dagger(\xi) \psi(\xi) \quad \text{(III.1.9)}$$

y la carga electrónica total del sistema corresponderá a la integración sobre el espacio de $q(\vec{r})$

$$\begin{aligned}
Q &= \int q(\bar{r}) d\bar{r} = e \sum_j \sum_k a_j^+ a_k \int u_j^*(\xi) u_k(\xi) d\xi = \\
&= e \sum_j a_j^+ a_j = e N_{op} \qquad \qquad \qquad (III.1.10)
\end{aligned}$$

donde N_{op} es el número total de electrones, que también es un operador.

Debe recordarse que, en este formalismo, las funciones de estado han sido reemplazadas por operadores, sin haber llegado a una descripción explícita del estado del sistema. En relación a esto resulta de gran interés el análisis del álgebra del operador número, N_{op} , el cual permite generar todos los estados posibles del sistema.

De acuerdo a la ec. (III.1.10)

$$N_{op} = \sum_j a_j^+ a_j = \sum_j n_j \qquad \qquad \qquad (III.1.11)$$

de donde, por las relaciones (III.1.3):

$$[n_j, n_k] = 0 \qquad \qquad \qquad (III.1.12)$$

$$\begin{aligned}
n_k^2 &= a_k^+ a_k a_k^+ a_k = a_k^+ (1 - a_k^+ a_k) a_k = \\
&= n_k - a_k^+ a_k^+ a_k a_k = n_k \qquad \qquad \qquad (III.1.13)
\end{aligned}$$

lo que significa que, siendo n_k un operador idempotente, sus autovalores son cero y uno. En consecuencia, N_{op} tiene los números naturales y cero como autovalores. Se parte de que el estado con autovalor cero es un estado no degenerado al que se llama estado vacío:

$$N_{op} / \text{vac} \rangle = 0 \qquad \qquad \qquad (III.1.14)$$

Consideramos los estados definidos por:

$$|j\rangle = a_j^+ / \text{vac} \rangle \qquad \qquad \qquad (III.1.15)$$

$$\begin{aligned}
N_{op}/j\rangle &= \sum_k n_k a_j^+ /vac\rangle = \sum_k a_k^+ a_k a_j^+ /vac\rangle = \\
&= a_j^+ /vac\rangle = /j\rangle
\end{aligned}
\tag{III.1.16}$$

Dado que el operador N_{op} multiplica por el número de electrones, $/j\rangle$ es un estado monoeléctrico.

De la misma manera podemos generar estados bielectrónicos:

$$/jk\rangle = a_j^+ a_k^+ /vac\rangle \tag{III.1.17}$$

$$\begin{aligned}
N_{op}/jk\rangle &= \sum_p a_p^+ a_p a_j^+ a_k^+ /vac\rangle = \sum_p (\delta_{pj} a_p^+ a_k^+ - \delta_{pk} a_p^+ a_j^+) /vac\rangle = \\
&= (a_j^+ a_k^+ - a_k^+ a_j^+) /vac\rangle = 2/jk\rangle
\end{aligned}
\tag{III.1.18}$$

e incluso estados N-electrónicos

$$/r_1 r_2 \dots r_n\rangle = a_{r_1}^+ a_{r_2}^+ \dots a_{r_n}^+ /vac\rangle \tag{III.1.19}$$

que guardan una correspondencia uno a uno con los determinantes de Slater respectivos.

Los estados electrónicos fueron generados por medio de los llamados operadores creación a_k^+ . Los operadores adjuntos a_j sirven para moverse en sentido inverso al definido:

$$\begin{aligned}
a_k /kj\rangle &= a_k a_k^+ a_j^+ /vac\rangle = (1 - a_k^+ a_k) a_j^+ /vac\rangle = \\
&= /j\rangle
\end{aligned}
\tag{III.1.20}$$

lo que implica que el operador a_k aniquila el estado k ,

$$a_j /kj\rangle = a_j a_k^+ a_j^+ /vac\rangle = -/k\rangle \tag{III.1.21}$$

y el operador a_j aniquila el estado j .

De acuerdo a esto los a_k se conocen como operadores aniquilación (de electrones), ya que destruyen los estados sobre los que actúan.

Mediante una combinación adecuada de operadores creación-

aniquilación se puede generar desde el vacío cualquier estado deseado. Si se parte de un estado vacío normalizado, todos los estados así generados serán también normalizados.

Al trabajar con estados multielectrónicos cambiamos del espacio de Hilbert al espacio de Fock (unión de los espacios de Hilbert de todos los electrones que constituyen el estado multielectrónico), con lo que se cancela la restricción de número de electrones constante.

Para la deducción de las igualdades (III.1.16), (III.1.18), (III.1.20) y (III.1.21) se han usado las relaciones de anticonmutación (III.1.3). Mayor información puede encontrarse en ref. 99.

El formalismo introducido hasta el momento, si bien ha sido definido para estados multielectrónicos, no incluye términos de interacción multicéntrica. El Hamiltoniano definido en la ecuación (III.1.7) corresponde, por lo tanto, a un modelo de partículas independientes. Debe tenerse en cuenta que el formalismo no se restringe a este tipo de sistemas, sino que puede definirse un Hamiltoniano que describa una interacción coulombica por medio de los operadores densidad de carga (III.1.9)

$$H'_{int} = \frac{1}{2} \int q(\bar{r}) q(\bar{r}') |\bar{r} - \bar{r}'|^{-1} dr dr' =$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{jklm} (jk/lm) a_j^+ a_k^+ a_l^+ a_m^+ \quad (III.1.22)$$

donde los elementos de matriz vienen dados por:

$$(jk/lm) = e^2 \int u_j^*(\xi) u_k^*(\xi) |\xi - \xi'|^{-1} u_l^*(\xi') u_m(\xi') d\xi d\xi'. \quad (III.1.23)$$

El operador así definido H'_{int} no es un buen operador Hamiltoniano (por eso lo escribimos primado), ya que da un valor medio distinto de cero para un estado monoeléctrico, en el cual no puede haber interacción:

$$\langle k/H'_{int}/j \rangle = \sum_s (kj/jk) \quad (III.1.24)$$

constituyendo la (III.1.24) una parte inadmisibile de H'_{int} . Reescribiendo la ec. (III.1.22) en la forma:

$$H'_{int} = \frac{1}{2} \sum_{kjlm} (kj/lm) a_k^+ a_l^+ a_m a_j + \frac{1}{2} \sum_{kjm} (kj/lm) a_k^+ a_m \quad (III.1.25)$$

se cancela el último término y se reescribe el Hamiltoniano de la interacción en la forma

$$H_{int} = \frac{1}{2} \sum_{kjlm} (kj/lm) a_k^+ a_l^+ a_m a_j = \\ = (e^2/2) \int \psi^+(\xi) \psi^+(\xi') |\bar{\xi} - \bar{\xi}'|^{-1} \psi(\xi') \psi(\xi) d\xi d\xi' \quad (III.1.26)$$

que cancela el término de interacción para estados monoeléctricos

$$\langle n/H_{int}/n \rangle \propto \langle vac/a_n a_k^+ a_l^+ a_m a_j a_n^+ /vac \rangle = 0 \quad (III.1.27)$$

Considerando un estado bielectrónico:

$$\langle np/H_{int}/np \rangle = \sum_{kjlm} \langle vac/a_n a_p a_k^+ a_l^+ a_m a_j a_p^+ a_n^+ /vac \rangle (kj/lm) = \\ = \frac{1}{2} \sum_{kjlm} \langle vac/(\delta_{nk} \delta_{pl} - \delta_{pk} \delta_{nl})(\delta_{jn} \delta_{mp} - \delta_{mn} \delta_{jp})/vac \rangle (kj/lm) \quad (III.1.28)$$

$$\langle np/H_{int}/np \rangle = \langle np/np \rangle - \langle np/pn \rangle = (nn/pp) - (np/pn) \quad (III.1.29)$$

obtenemos las conocidas integrales Coulómbica ($J = \langle k1/k1 \rangle$) y de intercambio ($K = \langle k1/lk \rangle$).

El hamiltoniano completo para un estado bielectrónico será entonces:

$$H = \sum_{kj} h_{kj} a_k^+ a_j + \frac{1}{2} \sum_{kjlm} (kj/lm) a_k^+ a_l^+ a_m a_j \quad (III.1.30)$$

III.2. Métodos tipo Hückel en el marco del formalismo de segunda cuantización

Habiendo introducido los conceptos básicos asociados a la formulación de la segunda cuantización, se entiende fácilmente la elección de los operadores creación-anihilación para generar una base multielectrónica (de acuerdo a la ecuación III.1.

19) y el Hamiltoniano asociado.

Especificando explícitamente la coordenada de spin por \uparrow (spin α) o \downarrow (spin β), representaremos un estado n-electrónico de la forma:

$$|M\rangle = |n_{1\uparrow}^{(M)} n_{1\downarrow}^{(M)} n_{2\uparrow}^{(M)} n_{2\downarrow}^{(M)} \dots n_{p\downarrow}^{(M)}\rangle \quad (\text{III.2.1})$$

dando los números de ocupación $n_{js}^{(M)}$ ($= 0$ ó 1) de cada orbital $|js\rangle$ en el estado $|M\rangle$. De ahora en adelante obviaremos el supra índice (M) por simplicidad en la notación.

Trabajando con estados multielectrónicos antisimetrizados con respecto al intercambio de partículas, como es propio de sistemas fermiónicos, los operadores creación-aniquilación actuando sobre estos estados, a_{js}^+ , a_{js} , se definen, en su expresión más general por:

$$a_{js}^+ |n_{1\uparrow} n_{1\downarrow} n_{2\uparrow} \dots n_{js} \dots\rangle = (-1)^{N_{js} \sqrt{1-n_{js}}} |n_{1\uparrow} n_{1\downarrow} \dots n_{js} + 1 \dots\rangle \quad (\text{III.2.2})$$

$$a_{js} |n_{1\uparrow} n_{1\downarrow} n_{2\uparrow} \dots n_{js} \dots\rangle = (-1)^{N_{js} \sqrt{n_{js}}} |n_{1\uparrow} n_{1\downarrow} \dots n_{js} - 1 \dots\rangle \quad (\text{III.2.3})$$

donde N_{js} es el número total de electrones que ocupan los orbitales anteriores al js en un estado dado. Queda claro que a_{js}^+ genera a partir de un estado con spin-órbita j -ésimo vacío un nuevo estado con spin-órbita ocupado, de lo contrario, destruye el estado sobre el que opera. Productos de operadores creación-aniquilación en igual número dejan invariable el número de electrones, pero desplazan los electrones de un spin-órbita a otro.

Todo operador lineal puede representarse por una combinación lineal de operadores creación-aniquilación. En particular, centrando la atención en el Hamiltoniano electrónico definido en la ec. (III.1.30), representando con s las coordenadas de spin, para las dos contribuciones, mono- y bicéntricas consideradas, sin tener en cuenta interacciones entre más centros

$$H_{el} = \sum_{jks'} H_{jk} a_{js}^+ a_{ks} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{jks' \\ ls''ms''}} (jk/lm) a_{js}^+ a_{ls''}^+ a_{ms''} a_{ks'} \quad (\text{III.2.4})$$

donde se considera en el primer término $s = s'$ ya que no incluimos términos de spin en la expresión del Hamiltoniano, con lo que el producto escalar de orbitales de distinto spin es igual a cero.

El modelo más sencillo de partículas independientes corresponde al Hamiltoniano de la ecuación (III.1.7) en el que no existen términos de interacción multicéntrica. Respetando las mismas condiciones impuestas a la ec. (III.2.4) lo reescribimos en la forma, para MPI = modelo partículas independientes

$$H_{MPI} = \sum_{\mu, \nu, s} H_{\mu\nu} a_{\mu s}^+ a_{\nu s} \quad (III.2.5)$$

aplicable al tema que nos ocupa ya que, en el modelo subyacente en el método de Hückel el campo de todos los electrones menos uno es constante y los orbitales de la base se expanden en un subespacio del espacio multielectrónico.

La energía del estado multielectrónico de la base es:

$$\langle n_{1\uparrow} n_{1\downarrow} n_{2\uparrow} \dots / H_{MPI} / n_{1\uparrow} n_{1\downarrow} n_{2\uparrow} \dots \rangle = \sum_{\mu, s} \alpha_{\mu} \nu_{\mu s} \quad (III.2.6)$$

donde α_{μ} denota el elemento diagonal μ -ésimo de la matriz que representa H_{MPI} sobre la base de orbitales atómicos. No existe contribución a la fórmula anterior de los parámetros de intercambio (enlace) (β)

$$\beta_{\mu\nu} = \langle \mu / H_1 / \nu \rangle \quad \mu \neq \nu \quad (III.2.7)$$

(donde H_1 representa siempre un Hamiltoniano monoeléctrico), ya que la acción de $a_{\mu s}^+ a_{\nu s}$ sobre un estado lo hace cambiar a otro estado o lo aniquila. La multiplicación por izquierda por este estado necesariamente da cero.

El acoplamiento entre dos estados de la base multielectrónica

$$\langle n_{1\uparrow} n_{1\downarrow} n_{2\uparrow} \dots / H_{MPI} / \bar{n}_{1\uparrow} \bar{n}_{1\downarrow} \bar{n}_{2\uparrow} \dots \rangle = \beta_{\rho\tau} \delta(\rho s_{\rho}, \tau s_{\tau}) \quad (III.2.8)$$

donde $|\tau s_{\tau}\rangle$ es un spin órbita lleno del lado derecho y vacío del izquierdo, $|\rho s_{\rho}\rangle$ en forma inversa. La ecuación (III.2.8) significa que todos los elementos de matriz de H_{MPI} entre dife

rentes estados de la base son iguales a cero o a uno de los β_{jk} (cuando el estado de la derecha se genera a partir del de la izquierda por el salto de un electrón del orbital j al k sin inversión de spin).

Para obtener los estados estacionarios asociados con H_{MPI} es necesario diagonalizar la matriz cuyos elementos diagonales vienen dados por la ec. (III.2.6) y los no diagonales por la (III.2.8) sobre todo el espacio multielectrónico que puede generarse a partir de un dado conjunto base de orbitales. En el caso que nos ocupa, el problema puede resolverse más fácilmente si se tiene en cuenta que: a) la forma del H_{MPI} (ec. III.2.5) es válida para cualquier conjunto de orbitales base, b) de acuerdo a la ec. (III.2.8) la matriz que representa H_{MPI} sobre la base multielectrónica será diagonal si los parámetros de enlace β asociados con los orbitales de la base se anulan. Dado un conjunto base de orbitales atómicos los reemplazamos por aquellas combinaciones lineales que hagan nulos los elementos no diagonales de H_{e1} . En otras palabras, si:

$$|j\rangle = \sum_{\mu} \langle \mu | j \rangle |\mu\rangle, \quad a_{\mu s}^{\dagger} = \sum_j \langle j | \mu \rangle a_{j s}^{\dagger}, \quad a_{\mu s} = \sum_k \langle \mu | k \rangle a_{k s}$$

$$n_{\mu s} = \sum_{j k} \langle j | \mu \rangle \langle \mu | k \rangle a_{j s}^{\dagger} a_{k s} \quad (III.2.9)$$

entonces

$$\langle k | H_1 | j \rangle = \sum_{\mu \nu} \langle k | \nu \rangle \langle \nu | H_1 | \mu \rangle \langle \mu | j \rangle = \sum_{\mu \nu} \langle k | \nu \rangle \beta_{\mu \nu} \langle \mu | j \rangle \quad (III.2.10)$$

se anula para $k \neq j$ si los estados j diagonalizan la representación matricial de H_{e1} . La energía del estado estacionario es entonces la energía del estado multielectrónico $|\phi\rangle$ de la base obtenida con los orbitales (III.2.9). Reemplazando en la (III.2.6) k y $\langle k | H_1 | k \rangle$ en lugar de μ y α_{μ} y usando la (III.2.10)

$$E = \langle \phi | H_{MPI} | \phi \rangle = \sum_{k s} n_{k s} \langle k | H_1 | k \rangle = \quad (III.2.11)$$

$$= \sum_{\mu} \left(\sum_{k s} |\langle k | \mu \rangle|^2 n_{k s} \right) \alpha_{\mu} + \sum_{\mu} \left(\sum_{k s} n_{k s} \frac{\langle k | \mu \rangle \langle \nu | k \rangle + \langle k | \nu \rangle \langle \mu | k \rangle}{2} \right) \beta_{\mu \nu}$$

donde debe tenerse en cuenta que los orbitales atómicos se pueden asumir reales y H_1 es hermítico, de manera que $\beta_{\mu \nu} = \beta_{\nu \mu}$.

La ecuación (III.2.11) es la expresión de la energía usada en los métodos de Hückel y Hückel Extendido y se puede igualar a la suma de energía de los j niveles electrónicos

$$E = \sum_{\mu} p_{\mu\mu} \alpha_{\nu} + \sum'_{\mu\nu} p_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu} = \sum_j n_j \epsilon_j \quad (\text{III.2.12})$$

donde la suma primada indica que ésta sólo se extiende sobre aquellos estados que satisfagan $\mu \neq \nu$. La ecuación (III.2.12) es completamente general. Es válida si los orbitales de la base no diagonalizan H_1 e incluso si el estado cuya energía debe ser evaluada no pertenece a la base multielectrónica.

Teniendo este origen común, el EHM surge posteriormente al Hückel como una extensión de éste que tenga en cuenta todos los electrones de valencia de la molécula o sistema en estudio. Hoffmann⁽⁹¹⁾ evitó el uso de una excesiva cantidad de parámetros (para describir interacciones entre átomos distintos) introduciendo para las integrales de enlace una expresión que las conecta a las integrales de solapamiento $S_{\mu\nu} = \langle \mu/\nu \rangle$ y a los parámetros atómicos α_{μ} (esencialmente tomados como electronegatividades), expresión introducida originalmente por Wolfsberg Helmholtz⁽¹⁰³⁾ (W-H)

$$\beta_{\mu\nu} = k S_{\mu\nu} \left(\frac{\alpha_{\mu} + \alpha_{\nu}}{2} \right) \quad k=1,5\dots3 \quad (\text{III.2.13})$$

Esta fórmula presenta varios aspectos atractivos:

- depende sólo de los orbitales atómicos bajo consideración para una distancia dada desde los centros (porque la matriz de solapamiento es sólo función de los exponentes orbitales),
- corresponde a la aproximación de Mülliken para los elementos de matriz de un operador Q entre los orbitales $|\mu\rangle$ y $|\nu\rangle$

$$\langle \mu/Q/\nu \rangle \cong \frac{1}{2} S_{\mu\nu} (\langle \mu/Q/\mu \rangle + \langle \nu/Q/\nu \rangle) \quad (\text{III.2.14})$$

de la cual la fórmula de Wolfsberg Helmholtz difiere sólo en un factor numérico,

- la dependencia con la distancia internuclear es bastante razonable y elimina la necesidad de conocer cuáles átomos están químicamente unidos,
- no involucra la aproximación de vecinos más próximos, involucradas en las aproximaciones Hückel usuales.

La ecuación (III.2.14) indica además una diferencia esencial entre el método de Hoffmann y el método Hückel standard, que consiste en el uso sistemático de bases no ortogonales formadas por los orbitales s, p, \dots de distintos átomos.

Por otro lado, la fórmula de W-H depende de la elección de la forma específica de los orbitales de la base, se aplica mejor a energías potenciales que a energías cinéticas y demanda la inclusión de solapamientos en los cálculos. La última dificultad no es de real importancia ya que involucra sólo alguna complicación desde el punto de vista numérico, las otras son las que imponen restricciones al método.

III.3. Restricciones y aplicaciones del método

Las restricciones más serias, que imponen una interpretación cuidadosa de los resultados, son: (i) la dependencia de la parametrización con la base elegida, (ii) la ausencia de efectos de realimentación (autoconsistencia) cuando los desplazamientos de carga, con respecto a la situación de equilibrio, son importantes.

(i) La principal consecuencia de la dependencia con la base es la indistinguibilidad entre las que podrían llamarse interacciones de no-enlace y los parámetros asociados con enlaces. En cierta forma esto puede ser una ventaja, ya que la existencia de enlaces entre pares de átomos surgirá como consecuencia de los datos de salida. Sin embargo, una interacción entre un determinado par de átomos tendrá distinta geometría según se trate de interacciones enlazantes o no enlazantes, por lo que un simple esquema que trate todos los átomos en pie de igualdad resulta particularmente dudoso en relación a estudios conformacionales. Cabe señalar que esta dificultad es aún mayor en método tipo CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*) (104), que involucran una parametrización independiente de la parte angular de los orbitales atómicos.

(ii) Debe reconocerse que la total ausencia de autoconsistencia limita la aplicabilidad a desplazamientos de carga pequeños. Obviamente, los parámetros de átomos *cuasi-iones* positivos o negativos, serán distintos de aquellos de los mismos átomos aproximadamente neutros, lo que origina serias dificultades.

tades para la comparación de moléculas en las cuales las mismas especies tienen distinta población electrónica.

Innumerables aplicaciones del EHM a distintos sistemas químicos pueden encontrarse desde 1963 a la fecha. Aunque inicialmente se empleó para estudios conformacionales⁽⁹¹⁾ no es en este campo en el que ha resultado de mayor aplicabilidad, ya que pronto se hicieron evidentes las limitaciones que surgen en este caso de la dependencia con la base elegida. La mayor difusión se encuentra en estudios de quimisorción y catálisis. En el caso particular que nos ocupa (electrocatalisis), aún teniendo en cuenta el importante desarrollo de métodos basados en pseudopotenciales^(105,106), no ha logrado aún ser superado en estudios vinculados con el efecto de la aplicación de potenciales externos a la superficie o fenómenos de coadsorción, ya que permite analizar la evolución de sistemas electroquímicos en función del potencial de electrodo^(20,46,64,107) y la influencia de venenos catalíticos en procesos de adsorción^(107,108).

En relación a esta aplicación a estudios catalíticos volvemos al tema ya discutido relacionado con las características del modelo que describe el sistema de adsorción, que no siempre resuelve en forma adecuada el tamaño del cluster o la distancia de equilibrio adsorbato-superficie. Además, debido a la segunda restricción mencionada, (ii), interpretaciones basadas en el análisis de variaciones locales de carga no se pueden considerar concluyentes, sino sólo apoyo de resultados más generales o parte de interpretaciones comparativas en función de variables controladas externamente (cara cristalina expuesta, potencial aplicado). Un análisis que incluya procesos de transferencia de carga debe constituir una etapa posterior a los estudios de adsorción realizados por medio de la aplicación del método que aquí se presenta. Esto es aceptable, si se considera el mecanismo completo involucrado en un proceso dado como una sucesión de etapas elementales, siendo la adsorción una etapa previa al mencionado proceso de transferencia de carga.

III.4. Sobre cómo mejorar el método de cálculo

Las energías calculadas por el método de Hückel Extendido son suma de energías monoeléctricas (ec. III.2.12), cuyos

valores resultan de la acción de un operador Hamiltoniano H_{MPI} sobre los orbitales de la base. Trabajando en la aproximación de núcleos fijos (Born-Oppenheimer⁽¹⁰¹⁾) no habrá términos que describan movimientos nucleares, mientras que, por el modelo de partículas independientes tampoco habrá términos de interacción. Más allá de los núcleos, dado que la base de orbitales atómicos se extiende sólo sobre los orbitales de valencia, es en realidad un carozo central, formado por los orbitales atómicos de capa cerrada y el núcleo, el que no interviene explícitamente en los cálculos. La importancia de los términos de interacción que involucren este carozo (core) dependerá obviamente del número atómico de los elementos considerados, siendo evidentemente imprescindible su consideración para los elementos de transición y en particular, en el caso que nos ocupa, para platino.

Términos de interacción carozo-carozo no se han considerado en forma explícita en el método de cálculo hasta ahora presentado. Esta carencia de términos de interacción carozo-carozo o carozo-electrón de valencia, lleva a pensar que la variación de distancia interatómica de un sistema de átomos dará una disminución constante de la energía total calculada (estabilización) con la disminución de distancia, sin que se logre una separación de equilibrio (mínimo en la curva de energía vs. distancia) mayor que cero. Sin embargo, y como se verá más adelante más extensamente, se logra una distancia de equilibrio mayor que cero que se refleja en un mínimo en el gráfico de la suma de energías monoeléctricas vs. la distancia internuclear.

Hoffmann intentó justificar este hecho⁽⁹¹⁾ considerando que el Hamiltoniano total, suma de hamiltonianos monoeléctricos, era en realidad una suma de hamiltonianos efectivos, H_{ef} , que simulan en alguna forma repulsiones nucleares a pequeñas distancias:

$$H = \sum_e H_{ef} = \sum_{ee'} H_{ee'} + \sum_{en} H_{en} + \sum_{nn'} H_{nn'} \quad (\text{III.4.1})$$

El Hamiltoniano, suma sobre los electrones de valencia de los Hamiltonianos efectivos, puede expresarse, según su criterio, como una suma de energías electrón-electrón, electrón-núcleo, y núcleo-núcleo, ya que el comportamiento del sistema a distancias cortas, para la parametrización elegida para los

términos no diagonales H_{ij} indica la existencia de alguna contribución repulsiva núcleo-núcleo. Obviamente, la importancia relativa de cada término no es la adecuada, y el mínimo aparece pero a distancias mucho menores que las que corresponden a los sistemas reales. Paralelamente a la conclusión de Hoffmann (91), Slater⁽¹⁰⁹⁾, analizando la suma de las energías monoeléctricas de un Hamiltoniano Hartree-Fock, que es igual a la energía total menos la repulsión núcleo-núcleo más la repulsión electrón-electrón, encontró que los dos últimos términos pueden cancelarse (si la diferencia varía poco con la distancia) y la suma de energías monoeléctricas se comporta aproximadamente como las energías totales^(110,111). Esta suposición sólo es válida para distancias intermoleculares de equilibrio, por lo que la validez del método original se limita a la geometría de equilibrio. Cuando el sistema se aparta de ésta hay que considerar términos adicionales a las variaciones de energía puramente electrónicas⁽⁹⁸⁾. De esta forma el método da buenos resultados cuando se analizan las energías de sistemas en sus configuraciones de equilibrio, si bien, por sobreestimar las energías de adsorción, resultan de mayor utilidad para estudios comparativos que apunten al análisis de la forma en que pueden influir distintas variables. De ninguna manera podrá usarse el método como tal, en su expresión original, para optimizar geometrías o distancias de adsorción.

La necesidad de incluir términos repulsivos se hace evidente principalmente en la ubicación del mínimo en la curva de energía potencial, que estabiliza el sistema a distancias mucho más cortas que las que corresponden al equilibrio^(92,93,112). Estas repulsiones, que obviamente serán más importantes cuanto mayor sea el número atómico del metal que constituye el cluster, han originado distintas aproximaciones correctivas.

Al modelar un sistema de adsorción sobre un cluster metálico deben tenerse en cuenta principalmente:

- repulsiones entre los átomos metálicos que constituyen el cluster,
- repulsiones entre el átomo de adsorbato involucrado en el enlace de adsorción y el átomo de adsorbente con el que éste coordina directamente,
- repulsiones entre especies adsorbidas, que sólo pueden

ser importantes cuando el adsorbato involucre átomos de elevado número atómico.

Las repulsiones entre átomos metálicos son las más importantes en magnitud. Sin embargo, cuando el proceso de adsorción estudiado no modifica la geometría inicial del cluster, éstas se cancelan al calcular la energía asociada al proceso como diferencia entre las energías inicial y final, como es el caso de procesos de adsorción. No se considera necesario justificar el hecho de que deban sí incluirse en estudios de crecimiento de clusters, al comparar la estabilidad en base a las energías de cohesión. Para este fin pueden modificarse los elementos no diagonales del Hamiltoniano de forma tal de obtener la distancia Pt-Pt en $(Pt)_{13}(Ih)$ coincidente con el valor del metal masivo ⁽⁵⁶⁾.

Aunque menores que las repulsiones entre átomos metálicos, las repulsiones carozo-carozo o electrón-electrón entre adsorbato-adsorbente no pueden ser omitidas, ya que varían en magnitud entre el estado inicial y final considerado. Las dos formas más difundidas para el tratamiento de este tipo de repulsiones son:

1) la empleada en ASED (*Atom Superposition and Electron Delocalization* - Superposición Atómica y Deslocalización Electrónica) ⁽⁹⁴⁻⁹⁶⁾ que suma un término repulsivo calculado electrostáticamente al EHM modificado por un exponencial dependiente de la distancia que corrige los términos no diagonales del Hamiltoniano,

2) la introducida originalmente por Anders y Bartell ⁽¹¹³⁾ que, dentro del mismo encuadre semiempírico, considera el efecto de los electrones *p* internos del último orbital ocupado, que son los que más fuertemente contribuyen a una modificación de la interacción entre los electrones de valencia.

Las repulsiones entre especies adsorbidas pueden calcularse en la misma forma, cuando el número atómico del adsorbato lo justifique.

En la sección III.5 mostraremos la forma como se calcularon las correcciones repulsivas para el estudio de los sistemas electroquímicos que nos interesan.

No se introdujo ningún término correctivo que tenga en cuenta la periodicidad bidimensional de la superficie. La validez de este criterio ya fue demostrada ⁽⁶¹⁾ mediante la compara-

ción de los resultados de cálculos realizados de esta manera con los obtenidos por cálculos *tight-binding* (unión rígida), aproximación que combina orbitales atómicos, cada uno centrado sobre un átomo en particular, para representar un estado extendido sobre todo el metal⁽¹¹⁴⁾. Dado que ésto fue realizado para el mismo metal (Pt) no consideramos necesario repetir el cálculo.

III.5. Descripción detallada de la metodología de cálculo empleada

Los parámetros de entrada al Hückel Extendido, para las distintas especies involucradas en los cálculos, figuran en Tabla III.1. Los elementos diagonales del Hamiltoniano, H_{ii} , se aproximan por los potenciales de ionización de valencia (*valence orbital ionization potential: VOIP*) mientras que para los no diagonales se ha usado la expresión de Wolfsberg-Helmholtz⁽¹⁰³⁾ (ec. III.2.13). Dado el carácter semiempírico del método, estos parámetros pueden modificarse en forma tal que la realidad experimental resulte adecuadamente descripta. Los que se han elegido como punto de partida, que permiten describir la superficie desnuda y ciertos sistemas de adsorción, coinciden con los usados por otros autores^(56,57) y difieren poco, sólo en los potenciales de ionización de los orbitales $6s$, de los que, según demuestran Gavezzotti y Simonetta⁽⁹²⁾, dan mejores resultados para estudios de adsorción.

La forma de aproximar los elementos diagonales y no diagonales del Hamiltoniano merece comentario, dadas las diversas correcciones que se han implementado sobre el método original, tendientes a mejorar las restricciones impuestas por la dependencia con la base de orbitales atómicos elegida y la ausencia de autoconsistencia.

La excesiva transferencia de carga que el método asigna a menudo a las especies involucradas puede corregirse ajustando los VOIP en función de la carga atómica e iterando a autoconsistencia^(113,115). Sin embargo, se ha encontrado que el proceso de iteración de carga puede introducir efectos no reales en las energías de adsorción (energías de *binding*, BE)^(63,116). Elegimos por ello el método no iterativo para cálculos de adsorción, en los cuales las BE son mejores paráme-

TABLA III.1: Parámetros usados en los cálculos EHMO

Orbital	H_{ii} (eV)	exp 1	exp 2	c_1	c_2
5d Pt	-12,590	6,013	2,616	0,6334	0,5512
5p Pt	-56,870	5,100			
6s Pt	-10,000	2,554			
6p Pt	- 5,475	2,554			
1s H	-13,600	1,300			
2s O	-32,300	2,275			
2p O	-14,800	2,275			
2s C	-21,400	1,625			
2p C	-11,400	1,625			
3s Cl	-30,000	2,033			
3p Cl	-15,000	2,033			
3d Cl	- 9,000	2,033			

H_{ii} = elemento diagonal del Hamiltoniano para el orbital atómico i -ésimo = potencial de ionización de valencia del orbital atómico i -ésimo, con signo cambiado

exp 1, exp 2 = exponentes en la base de orbitales de Slater (STO)

c_1, c_2 = coeficientes en la base doble zeta de los orbitales d del Pt

tros descriptores que las variaciones de densidad local de carga sobre los distintos centros. Las energías de adsorción (BE) se calculan en todos los casos como la diferencia de energía entre el estado final (sistema adsorbido), para la geometría correspondiente al equilibrio, y el estado inicial (adsorbato separado una distancia infinita del adsorbente).

Cuando están involucradas en el cálculo tanto orbitales atómicos contraídos como otros más difusos^(117,118) como es el caso de átomos de metales de transición puede encontrarse una descripción deficiente o incorrecta de las poblaciones orbitales. Este efecto, conocido como *conterintuitive orbital mixing effect (COM)* (efecto de mezclado orbital contraintuitivo) se corrige reemplazando la fórmula de W-H por otra que pese más los orbitales internos, más contraídos, conocida como H_{ij} pesada⁽¹¹⁷⁾. Esta se empleó para todos los cálculos, ya que involucran átomos de Pt.

Para el estudio de fenómenos electroquímicos se hace necesario simular un cargado del electrodo, representado por un cluster que simula la estructura monocristalina (Fig. II.2 y II.3). Fijando como nuestro cero de potencial los potenciales de ionización de Pt de la Tabla III.1, se simula un cargado positivo o negativo aumentando o disminuyendo, respectivamente, el VOIP ($= -H_{ii}$). El sentido de desplazamiento del nivel de Fermi del cluster metálico asociado a la modificación del H_{ii} describe bien el efecto de cargado del electrodo. Esta técnica fue originalmente aplicada por Anderson^(19,20,119) y dado que modifica la parte EHM del ASED, su validez no requiere mayor demostración. De esta forma, el procedimiento permite no sólo analizar variaciones en el comportamiento del sistema de adsorción en función de la estructura superficial sino también en función de variaciones del potencial aplicado al electrodo y ha permitido una muy buena interpretación de varios procesos electroquímicos. Su aplicación se extiende además al estudio de la influencia de dopantes superficiales, que modifican también el nivel de Fermi del metal^(107,108,120).

III.5.1. Cálculo del término correctivo E_R

Si se extiende la base de orbitales atómicos usada a orbitales más internos (para el caso del Pt incluyendo los $5p^{(121)}$), el mínimo de energía potencial se desplaza a distancias mayores, ya que en esa forma se tienen en cuenta los términos repulsivos de mayor importancia en las interacciones carozo-carozo. En la práctica conviene trabajar con una forma funcional, en general de la forma (III.5.1) que permita sumar un término repulsivo E_R a las energías totales (suma de energías orbitales) calculadas con la base menos expandida.

$$E_R = A \exp(-rB) \quad (\text{III.5.1})$$

donde A y B representan los parámetros de repulsión y r la distancia internuclear para cada par de átomos.

Siguiendo el procedimiento propuesto por Anders y colaboradores⁽¹¹³⁾, E_R se determina como la diferencia entre las BE calculadas con la base de orbitales ($5p5d6s$) y la calculada

con la base (5d6s) para cada valor de r . Dado que estas energías son aditivas de a pares⁽¹¹³⁾, se trabaja con sistemas diatómicos para encontrar esta expresión. Vale decir, el sistema de adsorción se reduce a un átomo metálico y el átomo de la especie adsorbida unido directamente a éste. Se analizaron así los sistemas Pt-H, Pt-C, Pt-O y Pt-Cl.

Dado que los cambios en el potencial de ionización para simular el cargado del electrodo desplazando el nivel de Fermi modifican el valor de BE, hay que calcular en principio una expresión de la forma de la (III.5.1) para cada uno de los potenciales elegidos. Ajustando $\ln(E_R)$ vs. r se obtuvieron los coeficientes A y B para los sistemas mencionados, para potenciales 0, \pm 1,0 V (corrimientos del nivel de Fermi en \mp 1,0 eV) (Tabla III.2).

TABLA III.2: Parámetros de repulsión para el cálculo de E_R según la ec. (III.5.1)

Parámetros de repulsión	Potencial aplicado (V)	Sistema diatómico			
		(Pt-H)	(Pt-C)	(Pt-O)	(Pt-Cl)
A (eV)	-1,0	169,107	955,113	40677,48	2401,671
	0,0	144,348	908,777	35271,13	2069,102
	+1,0	138,148	774,068	32162,61	1962,256
B (Å^{-1})	-1,0	3,542	3,513	6,009	3,754
	0,0	3,578	3,554	5,963	3,708
	+1,0	3,577	3,528	5,958	3,710

En las Figs. III.1 - III.4 se comparan las curvas de energía potencial obtenidas para Pt-H, Pt-C, Pt-O, Pt-Cl por el EHM en su versión original (línea interrumpida) con las de la versión corregida por la suma del término E_R (trazo continuo), para cada uno de los sistemas estudiados, sobre superficies sin carga. Queda bien claro, entonces, que el método en su versión original equilibra el sistema a distancias demasiado cortas, inferiores aún a la correspondiente a la suma de los radios atómicos.

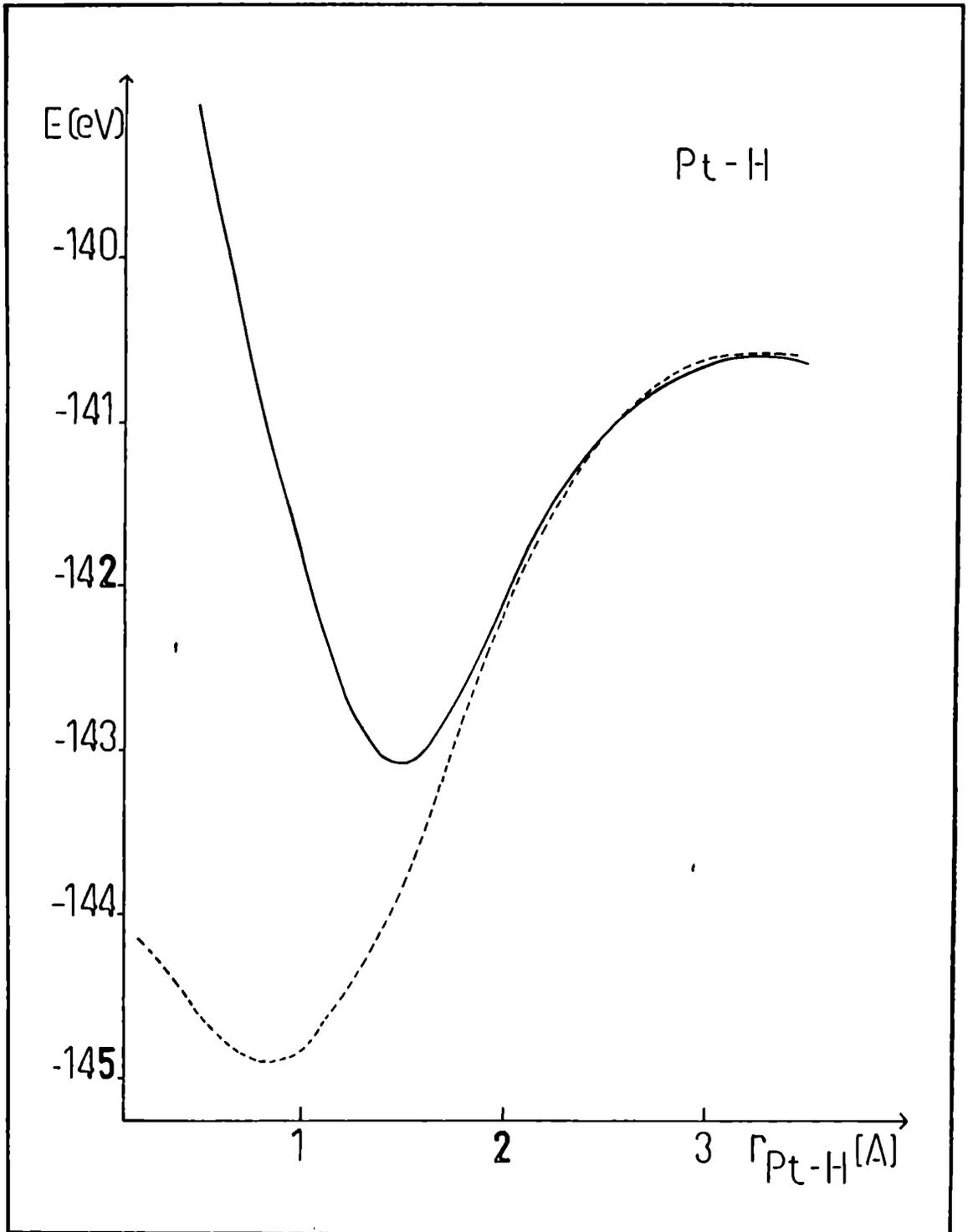


Fig. III.1 - Curvas de energía de potencial para el sistema diatómico Pt-H.
(----) calculadas con EHM; (—) corregidas por medio del agregado de términos de repulsión.

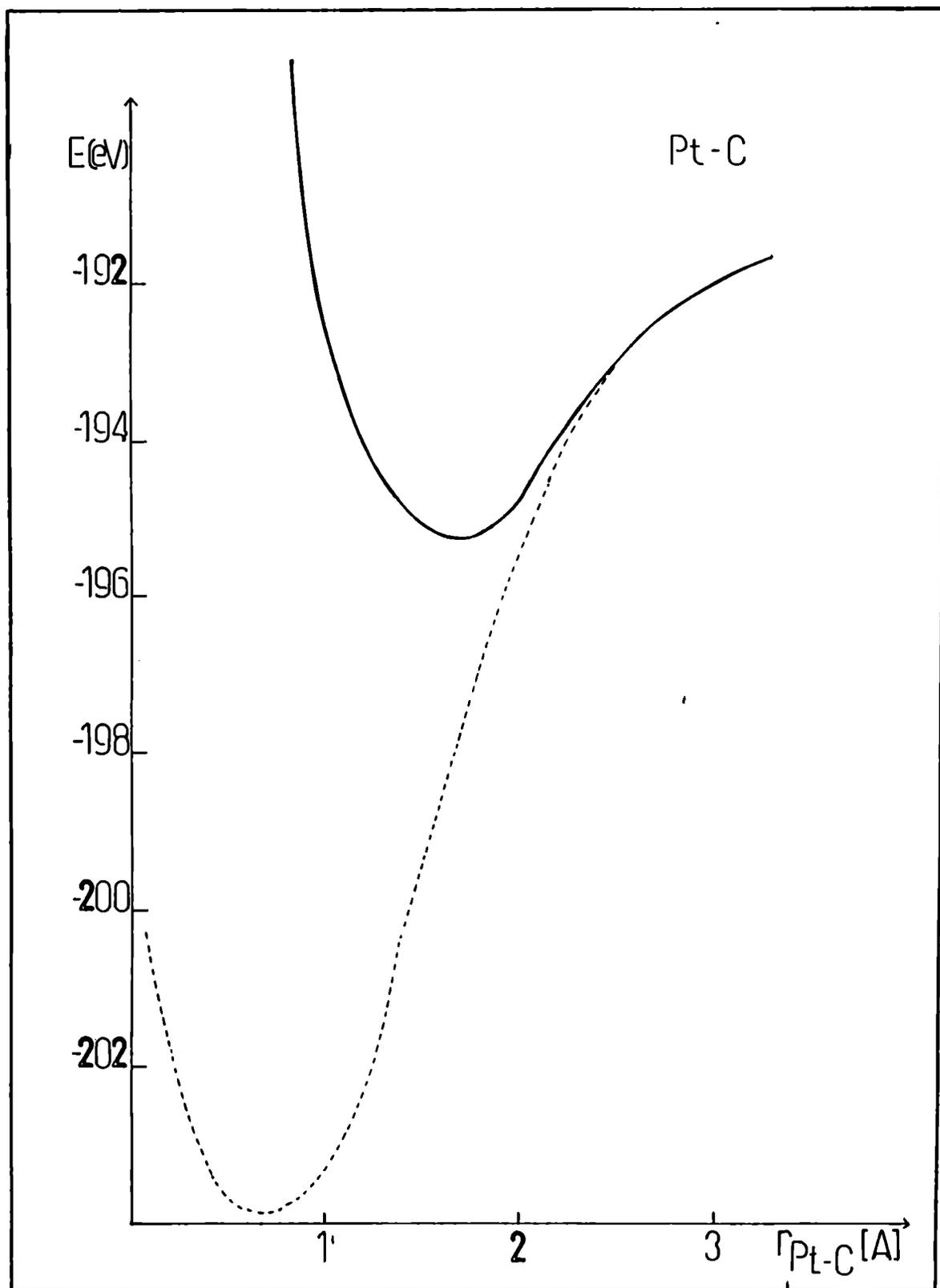


Fig. III.2 - Curvas de energía de potencial para el sistema diatómico Pt-C.
 (----) calculadas con EHM; (—) corregidas por medio del agregado de términos de repulsión.

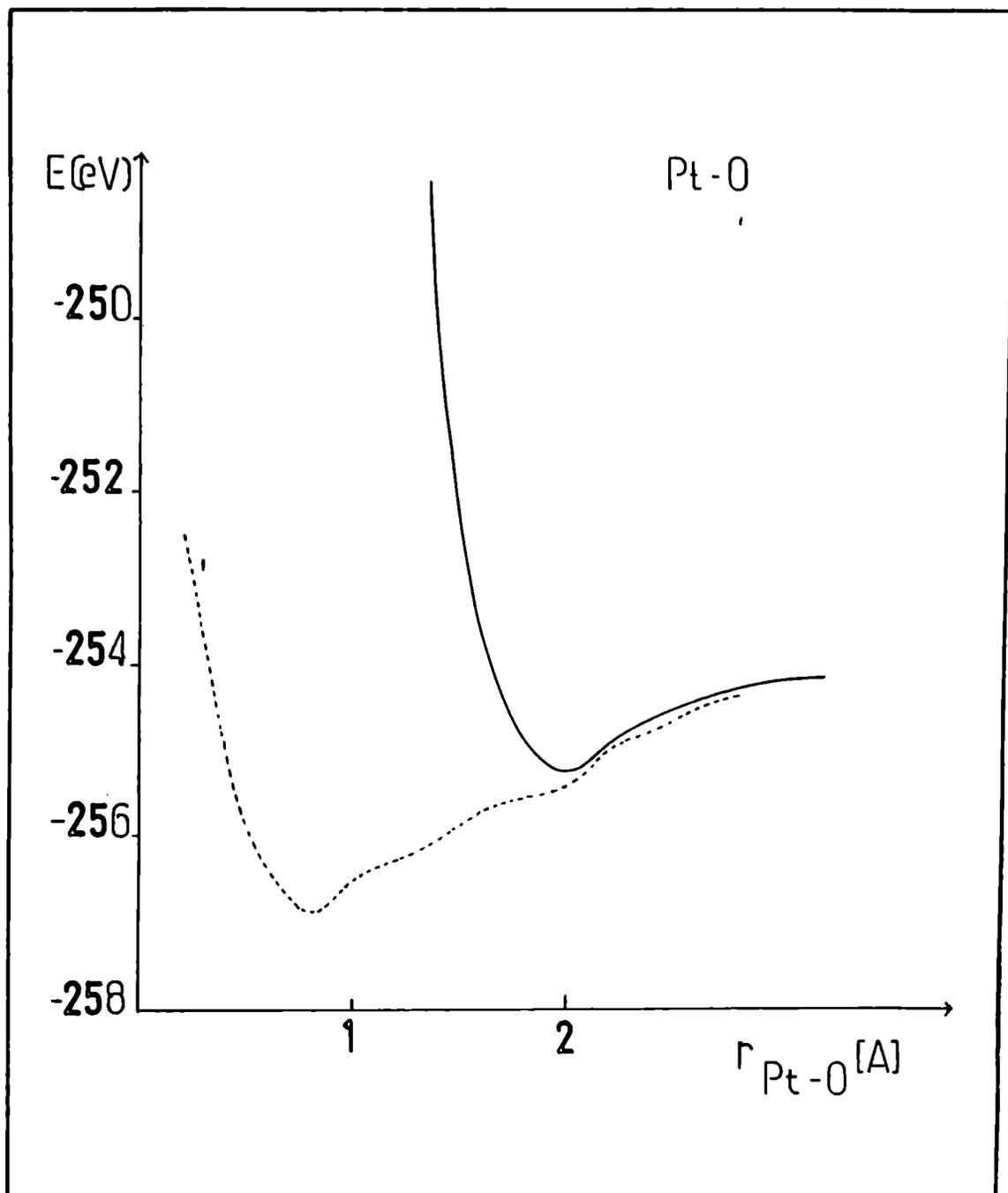


Fig. III.3 - Curvas de energía de potencial para el sistema diatómico Pt-O.
(----) calculadas con EHM; (—) corregidas por medio del agregado de términos de repulsión.

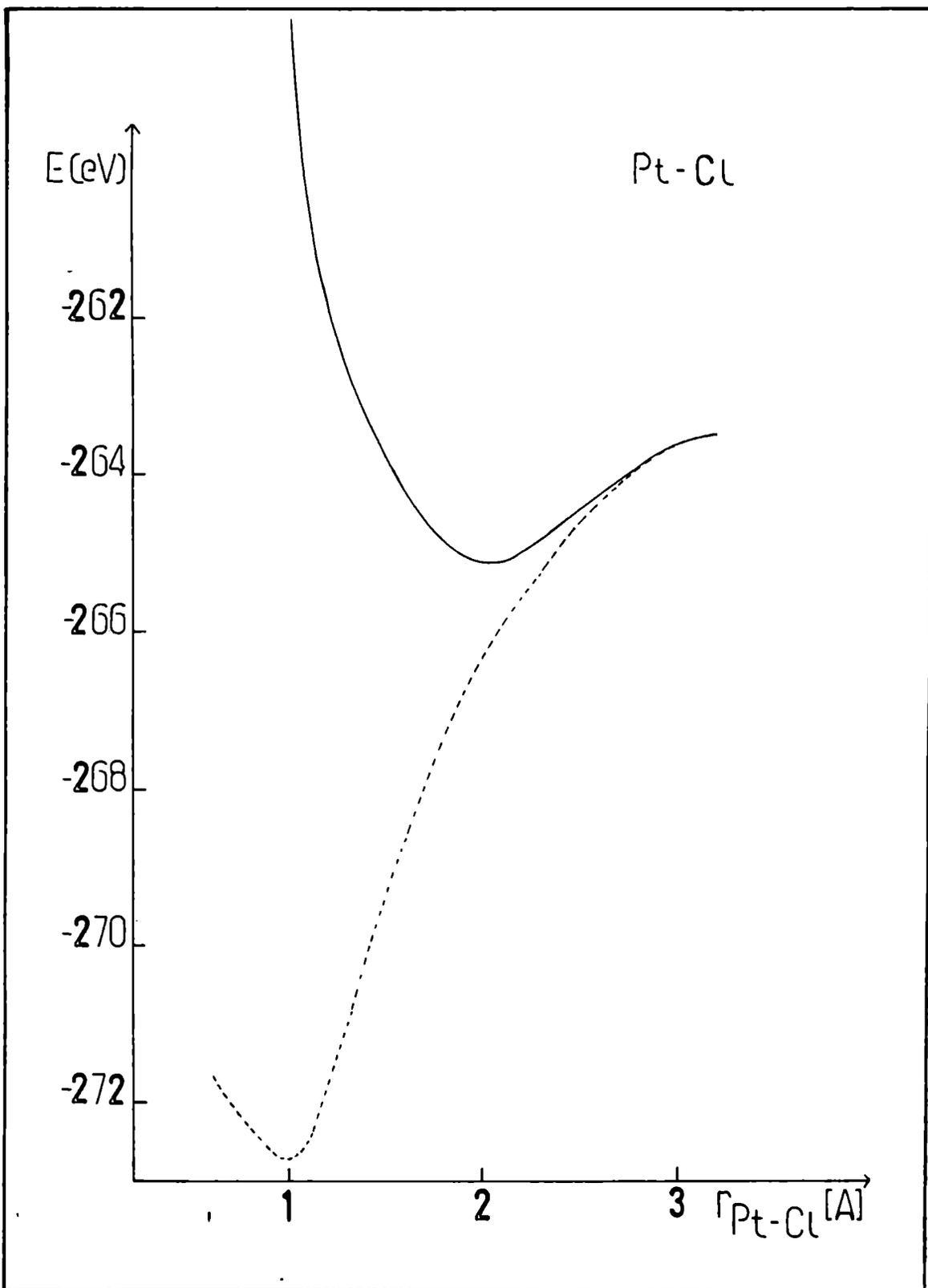


Fig. III.4 - Curvas de energía de potencial para el sistema diatómico Pt-Cl.
(----) calculadas con EHM; (—) corregidas por medio del agregado de términos de repulsión.

Aunque tanto la base ($5p5d6s$) como la ($5d6s$) se modifican en $\pm 1,0$ eV cuando se simula un cargado de $\pm 1,0$ V del electrodo, este corrimiento representa el 8% del potencial de ionización del orbital $5p$, pero el 1,7% del $5d$ (Tabla III.1). En consecuencia, A y B varían con el potencial (Tabla III.2).

Teniendo en cuenta esta variación se encontró una dependencia biparamétrica de E_R con la distancia interatómica, r , y el potencial aplicado del electrodo, V , de la forma:

$$E_R = C \exp(-rD) \exp(-KV) \quad (\text{III.5.2})$$

que evita la repetición del cálculo, como diferencias de BE, para cada potencial de interés⁽¹²²⁾. Debe mencionarse que no se han encontrado en la literatura expresiones semejantes, que permiten cálculos precisos para barridos de potencial en pasos pequeños.

Los coeficientes de repulsión (Tabla III.3) permiten obtener los términos repulsivos con una exactitud del 2% con respecto a los calculados como diferencias de energías de adsorción, para distancias de $\pm 0,2$ Å con respecto a las distancias de equilibrio y en un rango de potencial de 2,0 V ($\pm 1,0$ V respecto del cero definido por los parámetros de la Tabla III.1).

TABLA III.3: Parámetros que permiten el cálculo de la energía de repulsión en función de la distancia interatómica y del potencial simulado para cada uno de los sistemas biatómicos estudiados. Se indican además la electroafinidad del átomo distinto de Pt y los órdenes de enlace para cada sistema, calculados según Pauling.

	C (eV)	D (Å^{-1})	K (eV^{-1})	EA (eV) ⁽⁸⁹⁾	n
Pt-Cl	2136,448	3,724	0,0573	3,613	2,82
Pt-O	35867,970	5,977	0,0667	1,466	1,43
Pt-C	497,012	3,199	0,1091	1,120	5,06
Pt-H	174,354	3,655	0,1482	0,800	2,25

Las curvas de energía corregidas para cada sistema, para los tres potenciales extremos (Figs. III.5 - III.8) indican alguna variación en la distancia de equilibrio con el potencial, efecto más evidente para el sistema Pt-H (mayor valor de K).

El valor de la constante K, que indica la magnitud de la dependencia con el potencial varía según $H > C > O > Cl$: disminuye a medida que aumenta el número de electrones de valencia del átomo no metálico, lo que va acompañado por un aumento en la electroafinidad⁽⁸⁹⁾ (Tabla III.3). La magnitud de E_R es más importante para los sistemas de mayor orden de enlace, calculado de acuerdo a la regla semiempírica de Pauling⁽¹²³⁾ (Fig. III.1-III.4).

Los valores finales de energía para el sistema biatómico se obtienen como:

$$E = E_{PtX} - E_{Pt} - E_X + E_R = E_T + E_R \quad (III.5.3)$$

donde X representa el átomo no metálico, E_R la energía de repulsión y E_T la energía no corregida calculada por EHM.

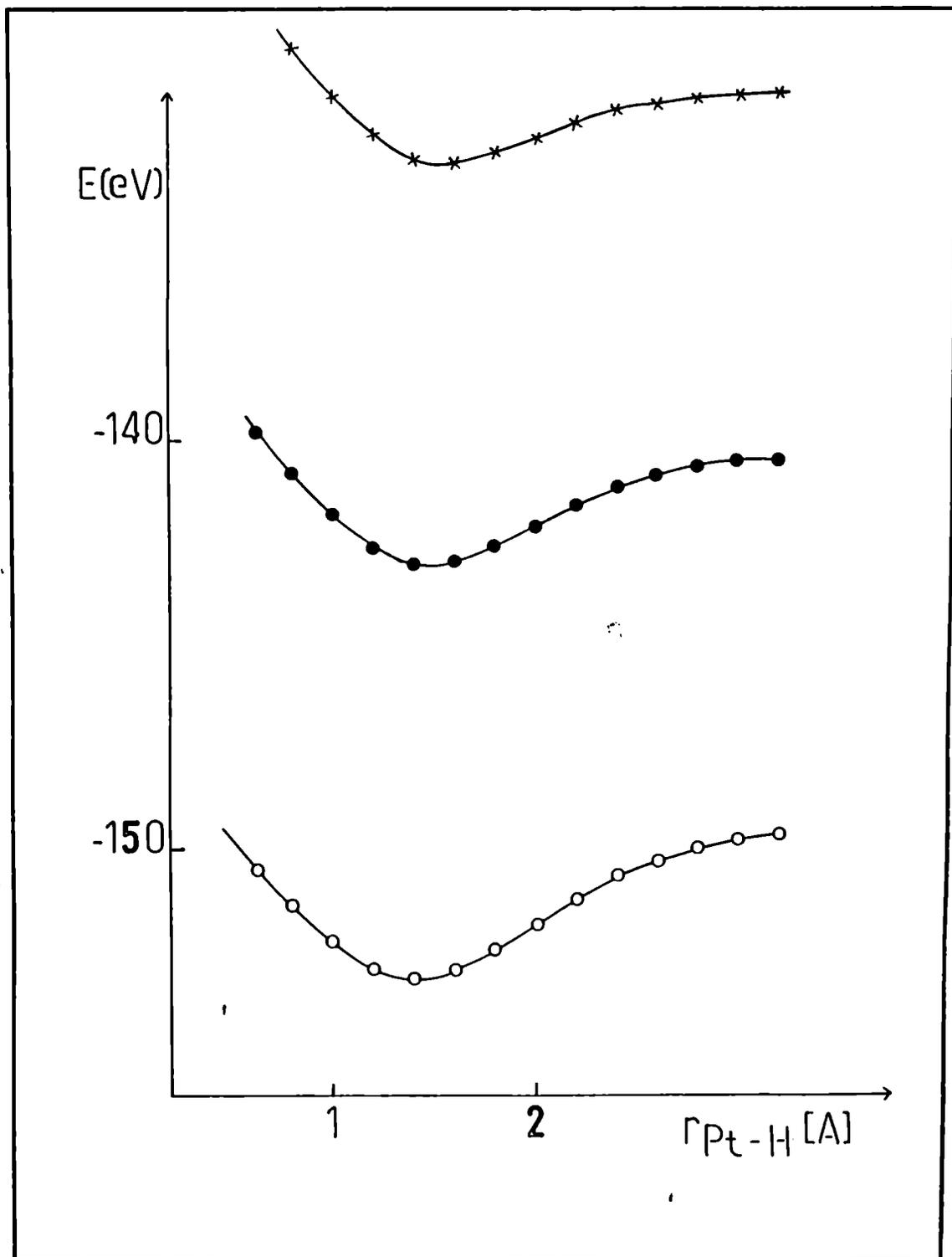


Fig. III.5 - Curvas de energía de potencial calculadas para el sistema Pt-H para diferentes cargado del electrodo. (x) +1,0 V desde el potencial de carga cero propuesto; (●) 0,0 V potencial de carga cero propuesto; (o) -1,0 V desde el potencial de carga cero propuesto.

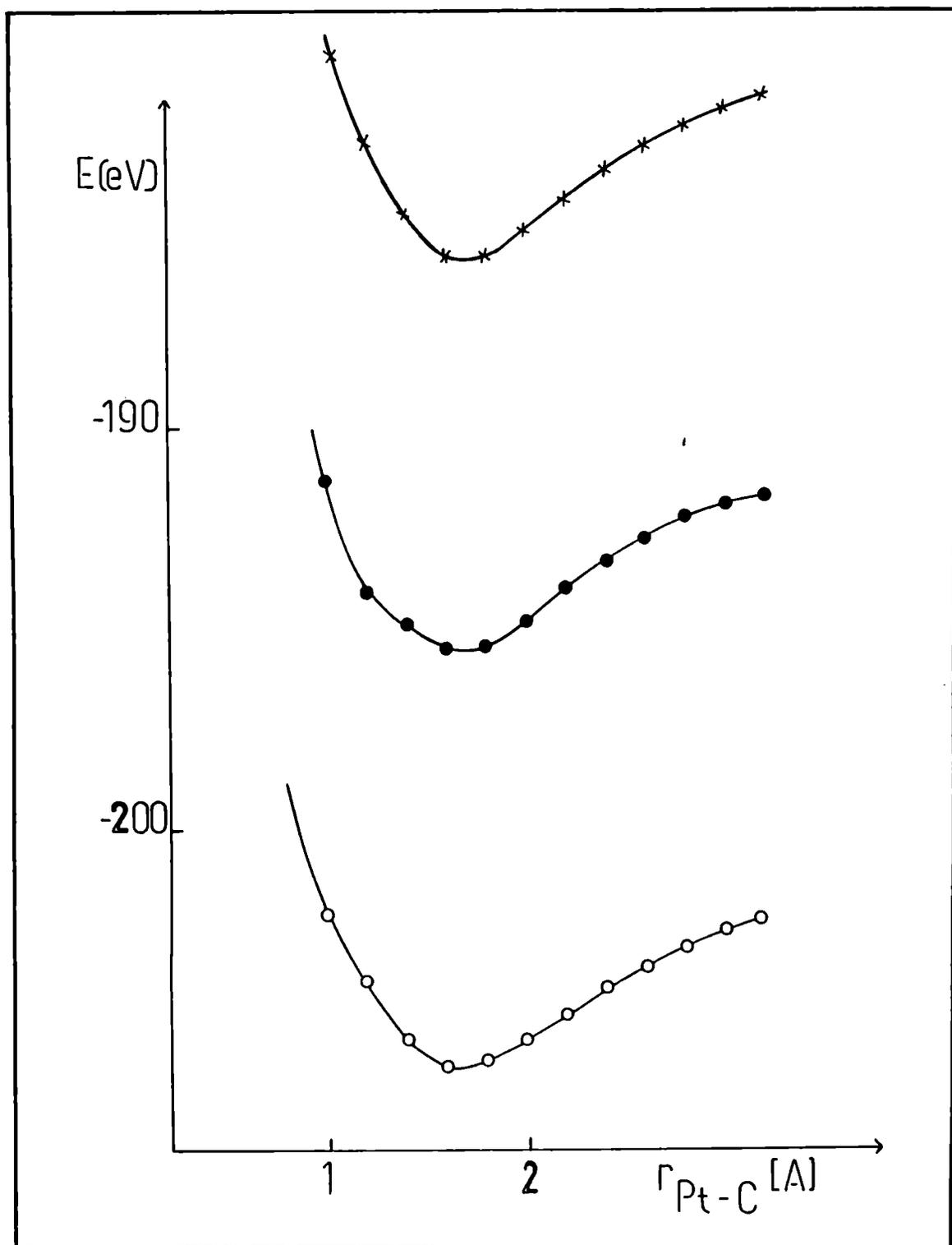


Fig. III.6 - Curvas de energía de potencial calculadas para el sistema Pt-C para diferentes cargado del electrodo. (x) +1,0 V desde el potencial de carga cero propuesto; (●) 0,0 V potencial de carga cero propuesto; (o) -1,0 V desde el potencial de carga cero propuesto.

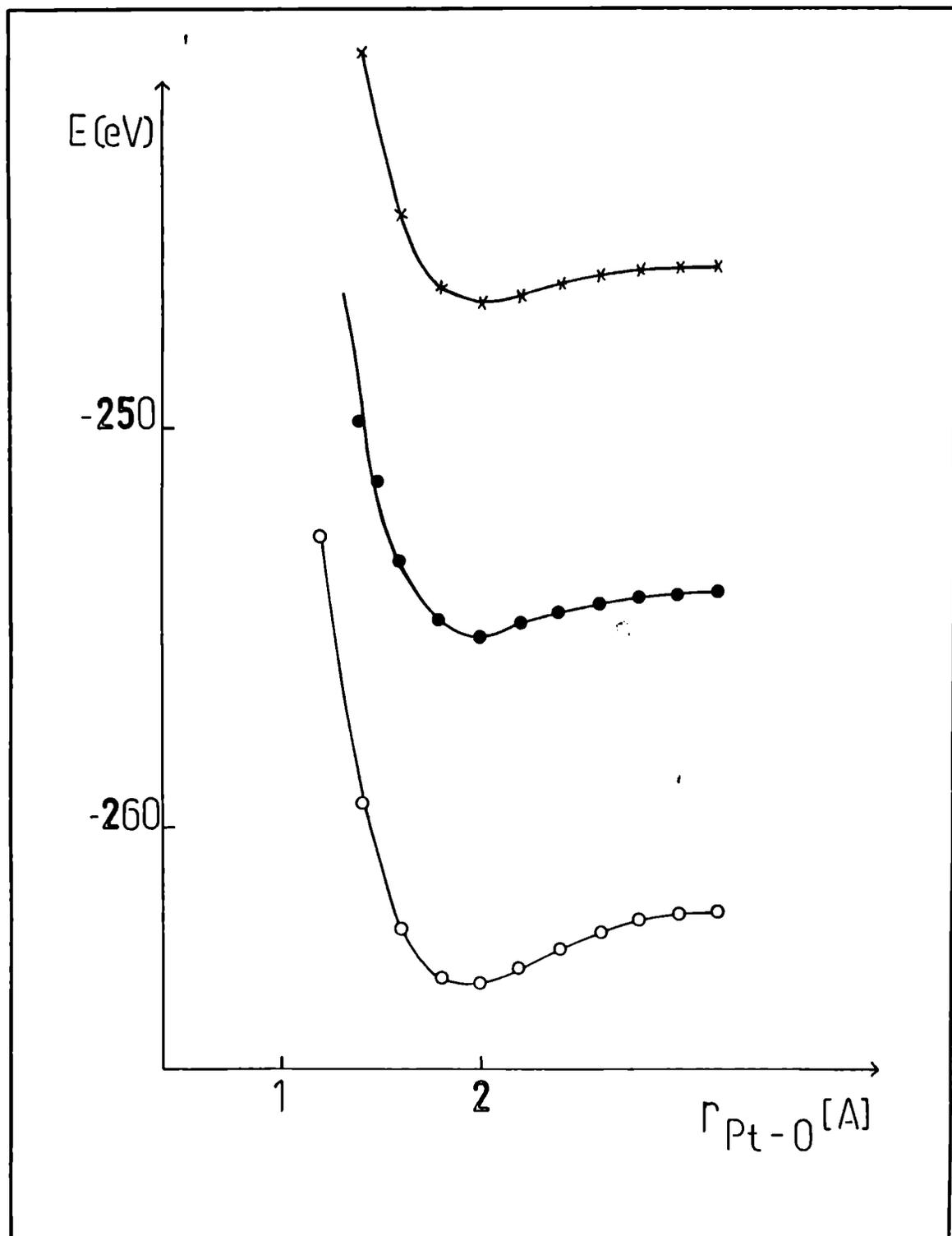


Fig. III.7 - Curvas de energía de potencial calculadas para el sistema Pt-O para diferentes cargado del electrodo. (x) +1,0 V desde el potencial de carga cero propuesto; (●) 0,0 V potencial de carga cero propuesto; (o) -1,0 V desde el potencial de carga cero propuesto.

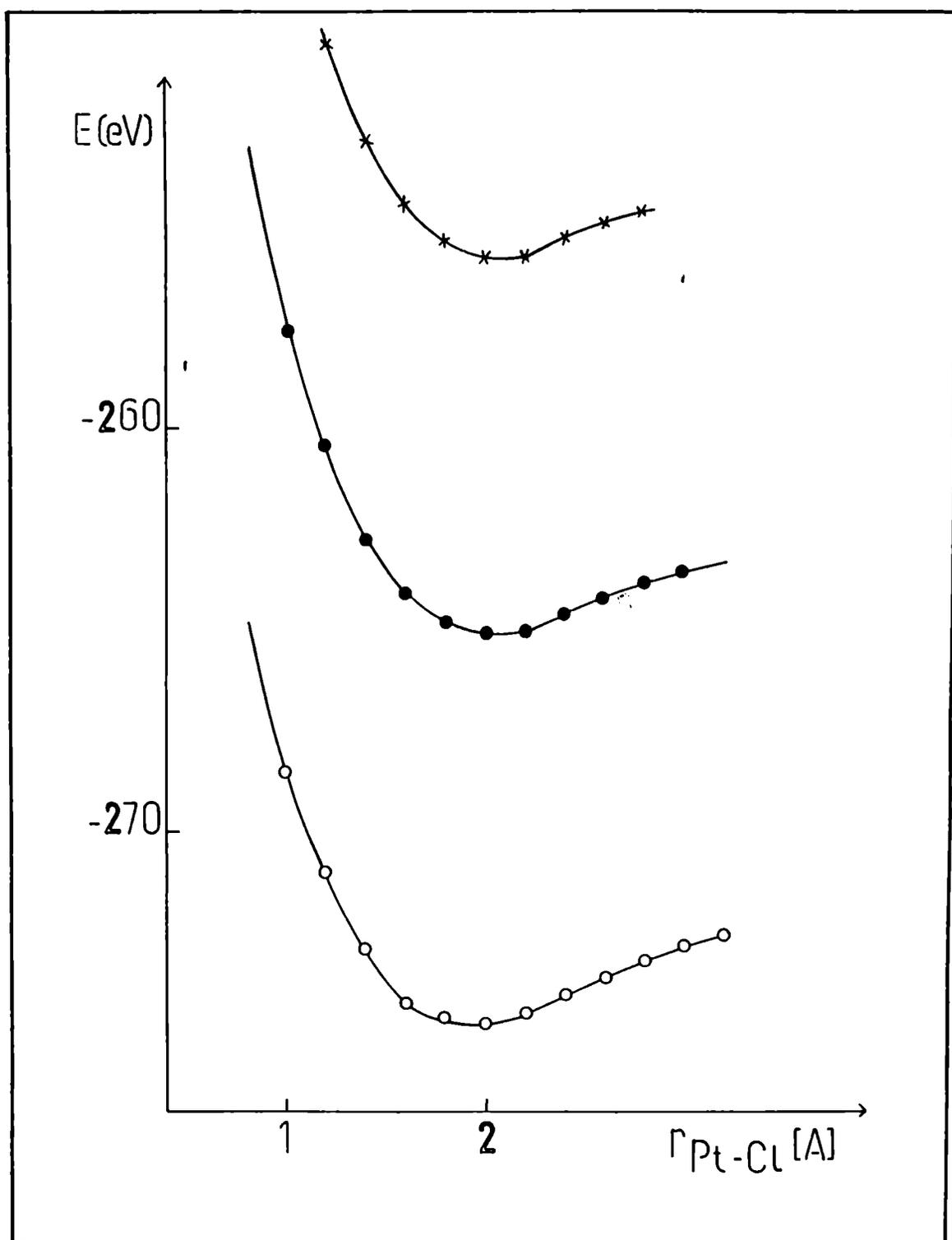


Fig. III.8 - Curvas de energía de potencial calculadas para el sistema Pt-Cl para diferentes cargado del electrodo. (x) +1,0 V desde el potencial de carga cero propuesto; (●) 0,0 V potencial de carga cero propuesto; (o) -1,0 V desde el potencial de carga cero propuesto.

III.5.2. Cálculos de geometrías y energías de adsorción en clusters metálicos

Con el método así implementado se calcularon las distancias adsorbato-adsorbente que corresponden a mínima energía. Esto implica el tratamiento inicial del sistema de adsorción como un sistema diatómico para el cual, además de calcular E_R según la ecuación III.5.2, se logra una primera aproximación a la distancia de equilibrio (r_e), como aquella que corresponde a $\frac{\partial E}{\partial r} \Big|_{r=r_e} = 0$ en las curvas III.1 - III.4.

Al considerar la interacción del adsorbato con un cluster de N átomos la distancia Pt-X puede modificarse, en particular cuando el sitio de adsorción de X implica una interacción simultánea, y de la misma importancia relativa, con más de un átomo del cluster. Pequeñas variaciones alrededor de las calculadas para el sistema diatómico, permiten encontrar las distancias de equilibrio como aquellas que corresponden a la mínima BE, calculada como:

$$BE = \sum_{o.oc.} E_{MO[Pt]_N X} - \sum_{o.oc.} E_{MO[Pt]_N} - \sum_{o.oc.} E_{MOX} + \sum_N E_{RPtX} \quad (III.5.4)$$

donde o.oc. significa orbital ocupado, N número de átomos que constituyen el cluster y E_{MO} las energías orbitales calculadas según EHM.

Dada la fuerte dependencia de E_R con la distancia, resulta suficiente considerar solamente los átomos metálicos más próximos al sitio de adsorción. Más aún, para adsorción on-top, generalmente la distancia de equilibrio no difiere de la calculada para el sistema diatómico. En base a esto se utilizan los clusters de la Figura III.9 (que permiten simular todos los sitios de adsorción en ambas estructuras) para la optimización de las geometrías de adsorción, que se confirman luego en los clusters de la Fig. II.2.

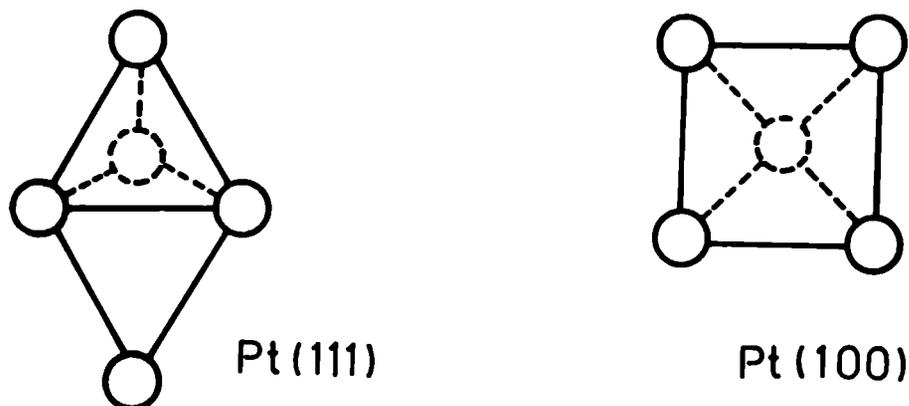


Fig. III.9 - Clusters de Pt utilizados para optimizar geometrías de adsorción sobre superficies (111) y (100), en una primera aproximación

Este procedimiento permite un considerable ahorro de tiempo de cómputo, cuya importancia es evidente si se tiene en cuenta que cada geometría optimizada para un dado sistema de adsorción y una determinada distribución electrónica del sustrato metálico, demanda el cálculo de energías para distintas distancias para cada uno de los sitios de adsorción posibles en cada estructura cristalina.

Mediante este procedimiento, empleando siempre los clusters de la Fig. II.2 para todos los cálculos definitivos, encontramos:

- El Hidrógeno adsorbe en hollow (3-3) sobre Pt(111) a 0,7 Å de la superficie, y en bridge sobre Pt(100) a 0,8 Å. Hay excelente acuerdo con los valores deducidos de medidas EELS⁽⁴²⁾ (Electron Energy Loss Spectroscopy - Espectroscopía por Pérdida de Energía de Electrones) para Pt(111): $r_{\text{Pt-H}} = 1,76$ Å, distancia H-superficie = 0,71 Å.

- El H₂O adsorbe on-top a 2,0 Å de la superficie. Aunque no se encontró un dato experimental para su comparación, distancias calculadas sobre otros elementos de transición muestran gran concordancia (Al-OH₂ (LD), Cu-OH₂ (Xα) = 2.0 Å (124,125)).

- La distancia de adsorción de CO (distancia C-sustrato): 1,8 Å on-top, 1,4 Å bridge, coincide con la usada para ambas geometrías en ref. 126.

Los valores de energía calculados de acuerdo a la ec. (III.5.4) pueden compararse con los correspondientes valores calculados sin considerar correcciones repulsivas para distancias optimizadas por otros métodos (ASED) y con valores derivados de medidas experimentales (Tabla III.4).

TABLA III.4: Comparación de energías de adsorción, calculadas y experimentales, para distintos sistemas de adsorción. BE = energía calculada sin corrección repulsiva. BE_c = energía calculada para las distancias optimizadas y corregidas por medio de términos repulsivos. BE_e = valores experimentales. a) ref. 127,128; b) ref.129; c) ref. 41; d) ref.51; e) ref. 130; f) ref. 131.

	Sitio de adsorción	BE (eV)	BE_c (eV)	BE_e (eV)
Pt(100).H	bridge	4,395	3,668	2,600 ^{a)} 2,870 ^{c)}
Pt(111).H	hollow (3-3)	4,214	3,315	2,470 ^{b)} 2,640 ^{c)}
Pt(100).H ₂ O	on-top	0,574	0,510	---
Pt(111).H ₂ O	on-top	0,418	0,434	0,600 ^{d)}
Pt(111).CO	on-top	2,543	1,413	1,248 ^{f)} 1,470 ^{e)}

Para el sistema Pt-H₂O no se encuentran grandes diferencias entre ambos valores calculados. Dada la fuerte estabilización de la adsorción on-top frente a otros posibles sitios, y la fuerte dependencia de los términos repulsivos con la distancia, las correcciones introducidas no generan modificaciones de consideración.

Para otros sistemas de adsorción, e incluso para el estudio de la influencia de defectos en la adsorción y descomposición de agua, la importancia de E_R es tal que no se puede con-

siderar válido ningún cálculo que no la incluya. A modo de ejemplo puede mencionarse el comportamiento del sistema de adsorción CO-Pt(111). Un sencillo cálculo EHM indica como sitio más favorable un sitio de adsorción bridge. Al introducir términos repulsivos se favorece la adsorción on-top, coincidiendo con lo que se observa por distintas técnicas experimentales⁽¹³⁰⁻¹³⁴⁾. Merece destacarse la similitud de los valores calculados con el método descripto con los obtenidos por técnicas MBRS (*Molecular Beam Relaxation Spectroscopy* - Espectroscopía de Relajación de Haz Molecular)⁽¹³¹⁾ y LEED (*Low Energy Electron Diffraction* - Espectroscopía de Difracción de Electrones de Baja Energía)⁽¹³⁰⁾. Los valores obtenidos para Hidrógeno difieren más de los derivados de medidas experimentales, pero debe tenerse en cuenta que, mientras para CO se cuenta con valores correspondientes a cubrimiento cero⁽¹³⁰⁾, la energía de adsorción experimental de Hidrógeno corresponde a una monocapa adsorbida, siendo la energía de binding del sistema biatómico Pt-H = 3,6 eV⁽¹³⁵⁾, en notable coincidencia con la BE_c de Tabla III.4.

La importancia de E_R en el análisis de la influencia de defectos se hace evidente si se calcula la adsorción de Hidrógeno atómico en una superficie Pt(110). En ausencia de términos repulsivos el cálculo indicaría difusión del Hidrógeno atómico hacia el seno del metal. A pesar de que se encuentran aplicaciones del EHM en su versión original al estudio de mecanismos de difusión de H en defectos⁽¹³⁶⁾ la predicción de difusión en superficies de menor densidad de empaquetamiento (Pt(110)) pone de manifiesto la poca credibilidad del mecanismo de difusión postulado sin tener en cuenta efectos del carozo.

III.6. Comparación con otros métodos de cálculo aplicables

Una cuidadosa revisión de los trabajos de investigación en los cuales se aplican métodos basados en teoría de orbitales moleculares a cálculos de adsorción sobre superficies representadas por clusters, lleva a delimitar progresivamente el número de métodos que resultan aptos a estos fines a medida que se especifican más las condiciones del sistema motivo de estudio.

Una primera restricción surgirá de las propiedades mismas que interesa interpretar ya que, aunque ciertas propiedades de-

penden más específicamente de la interacción adsorbato-átomo metálico unido directamente a éste, otras dependen más del entorno del átomo metálico, o, en general, de la interacción con la banda metálica. Los parámetros que caracterizan adsorción y reactividad corresponden a interacciones suficientemente localizadas como para poder trabajar con clusters que satisfagan las condiciones ya especificadas en el capítulo II, pero de ninguna manera pueden ser analizadas como interacciones biatómicas. Estos requerimientos sobre tamaño de cluster eliminan la posibilidad de empleo de métodos ab-initio, resultando aún mayor la restricción al trabajar con un elemento de número atómico tan elevado como Pt. De esta manera, la segunda restricción queda impuesta por las características mismas del metal a estudiar.

La restricción más importante, directamente vinculada con la primera, la impone la necesidad de poder simular perturbaciones eléctricas mediante modificaciones en el potencial de ionización, parámetro que sólo se emplea para la descripción del metal, en métodos derivados del EHM.

Por su aplicación a cálculos electroquímicos, o, en general, a cálculos que implican carga eléctrica de la superficie, merece compararse el método conocido como ASED, derivado originalmente por Anderson^(94-96,137) como resultado de su investigación con Hoffmann⁽¹³⁸⁾, mediante el empleo de EHM sin modificación alguna, y con Parr en temas vinculados con teoría de funcionales de densidad^(139,140). La comparación del ASED con el método que resulta de la corrección del EHM según se analiza en la sección III.5.2 pone de manifiesto dos diferencias fundamentales, pero no suficientes como para considerarlos métodos de cálculo totalmente independientes en cuanto a su metodología de trabajo y fundamentación.

III.6.1. Breve descripción del ASED

El método ASED^(94-96,141), basado en la teoría de orbitales moleculares, expresa la energía de adsorción E como la suma de un término repulsivo aditivo de n pares E_R , originado en la superposición de átomos rígidos, y una energía atractiva de deslocalización E_D originada en la redistribución de carga

sobre más de un centro⁽¹⁵⁾.

$$E = E_D + E_R \quad (\text{III.6.1})$$

La energía de repulsión de dos cuerpos, sumada sobre cada par de átomos α y β da:

$$E_R = \sum_{\alpha < \beta} - Z_\beta \int \rho_\alpha(r) (R_\beta - r)^{-1} dr \quad (\text{III.6.2})$$

donde Z y R son las cargas y posiciones nucleares y ρ es la densidad de carga atómica. Cada término es la integral de la fuerza electrostática de Hellmann-Feynman⁽¹⁴²⁾ al desplazar los átomos desde el infinito a posiciones adyacentes.

La componente atractiva originada en la deslocalización vendrá dada por:

$$E_D = \sum_{\alpha} - Z_{\alpha} \int_{\infty}^R \rho_D(r, R') d/dR' |R' - r|^{-1} dr dR' \quad (\text{III.6.3})$$

ρ_{α} y E_R se pueden obtener fácilmente por cálculos atómicos como la interacción coulombica entre el núcleo de un átomo y la carga nuclear y electrónica del otro. ρ_D no es conocido y, por consiguiente, E_D se calcula como una suma de energías monoeléctricas, donde los elementos diagonales del Hamiltoniano H_{ii} se igualan a los potenciales de ionización medidos experimentalmente del orbital i , y los elementos no diagonales vienen dados por

$$H_{ij} = 1,125(H_{ii} + H_{jj})S_{ij} \exp(-0,13 R) \quad (\text{III.6.4})$$

donde S_{ij} es la integral de solapamiento y R la distancia interatómica.

Cuando E_D se aproxima por la suma de energías monoeléctricas, E_R se toma como la interacción del núcleo del átomo menos electronegativo con la densidad de carga del más electronegativo para cada par.

Los resultados del cálculo se interpretan empleando los conceptos de teoría de orbitales moleculares.

III.6.2. Comparación entre ASED y el método usado en este trabajo

Es evidente que básicamente los dos métodos surgen como una corrección del EHM y difieren principalmente en:

a) La forma de aproximar el término repulsivo, que en ambos casos se calcula como interacciones biatómicas, siendo la E_R final aditiva de a pares. Mientras en la aproximación introducida por Anderson se calcula como una interacción coulombica, en el método usado en la investigación que aquí se presenta se calcula dentro del mismo encuadre semiempírico, considerando el efecto de los electrones p internos en los cálculos por EHM original, que trabaja exclusivamente con los electrones de valencia. Esta aproximación, introducida originalmente por Anders y Bartell, se extiende a la consideración del efecto de perturbaciones eléctricas, que no sólo modifican los parámetros de entrada y, por consiguiente, los resultados EHM, sino también los términos repulsivos.

b) La corrección exponencial dependiente de la distancia que modifica los términos no diagonales en cálculos ASED. Esta corrección mejora los resultados cuando los términos repulsivos se calculan según la ec. III.6.2, pero no cuando se calculan según se describió en la sección III.5.

Por otro lado, tienen en común el hecho de ser los únicos métodos que se han usado hasta el momento para cálculos de naturaleza electroquímica, que traten superficies modificadas en su distribución electrónica por la aplicación de un potencial externo o por la adsorción de dopantes superficiales que producen un efecto semejante^(12,46,51,64,107,108,143). Dada la naturaleza aproximada de ambos métodos, los resultados tienen fundamentalmente importancia cualitativa para definir y explicar tendencias y variaciones en los valores que derivan de los cálculos, en función de diferentes parámetros fisicoquímicos. La interpretación por OM de las variaciones encontradas tiene capacidad predictiva.

CAPITULO IV

INTERACCION DE UNA MOLECULA DE AGUA CON UN
ELECTRODO DE PLATINO MONOCRISTALINO

Debido a la existencia de enlaces Hidrógeno intermoleculares, la estructura del agua líquida es particularmente interesante, dado que las moléculas de agua no se encuentran aisladas sino formando parte de arreglos tridimensionales. Esto es cierto aún para submonocapas adsorbidas en superficies metálicas, debido a la fuerza comparable de los enlaces agua-agua y agua-metal⁽¹⁴⁴⁾. Iniciando el análisis con dímeros y trímeros⁽¹⁴⁵⁾, se han propuesto estructuras para tamaño de cluster creciente, optimizándolas según mínima energía. Esto no resulta de ningún modo trivial, ya que al aumentar el número de moléculas de agua que constituyen el cluster, más de una estructura se puede corresponder con la misma energía⁽¹⁴⁶⁾. Queda claro entonces que la estructura del agua líquida no ha sido aún elucidada. No obstante, dado que ésta es parte integrante de procesos biológicos y electroquímicos, nuevos avances en el tema se publican continuamente.

El agua está presente en todo sistema electroquímico que emplea soluciones acuosas, pero el estudio de su estructura en estas condiciones resulta aún más complicado, ya que se agrega un nuevo efecto perturbativo dado por el potencial de electrodo. En estudios electroquímicos en medio acuoso, la interacción agua-superficie del electrodo juega un papel fundamental, no sólo por los importantes procesos tecnológicos en los que ésta interviene (corrosión metálica, pasivación, almacenamiento y conversión electroquímica de energía, etc.) sino también porque la descomposición catalítica del agua adsorbida puede constituirse en una reacción que modifica o compite con otros procesos de electrodo.

Cuando un electrodo metálico se sumerge en agua líquida, su estructura ordenada se interrumpe, ya que el campo eléctrico de la interfase metal-líquido perturba la orientación de los dipolos de agua. Este ordenamiento puede alcanzar saturación a nivel de las primeras capas y penetrar varias capas moleculares hacia el seno de la solución. Esto constituye una forma de relación que contrabalancea la interrupción de la estructura del solvente.

Lo mismo vale para la interfase metal-solución acuosa de electrolito. En este caso, la interfase se caracteriza por la *doble capa electroquímica*, cuya estructura involucra una dis-

tribución de especies cargadas y de solvente del lado de la solución que compensa una carga igual, pero de signo opuesto del lado del metal. Del lado de la solución, la doble capa electroquímica se extiende de 2 a 10 Å desde el electrodo (distancia de Debye)^(44,147). Distintos esfuerzos se han volcado al estudio de la estructura de esta región. La investigación espectroscópica in-situ^(26,27,148,149) no resulta sencilla y las técnicas analíticas superficiales, que han contribuido enormemente a la comprensión de la interfase gas-sólido, no se pueden aplicar en forma directa a un electrodo sumergido en una solución electrolítica y sometido a un potencial eléctrico. Se han tratado de aplicar a electrodos removidos del medio electroquímico^(150,151) y transferidos a condiciones de ultra alto vacío (UAV)⁽¹⁵²⁻¹⁵⁴⁾, pero no se tiene certeza de que las especies adsorbidas sean las mismas.

Los modelos de clusters pueden permitir un modelado apropiado de estas estructuras, pero los métodos semiempíricos de cálculo son los que limitan el número de átomos que pueden incluirse en ese modelado. La mayoría de las descripciones de la interfase electroquímica se basan por esto en modelos teóricos, construidos por analogías con circuitos eléctricos⁽¹⁵⁵⁻¹⁵⁷⁾, en los cuales la capacidad de la interfase se calcula con distinto grado de precisión. Estudios a nivel molecular no se encuentran fácilmente y se limitan por el momento a cubrimientos de submonocapa adsorbida, tanto desde el punto de vista experimental^(44,45,49,50) como teórico^(20,46), sin que entren en juego geometrías de clusters bi- o tridimensionales de agua, y tienen su base fundamental en estudios de adsorción de agua sobre superficies metálicas en condiciones similares^(51,52,64,144,158-163).

Estudios recientes modelan condiciones de doble capa enteramente en UAV, a las temperaturas necesarias para retener capas acuosas adsorbidas. El gap (salto) de temperatura entre valores menores que 180 K, necesaria para adsorber agua en UAV, y 293 K, necesaria para la electroquímica acuosa normal, es el mismo que puede cuestionarse al aplicar resultados de estudios en UAV en sistemas catalíticos. Por otro lado, Stimming y colab.⁽¹⁶⁴⁾ demostraron la continuidad mecanística para varias reacciones electroquímicas en electrolitos acuosos desde temperatura ambiente hasta la temperatura de Nitrógeno líquido, de donde se deduce que las capas acuosas adsorbidas a temperatura menor que 180 K en UAV serán relevantes en la doble capa formada en la

química acuosa, resultados que muestran que la frecuente actitud de rechazo a aplicar resultados de UAV a medios electroquímicos debe considerarse con mesura^(44,45,47).

Este modelado de la doble capa electroquímica en UAV ha sido realizado en tres niveles básicos de distinta complejidad y proximidad al sistema de interés⁽⁴⁴⁾:

1) estudiar la adsorción de agua pura sobre superficies limpias, ya que el agua, o productos derivados de ésta, son los componentes principales de la interfase acuosa.

2) Aunque estos estudios constituyen el punto de partida, la esencia misma de la electroquímica es la doble capa, de mayor complejidad por contener varios tipos de especies coadsorbidas. El segundo nivel en el modelado en UAV se logra así por técnicas de coadsorción, eligiendo en forma adecuada las sustancias que coadsorben.

3) El tercer nivel es el control del potencial efectivo de electrodo, que, en UAV puede lograrse por coadsorbatos que modifican el valor de la función trabajo de la superficie.

Existe fuerte analogía entre el método experimental propuesto por Wagner y Moylan⁽⁴⁵⁾, fundamentado en una simulación del sistema electroquímico en condiciones de UAV, trabajando a niveles de submonocapa y analizando sistemas de complejidad creciente, con el método empleado en nuestra investigación teórica. En total acuerdo con el primer nivel propuesto por estos autores, nos centraremos inicialmente en el cálculo semiempírico de los distintos parámetros de interés involucrados en la adsorción de agua, al que dedicaremos este capítulo. A diferencia de la aproximación en UAV, nuestro segundo nivel de complejidad se centrará en la modificación de las características electrónicas del adsorbente, llevando al tercer nivel la consideración del efecto de coadsorbatos.

El correcto conocimiento de las características del enlace de adsorción agua-metal implica evitar que entren en juego parámetros adicionales que dificulten el logro de conclusiones adecuadas, vale decir trabajar, tanto experimental como teóricamente, con el modelo más simple que pueda proponerse para poder acceder a conclusiones unilaterales. Nuestro modelo simplificado, que nos permite estudiar el enlace de adsorción agua-metal, está constituido por un cluster que modela las superfi-

cies metálicas monocristalinas (Fig. II.2) y una única molécula de agua que se adsorbe sobre éste. El tamaño y geometría del cluster, así como los sitios definidos en cada una de las superficies consideradas, fueron ya extensamente discutidos. Se describirán brevemente las principales propiedades electrónicas y geométricas de la molécula de agua, que se usarán luego para la interpretación de la influencia de ésta y/o sus productos de descomposición en los distintos procesos de electrodo.

IV.1. La molécula de agua

La molécula de agua pertenece, en cuanto a su simetría, al grupo puntual $C_{2v}^{(165)}$. Sus principales características geométricas pueden verse en la Figura IV.1.

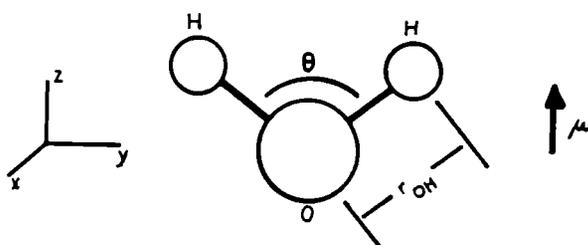


Fig. IV.1 - Principales parámetros geométricos de la molécula de agua: θ = ángulo HOH = $104,5^\circ$; r_{OH} = longitud del enlace OH = $0,957 \text{ \AA}$; radio de van der Waals = $1,45 \text{ \AA}$; μ = momento dipolar = $1,83 \times 10^{-18}$ esu cm.

El momento dipolar de la molécula es un vector orientado desde el átomo de Oxígeno hacia los átomos de Hidrógeno. La dirección es consistente con cálculos de distribución de densidad de carga (Fig. IV.2) y distribución de potencial electrostático (Fig. IV.3), que muestra un fuerte potencial negativo alrededor del átomo de Oxígeno, en la región de los pares de electrones libres.

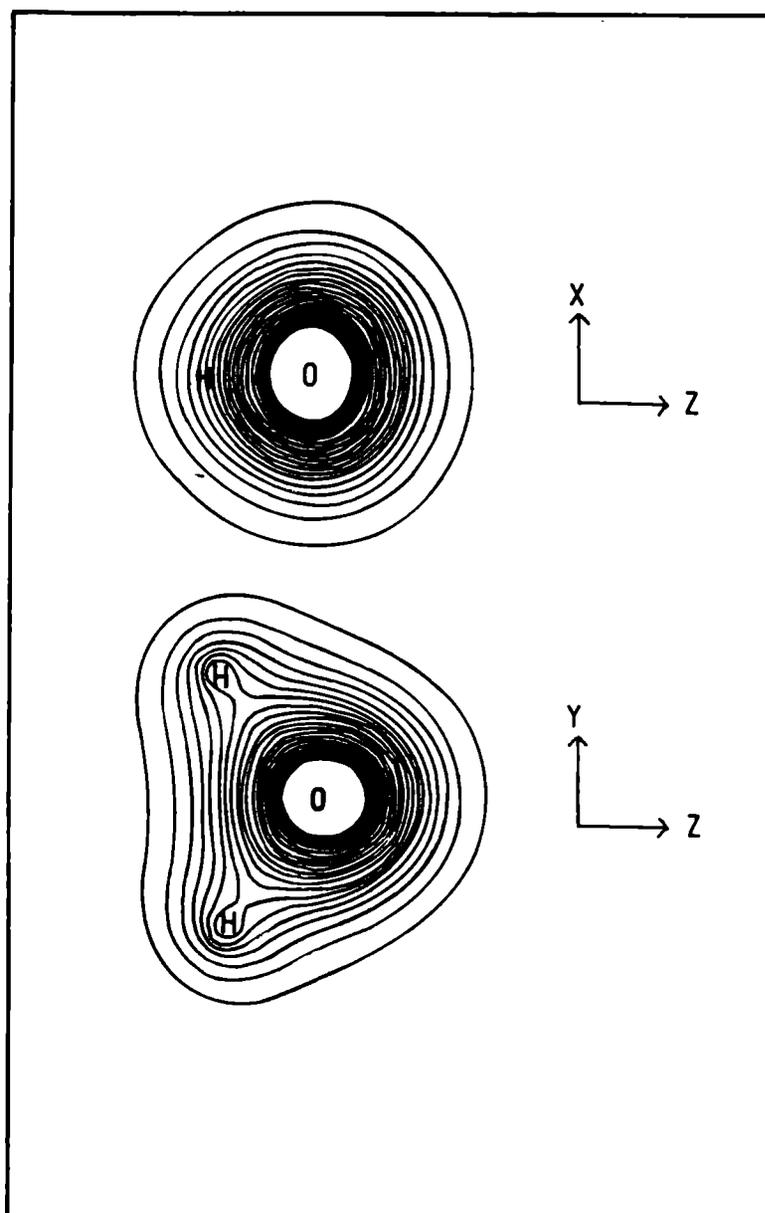


Fig. IV.2 - Contornos de densidad electrónica total de agua a la geometría experimental de equilibrio. La densidad electrónica se obtuvo con una función de onda Hartree-Fock usando un conjunto base doble z con polarización (*double zeta polarization, DZP*). El valor del contorno más externo es $0,05 \text{ e/bohr}^3$ y el incremento entre contornos sucesivos $0,05 \text{ e/bohr}^3$.

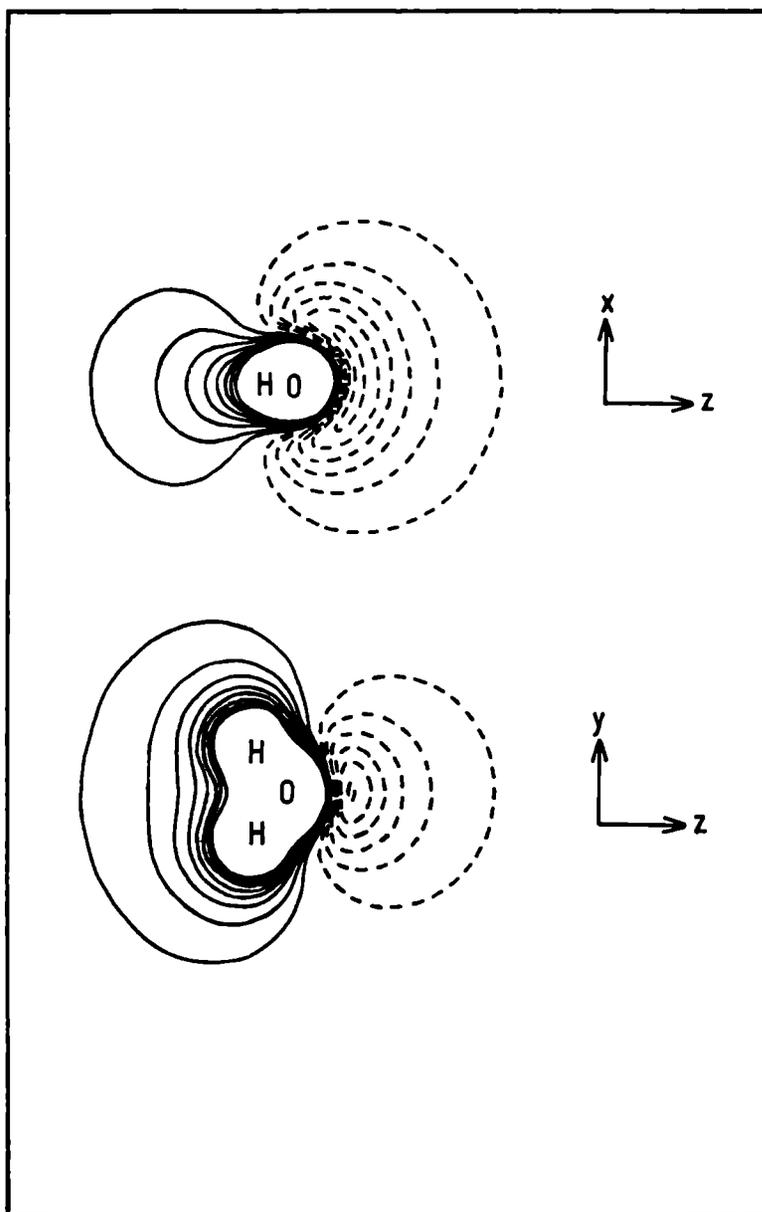
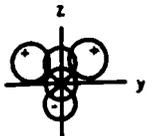
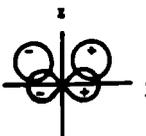
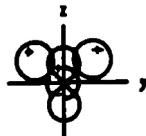
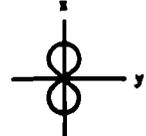


Fig. IV.3 - Contornos de potencial electrostático de la molécula de agua a la geometría experimental de equilibrio. El potencial se obtiene con una función de onda Hartree-Fock usando un conjunto base doble zeta con polarización (DZP). Los contornos punteados representan regiones de potencial negativo y los contornos sólidos regiones de potencial positivo. El valor del contorno más externo de potencial positivo es $+42$ kJ/mol y el valor más externo de potencial negativo -42 kJ/mol. El incremento entre contornos sucesivos es ± 42 kJ/mol en las regiones positiva y negativa, respectivamente.

El enlace en la molécula de agua es el resultado de la interacción de electrones de los orbitales atómicos $2s^2$ y $2p^4$ del Oxígeno con electrones de los orbitales atómicos $1s^1$ del Hidrógeno. Los dos electrones que no participan en los dos enlaces OH sencillos forman los conocidos pares libres. En la tabla IV.1 se detallan las características principales de las combinaciones lineales de orbitales atómicos (CLOA) que contribuyen principalmente a los respectivos orbitales moleculares del agua. Los orbitales moleculares resultantes, adaptados por simetría (OM canónicos) se representan en la Fig. IV.4 y el diagrama de energía correspondiente en la Fig. IV.5.

TABLA IV. 1: Combinaciones lineales, adaptadas por simetría, de orbitales atómicos, para la molécula de agua. Sólo se incluyen aquellos orbitales atómicos que contribuyen en forma significativa a los orbitales moleculares resultantes. Las energías de los orbitales se basan en potenciales de ionización medidos con espectroscopía de fotoelectrones (ref. 166). Los números entre paréntesis muestran los autovalores de esos orbitales moleculares cerca del límite de Hartree-Fock, tomados de ref. 144.

Orbital molecular	Combinación equivalente de orbitales atómicos	Descripción	Energía (eV)	Esquema
$(1a_1)^2$	$(1s_0)^2$	No enlazante (nivel carozo)	539,7 (559,6)	
$(2a_1)^2$	$[c_1(2s_0)+c_2(2p_{z,0})+c_3(1s_{HA}+1s_{HB})]^2$	Parcialmente enlazante y parcialmente no enlazante (par libre)	32,2 (36,8)	
$(1b_2)^2$	$[c_4(1s_{HA}-1s_{HB})+c_5(2p_{y,0})]^2$	Enlazante	18,5 (19,5)	
$(3a_1)^2$	$[c_6(1s_{HA}+1s_{HB})+c_7(2s_0)+c_8(2p_{z,0})]^2$	Parcialmente enlazante y parcialmente no enlazante (par libre)	14,7 (15,9)	
$(1b_1)^2$	$(2p_{x,0})^2$	No enlazante (par libre)	12,6 (13,9)	

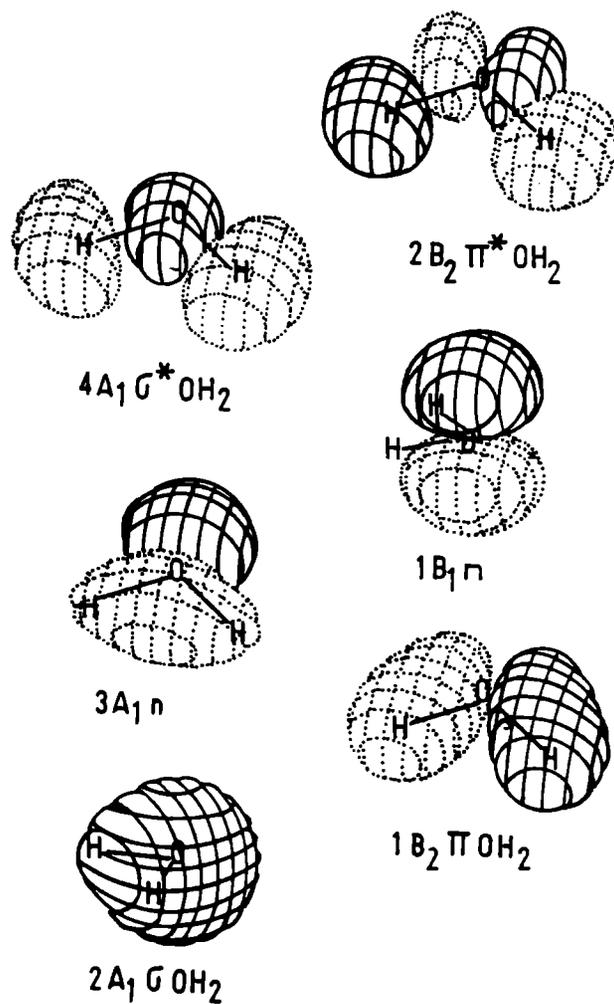


Fig. IV.4 - Orbitales moleculares deslocalizados del agua (de ref. 167).

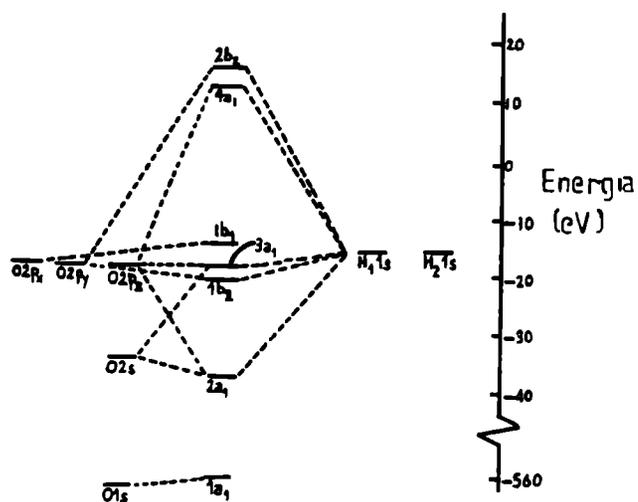


Fig. IV.5 - Diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares del agua, tomado de ref. 168.

El orbital $1b_2$, a diferencia del $1b_1$ es claramente enlazante. Los orbitales $2a_1$ y $3a_1$ contienen carácter enlazante y no enlazante. No es por lo tanto, totalmente correcto, afirmar que dos de los orbitales canónicos representan los pares libres y los otros dos son enlazantes. Sin embargo, dado que el orbital $3a_1$ tiene mayor carácter de par libre que el $2a_1$ ⁽¹⁶⁸⁾, usualmente se hace referencia a las densidades electrónicas resultantes del $1b_1$ y del $3a_1$ como a los pares libres, ignorando el carácter mezcla del $2a_1$.

La disociación del agua puede conducir potencialmente a varias especies químicas adsorbidas en la superficie metálica, de las cuales las más sencillas y frecuentes son el radical OH, Oxígeno atómico e Hidrógeno atómico (Fig. IV.6).

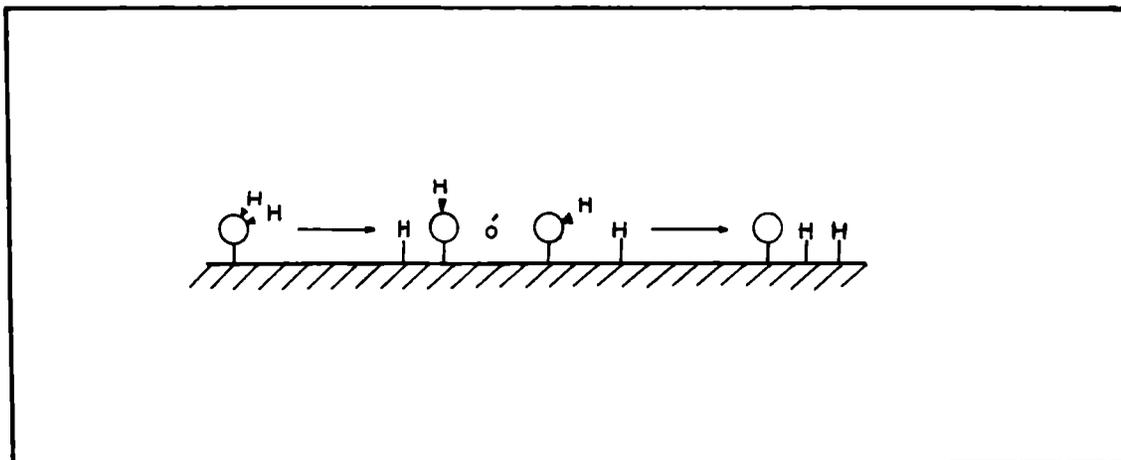


Fig. IV.6 - Ilustración esquemática de las reacciones de disociación posibles de agua adsorbida.

El radical OH pertenece, por simetría, al grupo $C_{\infty v}$ (165). Sus orbitales moleculares canónicos y el diagrama de energía correspondiente se representan en las Figuras IV.7 y IV.8, respectivamente.

No se considera oportuno detenerse en el tratamiento de los orbitales del Hidrógeno atómico, dada la simplicidad de un estado $1s$ de simetría esférica.

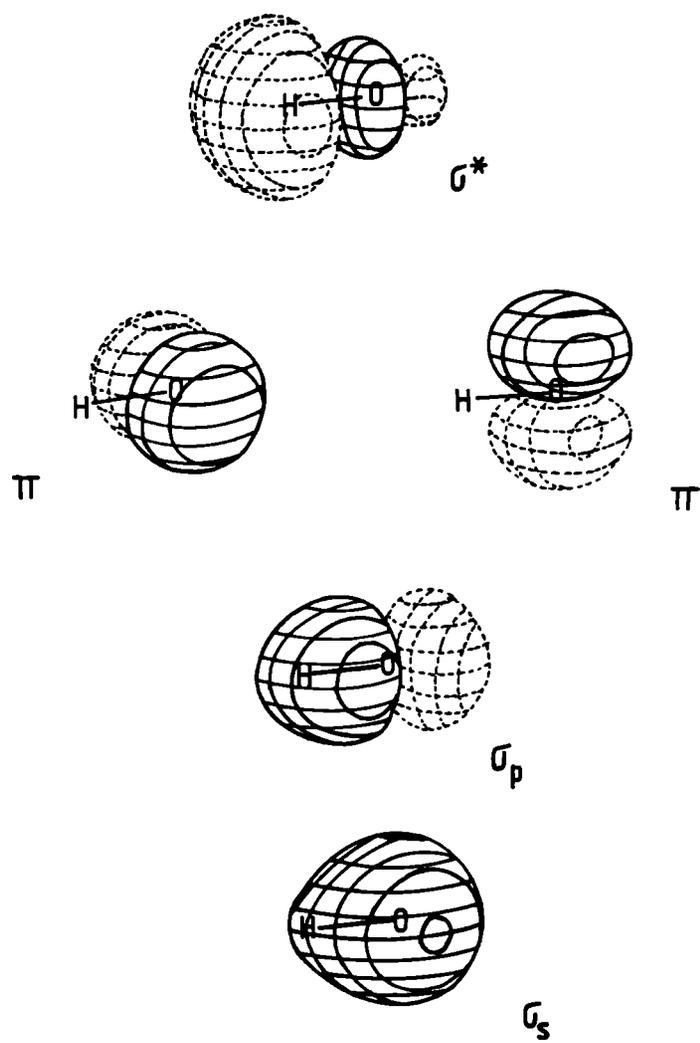


Fig. IV.7 - Orbitales moleculares deslocalizados del OH (de ref. 167).

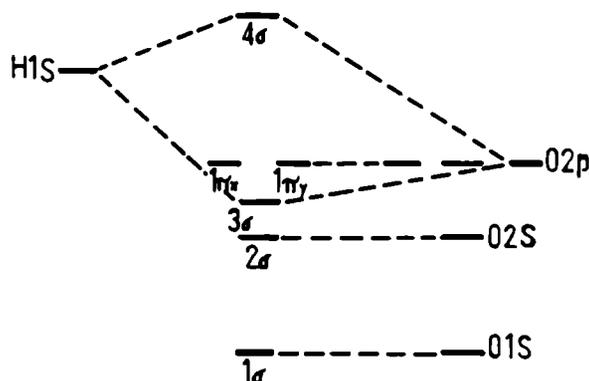


Fig. IV.8 - Diagrama de correlación de orbitales moleculares de OH (no a escala). El orbital 1π es el más alto ocupado y se encuentra parcialmente lleno en el radical neutro, y completamente lleno en la especie OH^- .

IV.2. Características generales de la interacción de agua y sus productos de descomposición con superficies metálicas

Debido a la gran cantidad de estudios realizados, vinculados con la adsorción de agua en superficies metálicas, particularmente monocristalinas, se han llegado a establecer características generales, comunes a todos los casos de adsorción no disociativa⁽¹⁴⁴⁾:

- El agua se une a la superficie a través del Oxígeno, comprometiendo en esta unión a los orbitales no enlazantes, fuertemente direccionales. Enlaces Hidrógeno con la superficie son muy raros.

- La unión está acompañada de una transferencia de carga neta a la superficie. En consecuencia, el agua se comporta como una base de Lewis. La transferencia de carga a la superficie se manifiesta en una disminución de la función trabajo por adsorción.

- Dado que los orbitales involucrados en la adsorción no contribuyen a los enlaces internos de la molécula, la unión a la superficie no modifica sus características esenciales. El ángulo interno, longitudes de enlace y frecuencias vibracionales están sólo débilmente perturbados por interacción con la superficie, en comparación con los valores correspondientes a fase gaseosa.

- La formación de enlaces Hidrógeno entre las moléculas adsorbidas es frecuente, aun a muy bajos cubrimientos, ya que el enlace Hidrógeno entre dos moléculas de agua es energéticamente competitivo con el enlace molécula-sustrato.

Debido a esta última característica, es difícil encontrar moléculas de agua aisladas sobre la superficie, y la mayoría de los conocimientos del enlace de adsorción provienen de cálculos teóricos. Estos cálculos teóricos^(51,52,64,124,158) predicen enlace a través del Oxígeno y apoyan una transferencia de carga hacia el metal, que se logra por deslocalización de los electrones no enlazantes en la banda de conducción del metal, siendo por lo tanto los orbitales $3a_1$ y $1b_1$ los más importantes para la formación del enlace de adsorción.

Al discutir el sitio de adsorción energéticamente más favorable, el modelo más simple es aquel en el cual la interacción superficie-adsorbato se considera como una simple química ácido-base de Lewis⁽¹⁶⁹⁾. El agua adsorbida, actuando como donador de electrones, es una base de Lewis, siendo el metal, aceptor de electrones, ácido de Lewis. En una superficie atómicamente lisa, los sitios de adsorción on top son deficientes de electrones, y por consiguiente más acídicos. Sobre la base de este sencillo argumento, se puede esperar que el agua ocupe un sitio de adsorción on-top en la superficie metálica, lo que está de acuerdo con la mayoría de los cálculos y con las pocas medidas experimentales que pueden permitir la determinación del sitio de adsorción^(159,161).

Dejando de lado el esquema sobresimplificado del tratamiento ácido-base y analizando los orbitales canónicos involucrados en el enlace de adsorción, se concluye que el enlace se forma principalmente por el solapamiento de los orbitales d del metal con los orbitales no enlazantes del agua. Se prefiere postular una geometría inclinada con respecto a la normal a la su

perficie, resultado de la competencia entre los orbitales $3a_1$ y $1b_1$, ya que el solapamiento óptimo del orbital $3a_1$ se logra para una geometría perpendicular y el del $1b_1$ para una geometría paralela a la superficie metálica. Si bien se espera que esta inclinación exista para el agua adsorbida sobre todas las superficies metálicas, por ser una propiedad inherente a la molécula misma, no cualquier cálculo teórico y/o medida experimental permite discernir entre las distintas orientaciones con respecto a la superficie. Para su comprobación teórica se encuentra siempre mayor número de limitaciones, determinadas por la representación de la superficie (elección del tamaño del cluster) y método de cálculo accesible, cuanto mayor sea el número atómico del metal. Cálculos LD (*Local Density Approximation* - Aproximación de Densidad Local) indican una orientación de 55° con respecto a la normal a la superficie para agua adsorbida en Al(100)^(52,124,170), con una diferencia de 0,1 eV en 0,5 eV totales en las BE. Cálculos X α para agua en Cu₅ con una base GTO (*Gaussian-type orbitals* - base de orbitales gaussianos)⁽¹²⁵⁾ confirman también esta inclinación, pero cálculos HF (Hartree-Fock) de agua sobre Ni⁽¹⁷¹⁾ no reproducen la geometría inclinada, probablemente por una elección no adecuada de la base. Cálculos semiempíricos tales como, EHM, ASED^(51,64) tampoco son sensibles a variaciones en la geometría del sistema de adsorción. Es evidente que los métodos de mayor exactitud, que permiten reproducir la geometría inclinada, limitan más fuertemente el tamaño del cluster, por lo que el método deberá elegirse de acuerdo a las características que interesan del sistema en estudio. No resulta siempre determinante poder reproducir una geometría inclinada sino trabajar con un método que permita emplear clusters de mayor tamaño.

La magnitud del enlace químico agua-superficie metálica es del orden de 40 a 65 kJ/mol (10 a 15 kcal/mol ó 0,4-0,7 eV). El agua es, por lo tanto, una especie débilmente quimisorbida, en el límite entre la fisisorción y la quimisorción.

Para la adsorción de OH en la superficie metálica, que ocurre a través del Oxígeno, se han propuesto geometrías perpendiculares o inclinadas. Ambos productos de descomposición del agua, OH e H, son especies pobres en electrones, y en un esquema ácido-base se comportarán como ácidos de Lewis (acep-

tores de electrones) y tenderán a ocupar sitios de elevada densidad electrónica local (hollow o bridge). Sin embargo, se ha encontrado en más de una oportunidad adsorción de OH on top (20,51,64). Considerando los orbitales canónicos del OH (Fig. IV.8), los de mayor energía son los 1π , cuya interacción con la superficie sería más efectiva en un sitio de mayor coordinación. Sin embargo, de acuerdo a las características electrónicas de los distintos metales considerados puede resultar más efectiva la interacción de los σ_p , favoreciendo una geometría de adsorción lineal de características similares a las descritas para el agua. Esto se confirma por el corrimiento del $(OH)_{ad}$ desde un sitio bicoordinado a uno lineal para cargado positivo de una superficie de Fe⁽²⁰⁾. El desplazamiento hacia niveles inferiores de energía de la banda d del metal la ubica energéticamente más próxima a los orbitales σ_p del OH y la geometría lineal se favorece cuando la superficie metálica se carga positivamente.

Aceptando condicionalmente la validez de estos resultados, generalizados para la adsorción de agua en superficies metálicas monocristalinas, obtuvimos nuestros propios resultados, que confirman los analizados hasta ahora.

IV.3. Cálculo semiempírico del comportamiento adsorptivo de una molécula de agua en Pt(100) y Pt(111)

Luego de haber presentado en forma general las principales características de la adsorción de agua sobre superficies metálicas, enfocaremos el sistema que nos interesa: agua-Pt monocristalino. El estudio del comportamiento adsorptivo de agua en Pt(100) y Pt(111) involucra:

- El conocimiento de sitios, energías y orbitales comprometidos en la adsorción.
- La actividad catalítica de estas superficies para la descomposición de agua.

IV.3.1. Sitios, energías y orbitales involucrados en la adsorción

El sitio de adsorción más favorable para una especie dada será aquel asociado con la menor energía del sistema adsorbido.

Dado que el cluster metálico permanece geoméricamente invariable durante el proceso de adsorción, resulta totalmente equivalente comparar energías totales del sistema adsorbido o energías puestas en juego en el proceso de adsorción, BE, calculadas como

$$BE = -(E_{Me.ad} - E_{Me} - E_{ad}) \quad (IV.1)$$

donde se incluye el signo negativo, que relaciona energías positivas con sistemas estables, para facilitar la comparación con otros valores de la bibliografía ($E_{Me.ad}$ = energía del sistema adsorbido, E_{Me} = energía del cluster adsorbido y E_{ad} = energía del adsorbato libre).

El empleo de BE nos permite además comparar la fuerza del enlace de adsorción sobre clusters de distinta geometría, tamaño y/o carga superficial ya que su cálculo, que implica la sustracción de la energía propia del cluster, nos independiza de éste, teniendo en cuenta sólo el efecto que produce en el enlace.

La Tabla IV.2 permite comparar los valores de energía de adsorción en cada uno de los sitios superficiales para las dos estructuras consideradas.

TABLA IV.2: Energías de adsorción calculadas, BE (eV) para los distintos sitios de adsorción sobre superficies de Pt(111) y Pt(100).

Sistema	On-top	Bridge	Hollow	
			(3-1)	(3-3)
Pt(111).H ₂ O	0,4181	-0,5789	0,0881	0,4038
Pt(100).H ₂ O	0,5738	-0,3247	-1,8664	
Pt(111).H	3,8971	4,1004	4,1298	4,2138
Pt(100).H	3,9699	4,3950	3,5290	

En total acuerdo con los lineamientos generales presentados (Sección IV.2) y con los resultados encontrados por otros autores, nuestros resultados indican adsorción on-top sobre ambas estructuras, siendo la superficie Pt(100) la más reactiva. La mayor densidad de empaquetamiento de las superficies Pt(111) se refleja no sólo en su menor reactividad sino también en una mayor energía de cohesión por átomo metálico (calculada considerando una configuración d^{10} para cada átomo de Platino aislado).

El análisis de los niveles de energía del agua y del Platino (Figs. IV.9 y IV.10), demuestra que la proximidad de los orbitales del agua al fondo de la banda s_d del metal favorece la formación del enlace de adsorción, el que fundamentalmente resulta de la estabilización de los orbitales $3a_1$ del agua (con menor contribución del $1b_1$) por deslocalización en la banda metálica. Siendo los $3a_1$ los que más fuertemente contribuyen a la formación del enlace adsorptivo, la direccionalidad de este orbital determina la posición de adsorción on-top. El $1b_1$ contribuye más a la formación del enlace de adsorción bridge⁽²⁰⁾.

La geometría de adsorción del adsorbato, que ubica el plano del agua (que contiene el Oxígeno y los Hidrógenos) perpendicular a la superficie, coincide con la encontrada por otros métodos de cálculo⁽⁵¹⁾ y está sustentada además por medidas experimentales^(160,162). Aunque cabe suponer, según se comentó antes, la mayor estabilidad de una geometría inclinada respecto a la normal, no se han encontrado resultados, ni experimentales ni teóricos, que permitan optar para esta configuración para agua adsorbida sobre Pt monocristalino. Tanto los cálculos ASSED como EHM estabilizan el agua perpendicularmente adsorbida en la superficie.

El comportamiento donador del agua se hace evidente en el análisis de las energías HOMO-LUMO: el LUMO del cluster desnudo se transforma en HOMO del sistema adsorbido, es decir, el nivel de energía desocupado más bajo, $E = -11,58$ eV, se transforma en el más alto ocupado (Fig. IV.9). Esto no implica una transferencia directa de electrones al primer nivel desocupado del sustrato sino que la deslocalización de los electrones del agua en el fondo de la banda modifica la energía de todos los niveles. Este sentido de transferencia electrónica se confirma por el análisis de las poblaciones atómicas orbitales, que

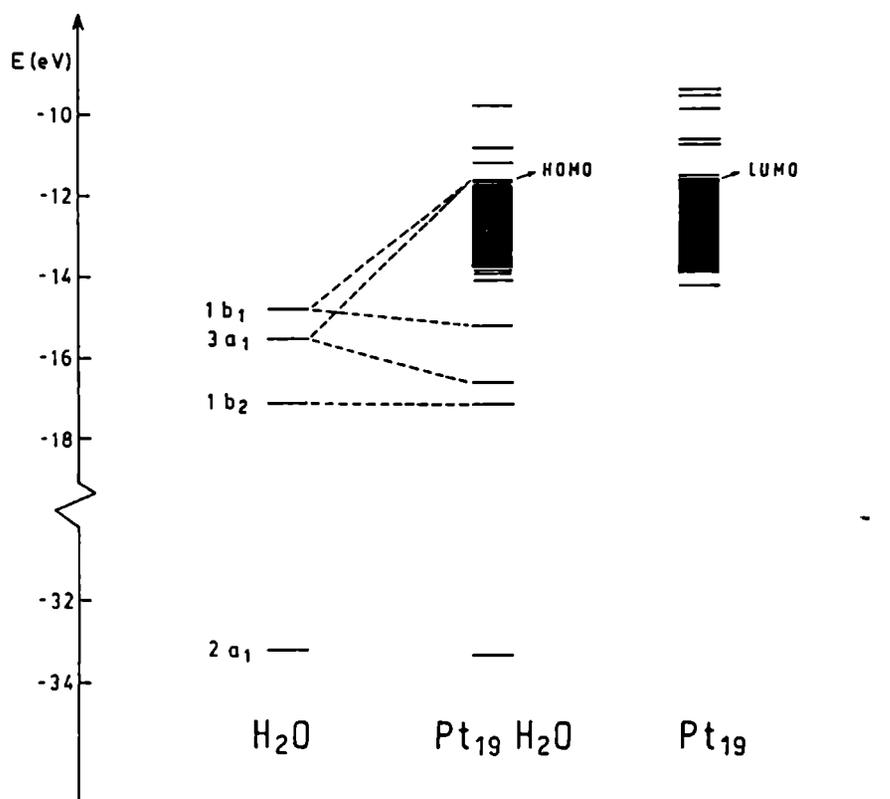


Fig. IV.9 - Posición de los niveles de energía, según resultan de los cálculos, para agua, $(\text{Pt})_{19}$ y agua adsorbida on top en $(\text{Pt})_{19}$, para una superficie Pt(111) sin carga. La estabilización del agua adsorbida es principalmente el resultado de la estabilización del orbital $3a_1$.

muestran una transferencia de carga desde el Oxígeno al metal (más notoria entre los orbitales perpendiculares a la superficie). El agua soporta una carga positiva (definición de Mülliken⁽¹⁷²⁾) debido a la deslocalización del par libre sobre los orbitales del cluster.

Cuando el Hidrógeno atómico se adsorbe sobre la superficie, los orbitales Δ no direccionales prefieren sitios de mayor coordinación. En una superficie Pt(111) se prefiere un hollow (3-3) mientras que en una Pt(100), un sitio bridge (Tabla IV.1). A diferencia de lo encontrado para OH, el comportamiento del Hidrógeno coincide con el que se espera como resultado de un análisis ácido-base, ya que los sitios mencionados son los de mayor densidad electrónica local de las superficies.

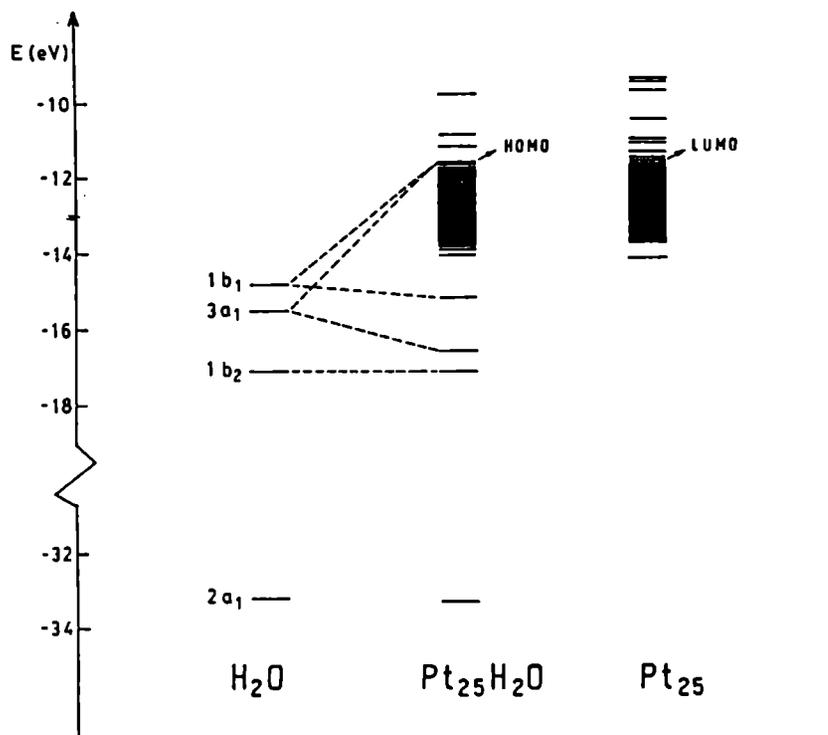


Fig. IV.10 - Posición de los niveles de energía, según resultan de los cálculos, para agua, $(Pt)_{25}$ y agua adsorbida on top en $(Pt)_{25}$ para una superficie Pt(100) sin carga. Igual que para la estructura Pt(111) (Fig. IV.9), la estabilización del agua adsorbida es el resultado de la estabilización del orbital $3a_1$.

A diferencia de lo encontrado para agua, no todos los cálculos publicados dan resultados coincidentes en cuanto al sitio de adsorción preferido para Hidrógeno atómico. Aunque Minot⁽⁶¹⁾ coincide con nosotros, se obtuvo también, por medio del mismo método de cálculo, una posición preferencial de adsorción de Hidrógeno on top⁽⁶²⁾ sobre Pt(100), resultado de más difícil interpretación en base a teoría de orbitales moleculares, y cuestionable además por resultar de cálculos de adsorción para una distancia constante entre el átomo de Hidrógeno y el plano superficial para los distintos sitios de adsorción, con la consiguiente variación de la distancia interatómica Pt-H. Para superficies Pt(111) existen suficientes determinaciones experi-

mentales como para que el sitio preferencial de adsorción quede fuera de discusión^(41,42).

No se analizó, en relación a la descomposición de agua, la posición de adsorción del radical OH, ya que sólo se comparan las energías involucradas en la separación del H, sin considerar la posible difusión del OH entre los sitios superficiales. Cálculos posteriores (Capítulo VII) confirman la coordinación lineal, en acuerdo con resultados ASED⁽⁵¹⁾, indicando que, en el caso particular del Pt, la adsorción de OH no se ajusta a los lineamientos básicos de un esquema sobresimplificado ácido-base de Lewis.

Al momento de realizar este primer cálculo, no se contaba con las expresiones para el cálculo de E_R (ec. III.5.2) para los distintos sistemas de adsorción. En consecuencia, se usaron las distancias Pt-O optimizadas por ASED⁽⁵¹⁾ (1,7 Å) para los sistemas Pt-H₂O y Pt-OH, y distancias tomadas de estructuras de complejos^(173,174), coincidentes con las calculadas por Koutecký y colab.⁽¹⁷⁵⁾ para Pt-H (1,6 Å). Estas distancias implican que el Oxígeno se encontrará a 1,7 Å de la superficie cuando el agua, o el OH se ubique en un sitio on-top, correspondiendo al Hidrógeno una distancia de 1,6 Å para esa geometría. La distancia a la superficie es menor para los sitios de mayor coordinación, aunque es mayor la longitud del enlace adsorbato-Pt. Datos experimentales^(41,42) para la adsorción de Hidrógeno confirman la menor distancia H-plano superficial de Pt, dada la geometría no lineal de este sistema de adsorción.

La proximidad entre las BE del sistema Pt-H₂O coordinado linealmente o en hollow (3-3) (Tabla IV.2), que podría indicar una competencia entre los dos sitios para la adsorción de agua, es luego eliminada por la corrección repulsiva.

IV.3.2. Actividad catalítica de estas superficies para la descomposición de agua

En relación al análisis de la interacción H₂O-Pt resulta importante preguntar si es válido hacer referencia a ella como un caso de catálisis heterogénea, es decir, si la superficie ejerce un efecto catalítico en la descomposición del agua.

El término efecto catalítico encierra en sí mismo dos aspectos, uno termodinámico y uno cinético. El aspecto termodinámico

mico se refiere a la modificación de la energía puesta en juego en una reacción por la presencia de un catalizador, mientras que el aspecto cinético, que involucra el parámetro tiempo, se relaciona con la variación de su velocidad. En este contexto resulta claro que un catalizador puede modificar los parámetros termodinámicos y/o cinéticos de una reacción. Dado que los cálculos que aquí se presentan implican la comparación de las energías asociadas a las distintas etapas de una reacción y el análisis del efecto que la superficie metálica ejerce sobre esta energía, el empleo del término efecto catalítico se refiere exclusivamente al aspecto termodinámico del mismo, más concretamente, a las modificaciones en la energía de activación de una reacción dada⁽¹⁷⁶⁾. Nos referimos en consecuencia a un mecanismo de reacción, esquematizado por el gráfico de la energía potencial involucrada en cada una de las distintas etapas en función de un parámetro apropiado (que llamamos coordenada de reacción), haciendo abstracción del parámetro tiempo (Fig. IV.11, IV.12). Este queda implícito, sin embargo, en el aspecto temporal de la sucesión de etapas consideradas, ya que no todas ocurren en forma simultánea.

Igualmente cabe preguntarse, aun en el contexto así delimitado, si es correcto referirse a la descomposición catalítica de agua sobre una superficie de Pt, dado que, si bien la altura de la barrera de energía potencial depende de las características de esta superficie, su disminución no es suficiente para que la reacción ocurra en condiciones de equilibrio de presión, temperatura y potencial de electrodo y en ausencia de especies coadsorbidas.

De acuerdo a lo comentado en la introducción se reserva el término *proceso catalítico* para procesos complejos, de aplicación técnica⁽¹⁷⁷⁾, y mecanismos no siempre conocidos, mientras que la fisicoquímica de las superficies trata *sistemas ideales*, accesibles a una interpretación mecanística a nivel microscópico. La fisicoquímica de las superficies permite así estudiar las etapas elementales de un proceso catalítico (ref.11, pag. 193). Sin embargo, cabe diferenciar conceptualmente *proceso catalítico* de *efecto catalítico*. Toda modificación energética que ocurra en estas etapas elementales se considera, en sí misma, un efecto catalítico.

Con esta premisa, la variación en los parámetros termodi-

námicos de la reacción, asociada con cambios en las características electrónicas del adsorbente, ya sea por modificación de la topología superficial (cara expuesta, existencia de defectos) o por cargado externo del electrodo, nos permite hablar de efecto catalítico al referirnos a la descomposición del agua adsorbida en Pt. Thiel y Madey⁽¹⁴⁴⁾ coinciden con estos conceptos al referirse a que la descomposición del agua adsorbida en una superficie metálica puede estar *cinéticamente impedida*, aunque la diferencia de energía entre productos y reactivos favorezca la reacción, si la barrera de activación para la disociación es suficientemente grande, refiriéndose además a la disminución de esta barrera por adsorción como actividad catalítica.

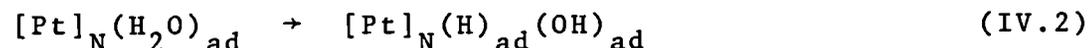
Antes de discutir, en este encuadre, mecanismos y energías de reacción, se definen ciertos conceptos, cuyo correcto uso es de fundamental importancia, de acuerdo a la forma sugerida recientemente por K.J. Laidler⁽¹⁷⁸⁾ para reacciones elementales:

Estado de transición o complejo activado: especie asociada a una región infinitesimal y arbitrariamente pequeña en el entorno del máximo de la curva de energía potencial.

Especie de transición: cada una de las especies intermedias de una reacción elemental, de distinta configuración atómica, entre las cuales el estado de transición constituye un caso particular. El término intermedio de reacción, usado a menudo como sinónimo, se reserva para la descripción de reacciones compuestas, que suceden en más de una etapa elemental.

Energía de activación (AE): diferencia de energía entre el estado de transición (complejo activado) y el estado inicial.

Teniendo en cuenta los conceptos definidos hasta el momento, se estudia la actividad catalítica de superficies de Platino, planteando el proceso como una reacción de descomposición:



Las energías puestas en juego en cada etapa se comparan con las correspondientes a la molécula de agua aislada en estado gaseoso. La reacción (IV.2) se investiga en Pt(111) y en Pt(100). Obviamente, no es suficiente comparar las energías de reactivos y productos. Debe postularse un mecanismo de reacción y calcu-

lar la energía asociada a cada una de las especies de transición, además de las correspondientes a los estados inicial y final. Esto permite encontrar, para el mecanismo postulado, la geometría del estado de transición y comparar las energías de activación (AE) sobre cada una de las estructuras cristalinas, logrando así justificar la diferencia de reactividad.

La variación de geometría más sencilla del adsorbato para producir la descomposición de agua según (IV.2) consiste en ubicar paulatinamente la unión O-H paralela a la superficie metálica mediante una torsión angular que mantenga invariable el ángulo H-O-H, estirándola luego hasta que, al romperse la unión, el Hidrógeno atómico quede ubicado en el sitio superficial energéticamente favorecido.

Sobre una superficie Pt(100) un estiramiento de 0,4 Å paralelo al enlace Pt-Pt es suficiente para que el Hidrógeno alcance las coordenadas x,y que definen un sitio bridge (ubicando el enlace de adsorción sobre la coordenada z). En una superficie Pt(111) son necesarios 0,6 Å, en una dirección rotada 30° con respecto al enlace Pt-Pt, para alcanzar las coordenadas x,y que definen el sitio hollow. Sin embargo, en ambos casos, la máxima energía se alcanza para una longitud del enlace O-H de 1,4 Å. Esto permite considerar, sobre ambas estructuras superficiales sin carga, la misma geometría del estado de transición, en lo que a la molécula de agua concierne. La Tabla IV.3 contiene las energías calculadas para cada uno de los estados antes descritos, los cuales se representan, para cada una de las estructuras superficiales, en las Figuras IV.11 y IV.12.

Dado que el estado de transición (complejo activado, especie de transición de mayor energía) corresponde, para ambas estructuras superficiales, a un estiramiento de 0,4 Å del enlace O-H, no se descarta la posibilidad de que, sobre Pt(111), este estiramiento dirija el Hidrógeno hacia la posición bridge, pudiendo de esta forma lograr una cierta estabilización por bicoordinación con el metal, que disminuya la AE. Este mecanismo concluiría mediante la difusión superficial del Hidrógeno al sitio hollow (3-3), en el cual la adsorción le confiere mayor estabilidad. La energía de activación calculada para el estiramiento H-O direccionado a un sitio bridge en Pt(111), da un valor muy semejante al calculado para un estiramiento directo ha-

cia el hollow, e igualmente superior a la AE para la descomposición sobre Pt(100). Comprobado ésto, y dado que el tener que considerar la difusión posterior de H nos llevaría a comparar una reacción elemental con una compleja (que ocurre en dos etapas sucesivas) elegimos los mecanismos representados en las Figuras IV.11 y IV.12 para analizar el efecto de ambas estructuras superficiales.

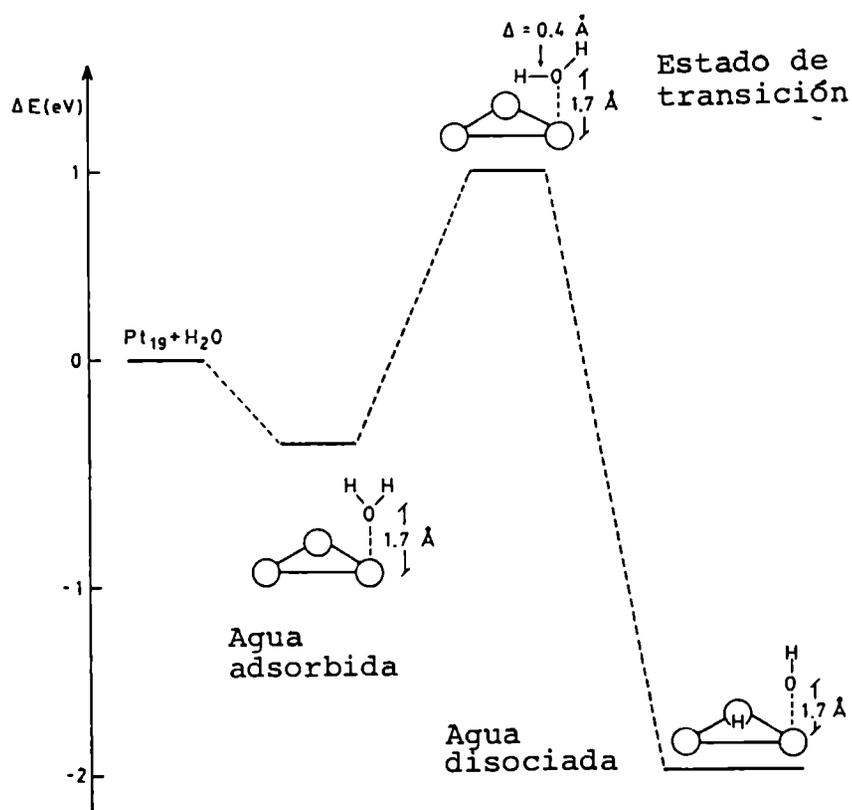


Fig. IV.11 - Adsorción y reacción de agua sobre un cluster $(Pt)_{19}$ que modela una superficie Pt(111). La coordenada de reacción se define en función de la distancia entre el átomo de H que se separa de la porción OH y el centro de masa del resto del ensamble. Las geometrías del estado adsorbido y del estado de transición se representan en forma muy simplificada, usando clusters pequeños. Para los cálculos se usaron los clusters representados en la Fig. II.2.

TABLA IV.3: Cambios de energía (eV) para distintas etapas de la reacción de descomposición de agua, calculada como energía de la etapa considerada menos la energía del estado inicial. Estado inicial: distancia infinita entre agua y la superficie metálica. Especie de transición (1): unión O-H paralela a la superficie metálica. Estado de transición: unión O-H (aún paralela) estirada 0,4 Å. Especie de transición (2): estirada 0,6 Å. Estado final: agua disociada, OH e H en los sitios de adsorción energéticamente favorecidos. Los valores se dan para distintos potenciales de electrodo.

Sistema	Pt(111) + H ₂ O		Pt(100) + H ₂ O.			
Potencial de electrodo	-0,5 (eV)	0,0 (eV)	+0,5 (eV)	-0,5 (eV)	0,0 (eV)	+0,5 (eV)
Agua adsorbida	0,1962	0,4181	0,6099	0,3206	0,5739	0,7910
Especie de transición (1)	-0,1114	0,0120	0,1957	0,0704	0,2642	0,4612
Estado de transición	-1,0225	-0,9962	-0,8747	-0,6714	-0,5936	-0,4760
Especie de transición (2)	-0,6660	-0,8848	-0,9448	--	--	--
Estado final	2,2860	1,9724	1,7901	1,7997	1,6000	1,4683

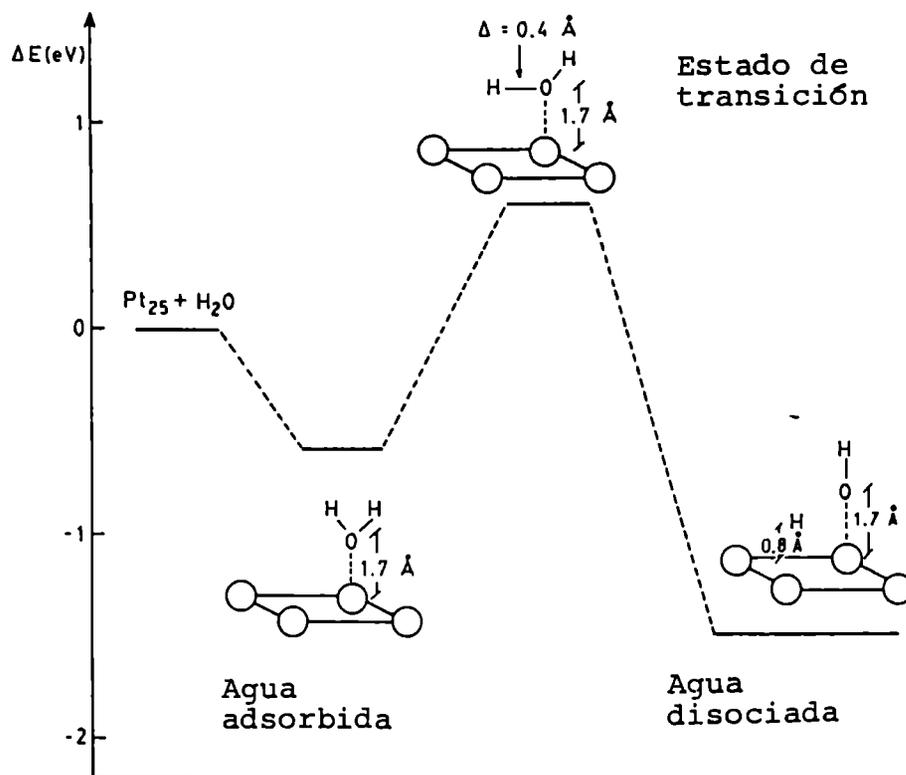


Fig. IV.12 - Adsorción y reacción de agua sobre un cluster $(Pt)_{25}$ que modela una superficie $Pt(100)$. La coordenada de reacción se define en función de la distancia entre el átomo de H que se separa de la porción OH y el centro de masa del resto del ensamble. Aunque se emplean clusters pequeños para representar las geometrías de los distintos estados, los cálculos se realizaron con los clusters de la Fig. II.2.

No existe evidencia experimental de correspondencia alguna entre las geometrías propuestas para las etapas de la reacción y las geometrías reales de los intermedios involucrados. De hecho, el OH paralelo a la superficie metálica no constituye una configuración estable para el agua adsorbida⁽¹⁴⁴⁾, pero puede alcanzarse mediante modos vibracionales de amplitud grande tales como libraciones de *rocking* (balanceo) o translaciones impedidas (transiciones impedidas por efecto de momento dipolar para el estado adsorbido) (Fig. IV.13)⁽¹⁷⁹⁾.

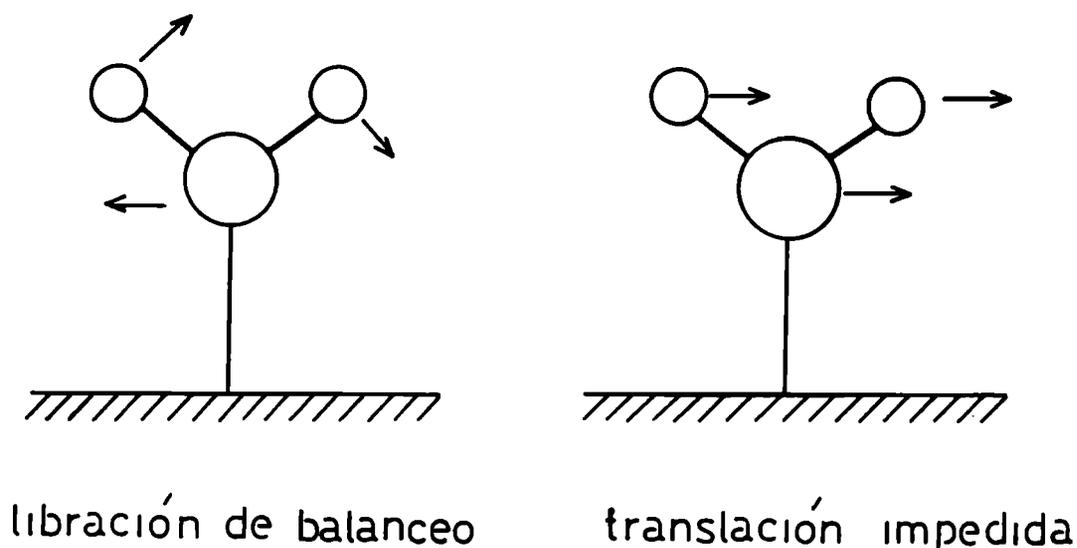


Fig. IV.13 - Posibles modos de vibración que pueden permitir, a la molécula de agua, alcanzar la geometría propuesta para el intermedio de transición.

IV.3.3. Interpretación mecanística de la influencia de la topología en la reactividad

Antes de discutir cómo pueden modificarse las características cinéticas por variaciones de distribución electrónica extendidas sobre toda la superficie metálica, analizaremos el efecto de variaciones estructurales, equiparables a efectos locales de distribución electrónica, más notorios en presencia de defectos o dislocaciones superficiales. Por su naturaleza localizada, modifican fundamentalmente los sitios de adsorción, siendo responsables de la dependencia topológica de la actividad catalítica de los metales.

En el caso particular del agua, dada la naturaleza fuertemente localizada del enlace de adsorción a la superficie metálica, las variaciones estructurales no modifican su geometría de adsorción, pero el efecto se hace sentir sobre los productos resultantes de su descomposición.

Cuando el enlace O-H de la molécula de agua adsorbida se estira de 1,4 a 1,6 Å sobre una superficie Pt(111), la interacción del Hidrógeno con los átomos metálicos gana importancia frente a la interacción de éste con el átomo de Oxígeno (interacción O-H), al alcanzar las coordenadas del hollow (3-3), aunque a mayor distancia del plano superficial que la que corresponde a la geometría de equilibrio para su adsorción. La coordinación efectiva en el hollow que resulta de este efecto, que se hace evidente en la densidad local de carga negativa sobre el átomo de Hidrógeno, característica del estado disociado (Tabla IV.4) disminuye la energía total del sistema, definiendo así el estiramiento O-H en 0,4 Å la geometría del estado de transición. La existencia de la densidad local de carga negativa sobre el Hidrógeno confirma la mayor importancia de la interacción Pt-H que H - O para la geometría asociada al estiramiento en 0,6 Å, sobre Pt(111) sin carga.

En Pt(100) no se requiere un estiramiento adicional al correspondiente a la geometría del estado de transición para que el Hidrógeno logre la bicoordinación energéticamente favorable, en condiciones semejantes a las descritas para Pt(111). La coordinación del Hidrógeno en el sitio bridge, ya para un estiramiento del enlace O-H de 0,4 Å, disminuye la energía del estado de transición mismo en Pt(100). En consecuencia, la AE (diferencia entre la energía del estado de transición y el estado inicial adsorbido) es mayor para la reacción catalizada por una superficie Pt(111) que por una superficie Pt(100), (Tabla IV.4), debido a que la geometría del estado de transición en la superficie Pt(100) logra ya contraponer un efecto estabilizante, por coordinación del Hidrógeno en bridge, a la desestabilización debida al estiramiento del enlace O-H.

La superficie Pt(100) no sólo es más reactiva frente a la adsorción de agua sino que también más activa para su descomposición.

Los cálculos analizan comparativamente la influencia de la estructura superficial en la energía puesta en juego en cada una de las etapas postuladas para la reacción de descomposición de agua, logrando justificar la diferencia encontrada.

TABLA IV.4: Energías de activación (AE), energías de adsorción (binding energies, BE) y densidades locales de carga sobre las especies adsorbidas (agua y sus productos de descomposición) para distintos potenciales de electrodo.

		Potencial		
		-0,5 (eV)	0.0 (eV)	+0,5 (eV)
Energía de activación (AE)	(111)	1,2190	1,4143	1,4850
	(100)	1,0000	1,1692	1,2670
Energía de adsorción de agua, BE (eV)	(111)	0,1960	0,4181	0,6100
	(100)	0,3200	0,5740	0,7900
Densidad local de carga sobre el agua adsorbida (estado inicial)	(111)	0,3606	0,4462	0,5568
	(100)	0,3461	0,4398	0,5563
Densidad local de carga sobre Hidrógeno adsorbido (estado final)	(111)	-0,1300	-0,0675	-0,0200
	(100)	-0,1273	-0,0582	-0,0080
Densidad local de carga sobre OH adsorbido (estado final)	(111)	-0,5983	-0,4802	-0,3060
	(100)	-0,5945	-0,4835	-0,3110

IV.3.4. Influencia de la estructura electrónica de un metal en su reactividad. Potencial aplicado al electrodo: segundo nivel de aproximación a la interfase electroquímica

Una determinada estructura metálica cristalina tiene, en condiciones de equilibrio, una distribución electrónica que la caracteriza, que se refleja en un determinado valor de la energía de Fermi, EF. Este valor es, en principio, único para una dada naturaleza y estructura. Sin embargo, no se puede establecer una correspondencia biunívoca si no se establecen con precisión los métodos empleados para su medida o cálculo. Las dis-

tintas técnicas experimentales que pueden utilizarse para su medida, a través de distintos métodos de determinación de la función trabajo (FT) que incluyen espectroscopías electrónicas, darán resultados distintos, pero la ubicación relativa de los distintos valores, correspondientes a naturaleza o topología variable, en una escala de energía será la misma independientemente del método de medida. Los métodos de cálculo teórico ofrecen, en este aspecto, la ventaja adicional de superar la imprecisión generada por la probable existencia de defectos superficiales, no detectados experimentalmente, al permitirnos trabajar con superficies ideales. Para evitar ambigüedades, las características del cálculo deben ser indicadas con precisión. Distintos resultados se obtendrán por cálculos de teoría de bandas, teoría de funcionales de densidad o cálculos semiempíricos. Los cálculos semiempíricos, en particular, dependerán principalmente de la forma de simular el sólido, como una distribución periódica o por medio de clusters (incluyendo todas las variables ya discutidas que afectan la definición de éstos) y de los parámetros elegidos para representar la base (sección III.3).

VARIABLES EXTERNAS, AJENAS A LA MEDIDA O CÁLCULO, PUEDEN MODIFICAR EF AL APARTAR EL SISTEMA DE LAS CONDICIONES DE EQUILIBRIO. Entre estas variables externas, quizás las más importantes son las de adsorción-coadsorción superficial y la aplicación de un potencial externo. Dado que ambos tienen efecto comparable, se han usado en medidas recientes técnicas de coadsorción para lograr potenciales de electrodo efectivo ^(44,45,47,49,50).

El contacto de la superficie metálica con el medio líquido (electrolito) genera una diferencia de potencial eléctrico que se puede medir con un circuito eléctrico apropiado. El potencial de electrodo depende de los constituyentes de la interfase (sólido y líquido en contacto) ⁽¹⁸⁰⁾. Este potencial de electrodo puede mantenerse a un valor constante, independientemente de las especies que coadsorban, forzándolo por medio del circuito externo y estará asociado a un determinado valor de EF. El potencial externo aplicado se constituye así en la magnitud más importante que condiciona las características electrónicas de un metal de topología definida en un medio electroquímico. Según se mencionó en la sección III.5, podemos simular, en nuestro encuadre semiempírico, la aplicación de un potencial exter

no modificando en forma adecuada los potenciales de ionización, parámetros de entrada al método. La parametrización más sencilla de la escala de potencial se logra asociando una modificación de 1,0 eV en los potenciales de ionización de valencia con una variación de 1 V en el potencial de electrodo. Esta parametrización es, desde ya, arbitraria, aunque puede sustentarse en la afirmación de que un cambio de 1,0 V en el potencial de un electrodo metálico en dirección positiva o negativa corresponde a un corrimiento de la estructura de la banda como un todo, incluyendo el nivel de Fermi, exactamente en 1,0 eV con respecto al nivel del vacío⁽¹⁸⁰⁾. Resulta de utilidad para analizar variaciones en el comportamiento del sistema, ya que el sentido de desplazamiento del nivel de Fermi al modificarse el potencial es el adecuado. Sin embargo, los estados superficiales en la doble capa electroquímica⁽¹⁸¹⁻¹⁸³⁾ (Fig. IV.14) no experimentan la misma caída de potencial, y el corrimiento de energía será siempre más pronunciado para el metal masivo que para los estados superficiales⁽¹⁸²⁾, siendo éstos los que pueden asociarse a la reactividad de la interfase cuyo comportamiento se desea reproducir. Esto significa que variaciones menores del VOIP deberán asociarse a una variación de 1,0 V del potencial de electrodo, ya que 1,0 V del potencial de electrodo corresponde a 1,0 eV del nivel de Fermi, pero no a 1,0 eV del VOIP, que, para el electrodo sumergido, corresponde a los estados superficiales⁽¹⁸³⁾.

Las interpretaciones cualitativas son correctas en todos los casos, ya que tanto los estados superficiales como los niveles de energía de la banda se desplazan en el mismo sentido para un dado sentido de carga del electrodo. Parametrizaciones más exactas podrán siempre lograrse sobre la base de la correcta reproducción de un dato experimental (Capítulo VII).

Por el momento, al no contar con tal dato dependiente del potencial para la adsorción de agua en electrodos monocristalinos de Pt, se simuló cargados positivos o negativos del electrodo asociando, en forma arbitraria y de acuerdo con otros autores^(19,20,107), modificaciones de 1,0 eV en los potenciales de ionización con 1,0 V del potencial de electrodo. En esta forma se analiza cómo varía la altura de la barrera de energía potencial (cómo varía la energía de activación) con el potencial de electrodo.

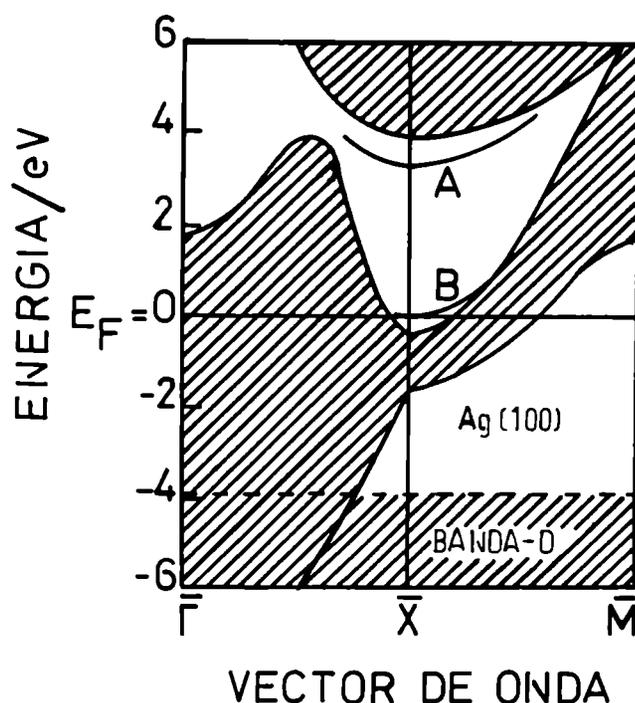


Fig. IV.14 - Estructura de una superficie Ag(100) con estados superficiales A y B (de ref.180).

En el marco cualitativo dentro del cual se puede tener certeza de la validez de las conclusiones, se estudiaron desplazamientos de $\pm 0,5$ eV a partir del cero, definido por los valores de VOIP que corresponden al nivel de Fermi del metal al vacío y asociado al concepto electroquímico de potencial de carga cero (carga nula sobre el electrodo metálico)⁽¹⁸⁴⁾. Estos resultados son suficientes para analizar tendencias en el comportamiento del sistema en función del potencial.

Si se analizan las variaciones que acompañan a la modificación del potencial se encuentra:

- La altura de la barrera (energía de activación (AE)) disminuye para cargados negativos de la superficie sobre ambas estructuras monocristalinas (Figuras IV.15, IV.16, Tablas IV.3 y IV.4).

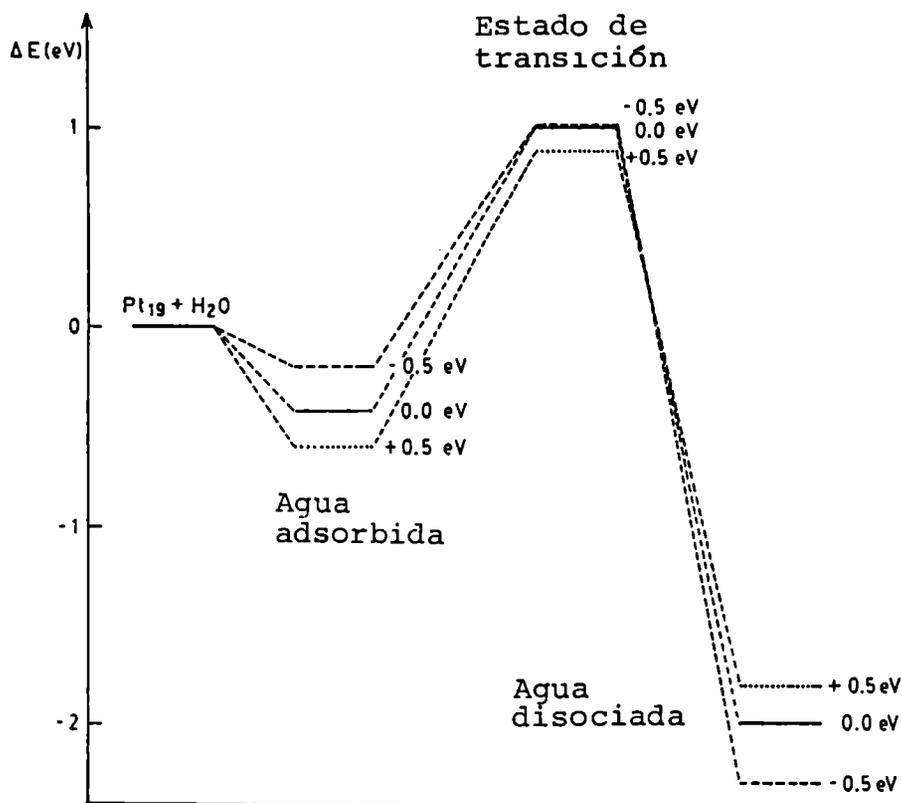


Fig. IV.15 - Diferencia de energía con respecto al estado inicial, para cada etapa de la reacción de descomposición, sobre una superficie Pt(111), para diferentes potenciales. (—) superficie sin carga. (----) potenciales catódicos. (.....) potenciales anódicos.

- La energía de adsorción de agua (BE) aumenta para potenciales positivos (Figuras IV.17 y IV.18) debido a la deslocalización más efectiva del par de electrones libres del agua en una banda sd de menor energía, efecto que se refleja en el aumento de densidad local de carga positiva sobre el átomo de Oxígeno, al ser los electrones del par libre responsables del carácter básico (donor) de la molécula de agua (Tabla IV.4).

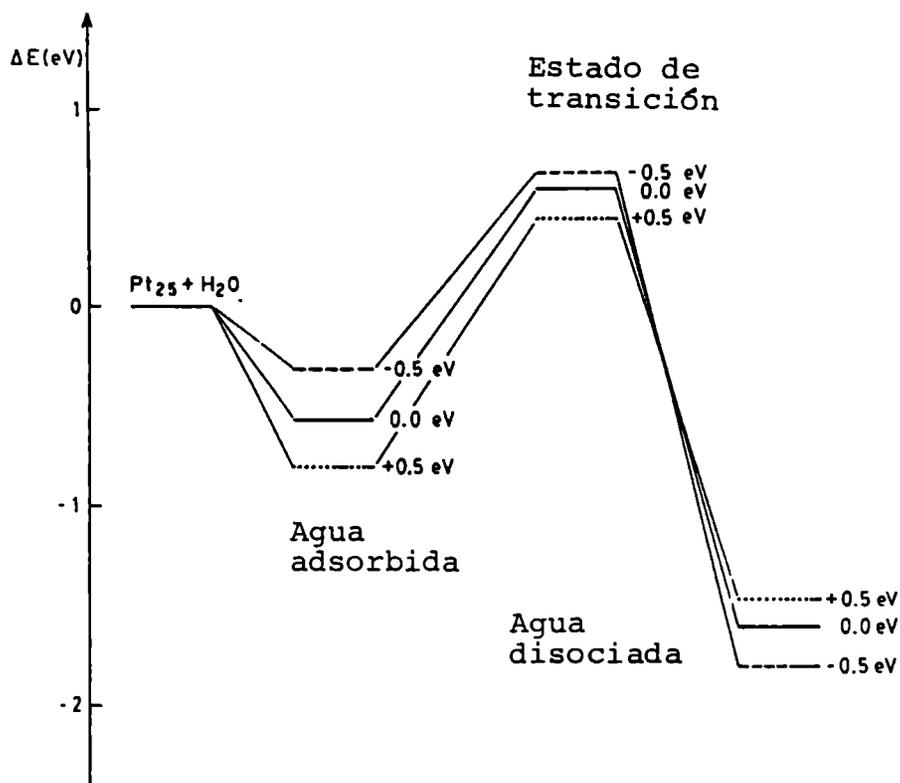


Fig. IV.16 - Diferencia de energía con respecto al estado inicial para cada etapa de la reacción de descomposición, sobre una superficie Pt(100), para diferentes potenciales de electrodo. (—) superficie sin carga. (----) potencial catódico. (....) potencial anódico.

- La energía del estado de transición varía en la misma forma, ya que sólo por la deformación de los orbitales enlazantes se logra la geometría asociada a éste, sin que los efectos perturbativos involucren orbitales responsables del enlace de adsorción.

Debido a la variación de energía de ambos estados adsorbidos en el mismo sentido, el análisis del mecanismo hasta esta etapa no justifica la variación de AE. El sencillo esquema ácido-base presentado en la sección III.3.2, pone de manifiesto que son distintas las interacciones que intervienen en la estabilización de los productos de descomposición. Al invertirse el

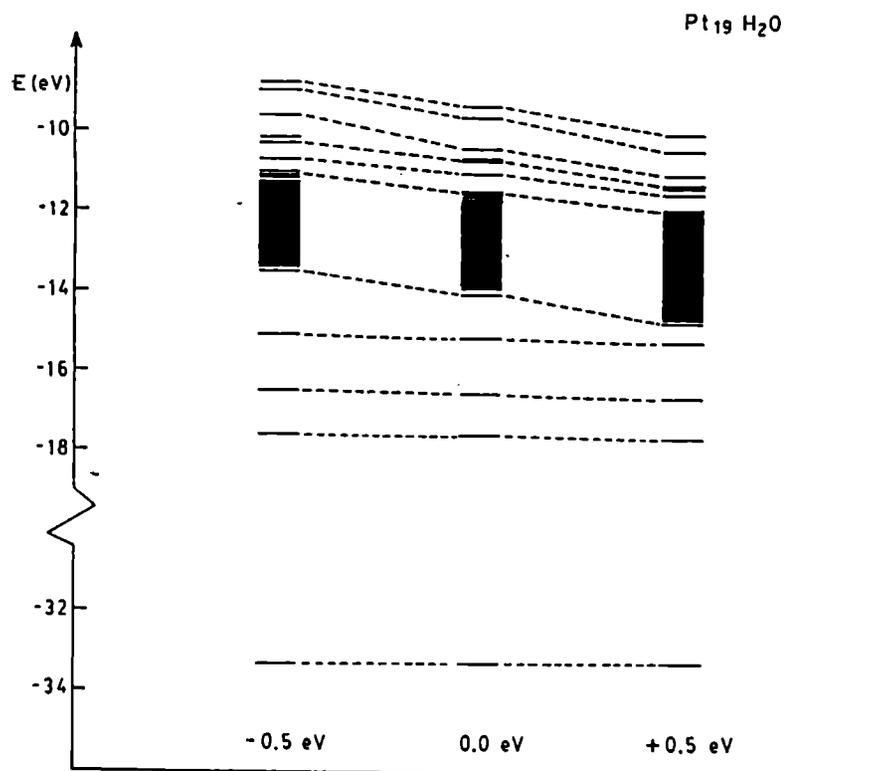


Fig. IV.17 - Dependencia de los valores de energía orbital con el potencial de electrodo para agua adsorbida sobre Pt(111).

sentido de transferencia de carga, se invierte el sentido de desplazamiento de la banda (sentido de variación del potencial) que favorece el enlace adsorptivo. La transferencia será más efectiva cuanto mayor sea la energía del nivel de Fermi. Dado que el H_{ad} y el OH_{ad} se comportan como buenos aceptores de electrones, el cargado negativo del electrodo ayuda a su estabilización a través de una transferencia de carga más efectiva hacia estas especies, que se pone de manifiesto en la variación de las densidades locales de carga (Tabla IV.4). La inminente estabilización de los productos adsorbidos genera así la disminución de la energía de activación en esa dirección. La menor estabilización del H para cargado positivo del electrodo se refleja incluso en la modificación de la geometría del estado de transición, ya que se requiere un mayor estiramiento del enlace O-H para que ésta sea efectiva (Tabla IV.3).

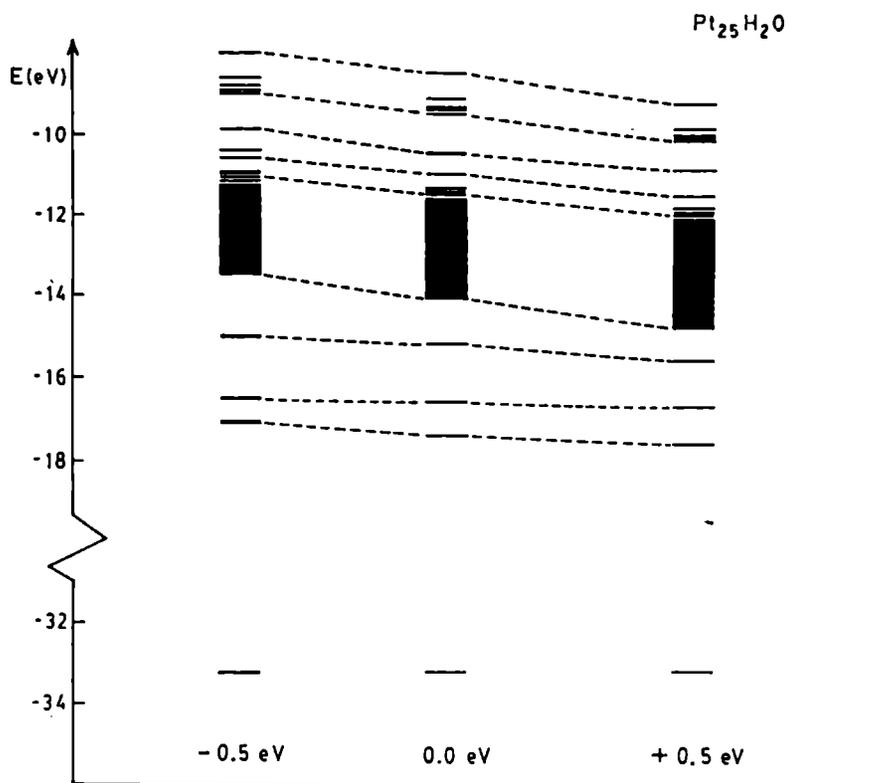


Fig. IV.18 - Dependencia de los valores de energía orbital con el potencial de electrodo para agua adsorbida sobre Pt(100).

IV.4. Comparación con las energías involucradas en la descomposición de una molécula de agua en estado gaseoso. Efecto catalítico de la superficie de Platino

El mismo mecanismo de descomposición de agua puede analizarse prescindiendo del sustrato metálico. Esto equivale a evaluar las energías asociadas al estiramiento de un enlace O-H de una molécula de agua aislada (agua en estado gaseoso), permaneciendo el otro enlace en reposo, desde su posición de equilibrio hasta que ambos fragmentos se encuentren separados una distancia infinita. La comparación de las energías involucradas cuando la superficie participa de alguna manera en el mecanismo de reacción o en total ausencia de ésta justifica la inferencia anterior (Sección IV.3.2) sobre el efecto catalítico de las superficies de Platino en la descomposición de agua.

La disociación del agua libre está acompañada de un permanente aumento de energía a medida que aumenta la longitud de la unión O-H, debido a la inestabilidad de las especies resultantes. Su estabilización por adsorción modifica notoriamente las energías a lo largo de la coordenada de reacción (Fig. IV.19).

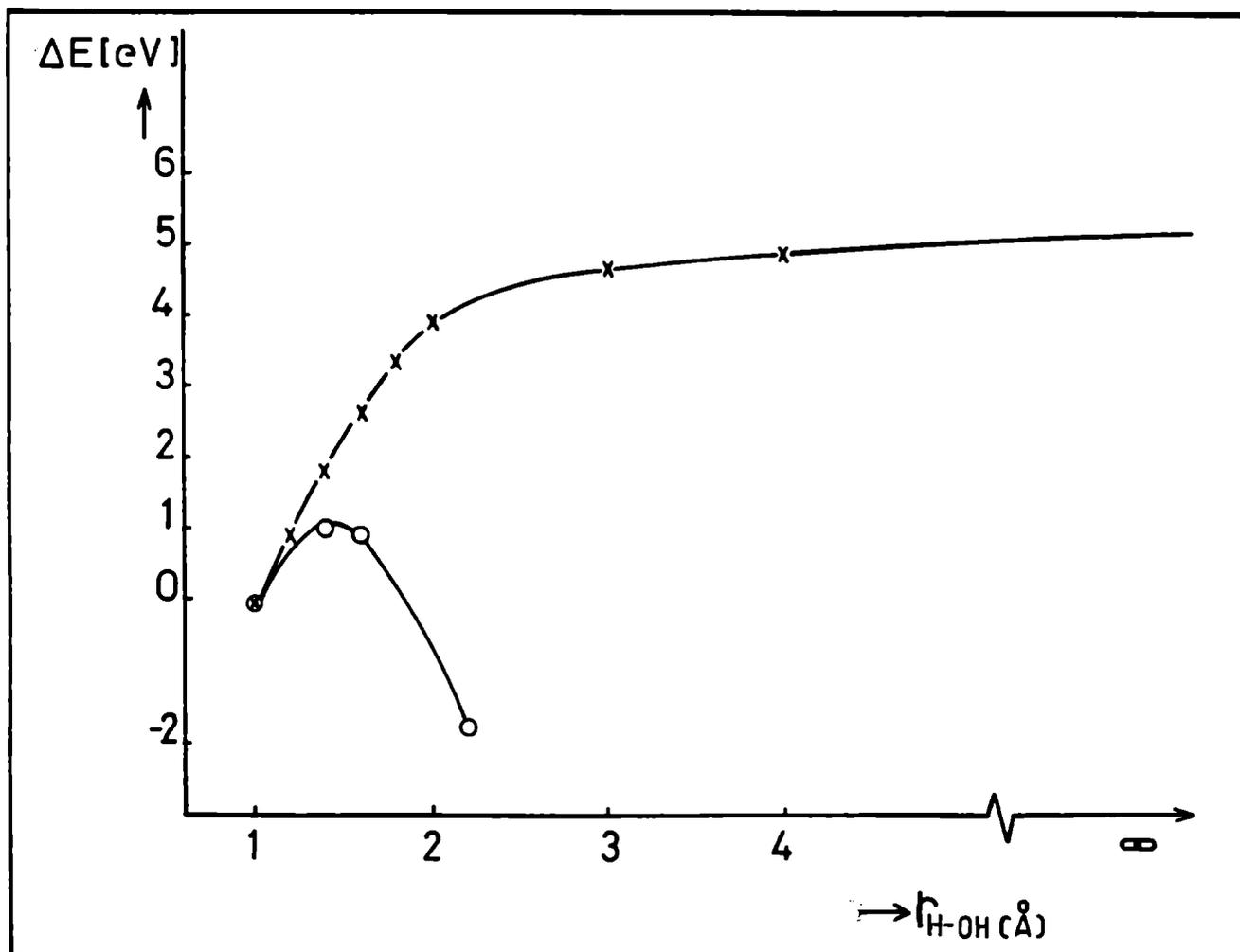
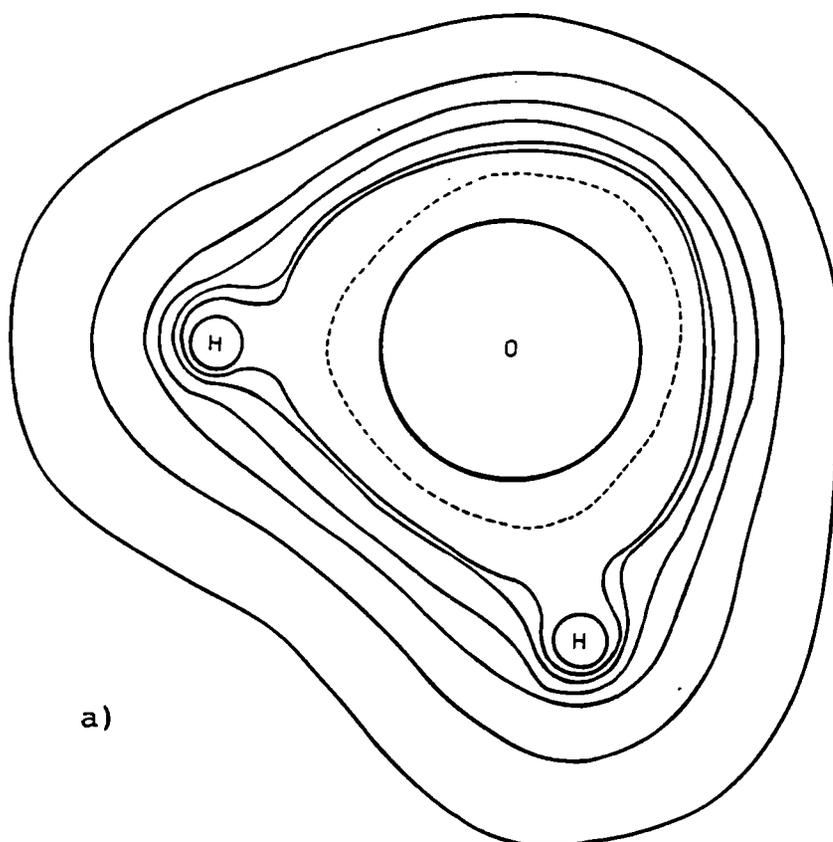


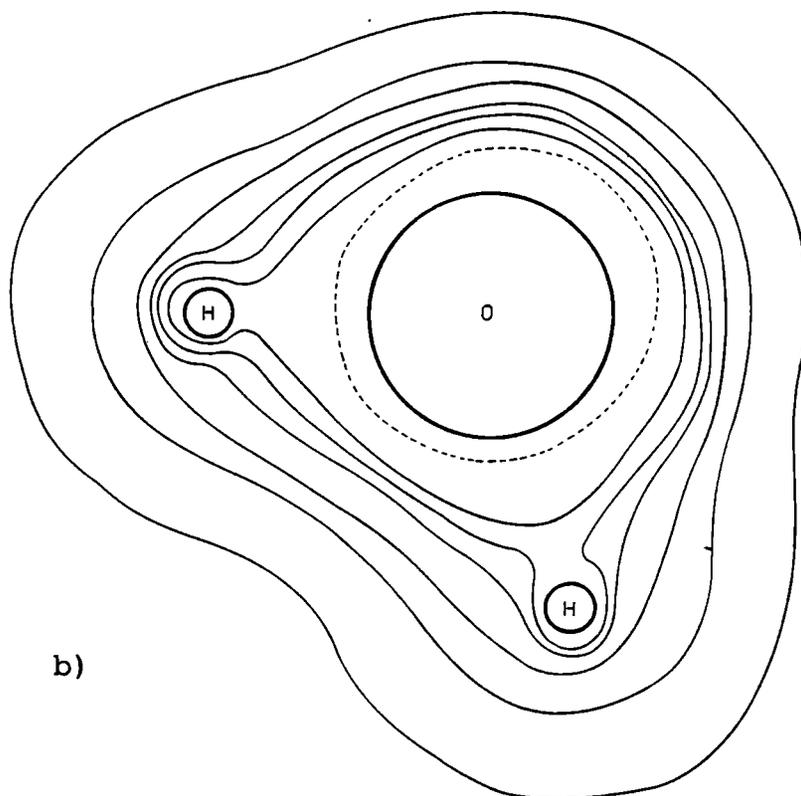
Fig. IV.19 - Variación de energía a medida que se estira la unión O-H, tomando como referencia la energía correspondiente a la geometría de equilibrio ($r_{\text{OH}} = 1,0 \text{ \AA}$). (x) agua libre, (o) agua adsorbida en Platino monocristalino.

Las Figuras IV.20 a-f permiten ver cómo se deforma el contorno de densidad electrónica característico de la molécula de agua tendiendo progresivamente a dos contornos independientes que involucran respectivamente OH e H. Para estiramientos de $0,4 \text{ \AA}$, correspondientes a la geometría del estado de transición para agua adsorbida, se hace nítida la separación del carozo esféricamente simétrico, centrado en el Hidrógeno. Esto demues-

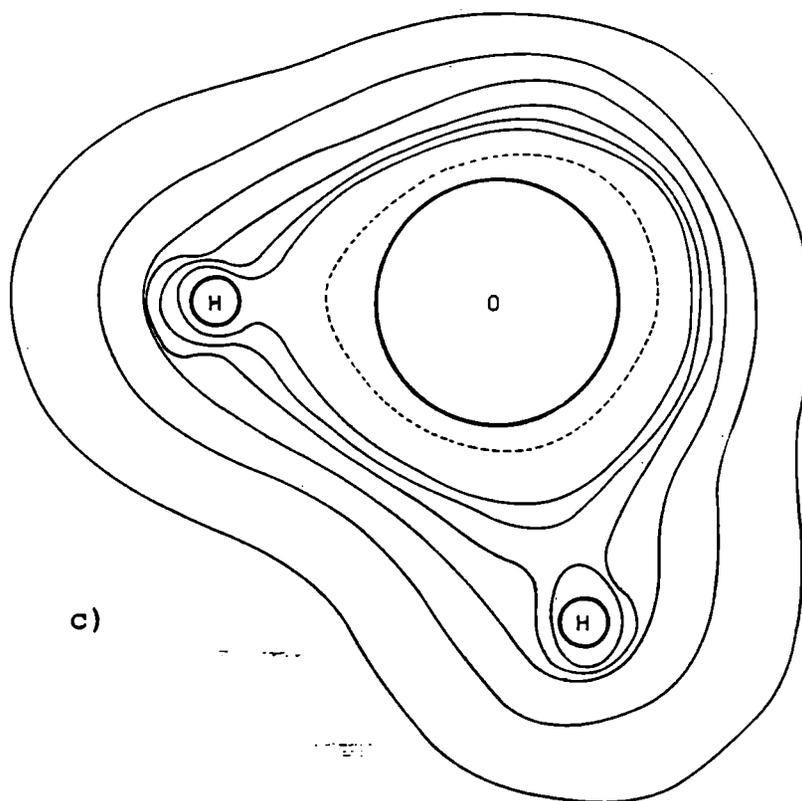
tra que en la estabilización por adsorción de los fragmentos resultantes se encuentra el origen del efecto catalítico de la superficie.

Debido a la imprecisión inherente al EHM para el cálculo de densidades de carga, que sólo permitiría evaluar cualitativamente variaciones a lo largo del camino de reacción, no resulta el método apropiado para el cálculo de mapas de densidad como los aquí presentados. Estos se calcularon en forma ab-initio, usando una base ST0-3G (base donde cada orbital, tipo Slater, es representado por una combinación lineal de tres orbitales gaussianos). Las distintas configuraciones representadas en la Fig. IV.20 se logran por el estiramiento de una unión OH sin deformación del ángulo H-O-H, que se mantiene constante en $104,5^\circ$).

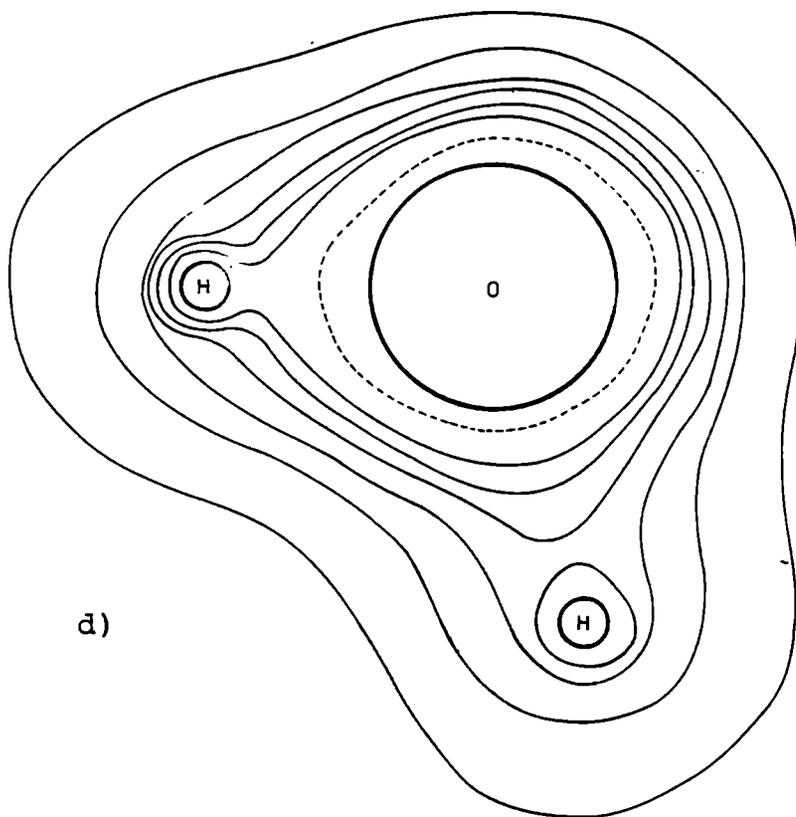




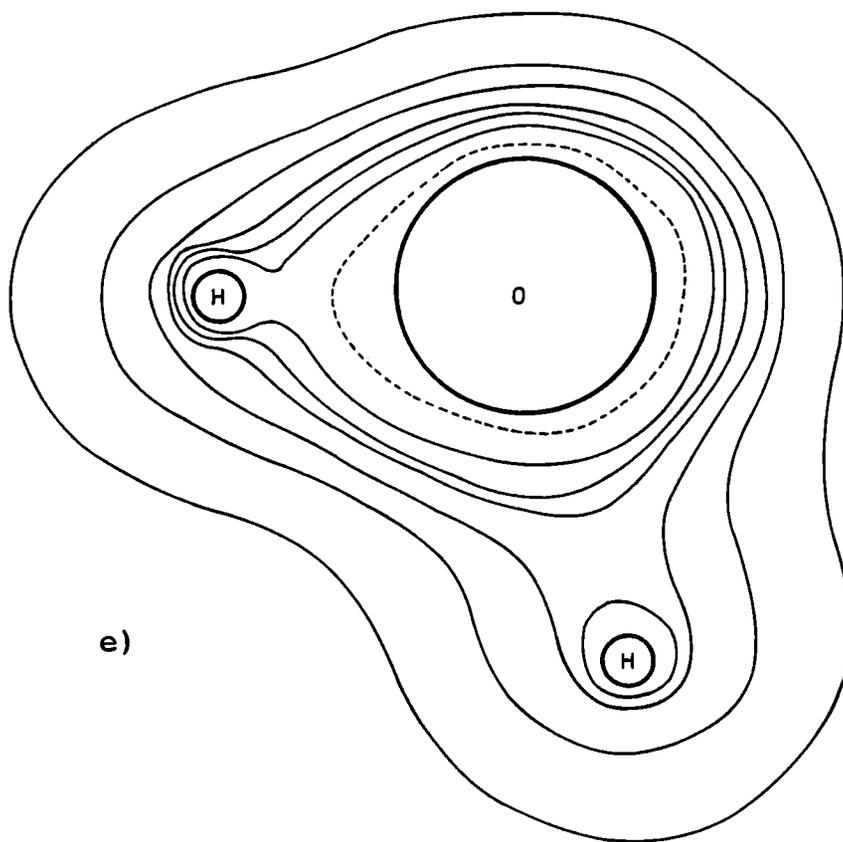
b)



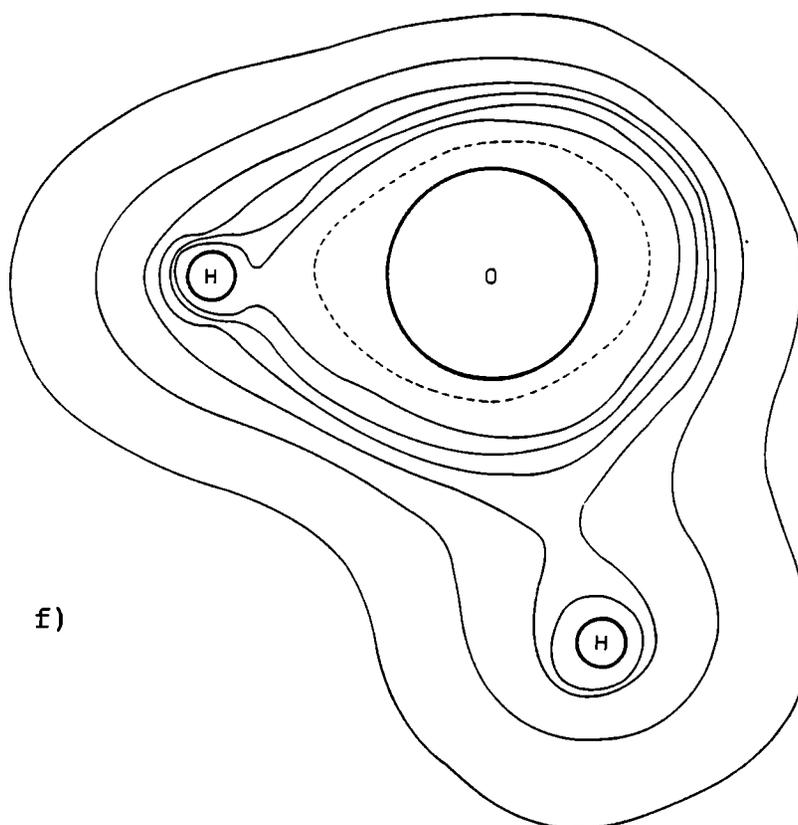
c)



d)



e)



f)

Fig. IV.20 - Contornos de densidad electrónica de la molécula de agua correspondientes a distintas etapas de su disociación. a) $r_{OH} = 0,957 \text{ \AA}$. b) $r_{OH} = 1,057 \text{ \AA}$. c) $r_{OH} = 1,157 \text{ \AA}$. d) $r_{OH} = 1,257 \text{ \AA}$. e) $r_{OH} = 1,357 \text{ \AA}$. f) $r_{OH} = 1,457 \text{ \AA}$. (r_{OH} = longitud del enlace O-H). Los contornos muestran un aumento de densidad desde afuera hacia adentro, de acuerdo a los valores (en unidades atómicas) 0,0225; 0,0675; 0,1125; 0,1575; 0,2025; 0,2475; correspondiendo la línea punteada a 0,3825, e indicando el trazo más grueso alrededor de los átomos, que la densidad a partir de ese contorno será mayor o igual que 0,4275.

IV.5. Efecto de las correcciones repulsivas en la geometría de las especies de transición del sistema adsorbido

La inclusión de términos correctivos que tengan en cuenta repulsiones carozo-carozo, calculadas en este caso por medio de las ecuaciones:

$$E_{RPtO} = 35.867,970 \exp(-5,9775r) \exp(-0,0667 V) \quad (IV.3)$$

$$E_{RPtH} = 174,354 \exp(-3,655r) \exp(-0,1482 V) \quad (IV.4)$$

(donde r es la distancia interatómica expresada en Å y V el potencial de electrodo, en V) no modifican, para este sistema, los sitios de adsorción de ninguna de las especies involucradas. Sin embargo, la mínima energía del sistema adsorbido se logra para mayores distancias adsorbato-adsorbente. Esta modificación de las distancias de adsorción llevó a recalcular las energías de activación, y geometrías de las distintas especies de transición para la descomposición de agua sobre Pt(111) y Pt(100). Para la nueva distancia Pt-O (= 2,0 Å) no se observa disminución de energía cuando el enlace se estira de 0,4 a 0,6 Å en Pt(111), debido a que el Hidrógeno, más distante de la superficie, no siente en estas condiciones, estabilización por coordinación en hollow. Para lograr tal estabilización hay que permitir una relajación del enlace, que acorte la distancia H-plano superficial del Pt con deformación del ángulo H-O-H. Esto lleva a discernir entre dos mecanismos posibles:

- *Mecanismo 1*: involucra el estiramiento inicial de la unión OH en dirección paralela a la superficie y posterior deformación del ángulo H-O-H.

- *Mecanismo 2*: no involucra deformación del ángulo H-O-H. La torsión angular, que mantiene invariable el ángulo H-O-H continúa hasta ubicar el enlace OH, que no sufre disociación, perpendicular a la superficie. El mismo estiramiento del enlace comprometido en la disociación, que no permanece paralelo a la superficie, va acompañado de la disminución de la distancia del átomo de Hidrógeno al plano superficial.

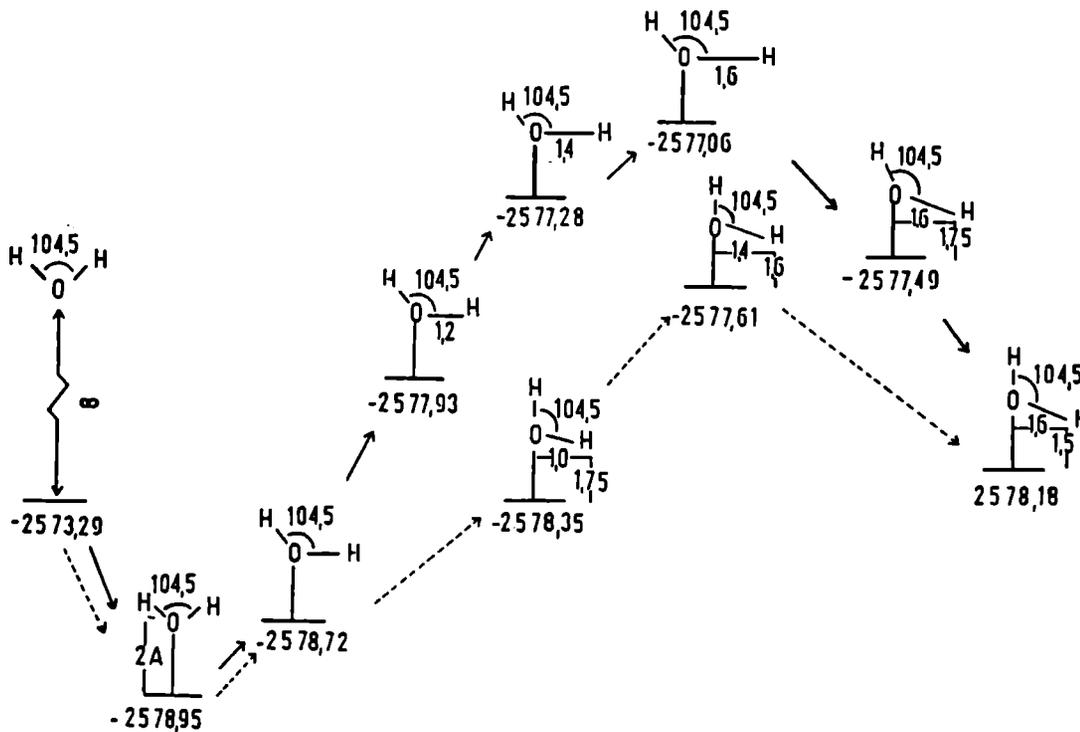
Las Figuras IV.21 a-b esquematizan distintas etapas representativas involucradas en cada uno de los mecanismos, indican-

do, para ambas estructuras monocristalinas, las energías totales que se ponen en juego. Se encuentran siempre energías menores para las especies de transición asociadas al mecanismo 2. Obviamente, en el cálculo de estas energías se han tenido en cuenta las interacciones repulsivas Pt-H, que varían a lo largo del camino de reacción. Las Pt-O, una vez optimizada la geometría de adsorción, permanece en un valor constante. Estos términos repulsivos aumentan en todos los casos las energías de activación, dado que desestabilizan el estado de transición. Los valores recalculados de energía de adsorción y activación se muestran comparativamente en la Tabla IV.5.

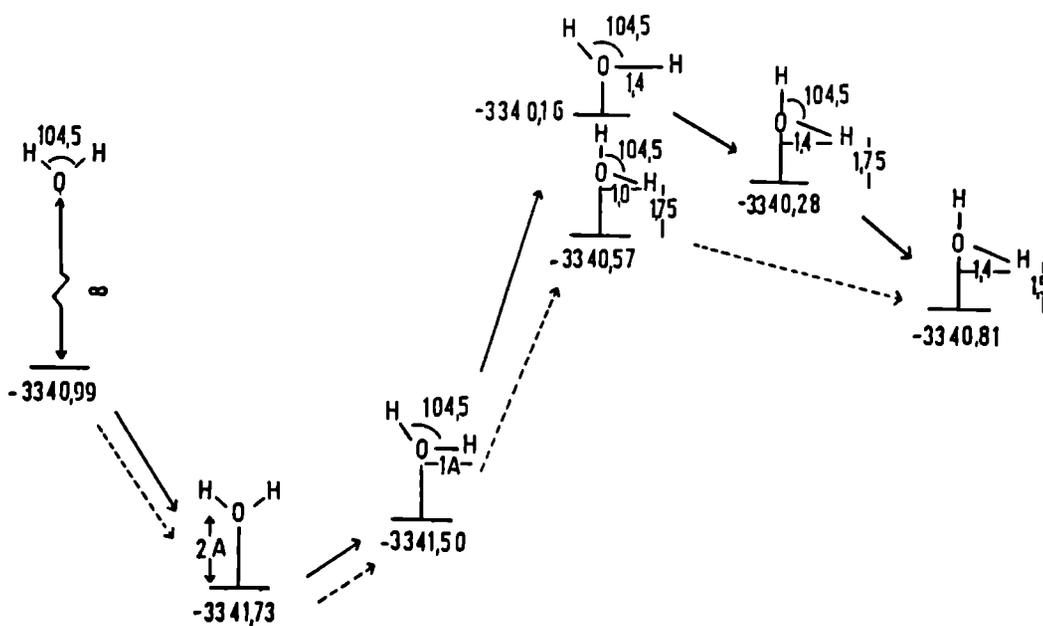
TABLA IV.5: Energías de adsorción de agua (BE) y energías de activación para su descomposición (AE). Nc = número de átomos metálicos que constituyen el cluster empleado en el cálculo.

	BE (eV)	Nc	AE (eV)	Nc
Pt(111)	0,909	(5)	1,34	(25)
	0,630	(25)		
Pt(100)	0,991	(5)	1,16	(25)
	0,740	(25)		

Aunque los valores cuantitativos se modifican, las tendencias de variación de las energías con la estructura y/o el potencial de electrodo, y por consiguiente, las conclusiones derivadas de su análisis cualitativo, son, para este sistema de adsorción, comunes a ambos mecanismos. El menor estiramiento del enlace OH requerido en Pt(100) para que el H se establezca por coordinación en el sitio superficial energéticamente favorecido determina su menor energía de activación. En otros sistemas cuyo comportamiento resulta depender más fuertemente de los pequeños detalles que hacen al cálculo efectuado, debido a la existencia de defectos superficiales o a otras causas que originan interacciones orbitales más complejas en la formación del enlace de adsorción, los términos repulsivos pueden modificar incluso las tendencias de variación.



Adsorbed system



Adsorbed system

Fig. IV.21 a,b - Energías involucradas en las distintas etapas propuestas para la descomposición de agua en Pt(111) (a) y Pt(100) (b). Los valores no incluyen términos repulsivos. —→ Mecanismo 1; ----→ Mecanismo 2. La energía corresponde para todas las geometrías esquematizadas a una distancia 0-plano superficial de 2,0 Å.

Lo que puede afirmarse con toda generalidad es que, de no contar con expresiones que permitan calcular las contribuciones repulsivas a las energías de adsorción, sólo puede trabajarse con distancias de adsorción experimentales o calculadas, para el sistema en cuestión, por otros métodos que sí las incluyen.

En todos los casos, y en acuerdo con la naturaleza semiempírica de los métodos usados, sólo se aceptarán aquellos resultados que no contradigan la observación experimental. El método tiene una gran fuerza interpretativa, permite interpretar por teoría de OM las conclusiones derivadas del hecho experimental, a la que se suma un valor predictivo que resulta de la extrapolación de las tendencias encontradas.

IV.6. Revisión de las principales características que definen el primer nivel de aproximación a la interfase electroquímica

Del análisis de la adsorción y descomposición de una molécula de agua sobre superficies monocristalinas Pt(111) y Pt(100) se concluye:

- El agua y el Hidrógeno adsorben más fuertemente sobre superficies de Pt(100) que sobre superficies de Pt(111).
- Ambas superficies *catalizan* efectivamente la descomposición del agua a través de la estabilización adsortiva de sus productos.
- Las superficies Pt(100) son además más reactivas para la descomposición de agua en sus productos, de acuerdo a la reacción (IV.2). La AE es menor cuando la reacción es catalizada por esta estructura superficial.
- El cargado del electrodo modifica en la misma forma la AE para la reacción catalizada por Pt(111) y Pt(100). En ambos casos, esta disminuye para cargado negativo.

CAPITULO V

INFLUENCIA DE IMPERFECCIONES SUPERFICIALES
EN LA ACTIVIDAD CATALITICA

V.1. De superficies ideales a superficies reales. Aproximación por medio de estructuras vecinales

Las superficies metálicas reales se caracterizan por una topología compleja, definida por la coexistencia de varios planos y sitios superficiales, distinguibles estructuralmente por el número de vecinos más próximos⁽¹⁸⁵⁾ y caracterizados por su distinta reactividad química frente a la adsorción⁽¹⁸⁶⁾ y/o velocidad de reacción⁽¹⁸⁷⁾.

Difícilmente se encuentran en la naturaleza superficies atómicamente lisas, estructuralmente perfectas a nivel microscópico. En consecuencia, y por representar situaciones límites, se hace referencia a ellas como superficies ideales^(11,85), definición que abarca las superficies Pt(100) y Pt(111) previamente analizadas (Capítulo IV).

Como todo sistema ideal, permite obtener lineamientos generales que describen el comportamiento en esas condiciones límites, pudiendo analizar el apartamiento de la idealidad como un efecto perturbativo sobre las propiedades que la definen.

Las estructuras superficiales reales difieren de los modelos idealizados aún para los monocristales más cuidadosamente preparados. Aunque el modelado de estas estructuras reales puede ser ahora posible a partir del desarrollo de la Microscopía de efecto túnel (*Scanning Tunneling Microscopy, STM*)^(188,189), que permite su conocimiento a nivel atómico, no resulta fácil, por no decir imposible, obtener experimentalmente monocristales atómicamente perfectos. El tratamiento de superficies ideales, en la definición estricta de este concepto, ha quedado así auto delimitado, hasta el momento, al campo de la investigación teórica. Sin embargo, se incluyen en la definición de monocristales todas aquellas superficies que satisfacen los requisitos inherentes a su definición cuando se analizan por las técnicas usuales, aunque análisis STM ponen en evidencia la existencia de imperfecciones superficiales.

Por otro lado, la actividad catalítica guarda relación directa con la heterogeneidad superficial en lo que a su estructura y composición concierne. Superficies altamente heterogéneas, definitivamente apartadas de la idealidad, son las de mayor interés industrial.

La comprensión de los efectos que producen el aumento de actividad catalítica de superficies altamente heterogéneas no puede derivar de un simple análisis superficial, debido a la existencia de una distribución electrónica particularmente compleja. Superficies más cercanas a las reales, pero también ideales en cuanto a que satisfacen los requisitos para su perfecta definición, usualmente superficies escalonadas, se usan para estudiar uno a uno el efecto de defectos superficiales. Bajo el nombre de estructuras vecinales, éstas constituyen el nexo entre las superficies ideales y las estructuras complejas que caracterizan a los metales, y se definen como orientaciones próximas a aquéllas de baja energía superficial, caracterizadas por bajos índices de Miller.

En el modelo TLK⁽¹¹⁾, estas estructuras ordenadas, tanto las que corresponden a la definición de orientación vecinal como las que se incluyen en el concepto de monocristal, se describen en términos de tres únicas regiones superficiales:

- terrazas (*terrace*), bandas longitudinales de planos de bajo índice, atómicamente lisos,
- bordes (*ledges*), arista de los escalones, que usualmente son de altura atómica,
- rincones (*kinks*) en estos escalones.

El modelado por clusters de estas superficies deberá permitir representar, en forma adecuada, los distintos sitios de cada una de estas regiones.

V.2. Orientaciones vecinales y catálisis

Entre estas estructuras vecinales, que constituyen el nexo entre superficies ideales y reales, interesan aquellas que satisfagan los requerimientos básicos para hacer útil al material policristalino en su empleo como catalizador, que son: su estabilidad térmica hasta la temperatura de fusión y estabilidad cuando se calientan en ambientes oxidantes o reductores. Sólo estas superficies estables pueden desempeñar importantes roles en reacciones catalíticas, permitiendo la remoción del veneno catalítico sin pérdida de estabilidad.

En consecuencia, debido a su estabilidad, las superficies metálicas (211) han sido extensamente estudiadas en relación a su reactividad química y adsortiva^(187,190,191). En el caso

particular de Platino, un extenso estudio de la estabilidad de estas superficies se debe a Somorjai⁽¹⁸⁵⁾, quien demostró que las superficies Pt(211), Pt(s)[3(111)x(100)] en su notación, no sufren reconstrucción por calentamiento al vacío ni en presencia de los contaminantes usuales. Estas superficies, representadas en la Fig. II.3 y V.1, consisten en un arreglo regular de escalones de altura monoatómica de orientación (100) separadas por terrazas de tres filas atómicas de estructura (111) (190,192,193).

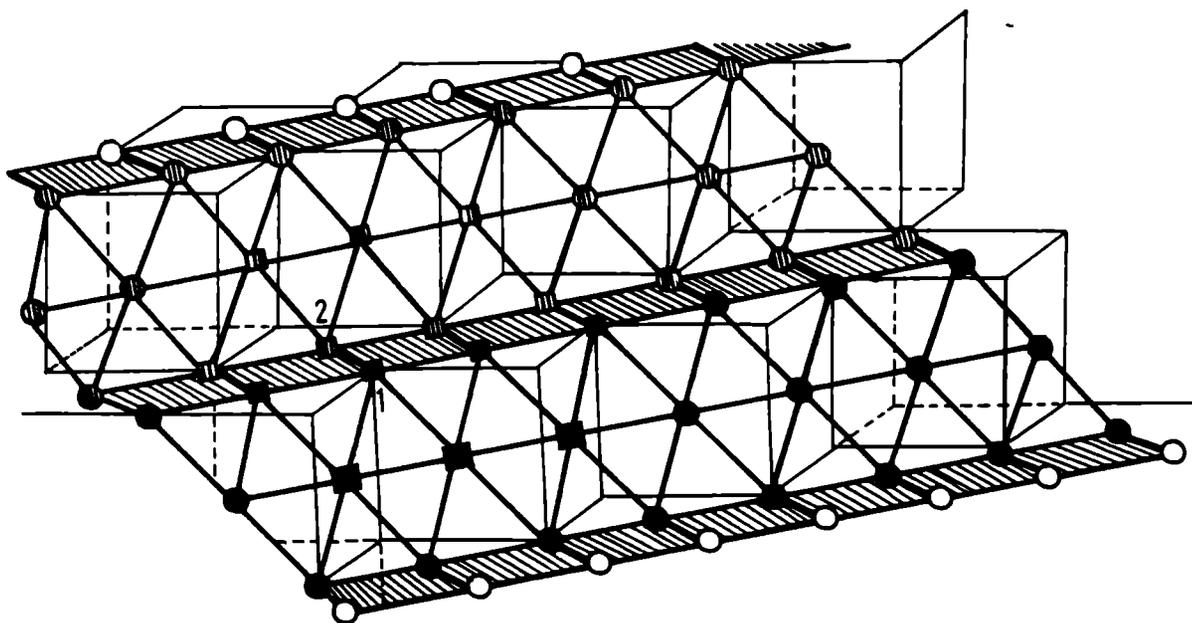


Fig. V.1 - Estructura Pt(211). Los átomos de la capa más superficial en el cluster representado en la fig. II.3 corresponden a los representados con cuadrados en lugar de círculos.

Requerimientos computacionales nos fuerzan a trabajar con un cluster de 24 átomos (Fig. II.3), que se corresponde, en los átomos más superficiales, con los indicados con cuadraditos en la Fig. V.1. En un cluster de estas dimensiones las terrazas no son suficientemente grandes como para representar todos sus sitios de adsorción libres de efecto de borde. En consecuencia,

hemos comparado las BE calculadas para las superficies lisas, modeladas por los clusters de la Fig. II.2, con las calculadas sobre los átomos que definen propiamente el escalón (borde y rincón, átomos 1 y 2, Fig. II.3). En esta forma analizamos culitativamente la tendencia de variación de reactividad con la topología superficial (Sección V.3.1) o modificaciones en la estructura electrónica de las bandas metálicas (Sección V.3.2). Dado que ambos efectos actúan sobre el lado sólido de la interfase, incluimos ambos en el primer nivel de aumento de complejidad del sistema que la describe, reservando el tercer nivel para representar el aumento de complejidad del lado del líquido.

Estas superficies escalonadas bien definidas se usan como sistema modelo para estudiar el efecto de defectos superficiales. La función trabajo (FT) de estas superficies decrece linealmente con la densidad de escalones. Este efecto ha sido explicado en términos de dipolos locales en los átomos metálicos del escalón, que se orientan antiparalelos a la capa dipolar normal a la superficie debido al flujo de carga hacia la terraza inferior⁽¹⁹⁴⁾. Sin embargo, las medidas de FT convencionales promedian sobre extensas áreas superficiales y son totalmente inadecuadas para arribar a este enfoque localizado. Determinaciones PAX (*Photoemission of adsorbed Xe* - Espectroscopía de fotoemisión de Xe adsorbido) de FT local, aplicadas a superficies escalonadas bien caracterizadas de Pd, Pt, y Ru⁽¹⁹⁵⁻¹⁹⁸⁾, demuestran sin ambigüedad que el potencial electrostático superficial disminuye *localmente* la FT en magnitudes de 1,0 eV en lugar de los 0,1-0,2 eV sugeridos por las medidas macroscópicas de FT. Las conclusiones derivadas de estas medidas son de particular importancia para la comprensión del conocido aumento de actividad catalítica en escalones y defectos, que ha sido asociado a la disminución del potencial superficial electrostático y la consiguiente disminución de la energía de activación para la transferencia de carga. Esta fuerte disminución *local* de la FT causa el incremento selectivo de la transferencia de carga y de la actividad catalítica en presencia de escalones. Debido al carácter local de este efecto, sólo aquellos adsorbatos que se estabilicen en el rincón del escalón, ya sean reactivos o productos de una reacción catalítica, sentirán el aumento de actividad

superficial, donde se entiende por adsorción en el rincón del escalón aquella que comprometa orbitales de los átomos de los planos (111) y (100) en el enlace adsortivo.

V.3. Interacción de una molécula de agua con una superficie Pt(211)

Los sitios de adsorción energéticamente favorecidos para cada uno de los adsorbatos que intervienen en la reacción superficial, agua y sus productos de descomposición, han sido seleccionados según mínima energía.

Como se ha encontrado para superficies lisas, el sitio on-top se favorece para la adsorción de agua debido a la direccionalidad de los orbitales $3a_1$, que contribuyen principalmente al enlace de adsorción al deslocalizarse en la banda metálica. La energía de adsorción de agua en Pt(100) es débilmente superior a las correspondientes a Pt(111) o Pt(211), (Tabla V.1). En consecuencia, se favorece la adsorción en el borde del step, donde un sitio *cuasi-Pt(100)* está involucrado. La precisión del método no es suficiente para discriminar entre una configuración perfectamente perpendicular o inclinada con respecto a la terraza Pt(111).

TABLA V.1: Energías de adsorción de agua (BE) y energías de activación para su descomposición (AE). Nc = número de átomos metálicos que constituyen el cluster empleado en el cálculo.

	BE (eV)	Nc	AE (eV)	Nc
Pt(111)	0,909	(5)	1,34	(25)
	0,630	(25)		
Pt(100)	0,991	(5)	1,16	(25)
	0,740	(25)		
Pt(211)	0,701	(24)	0,77	(24)

La interacción de Hidrógeno atómico implica adsorción en el rincón del escalón, logrando una estabilización muy superior a la que adquiere en superficies lisas debido a que se logran interacciones orbitales simultáneas que involucran a los dos planos (superior e inferior) que participan en la definición del escalón. El sitio de adsorción puede definirse como una bi coordinación en los planos (100) que compromete los átomos 1 y 2 (Figs. II.3 y V.1), en total acuerdo con la mayor probabilidad de adsorción en Pt(100) que en Pt(111) y con el sitio de adsorción más favorable para la primer estructura. La geometría específica del sitio permite la participación de los orbitales d_{z^2} , d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ y d_{yz} en el enlace de adsorción, ya sea en forma individual o multicéntrica (Fig. V.2). Debe tenerse en cuenta que, si bien los orbitales d_{z^2} y d_{yz} pueden estarlo, los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ no están comprometidos en el enlace de adsorción de Hidrógeno en otro sitio superficial.

De la comparación entre el enlace adsorptivo agua-Pt e Hidrógeno-Pt, queda claro que sólo las especies adsorbidas en el rincón del escalón, y no las adsorbidas en la terraza, soportan una notoria modificación en la fuerza del enlace. La información PAX sobre la variación local del potencial electrostático a escala atómica indica una disminución de 1,0 eV en el rincón del escalón de una superficie Pt(211) con respecto a la terraza Pt(111)⁽¹⁹⁶⁾. Esta disminución en el valor absoluto del potencial de ionización resulta de un corrimiento localizado de los niveles de energía de la banda de conducción hacia arriba (menor valor absoluto), *agigantando* la energía de adsorción de Hidrógeno, buen aceptor de electrones. Esta disminución del potencial electrostático disminuye la barrera de potencial (energía de activación) para la transferencia de carga sobre las especies adsorbidas^(194,196), produciendo un aumento de la actividad catalítica de las superficies metálicas cuando está involucrada adsorción en el rincón del escalón.

V.3.1. Variación de la reactividad en función de la topología superficial

A los fines de completar el análisis comparativo de la influencia de la topología en la reacción de descomposición de agua sin transferencia de carga (reacción IV.2), debe adecuarse

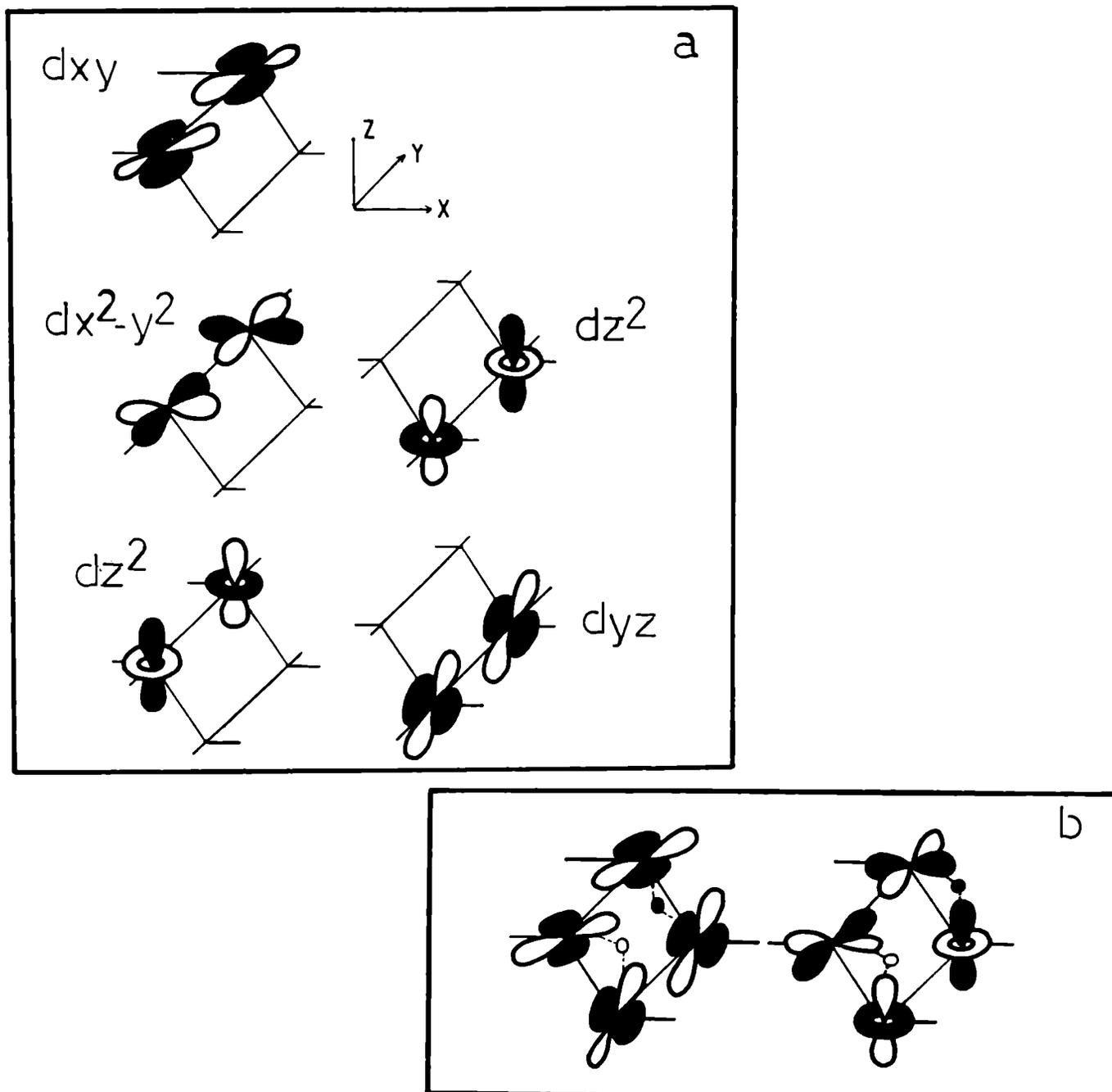


Fig. V.2 - a) Interacciones orbitales que contribuyen principalmente a la formación del enlace del Hidrógeno en Pt(211). b) Modos típicos de interacción multicéntrica.

el mecanismo postulado para la reacción en superficies lisas en forma tal de tener en cuenta el efecto generado por la presencia de escalones.

De acuerdo al mecanismo ya corregido (mecanismo 2, Fig. IV.21), se postula un movimiento torsional de la molécula de agua, sin deformación angular, hasta que el enlace O-H que no

sufre disociación, se ubique perpendicular a la superficie metálica, con posterior estiramiento del enlace O-H reactivo. En estructuras superficiales Pt(211), las interacciones repulsivas entre H y el átomo de Platino del borde del escalón (átomo 1, Figs. II.3 y V.1) originan un estiramiento mayor del enlace O-H y una deformación angular simultánea que impide que el Hidrógeno se aleje demasiado del sitio preferencial. De no permitir este mayor estiramiento, las contribuciones repulsivas a la BE aumentan marcadamente los valores de energía de activación. Debe tenerse en cuenta que el mecanismo se elige en base a una similitud con el postulado para superficies lisas, como el de mínima energía entre varios caminos que pueden surgir de tal similitud. Tal camino de mínima energía se logra, en estas superficies, manteniendo la distancia Pt(átomo 1) - H constante e igual a 1,6 Å, con lo que se logra compatibilizar una minimización de los efectos repulsivos con una interacción eficiente de Hidrógeno en el sitio más reactivo para su adsorción (Fig. V.3).

Para una superficie en equilibrio, que no se encuentra sometida a perturbación eléctrica, la máxima energía corresponde a la estructura número 7 (Fig. V.3), asociada al momento en que el enlace OH reactivo empieza a aumentar su longitud. Para un mayor estiramiento del enlace la interacción Pt-H aumenta su importancia, ejerciendo un efecto estabilizante que disminuye la energía total del sistema adsorbido.

Debido a la inusual magnitud asociada a la estabilización del Hidrógeno en el sitio descrito, (Fig. V.2.b) que se interpreta por las interacciones orbitales involucradas, la energía de activación para la descomposición de agua es mucho menor que la que corresponde a superficies lisas. El aumento de actividad catalítica, así como la interpretación de las causas que la originan, coincide con los resultados que derivan de determinaciones PAX, que indican una disminución del potencial superficial netamente localizada en el rincón del escalón, sitio de adsorción del Hidrógeno atómico.

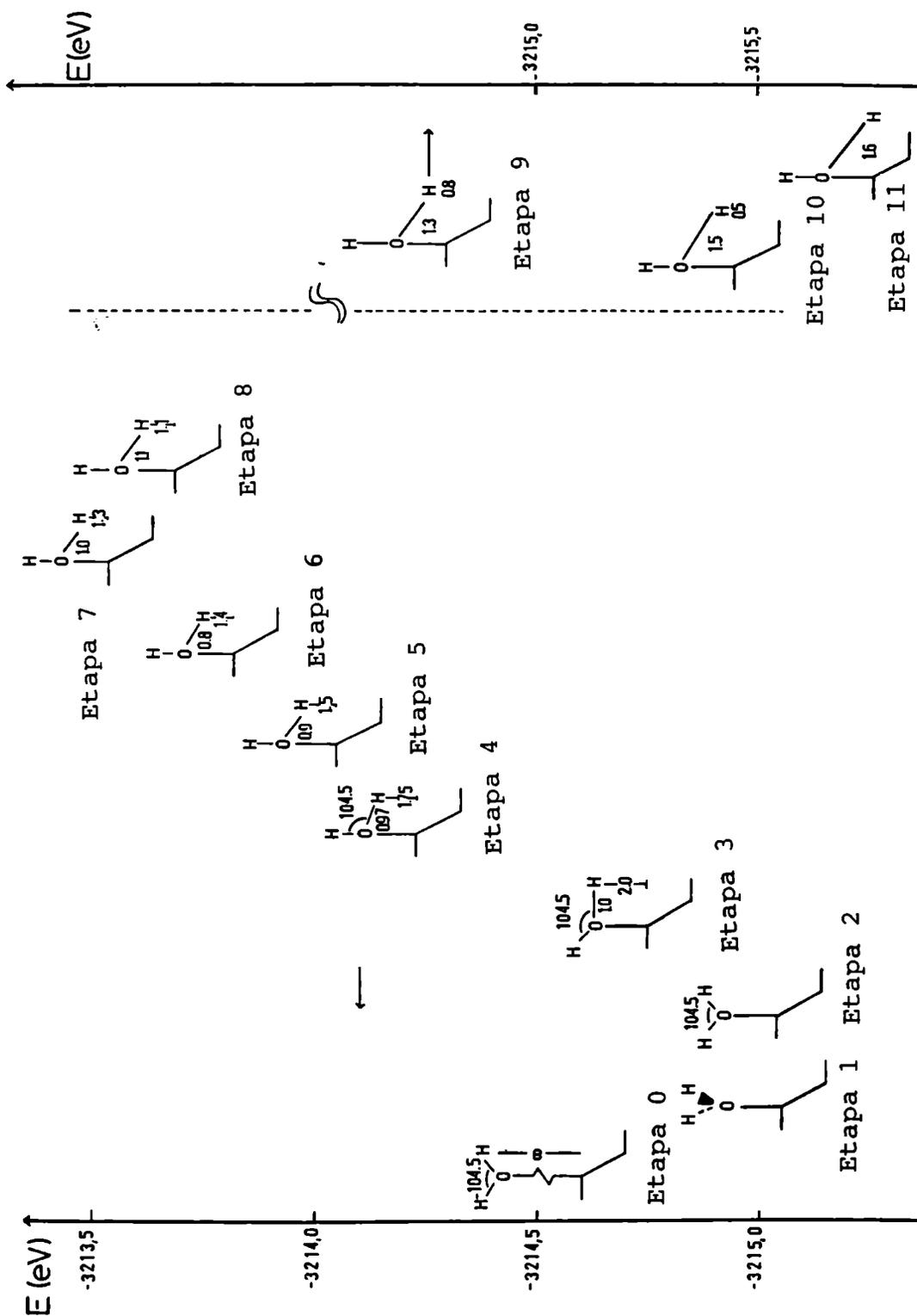


Fig. V.3 - Etapas involucradas en la descomposición de agua en una superficie con escalones. Las geometrías son comunes a superficies cargadas o descargadas. Las energías asociadas a cada etapa cambian con la carga superficial, correspondiendo las aquí presentadas a una superficie sin carga.

V.3.2. Variación de reactividad en función del potencial de electrodo

Según ha sido cuidadosamente justificado (Sección IV.3.4), la barrera de energía potencial (energía de activación) para la descomposición de agua en superficies lisas Pt(111) y Pt(100) disminuye a medida que el potencial de electrodo se modifica en sentido negativo, debido a la estabilización del H y OH adsorbidos (productos de descomposición) por transferencia de carga hacia ellos.

La misma tendencia se observa para las orientaciones vecinales Pt(211). En esta oportunidad, la transferencia de carga hacia el Hidrógeno (no hacia el OH) es la variable más importante que determina esta modificación, debido a la confluencia de variaciones locales del potencial de ionización (originados por la geometría propia del sitio) y no locales (causados por la perturbación eléctrica externa).

El cargado negativo de la superficie modifica (disminuye en valor absoluto) la energía del nivel de Fermi, resultando en un efecto no local que refuerza el efecto local característico de la dislocación. La energía de activación disminuye por la estabilización aún mayor del Hidrógeno atómico en presencia de esta perturbación.

El desplazamiento en sentido contrario del nivel de Fermi para cargado positivo del electrodo tiene, obviamente el efecto contrario (Tabla V.2, Fig. V.4).

Tabla V.2: Energías de activación para la descomposición de agua en superficies Pt(211) para distintos potenciales externos (V)

Potencial de electrodo V (V)	EA (eV)
-1,00	0,9910
0,00	1,2825
+1,00	1,6023
+2,00	1,9858

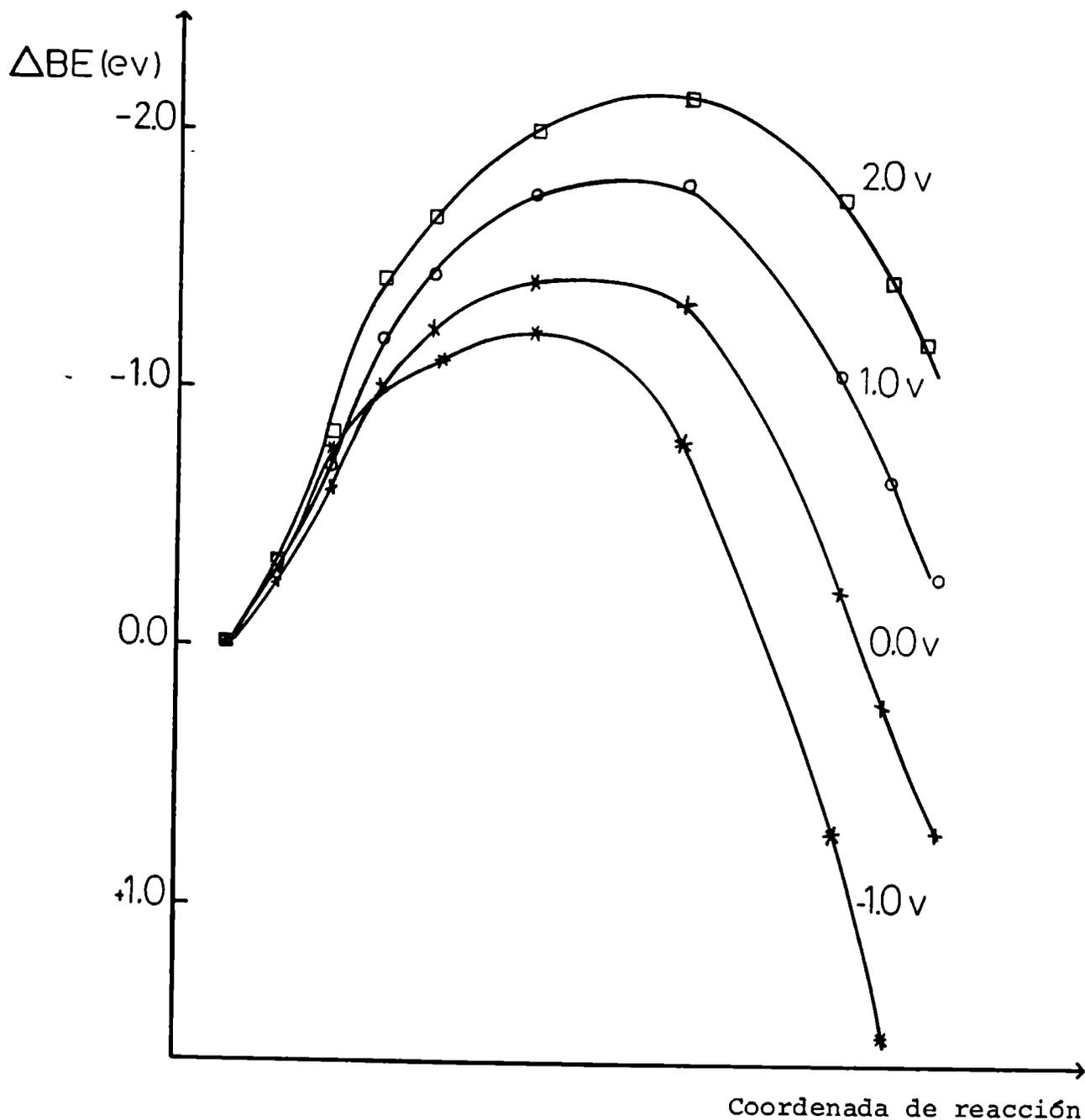


Fig. V.4 - Variación de energía, calculada como la diferencia de energía entre la etapa considerada y la energía del sistema adsorbido (etapa cero). Se ve claramente que cuando el potencial aumenta en sentido anódico, no solo aumenta la energía de activación sino que el complejo activado cambia su geometría. La coordenada de reacción se define en función de la distancia entre el átomo de H que se separa de la porción OH y el centro de masa del resto del ensamble.

Debido a la importancia de la estabilización del Hidrógeno atómico en la determinación del camino de reacción, la geometría del estado de transición cambia de la estructura N° 7 a la estructura N° 8 para un cargado positivo del electrodo en 1,0 V (Fig. V.4, Tabla V.3).

TABLA V.3: Energías (eV) involucradas en cada etapa de la descomposición de agua descritas en la Fig. V.3 para cada uno de los potenciales de electrodo (V) considerados. Las etapas corresponden a las representadas en la Fig. V.3.

Etapa \ V (V)	-1,00	0,00	+1,00	+2,00
1	-2967,087	-3215,053	-3464,025	-3714,094
2	-2967,077	-3215,041	-3464,018	-3714,083
3	-2966,840	-3214,753	-3463,680	-3713,677
4	-2966,572	-3214,437	-3463,314	-3713,259
5	-2966,270	-3214,051	-3462,821	-3712,662
6	-2966,057	-3213,822	-3462,583	-3712,425
7	-2965,849	-3213,539	-3462,254	-3712,082
8	-2966,299	-3213,695	-3462,207	-3711,906
9	-2967,839	-3214,824	-3462,965	-3712,344
10	-2968,621	-3215,458	-3463,455	-3712,666
11	-2968,922	-3215,759	-3463,715	-3712,864

Al descender el nivel de la banda metálica se requiere un mayor estiramiento del enlace OH para que el átomo de Hidrógeno que se aproxima a la superficie metálica, pueda sentir la estabilización por interacción orbital. Dado que la coordinación involucra transferencia de carga desde el metal, puede analizarse la variación de la densidad local de carga sobre el Hidrógeno que se separa del resto OH a lo largo del camino de reacción propuesto y en función de los potenciales de electrodo. La densidad local de carga positiva aumenta al principio, a medida que aumenta la longitud del enlace, pasa por un valor máximo y luego disminuye por la transferencia de carga desde el metal

(Tabla V.4). El corrimiento del máximo a mayores longitudes de enlace para potencial de electrodo positivo es justamente consecuencia de la necesidad de avanzar más a lo largo de la coordenada de reacción para que la transferencia de carga hacia el Hidrógeno sea efectiva, debido a que la distancia de éste a la banda metálica aumenta, para distancia constante entre los centros atómicos, cuando la superficie se carga positivamente.

TABLA V.4: Variación de la densidad local de carga sobre el átomo de Hidrógeno que se desprende del resto OH a lo largo del camino de reacción propuesto, para cada uno de los potenciales de electrodo (V). Las etapas corresponden a las representadas en la Fig. V.3.

Etapa \ V (V)	-1,00	0,00	1,00	2,00
1	0,39118	0,39911	0,39048	0,39198
2	0,39169	0,39999	0,39117	0,39262
3	0,39586	0,40138	0,40487	0,41016
4	0,39691	0,40532	0,41238	0,42041
5	0,37816	0,39433	0,40875	0,42275
6	0,33708	0,37216	0,39125	0,41248
7	0,29611	0,34531	0,38303	0,40482
8	0,03948	0,16656	0,26647	0,34133
9	-0,27818	-0,13079	0,01760	0,15539
10	-0,37326	-0,23741	-0,09064	0,06032
11	-0,37229	-0,24665	-0,10340	0,04427

V.4. Conclusiones

Los resultados de los cálculos semiempíricos permiten analizar comparativamente la actividad catalítica de superficies escalonadas Pt(211) y superficies lisas Pt(111), Pt(100) frente a la reacción de descomposición de agua, empleando clusters metálicos para su modelado y proponiendo geometrías similares para las especies de transición de la reacción.

El aumento de actividad en presencia de defectos se justifica por la estabilización del Hidrógeno, que resulta de la descomposición de agua, al coordinar en el sitio de adsorción ener-

géticamente favorecido. La especificidad geométrica del sitio (rincón del escalón) es compatible con la existencia de un mayor número de interacciones orbitales que contribuyen a la estabilización del enlace.

Se encuentra total acuerdo entre los resultados derivados de los cálculos y las medidas PAX, que muestran que el aumento de la actividad catalítica en presencia de defectos se debe a una disminución de la FT en el rincón del escalón, que no se extiende a terrazas, y resulta en una disminución de la barrera de energía potencial para la transferencia de carga a las especies adsorbidas en los sitios del primer tipo.

Este aumento de actividad catalítica por disminución local de la FT sólo se logra cuando está involucrado en la reacción un adsorbato que se estabiliza en el rincón del escalón por transferencia de carga hacia él. Esta última condición, referida al tipo de interacción adsorptiva (transferencia de carga) resulta obvia dentro del esquema general de interacción ácido-base para adsorbato-adsorbente, ya que, el marcado carácter ácido de los sitios de coordinación tan elevada, implica siempre la existencia de un enlace de esa naturaleza para adsorción en el escalón.

Defectos a escala atómica pueden siempre estar presentes en superficies monocristalinas, en las cuales sólo se hacen evidentes a la luz de técnicas sofisticadas de análisis superficial. Su influencia en la actividad catalítica es fuertemente dependiente del adsorbato, siendo importante cuando se encuentra involucrado el rincón del escalón (no la terraza) en el enlace de adsorción. La magnitud de esta influencia es suficientemente importante como para que su probable presencia no pueda dejar de tenerse en cuenta al analizar las características que definen los primeros niveles de aproximación a la interfase electroquímica.

CAPITULO VI

INFLUENCIA DE INTERACCIONES COOPERATIVAS EN EL MECANISMO
DE ELECTRODESORCION DE HIDROGENO
EN ELECTRODOS DE PLATINO

El tercer nivel de complejidad en nuestra aproximación a la interfase electroquímica implica la investigación teórica de procesos de coadsorción en electrodos de Platino. La complejidad originada en la existencia de un potencial electroquímico (segundo nivel) se incluye aquí en la forma descrita en el Capítulo III y ya considerada en los Capítulos IV y V en relación al sistema Pt-H₂O.

Este estudio teórico de procesos de coadsorción cumple en sí mismo una doble finalidad:

- Cotejar los resultados con los que se obtienen al estudiar la interfase electroquímica a nivel molecular por coadsorción de H₂O-H₂⁽⁴⁵⁾, H₂O-HF⁽⁴⁴⁾ o H₂O con otros coadsorbatos en condiciones de UAV, sistemas conocidos como *interfases sintéticas*.

- Investigar por esta nueva vía la participación del agua y/o sus productos de descomposición en la estructura de compuestos adsorbidos, posibles intermediarios en los procesos de electrodo.

VI.1. Interfases sintéticas

El cuestionamiento de la forma clásica de interpretar la interfase metal-electrolito, aumenta el desacuerdo general sobre los modelos de doble capa eléctrica⁽¹⁹⁹⁻²⁰¹⁾, diseñados tradicionalmente para reproducir las medidas de capacidad diferencial de electrodos de Hg líquido⁽²⁰²⁾. La electroquímica moderna, fuertemente influenciada por conceptos desarrollados en fisicoquímica de las superficies, invierte considerables esfuerzos en el estudio de la interfase a nivel molecular. Uno de los métodos consiste en simular la doble capa por coadsorción de agua e iones sobre superficies metálicas, perfectamente limpias, en UAV, lo que se ha dado en llamar *forma sintética de la interfase*⁽⁴⁷⁾.

La técnica de construcción de *equivalentes sintéticos* de la doble capa electroquímica mediante la coadsorción, en fase gaseosa, de iones y agua sobre superficies sólidas tiene la ventaja de permitir aplicar las técnicas experimentales de la ciencia de las superficies (TDS, FT, LEED, HREELS, etc., pag. ix) al estudio de problemas electroquímicos básicos⁽⁴⁹⁾. Los primeros

avances en esta forma de investigación se deben a Sass y colaboradores^(47,49,203,204), quienes logran por primera vez condiciones semejantes a las existentes en la doble capa mediante coadsorción de iones y moléculas de agua en superficies metálicas monocristalinas, perfectamente limpias, en UAV.

La existencia de una doble capa eléctrica no es característica exclusiva de la interfase electroquímica. Aún en una superficie metálica limpia se establece un campo eléctrico debido a la doble capa intrínseca causada por la penetración residual del gas de electrones en el vacío. La adsorción de especies electropositivas o electronegativas a nivel de submonocapa o incluso moléculas con momento dipolar permanente produce una doble capa adicional, por transferencia de carga, que se extiende aún más lejos de la superficie. Estos efectos operan en la doble capa electroquímica y son causados independientemente de la existencia de un electrolito adyacente.

En la celda electroquímica el potencial externo, aplicado a los electrodos de la misma, fuerza los iones de carga adecuada dentro de la doble capa. En los experimentos en UAV los iones se adsorben en la superficie desde la fase gaseosa causando una caída de potencial estrictamente análoga a la del potencial de electrodo. Aunque la fuerza directriz es en un caso el potencial aplicado externamente, y en el otro el potencial generado por las especies adsorbidas, puede lograrse, eligiendo adecuadamente las especies que coadsorben, el mismo potencial de electrodo efectivo en ambos casos.

Las interfases generadas en UAV en forma controlada, usualmente denominadas interfase sintéticas, constituyen una simplificación de la situación real existente en el medio electroquímico, que permite interpretar los procesos complejos observados macroscópicamente. Desde los primeros intentos, que analizaron la existencia de iones específicamente y no-específicamente adsorbidos en el electrodo^(49,50) se ha logrado actualmente conocer, a través de medidas HREELS⁽⁴⁵⁾ (*High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy* - Espectroscopía de Alta Resolución por Pérdida de Energía de los Electrones) la estructura correspondiente al Hidrógeno débilmente adsorbido.

VI.2. Similitud entre los métodos teóricos y los métodos experimentales usados para la construcción de interfases sintéticas

La complejidad inherente al sistema electroquímico, aún en condiciones de equilibrio, se origina en el gran número de fenómenos fisicoquímicos que confluyen: interacciones líquido-líquido, sólido-líquido, caída de potencial en la interfase, coadsorción, reacciones secundarias del electrolito soporte. Efectos adicionales, relacionados con el tipo y velocidad de respuesta a la variación del potencial, deben también tenerse en cuenta cuando se suma una perturbación eléctrica.

Según se discutió previamente, el análisis global de sistemas tan complejos no permite acceder fácilmente a su comprensión; sólo permite elaborar modelos que se ajusten a su comportamiento. La necesidad de particionarlo en etapas individuales pero no mutuamente disociadas, de modo tal que permitan, a través de la interpretación de cada una, la aplicación por extrapolación al comportamiento observado para el sistema global, originó dos métodos de aproximación que, aunque difieren completamente en los procedimientos empleados, coinciden (aunque surgieron en forma totalmente independiente y disociada), en el camino a seguir.

En ambos casos el sistema electroquímico queda inicialmente reducido a un sistema de adsorción gas-sólido, para una superficie sólida ideal y una única especie adsorbida.

Los métodos de simulación de la interfase, teóricos y experimentales, proceden desde esa situación inicial, a través del aumento de complejidad del sistema desde ambos lados de la interfase: del lado del sólido por efecto de perturbaciones en la densidad electrónica local y/o extendida sobre toda la superficie (defectos superficiales o efecto del potencial respectivamente), del lado del líquido por efectos de coadsorción.

Dada la semejanza de ambos procedimientos, no sólo permiten interpretar el proceso que ocurre en el electrodo sino contrastar mutuamente los resultados obtenidos por las dos vías. Los sistemas de referencia inicial provienen siempre del conocimiento de estudios de adsorción de especies aisladas.

El estudio semiempírico del mecanismo de electroadsorción-electrodesorción de H constituye el primer ejemplo de construc-

ción teórica de una interfase⁽⁴⁶⁾, y permite además comparar los resultados con los que han sido ya obtenidos del estudio de la *interfase sintética* lograda por coadsorción H_2O en superficies de Pt⁽⁴⁵⁾ en UAV. La comparación con datos provenientes de experiencias electroquímicas permite demostrar la potencialidad de estos métodos de simulación de la interfase, tanto teóricos como experimentales, para la interpretación de procesos de electrodo.

VI.3. Electroadsorción-electrodesorción de Hidrógeno en electrodos de Platino

Efectos asociados con la adsorción-desorción de Hidrógeno ocurren en superficies metálicas en contacto con un medio ácido (corrosión de metales en medio ácido). La interacción metal-Hidrógeno ha sido por lo tanto tema de investigación en fase gaseosa⁽⁴⁰⁻⁴³⁾ y en sistemas electroquímicos⁽²²⁻³⁹⁾.

Nos enfrentamos a un proceso de naturaleza compleja, en el cual, como en toda reacción superficial pueden diferenciarse al menos cinco etapas sucesivas⁽²⁰⁵⁾:

1. transporte de reactivos desde el medio, líquido o gaseoso, a la superficie
2. adsorción
3. reacción en la superficie
4. desorción de los productos
5. transporte de los productos desde la superficie al medio líquido o gaseoso.

En el caso particular del adsorbato H, deben tenerse en cuenta, además, los efectos de penetración por difusión hacia el seno del metal. Nuestro estudio se centra en las etapas 2 y 3 que, en medios electroquímicos, están sujetas a complicaciones adicionales resultantes de coadsorción y perturbación eléctrica de la superficie.

Desde la elección original de electrodos de Platino para su estudio⁽¹¹⁾ se han logrado notables avances en la interpretación de la reacción de electroadsorción-electrodesorción de H, en base al análisis comparativo de resultados de coadsorción H_2O en superficies de Pt en UAV y resultados provenientes del estudio electroquímico de medios acuosos ácidos⁽⁴⁵⁾.

Por otro lado, la fuerte sensibilidad de la reacción a cambios de la estructura superficial⁽³⁵⁾ la convierten en herramienta para un análisis topológico indirecto.

Para una revisión más ordenada de la información experimental y teórica, la presentamos de acuerdo a la forma de acceder a ella, según:

- información experimental en medio electroquímico,
 - información experimental derivada de estudios en UAV
 - . sistema de adsorción Pt-H
 - .. sistema de coadsorción Pt-H-H₂O en UAV, interfase sintética,
 - información derivada de cálculos semiempíricos,
- discutiendo luego la convergencia de los resultados obtenidos por las tres vías.

VI.3.1. Información experimental en medio electroquímico

La reacción de desprendimiento de Hidrógeno (rdh) es el proceso de electrodo mejor estudiado experimental y teóricamente debido a su importancia tanto en relación a la electroquímica fundamental (sus características determinan el límite catódico de operación de procesos electroquímicos en medio acuoso) como aplicada (conversión electroquímica y almacenamiento de energía)⁽²⁰⁶⁾.

El desprendimiento de Hidrógeno involucra la existencia de átomos adsorbidos como intermediarios del proceso, lo que determina la importancia del conocimiento de los parámetros vinculados con la electroadsorción-electrodesorción de Hidrógeno, proceso al que dedicaremos nuestra investigación.

Tradicionalmente ha sido estudiada por técnicas de voltamperometría cíclica⁽²²⁻³⁹⁾, que indican una multiplicidad de picos en la zona del espectro de electrodesorción de Hidrógeno, cuyo número y posición depende principalmente de la policristalinidad del electrodo, las condiciones de la perturbación eléctrica y el anión presente en el electrolito. La detección original de dos picos⁽²⁵⁾ asignados respectivamente a Hidrógeno fuertemente adsorbido (el de potencial más positivo) y débilmente adsorbido (el de potencial menos positivo) se resuelve indiscutiblemente en cuatro (Fig. VI.1)⁽³³⁾. Tres de los picos se

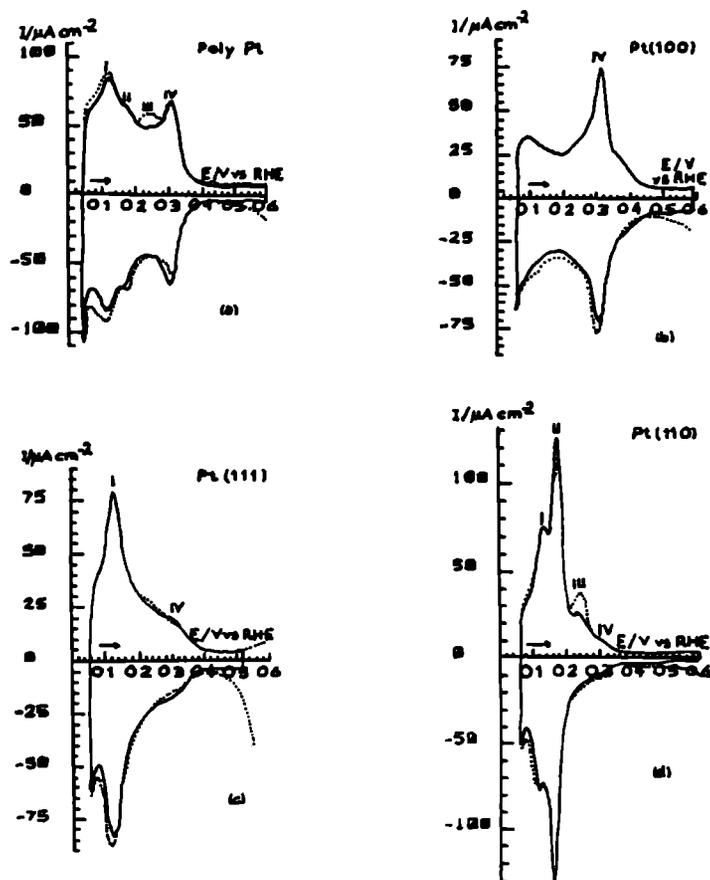


Fig. VI.1 - Voltamperometría cíclica de electrodos de Pt en H_2SO_4 0,005 M. Velocidad de barrido: 50 mV/seg. a) Pt policristalino; b) Pt(100); c) Pt(111); d) Pt(110). (---) menos de 15 ciclos al límite de potencial (1,5 V) desde que los electrodos monocristalinos fueron recocidos; (—) segundo o tercer ciclo después de reducir el límite positivo a aproximadamente 0,6 V (excepto para el electrodo policristalino: 15° ciclo a 0,6 V) (de ref. 33).

asignan respectivamente a los planos monocristalinos Pt(111) (pico I), Pt(110) (pico II) y Pt(100) (pico IV). El origen del pico III es aún discutido⁽³³⁾. El pico II puede quedar enmascarado por el pico I, más ancho, causa por la cual no se detecta en los estudios voltamperométricos de baja resolución. Esta coincidencia entre los picos I y II se justifica además por determinaciones LEED que llevan a considerar los monocristales (110) como estructuras vecinales a las (111)⁽¹⁵⁴⁾. Si se tiene en cuenta además que el Pt(111) reconstruye fácilmente a Pt(110) en medio electroquímico^(29,37), resulta evidente el origen de la dificultad de la diferenciación entre los picos asignables a cada una de las estructuras. El pico a potencial más positivo

(aproximadamente 0,250 V vs. EHR (electrodo de hidrógeno reversible)) se asigna sin ambigüedad a la desorción desde estructuras (100)^(24-27,33,45).

Obviamente, la asignación de distintos potenciales de desorción a las distintas estructuras monocristalinas no fue inmediato. La fuerte dependencia topológica del número y posición de los picos voltamperométricos implica una dependencia de los espectros obtenidos con la forma de preparación del monocristal. Las principales divergencias surgieron en relación al estudio de monocristales Pt(111), probablemente por ser los de más fácil reconstrucción en medio electroquímico, con la consiguiente falta de reproducibilidad del espectro voltamperométrico en sucesivos ciclos. Desde el desarrollo de técnicas de *quenching* (enfriamiento rápido)⁽²⁹⁾ para la preparación de estos monocristales, se han hecho evidentes notables diferencias en los espectros voltamperométricos de sustratos preparados por esta técnica o las técnicas convencionales. Manteniéndose en ambos casos el pico de desorción a bajos potenciales (H débilmente adsorbido), los monocristales preparados por *quenching* presentaban un pico adicional muy agudo (0,450 V vs. EHR) que se conoce desde entonces como Hidrógeno muy fuertemente adsorbido. Yeager^(39,154), Scherson y Kolb⁽³¹⁾ no lo detectan, y lo adjudican a una transición de fase originada en los aniones específicamente adsorbidos, que no se hace evidente en las otras orientaciones debido a que, al modificarse el potencial de carga cero, queda enmascarada por el pico de desorción de Hidrógeno. Consideran además que existen serias dificultades en la interpretación de una más fuerte adsorción de Hidrógeno en las superficies más densamente empaquetadas. Wagner y Ross⁽²⁰⁷⁾ lo interpretan como la posible desorción de OH. Sin embargo, y cerrando esta discusión, debe mencionarse que medidas más recientes de Yeager⁽³²⁾, sobre monocristales preparados por un método de Clavilier modificado, denuncian la aparición de este discutido pico voltamperométrico.

Efectos adicionales, dados principalmente por una fuerte dependencia con la naturaleza del electrolito y tratamiento previo a que ha sido sometido el electrodo, tornan aún más complejo el esquema a analizar. La dependencia de la multiplicidad de estados con los iones presentes en solución (naturaleza del electrolito), especialmente con los aniones y su concentración,

se interpreta por una adsorción competitiva de los adátomos de Hidrógeno y los aniones que adsorben específicamente en el electrodo^(35,38). Tratamientos previos a los que se haya sometido el electrodo producen variaciones en la distribución de energía superficial al modificar localmente la estructura. De esta forma pueden observarse picos múltiples de desorción en el espectro voltamperométrico de monocristales⁽³⁰⁾, multiplicidad que se adscribe a la existencia de varios estados de adsorción de Hidrógeno, ligados a una heterogeneidad intrínseca o inducida, no suficiente como para que el monocristal no sea considerado como tal a la luz de las técnicas usuales de análisis superficial.

A pesar de las mencionadas diferencias existe acuerdo general en cuanto a la existencia de dos picos en la zona de desorción de Hidrógeno, asignados respectivamente a H fuerte y débilmente adsorbido. Los principales avances en la comprensión de las diferencias entre ambos resultaron de técnicas de espectroscopía IR in situ^(26,27) que justifican su distinto comportamiento electroquímico.

El Hidrógeno débilmente adsorbido consiste en átomos de H unidos en forma covalente a los átomos de Pt que a su vez interaccionan con moléculas de agua originando una estructura ordenada en la capa adsorbida. Los modos vibracionales de la entidad resultante son similares a los del agua e indican la existencia de estructuras $\text{Pt-H-O} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$. Los datos IR muestran también que la fuerza del enlace varía con la magnitud de la carga en la superficie de Platino.

La estructura del agua no interviene en la formación del Hidrógeno fuertemente adsorbido. Este implica la existencia de un electrón proveniente del átomo de hidrógeno que no está localizado en un enlace convencional sino presumiblemente libre y asociado a la banda de conducción del metal. Se detecta su presencia en superficies policristalinas pero no en superficies Pt(111) densamente empaquetadas, ya que se trata de un protón intersticial cuya formación requiere sitios superficiales adecuados, de elevado número de coordinación.

La distinta ubicación de las bandas IR de Hidrógeno débilmente adsorbido y fuertemente adsorbido, no se debe a la distinta coordinación sino a la distinta estructura, que en un caso involucra moléculas de agua y en el otro no.

Estructuras de este tipo, $\text{H}-\text{O} \begin{matrix} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{matrix}$, se han considerado previamente en los modelos de transferencia de carga propuestos por Bockris y Matthews^(206,208,209), en los cuales ésta se aproxima al electrodo por un mecanismo de Grotthus⁽²¹⁰⁾ (Fig. VI.2) pero no se tiene en cuenta, como factor importante, la geometría de adsorción. Geometría más compatible con la que impone la coordinación con la superficie metálica se considera, para el radical H_3O^+ , en las teorías de Ovchinnikov y colab.⁽²¹¹⁾. Sin embargo, estos enfoques cinéticos prescindían de la influencia de la estructura metálica y proponían especies de transición adsorbidas que, al momento, no habían sido detectadas.

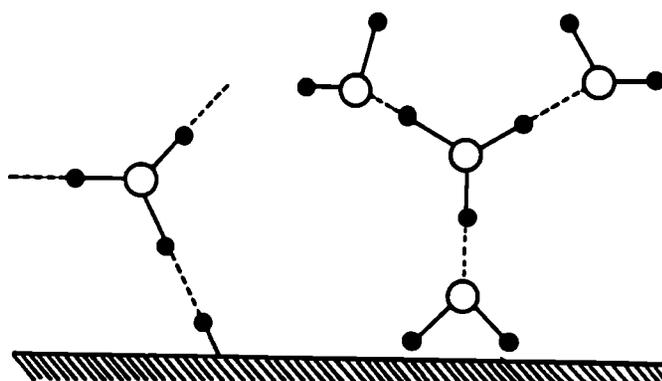


Fig. VI.2 - Modo de acceso del protón a la superficie del metal en solución acuosa. o: Oxígeno; ●: Hidrógeno.

A modo de síntesis de los problemas presentados, podemos decir que las distintas teorías se han ido desarrollando y nuevas divergencias continuaron surgiendo a medida que ha progresado la información experimental. Mayor precisión en las medidas y en la preparación de electrodos monocristalinos libres de impurezas son en parte la causa de la variación constante de la información. Mencionamos como ejemplo dos puntos de discusión que indudablemente han surgido como consecuencia del progreso experimental.

Se postula por un lado la existencia de una distinta naturaleza del enlace adsorptivo sobre cada una de las caras monocristalinas^(26,27). Sin embargo, la multiplicidad de picos sigue caracterizando el espectro voltamperométrico de monocristales. Tal multiplicidad se adscribe a la existencia de varios estados de adsorción de Hidrógeno, ligados a una heterogeneidad superficial intrínseca o inducida⁽³⁰⁾.

Otro punto de discusión surgió tras la detección de un pico voltamperométrico agudo a 0,45 V vs. EHR^(29,31), cuya posición depende del anión presente en solución y fue asignado por Clavilier a Hidrógeno muy fuertemente adsorbido. Otros autores no detectan ese pico agudo^(25,154), discrepancia que se asocia a una distinta forma de preparación del electrodo monocristalino.

Dado que no se ha llegado aún a un acuerdo unívoco entre los distintos grupos de investigación en relación a la zona del espectro de potenciales más positivos, centraremos principalmente nuestra atención en la comparación de los picos asociados a Hidrógeno débilmente adsorbido, característico de superficies Pt(111) a bajo potencial, e Hidrógeno fuertemente adsorbido, característico de Pt(100).

VI.3.2. Información experimental derivada de estudios de UAV

a) Sistema de adsorción Pt-H

La adsorción de Hidrógeno ha sido estudiada en superficies lisas Pt(100), Pt(111)^(40-43,127-129,212-216) y de mayor índice: Pt(211)^(213,214,217-219), correspondiendo a Pt(111) los datos más precisos en lo que hace a su medida y a su interpretación.

El Hidrógeno adsorbe disociativamente tanto en superficies lisas como escalonadas. Sobre Pt(111), estudios EELS⁽⁴²⁾ indican un sitio fcc tricoordinado (hollow (3-3)). El análisis de sus modos vibracionales, mediante cálculos LAPW (*linearized augmented plane wave* - onda plana aumentada linealmente)⁽⁴¹⁾ predice una distancia Pt-H de 1,86 Å, con una correspondiente distancia del Hidrógeno al plano superficial de 0,95 Å.

Los datos experimentales referidos a las otras orientaciones cristalinas no permiten el conocimiento de los sitios y dis

tancias de adsorción, posiblemente debido a la propiedad inherente al Hidrógeno atómico de inducir desplazamientos de los átomos superficiales (reconstrucción superficial) en estructuras abiertas⁽²²⁰⁾.

A menudo se hace mención a la detección de dos picos de desorción térmica de Hidrógeno desde Pt policristalino (estados β_1 y β_2)^(127,185) que se correlacionan, en la experiencia electroquímica, con Hidrógeno débilmente y fuertemente adsorbido⁽⁴⁵⁾.

b) Coadsorci3n Pt-H-H₂O. Interfase sintética

Detallaremos aqu3 las principales conclusiones que derivan del análisis de esta interfase⁽⁴⁵⁾ en UAV. No se considera oportuno repetir las características del sistema Pt-H₂O, a cuya detallada descripci3n se ha dedicado el Cap3tulo IV.

Mediante la coadsorci3n de H y H₂O en cantidades variables se logra un potencial de electrodo efectivo inferior al potencial de carga cero. Los estudios realizados permiten un notable avance en el conocimiento de la estructura característica de la interfase electroquímica y en la interpretaci3n de las diferencias que originan la existencia de los distintos tipos de H_{ad} (fuerte y débilmente adsorbido), a trav3s de la comparaci3n de los resultados de TD (*Thermodesorption Spectroscopy* - Espectroscopía de Termodesorción) y HREELS para el sistema H-H₂O en Pt(111) en condiciones de UAV, con resultados de voltamperometría cíclica para electrodos de Pt en electrolitos ácidos acuosos.

La electroadsorci3n de Hidrógeno en Pt es altamente reversible. Por lo tanto, para una dada estructura superficial y composici3n del electrolito, el recubrimiento de H es una funci3n monovaluada del potencial de electrodo (y viceversa) para el rango de recubrimiento $0 < \theta < 1$. La coadsorci3n de agua con cantidades variables de H sobre una superficie de Pt mantenida a temperatura suficientemente baja como para estabilizar el agua adsorbida, resulta así un sistema ideal para controlar el potencial efectivo en un entorno donde las técnicas de análisis puedan aplicarse. Experimentalmente se encuentra que la probable adsorci3n de agua es adem3s funci3n del cubrimiento superficial de Hidrógeno, el que a su vez depende del potencial

de electrodo. La existencia de estructuras coadsorbidas H-H₂O dependen, por lo tanto, del potencial de electrodo.

La adsorción de H a saturación desde la fase gaseosa induce un dipolo superficial de aproximadamente la misma magnitud que el cambio de potencial que debe aplicarse externamente al electrodo de Pt(111) para aumentar el cubrimiento de Hidrógeno a subpotencial desde infinitesimal a saturación. Sin embargo, no puede usarse la adsorción de H aislado para simular la doble capa electroquímica. La comparación de las curvas voltamperométricas con las de variación de FT por adsorción de H en UAV (Fig. VI.3), demuestran que el agua ejerce gran influencia sobre la forma como varía el potencial con el recubrimiento de H. Al menos H₂O adsorbida debe incluirse junto con H_{ad} para simular la interfase electroquímica.

El análisis de TD de este sistema de coadsorción no da ninguna nueva información. Los picos de TD de agua no se encuentran afectados por la preadsorción de Hidrógeno. Por otro lado, toda el agua ha desorbido cuando inicia la desorción de Hidrógeno y la desorción de H es idéntica con y sin agua post-adsorbida.

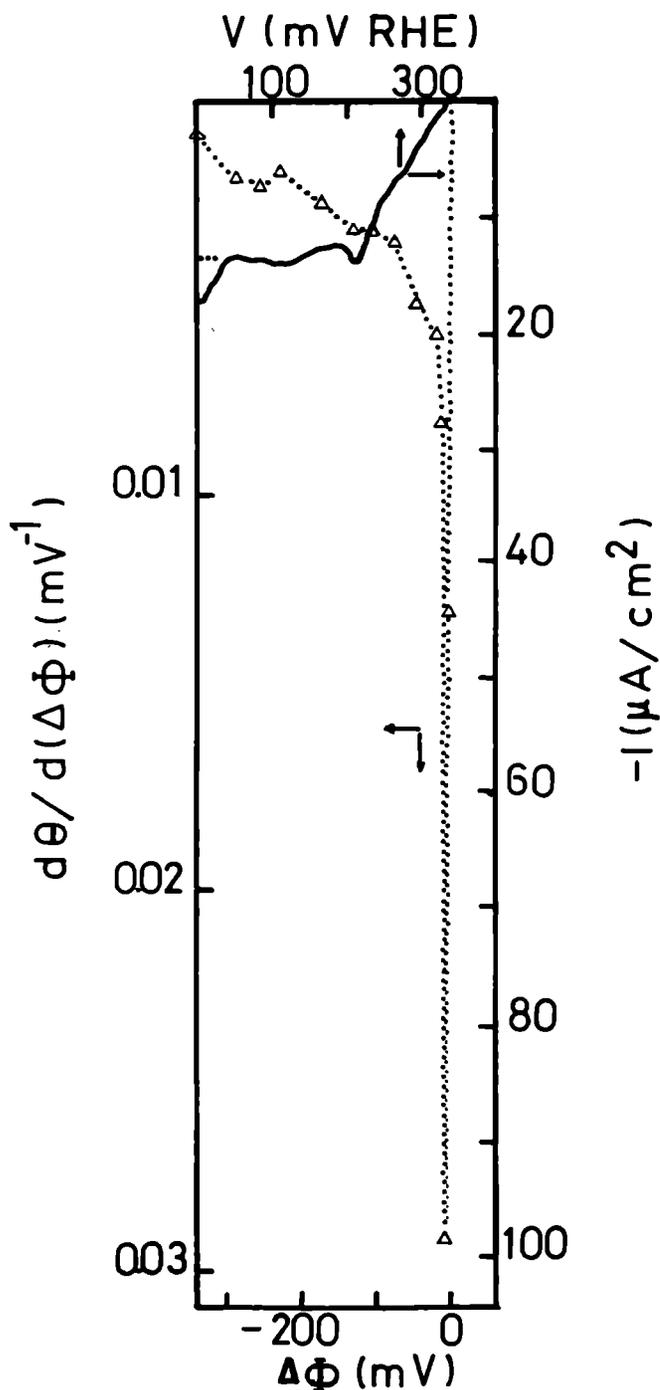


Fig. VI.3 - Comparación de las medidas electroquímicas (a, línea sólida) y en condiciones de UAV (b, línea punteada) del cubrimiento de H_{ad} /potencial diferencial vs. potencial de la superficie Pt(111). a) barrido catódico (25 mV/s) en HF 0,3 M, descontando la capacidad de la doble capa. b) $d\theta/d\Delta FT$ vs. ΔFT . Las escalas de potencial están alineadas a cubrimiento cero. Las áreas bajo las curvas corresponden a a) 0,67 y b) 0,73 H por átomo de Pt superficial.

El espectro HREELS (Fig. VI.4) indica la aparición de un pico característico de un modo simétrico de deformación (*symmetric bend*) de H_2O a 1150 cm^{-1} acompañado del modo asimétrico correspondiente ubicado en 1730 cm^{-1} . Este es el principal cambio que se detecta, el que está acompañado de un ensanchamiento y corrimiento a menores frecuencias de los modos de estiramiento

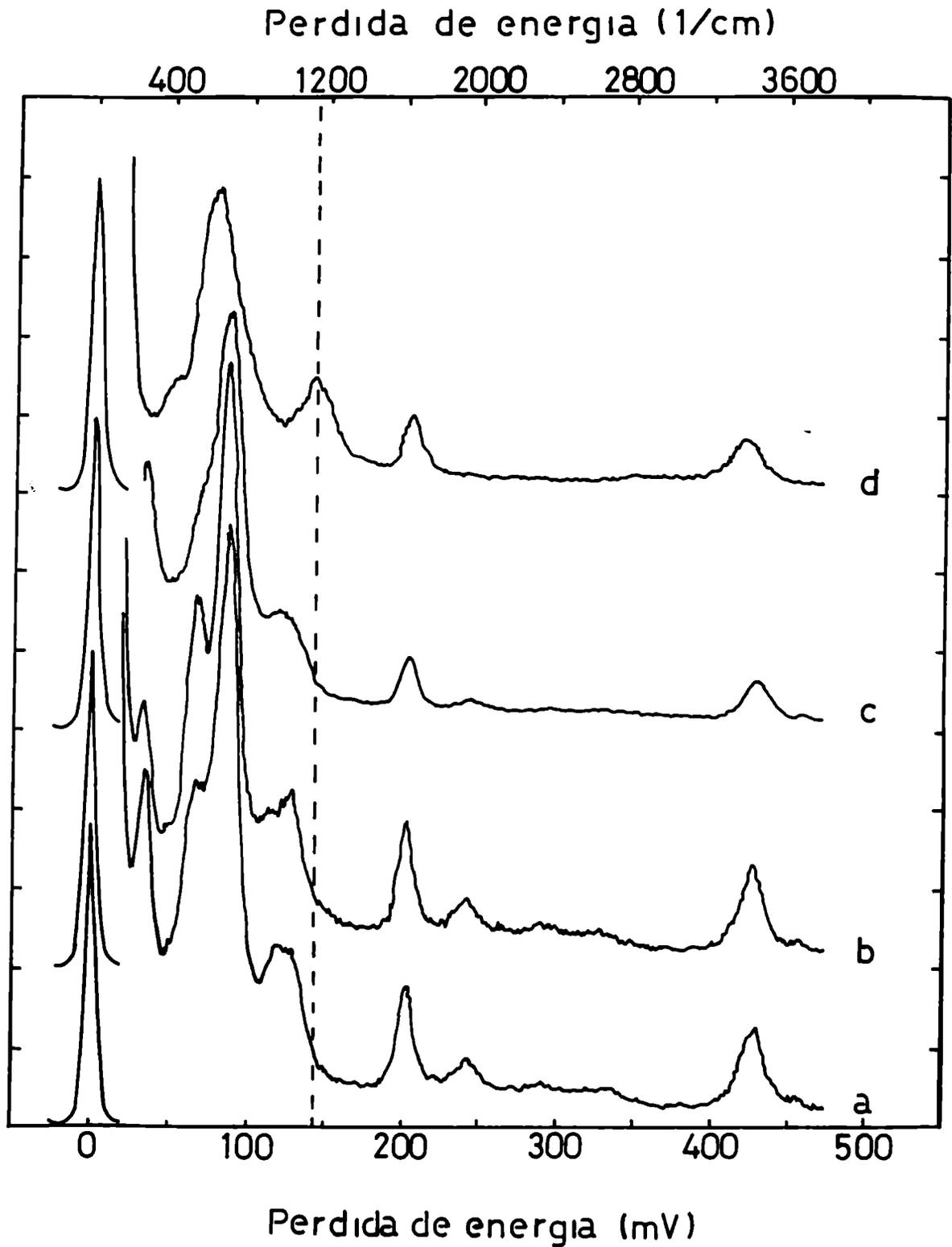


Fig. VI.4 - Espectro HREELS obtenido a 90 K para un cubrimiento de H_2O de 0,9 de monocapa con y sin H_2 predosado a 80% de saturación:
 a) 1,4 L H_2O , 90 K; b) 1.4 L H_2O con calentamiento rápido a 150 K; c) 10 L H_2 + 1,4 L H_2O , 90 K; d) 10 L H_2 + 1,4 L H_2O , con calentamiento rápido a 150 K.

y libracionales del OH, supresión del modo de translación restringida del H_2O a 280 cm^{-1} y la extinción de los modos específicos de Pt(111) a $970-1020\text{ cm}^{-1}$ y 1950 cm^{-1} debido a la modificación de la estructura del agua (Fig. VI.4). Se necesita un cubrimiento mínimo de H para que estas estructuras puedan formarse. A medida que aumenta este cubrimiento aumenta el pico característico del H_3O^+ (1730 cm^{-1}) al tiempo que disminuye el del agua (1950 cm^{-1}). A su vez, el cubrimiento de H está relacionado unívocamente con el potencial, de donde la estructura de la capa adsorbida lo está.

Debe tenerse en cuenta que la estructura analizada se refiere a la unida directamente a la superficie metálica, ya que se analizan cubrimientos de monocapa, sin abrir juicio sobre la estructura del agua a mayor distancia de la superficie.

Se concluye de este trabajo⁽⁴⁵⁾ que H y H_2O coadsorben en la superficie de Pt(111), pudiendo dar luego, por transferencia de carga, H_3O^+ . Ambas especies adsorberán en la primera etapa en los sitios más favorables, sin variar en su interacción posterior la forma de coordinación del agua a través del Oxígeno. Si bien la existencia de estas entidades fue postulada previamente, se suponían originadas por la coordinación del Oxígeno del agua con el H_{ad} en la superficie metálica. Esta es la primera ocasión en que se hace referencia en forma explícita a la coordinación de la entidad $H.H_2O$ a través del H atómico y del Oxígeno del agua en forma independiente y simultánea.

El modelo de la doble capa electroquímica, que para potencial de carga cero se representaba por igual número de moléculas de agua orientadas hacia y contra la superficie metálica, debe variarse a partir de los estudios espectroscópicos de capas adsorbidas. El potencial de carga cero, a la luz de los resultados de fisicoquímica de las superficies, se logrará a través de una estructura ordenada en la cual las moléculas de agua se encuentran unidas a través del Oxígeno con los dipolos orientados según un cierto ángulo con respecto a la normal a la superficie en forma tal que logren cancelarse mutuamente. Para potenciales inferiores al de carga cero no habrá protones solvatados compitiendo estadísticamente con otros cationes solvatados por posiciones en el plano exterior de Helmholtz, sino Hidronio unido a la superficie (específicamente adsorbido) (Fig. VI.5).

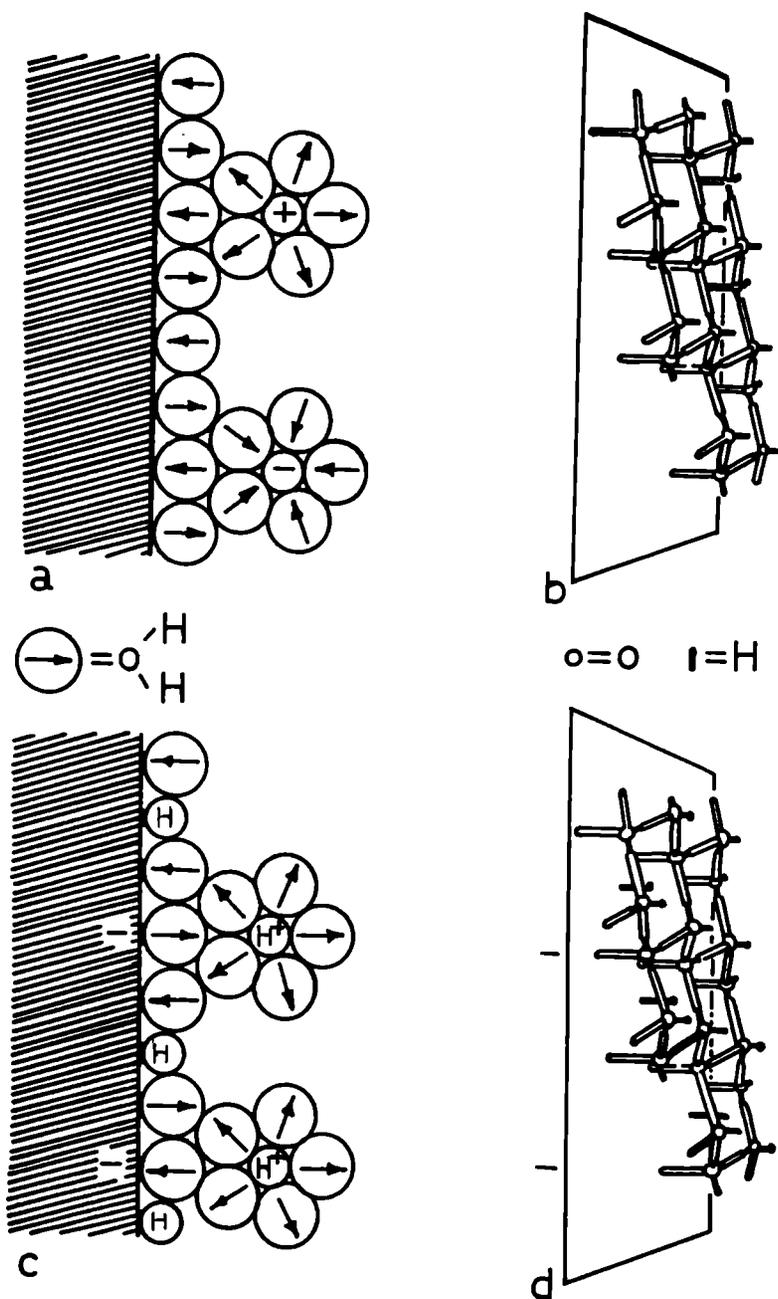


Fig. VI.5 - Interfase $\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$ según el modelo electroquímico clásico⁽¹⁸⁴⁾ (derecha) y el derivado de fisicoquímica de las superficies⁽⁴⁵⁾. (a,b) para potencial de carga cero; (c,d) para un potencial inferior al de carga cero.

Las técnicas de UAV, específicamente espectroscopía LEED, permiten comprobar que sucesivos ciclos de oxidación-reducción generan defectos en una superficie Pt(111). En las superficies así modificadas se detectan dos picos voltamperométricos, a

0,100 y 0,230 V vs. EHR, correspondiendo el primero a desorción desde una estructura Pt(111) y el segundo desde Pt(100) (221). Los resultados de UAV demuestran que no sólo existe una diferencia estructural sino también química, ya que ambos difieren en la presencia o no de agua coordinando simultáneamente con la superficie. Sobre la aclaración de que esta interpretación es totalmente coincidente con la derivada del análisis de las reglas de selección de datos de espectroscopía IR in situ de electrodos de Pt(26,27).

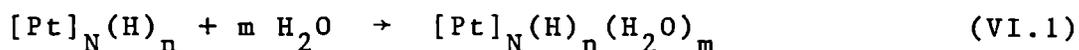
En base a las técnicas espectroscópicas de análisis superficial en UAV se interpreta también el discutido pico de 0,450 V, el que se asocia a desorción de OH debido a la aparición de un pico HREELS en 1050 cm^{-1} correspondiente al modo de deformación (*bending*) del OH. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que ese pico fue previamente asignado a la estructura formada por coadsorción $\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$ para esta entidad coordinando con la superficie a través del H y del Oxígeno del H_2O .

VI.3.3. Información derivada de cálculos semiempíricos

Los cálculos de estabilidad del sistema $[\text{Pt}]_N(\text{H})_n(\text{H}_2\text{O})_m$, para estructuras Pt(111) y Pt(100) pueden aportar información adicional que sustente las conclusiones derivadas de espectroscopías IR in situ y determinaciones HREELS, relativas a la distinta posición de los picos de desorción de H en Pt(100) y Pt(111). A partir de esta información experimental se interpreta el origen del distinto comportamiento a través de una distinta naturaleza química del Hidrógeno adsorbido en sí mismo, que genera una estructura distinta de la capa adsorbida en las inmediaciones del electrodo, sin cuantificar las distintas BE del Hidrógeno atómico, adsorbido en sitios distintos en cada una de las estructuras.

Por lo tanto resulta muy atractivo investigar teóricamente el mecanismo asociado a la electroadsorción-electrodesorción de Hidrógeno para electrodos de Pt de distinta topología.

Modelando el Hamiltoniano electrónico por el método descrito en el Capítulo III y las superficies de Pt por los clusters descritos en el Capítulo II, se calcularon las energías totales para los estados inicial y final de la reacción



donde $[\text{Pt}]_N$ denota el cluster metálico de N átomos, los paréntesis indican especies adsorbidas y n y m son los coeficientes estequiométricos.

El sentido de desplazamiento de la reacción (VI.1) resulta dependiente de las características cristalográficas del Pt y del cubrimiento superficial de Hidrógeno.

Los sitios de adsorción de ambas especies por separado fueron ya analizados oportunamente, comparando las energías de adsorción de cada una en función de la topología y el potencial de electrodo (Capítulo IV). La adsorción de agua en superficies Pt(100) y Pt(111) resulta en una coordinación lineal (on-top) sobre ambas estructuras, sin poder optar por una configuración inclinada con respecto a la normal a la superficie dentro del encuadre del método semiempírico usado. El H atómico se adsorbe preferencialmente en sitios de mayor coordinación: hollow (3-3) en Pt(111) y bridge en Pt(100). Ninguno de los sitios de adsorción antes mencionados se modifica por variación del potencial de electrodo en el rango de $\pm 1,0$ V (simulados arbitrariamente por corrimientos de $\pm 1,0$ eV en los potenciales de ionización de valencia del Pt) (Sección III.5).

De acuerdo a nuestros cálculos, la estabilización de una monocapa de agua adsorbida resultará en los clusters de la Fig. VI.6, donde las flechas indican la ubicación de los átomos de Hidrógeno que resultarían de su descomposición.

Interesa ahora analizar la posible coadsorción de ambas especies.

Consideramos como el estado inicial de nuestro sistema la superficie metálica cubierta de átomos de Hidrógeno, que no deben provenir necesariamente de la descomposición del agua adsorbida, que generaría las estructuras de la Fig. VI.6. Siendo el medio (electrolito) acuoso, las moléculas de agua más próximas a la interfase pueden coordinar, ya sea con el Hidrógeno adsorbido o con sitios superficiales libres (ya que los sitios correspondientes a su geometría de coordinación permanecen desocupados) para dar lugar a una estructura ordenada de la capa adsorbida que involucre H atómico y agua. Tal interacción puede resultar en una menor energía del ensamble adsorbido $[\text{Pt}]_N(\text{H})_n(\text{H}_2\text{O})_m$

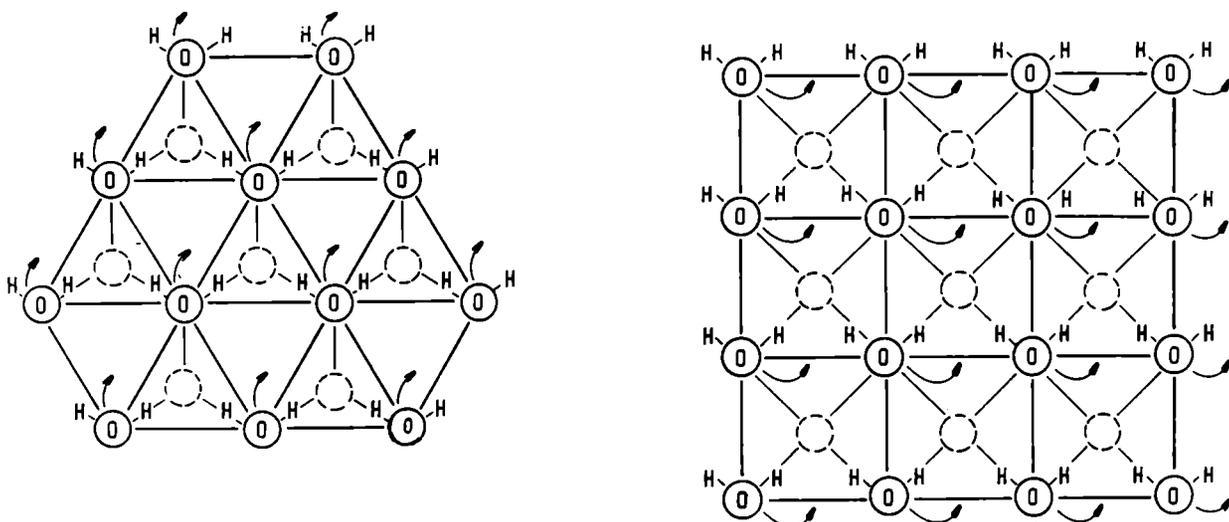


Fig. VI.6 - Representación de una monocapa de agua adsorbida sobre los clusters que se usaron en los cálculos. a) Pt(111). Un cubrimiento completo de moléculas de agua en posiciones on-top resultaría, por descomposición, en una ocupación de todos los sitios hollow (3-3) del cluster por átomos de H. b) Pt(100). Un cubrimiento completo de molécula de agua resultaría, por descomposición, en una ocupación de la mitad de los sitios bridge del cluster. El cubrimiento final de H en ambos casos, a) y b) corresponde a una monocapa de H, definida como una relación átomo de H/átomo de Pt = 1.

en comparación con H atómico adsorbido aislado $[Pt]_N(H)_n$, indicando en ese caso la formación de la mencionada estructura compuesta de la capa adsorbida en las inmediaciones de la interfase. Para un estudio completo de las condiciones en las cuales tal estabilización por coadsorción puede ocurrir se analizó la posibilidad de adsorción de agua sobre distintos cubrimientos de Hidrógeno, hasta la monocapa, en cada una de las estructuras mencionadas, a través del cálculo de las correspondientes energías de adsorción (Tabla VI.1). Las estructuras locales asociadas a la coadsorción sobre cada una de las caras cristalinas consideradas se representan en la Fig. VI.7. Las distancias de adsor

ción Pt-H₂O se recalcularon para tener en cuenta algún posible efecto de aumento de longitud del enlace de adsorción inducido por el Hidrógeno presente en la superficie.

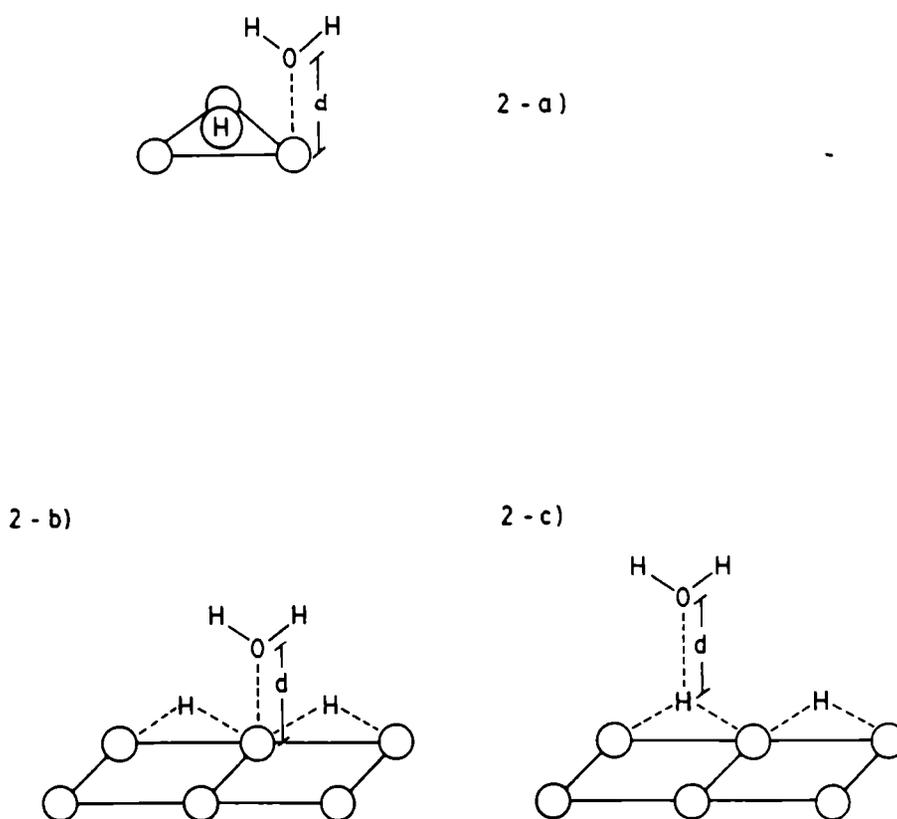


Fig. VI.7 - Esquema simplificado de la geometría asociada al ensamble adsorbido $[Pt]_N (H)_n (H_2O)_m$. $d = 2,0 \text{ \AA}$. a) Pt(111). b) Geometría resultante de la adsorción de cada especie en el sitio energéticamente favorable para ella en Pt(100). c) Geometría lograda por coordinación del agua a la superficie a través de un enlace por puente H en Pt(100).

TABLA VI.1: Energía de adsorción de una molécula de agua on-top (BE) para distintos cubrimientos de H atómico. Para Pt(111) se consideraron cubrimientos hasta la monocapa. Para Pt(100) la adsorción de agua no se estabiliza aún en presencia de un único átomo de H. El potencial aplicado cambia el cubrimiento crítico de H compatible con la adsorción de agua. Sólo cerca del cubrimiento crítico se evalúan la BE para los tres potenciales (más detalle en el texto).

Estructura cristalina	Sitio de adsorción	N° de átomos de H adsorbidos	Potencial aplicado (V)	BE (eV)
(111)	hollow (3-3)	1	-1	-0,0355
			0	0,2276
			1	---
(111)	hollow (3-3)	2	-1	-0,0400
			0	0,1660
			1	---
(111)	hollow (3-3)	3	-1	-0,0599
			0	0,0897
			1	0,4959
(111)	hollow (3-3)	4	-1	-0,0607
			0	0,0629
			1	---
(111)	hollow (3-3)	5	-1	---
			0	-0,1597
			1	---
(111)	hollow (3-3)	6	-1	---
			0	-0,3809
			1	0,1239
(100)	bridge	1	0	-0,1860
			1	-0,1740
(111)	bridge	1	0	-0,2661

Los resultados de la Tabla VI.1 ponen en evidencia tres hechos fundamentales:

- La adsorción de agua sobre H preadsorbido se encuentra favorecida en Pt(111). La estructura asociada a la coadsorción involucra una coordinación lineal $\text{H}_2\text{O}-\text{Pt}$ a través del Oxígeno ubicado a una distancia de 2,0 Å de la superficie metálica.

- La posibilidad de esta adsorción depende del cubrimiento superficial de H. Dado que este recubrimiento depende del potencial, la estructura de la capa adsorbida se modificará de acuerdo con el potencial aplicado al electrodo.

- El agua no adsorbe sobre H preadsorbido en Pt(100), cualquiera sea el recubrimiento superficial. Para llegar a esta afirmación se analizó la estabilidad de las distintas estructuras posibles, tanto en relación a la orientación del agua como a la forma de coordinación de ésta: directa, agua-Pt (Fig. VI.7.b) o indirecta, por formación de puente Hidrógeno (Fig. VI.7.c). Ambas darían lugar a un ordenamiento regular, aunque distinto, de la capa adsorbida. En ninguna de las situaciones analizadas la estructura que implica un ensamble $[\text{Pt}(100)]_{25}-\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ resulta más estable que la que corresponde a $[\text{Pt}(100)]_{25}-\text{H}$ para el agua separada una distancia infinita.

Las estructuras de la Fig. VI.7 no corresponden en ningún caso a las utilizadas para los cálculos, en los que invariablemente se trabajó con $(\text{Pt})_{19}$ y $(\text{Pt})_{25}$ para las superficies Pt(111) y Pt(100) respectivamente.

Para la estructura electrónica del Platino arbitrariamente asociada al cero de potencial, que se define por los parámetros de la Tabla III.1, el agua se adsorbe, en Pt(111), para un recubrimiento por H inferior a la monocapa. La posibilidad de adsorción de agua sobre H preadsorbido es función del recubrimiento superficial por H. Dicho de otra manera, a cada potencial de electrodo corresponden valores determinados de los coeficientes n y m , o sea, una estructura propia de la capa adsorbida. El coeficiente m , característico del ensamble $[\text{Pt}(111)]_{19}(\text{H}_2\text{O})_m(\text{H})_n$ depende de n , y, a través de éste del potencial de electrodo. Hasta el momento hemos basado esta dependencia con el potencial en resultados experimentales, que indican que el recubrimiento superficial por H es una función monovaluada del potencial de electrodo⁽⁴⁵⁾. Cabe confirmar esta dependencia en el marco de nuestro estudio teórico.

Para el tamaño de cluster empleado en el modelado de Pt(111), el valor de n compatible con la adsorción de H_2O sobre la superficie sin carga define un recubrimiento de H menor o igual que $2/3$ de monocapa (cubrimiento crítico, θ_c) que corresponde a la ocupación de cuatro de los seis sitios disponibles para la adsorción (Fig. VI.8). Este resultado, cuyas atractivas implicancias se discutirán luego en comparación con los datos experimentales presentados previamente, debe manejarse con precaución debido a la imprecisión asociada a la definición del cubrimiento en un cluster de dimensión tan restringida en comparación al tamaño real de la superficie sólida.

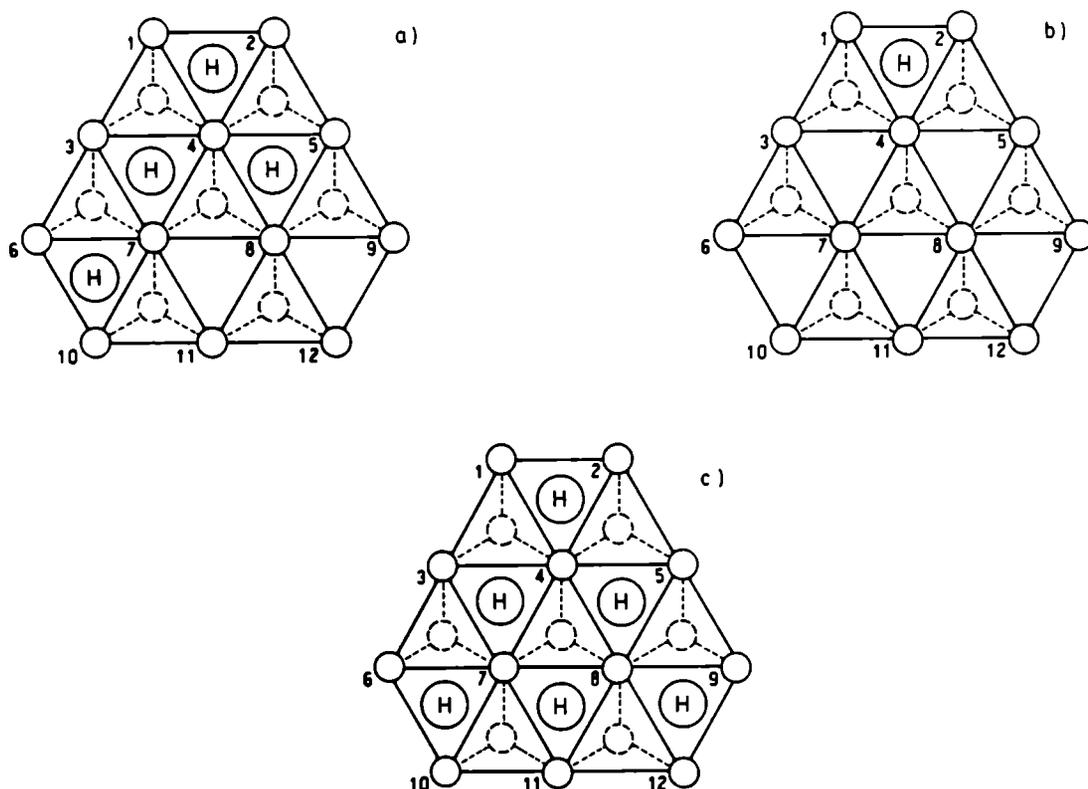


Fig. VI.8 - Cubrimientos de Hidrógeno compatibles con la coadsorción de agua en Pt(111). Los números se refieren a los átomos metálicos de la capa superficial más externa. a) superficie sin carga. La molécula de agua adsorbe on-top sobre los átomos de Pt 4, 7, 8. b) potencial negativo (-1,0 V). La molécula de agua sólo puede adsorber en posiciones no adyacentes a las ocupadas por H, átomos 7, 8. c) potencial positivo (+1,0 V). La molécula de agua adsorbe on-top sobre los átomos de Pt 4, 7, 8.

Deteniéndonos por el momento en el estudio de superficies sin carga, la comparación de los resultados encontrados para Pt(100) y Pt(111) parece indicar que la topología misma de la superficie, al determinar el sitio más favorable de adsorción para el H, determina también la posibilidad de participación de agua en la estabilización de la estructura adsorbida. Para afirmar ésto debe analizarse si el agua se adsorbe sobre una superficie Pt(111) hipotéticamente recubierta por átomos de H adsorbidos bicoordinadamente. Se encuentra que, aunque se trate de superficies Pt(111), el agua no se adsorbe sobre H preadsorbido en posiciones bridge (Tabla VI.1). El tipo de cara cristalina determina entonces la posibilidad de adsorción de agua sobre H preadsorbido a través de la interacción específica átomo de H-sitio superficial de Pt.

VI.3.3. a) Justificación de la existencia de un recubrimiento crítico de Hidrógeno en base a teoría de orbitales moleculares

Según se ha discutido previamente (Capítulo IV) la formación del enlace de adsorción de agua encierra un carácter donora-ceptor a través de la deslocalización del par de electrones no enlazante ($3a_1$) de ésta en la banda sd (banda de conducción) del sustrato metálico.

Si por algún efecto aumenta la energía de los niveles de la banda (disminuye en valor absoluto E_F , energía del nivel de Fermi) esta transferencia es menos efectiva, lo que se refleja en una disminución de la BE del agua para el cargado negativo de la superficie (Tabla VI.1). Un efecto comparable resulta como consecuencia de la adsorción de H. La banda de conducción del nuevo sustrato para la adsorción de agua, ahora $[Pt]_N(H)_n$, se desplaza hacia arriba, tanto más cuanto mayor es el valor de n (Fig. VI.9). Este hecho dificulta la estabilización del agua adsorbida por deslocalización del par electrónico en la misma forma que lo hacía el cargado negativo del electrodo. Resultará entonces un valor del recubrimiento por H por encima del cual la molécula de agua no se estabiliza por adsorción. A ese valor lo hemos llamado recubrimiento crítico (θ_c).

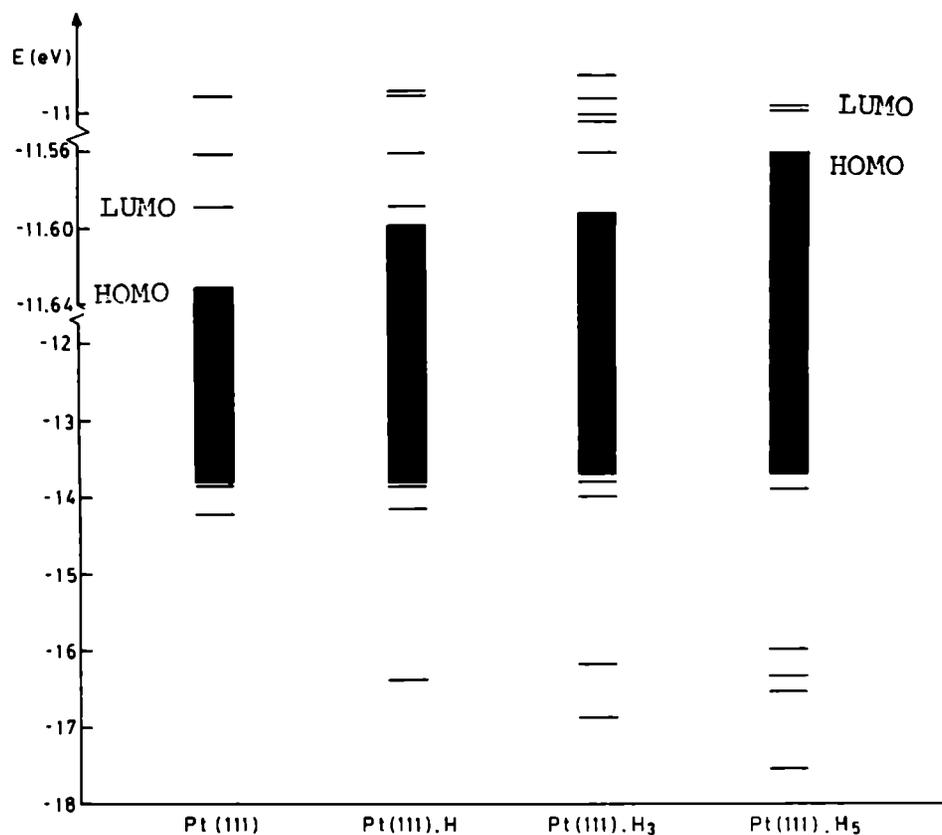


Fig. VI.9 - Variación de energía del *nivel de Fermi*, definido por el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) para cubrimientos de H crecientes. No se indican las estructuras de bandas para cubrimientos intermedios ya que, al pasar de niveles semi llenos a niveles llenos la energía del *nivel de Fermi* del sustrato permanece casi invariable.

La existencia de un recubrimiento crítico se asocia, por lo tanto, a la luz de la teoría de orbitales moleculares, al desplazamiento de la banda de conducción del sustrato para la adsorción de agua cuando aumenta n , que causa un efecto semejante al cargado negativo del electrodo desnudo.

Esta deslocalización impedida, que implica una menor transferencia de carga agua-sustrato, se hace también evidente a través del análisis de la densidad local de carga sobre el átomo de Oxígeno. En efecto, cálculos relativos a la adsorción de agua sobre Pt(111) para recubrimientos de H superiores al valor crí-

tico, indican una mayor densidad local de carga negativa sobre el átomo de Oxígeno de la molécula de agua (Tabla VI.2) debido a la mayor localización del par de electrones del orbital $3a_1$ sobre éste.

TABLA VI.2: Variación en la densidad local de carga sobre el Oxígeno de la molécula de H_2O , el Hidrógeno de la molécula de H_2O y el átomo de H adsorbido en función del potencial de electrodo en Pt(111).

Atomo	N° de átomos de H adsorbidos	Potencial aplicado (V)		
		-1	0	1-
H (del agua)	1	0,4068		
	2	0,4067	0,4076	
	3	0,4067	0,4076	0,4090
	4	0,4066	0,4076	
	5		0,4075	
	6			0,4084
O (del agua)	1	-0,5793		
	2	-0,5798	-0,5013	
	3	-0,5796	-0,4990	-0,4056
	4	-0,5797	-0,4988	
	5		-0,5193	
	6			-0,4389
H (atómico)	1	-0,2062		
	2	-0,2076	-0,0729	
	3	-0,2049	-0,0742	0,0530
	4	-0,2090	-0,0759	
	5		-0,0791	
	6			0,0463

Si bien los valores de densidades locales de carga calculados por EHM son cuestionables en sí mismos, permiten sin embargo sacar conclusiones del análisis de su variación.

Queda claro entonces que, al asociar las condiciones que limitan la adsorción de agua, ya sea por cargado del electrodo

o por variación del recubrimiento superficial de H, a efectos sobre la banda de conducción del metal, el recubrimiento crítico (θ_c) se asocia a un determinado valor de la *energía del nivel de Fermi del sustrato adsorbente*, valor que puede alcanzarse por cualquiera de los dos efectos perturbativos, eléctrico o de adsorción.

VI.3.3.b) Interpretación de la influencia del potencial en las interacciones H-H₂O-Pt según la teoría de Orbitales Moleculares

La forma de analizar tendencias en el comportamiento del sistema H-H₂O-Pt cuando varía el cubrimiento superficial de H, considerando la interacción adsorptiva de especies sin carga en el electrodo metálico, puede extenderse al análisis de la influencia del potencial aplicado al electrodo y/o a la suma de ambos.

Variaciones de potencial de $\pm 1,0$ V ($\pm 1,0$ eV en los potenciales de ionización del metal) no modifican la posibilidad de adsorción de agua sobre H preadsorbido en Pt(100). Cualquiera sea el potencial aplicado, la presencia de agua no afecta el proceso de electroadsorción-electrodesorción de H.

En cambio, en Pt(111), dado que el agua participa activamente en la estabilización de la estructura superficial adsorbida, el potencial aplicado al electrodo afectará la adsorción de agua sobre el sustrato Pt(111). (H)_n en forma semejante a la ya descrita para su adsorción sobre la superficie desnuda. La disminución de energía de la banda *sd* que acompaña al cargado positivo de la superficie (aumento en valor absoluto de los valores de energía de los niveles) (Fig. VI.10) favorece la adsorción de agua por deslocalización electrónica, contraponiéndose al efecto desestabilizante producido por la adsorción de H. Ambos efectos actúan en forma conjunta. La adsorción de H (Fig. VI.9) y el cargado negativo (Fig. VI.10), se suman para disminuir el valor de recubrimiento de H (θ_H) que define el θ_c compatible con la adsorción de H₂O (Fig. VI.8.b) (Tabla VI.1), llegando a impedir, para el potencial aplicado de -1,0 V, la adsorción de H₂O en sitios adyacentes al H adsorbido, cualquiera sea el recubrimiento θ_H . El cargado positivo, por el contrario,

favorece la adsorción de H_2O para mayores valores de θ_H . El potencial aplicado de 1,0 V, dentro de nuestra parametrización de la escala de potencial, permite la adsorción de H_2O para recubrimientos de H de una monocapa, definiendo ésta, para esta topología y este tamaño de cluster, por todos los sitios ocupados (Fig. VI.8.c) (Tabla VI.1). El recubrimiento crítico θ_c queda así definido por un valor mayor de θ_H en estas condiciones.

El valor de θ_c , definido por n en los clusters usados, resulta por consiguiente una magnitud dependiente del potencial, consecuencia lógica de estar asociado a una condición electrónica del sustrato.

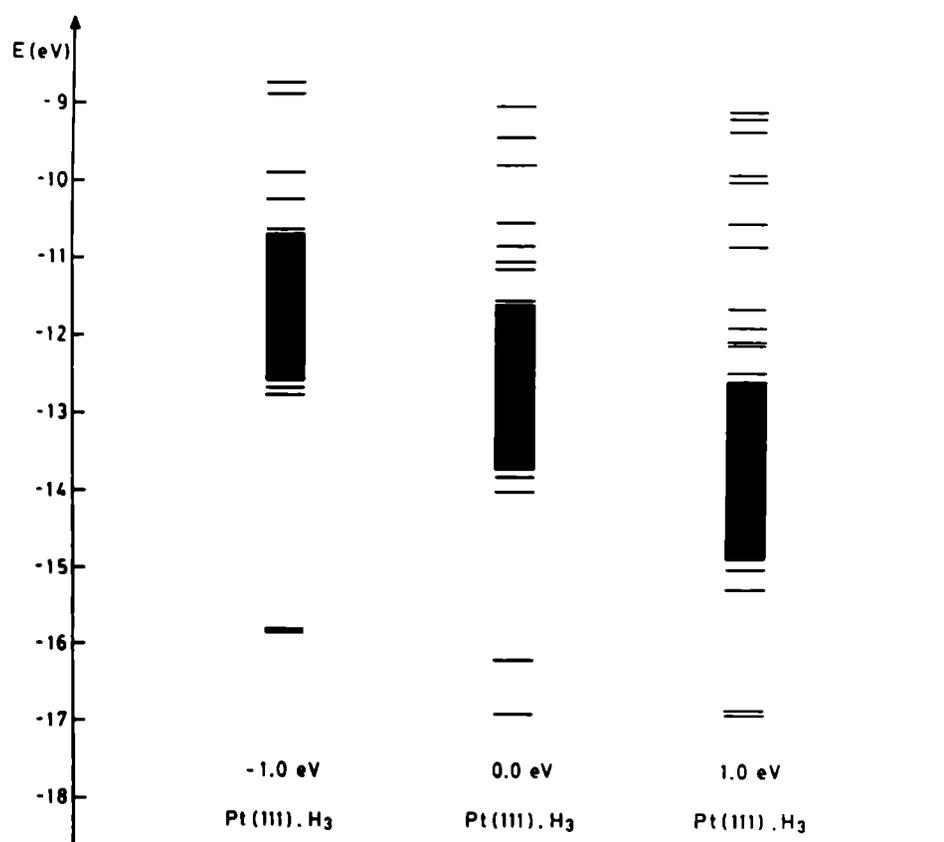


Fig. VI.10 - Variación de energía de los niveles de la banda de conducción de la supermolécula $[Pt(111)]_{19}(H)_3$ en función del potencial de electrodo. Se encuentra la misma tendencia para los distintos ensambles $[Pt(111)]_{19}(H)_n$.

El aumento de la densidad de carga negativa en los átomos de H adsorbido para un cargado negativo del electrodo (Tabla

VI.2) refleja una mayor donación de electrones desde el metal que resulta en un aumento de la densidad electrónica de la capa superficial confirmando la existencia de una transferencia de carga impedida desde la molécula de agua hacia la superficie.

Una vez más el análisis de las características electrónicas del sustrato, que pueden ser modificadas por perturbaciones eléctricas, imperfecciones locales en la superficie, o adsorción de distintas especies, permite interpretar con una base estructural las observaciones experimentales.

VI.4. Interpretación de los resultados del cálculo semiempírico en base a la comparación con datos experimentales. Convergencia de los resultados obtenidos por las tres vías mencionadas en VI.3

En la Sección VI.3.1. se mencionaron resultados experimentales vinculados con la reacción de electroadsorción-electrodesorción de H sobre electrodos de Platino. Retomaremos el problema tratando de establecer una base teórica a la información precedente, destacando, en este caso, la relevancia de los datos de la teoría para describir, a nivel atómico, la estructura de la interfase electroquímica.

- En el espectro voltamperométrico de desorción de H sobre Pt(100) aparece un único pico ubicado aproximadamente a 0,26 V vs. EHR⁽⁴⁵⁾ que se asocia al H fuertemente adsorbido^(24,25,29,32,33,39,45). Aunque casi desde un principio se asignó este pico a esta orientación cristalográfica⁽³⁹⁾, recién el empleo de técnicas espectroscópicas in-situ permitió asociar su naturaleza a un átomo de H que, en estado adsorbido, deslocaliza su electrón en la banda de conducción del metal, estabilizándose principalmente en sitios intersticiales o de elevada coordinación y en cuya estabilización no intervienen moléculas de agua^(26,27,222). Posteriores estudios espectroscópicos en UAV de coadsorción H₂O en Pt (Sección VI.3.2.) confirman la no intervención del agua en la estructura del H fuertemente adsorbido, existente en Pt(100).

Los cálculos semiempíricos demuestran que en Pt(100) no se forma una estructura estable por coadsorción H₂O-H atómico.

- En el espectro electroquímico correspondiente a la desorción de H en Pt(111) aparece un pico más ancho, a menor valor de potencial^(24,25,33,39,45,154) y con un máximo ubicado aproximadamente a 0,100 V vs. EHR⁽⁴⁵⁾. Debido posiblemente a la fácil reconstrucción electroquímica de esta estructura^(29,33,37,154), se ha generado una extensa discusión en torno a ella, ya que la reconstrucción genera una falta de reproducibilidad del espectro voltamperométrico en sucesivos ciclos. Fueron también asignaciones de los modos de vibración de espectroscopía IR in situ los primeros en asociar este pico a la existencia de una estructura constituida por átomos de Hidrógeno unidos al Pt en forma covalente, que a su vez interaccionan con moléculas de agua originando una estructura ordenada de la capa adsorbida^(26,27,222). Mejor comprensión de la naturaleza de las uniones involucradas en este ordenamiento se logra por la aplicación de técnicas espectroscópicas de UAV al análisis del sistema H-H₂O-Pt(111), que demuestran la coordinación directa de ambas entidades con la superficie, contra una posible coordinación del agua por formación de puente H con el Hidrógeno preadsorbido. Dependiendo del potencial, pueden existir estructuras H₃O^{δ+}, siendo en este caso H-H₃O^{δ+}-Pt(111) la estructura de la capa adsorbida. La justificación del ancho del pico en base al efecto de interacciones laterales entre las especies adsorbidas requiere la existencia de especies cargadas para que el parámetro de interacción repulsiva genere la disminución adecuada de energía libre de adsorción de H con el aumento de θ_H (isoterma de Temkin⁽²²³⁾). Una justificación más sencilla resulta, sin embargo, de la variación de la relación H₃O⁺/H con θ_H .

La participación activa del agua en la estabilización del H adsorbido en Pt(111) queda confirmada por los cálculos semiempíricos, que indican que en esta estructura cristalina se estabilizan ensambles adsorbidos $[\text{Pt}(111)]_N(\text{H})_n(\text{H}_2\text{O})_m$, donde los coeficientes estequiométricos dependen del potencial de electrodo. En esta forma, no sólo se justifica la participación del agua sino también el propio ancho del pico. Dado que los coeficientes estequiométricos son función del potencial, n y m varían en un barrido anódico, y el ancho del pico es entonces el resultado de la permanente reestructuración de la capa superficial adsorbida a medida que varía el potencial.

- El recubrimiento asociado al pico de desorción de H débilmente adsorbido en Pt(111) resulta menor que la monocapa (29,34,154) contrariamente con lo que ocurre con los correspondientes a la desorción desde otros planos⁽³⁴⁾ o incluso con el recubrimiento que origina, en Pt(111), el pico de H muy fuertemente adsorbido (29,32,35,37,38).

Este hecho se intentó adjudicar a la presencia de impurezas, contaminantes que bloquean los sitios de adsorción de H. Sin embargo, resulta difícil justificar la influencia de estos contaminantes sobre este único tipo de enlace de adsorción.

Como resultado de los cálculos semiempíricos encontramos un recubrimiento crítico, un valor del coeficiente n , compatible con m , que es además menor que N . Esto indica que la estructura estable formada por la coadsorción de H y H_2O en Pt(111) debe implicar un recubrimiento de H menor a la monocapa. Queda así justificado, a la luz de los cálculos semiempíricos, el menor recubrimiento de H asociado a este pico de desorción.

- Experimentalmente, Wagner y Moylan⁽⁴⁵⁾ encontraron que: *el cubrimiento de Hidrógeno es una función monovaluada del potencial de electrodo.*

De acuerdo a nuestros cálculos la energía de adsorción de H indicaría la posibilidad de estabilización de recubrimientos a nivel de monocapa para cualquier potencial. Sin embargo, si el agua participa en la estructura adsorbida, el recubrimiento de H, definido por el coeficiente estequiométrico n en el ensamble adsorbido, es una función monovaluada del potencial de electrodo. Al mismo tiempo, la evidencia experimental apoya la estructura superficial postulada en base a los resultados de los cálculos semiempíricos.

- A partir de las experiencias de Clavilier^(29,35,38) se observa frecuentemente, en Pt(111), la aparición de un pico muy agudo, aproximadamente en 0,450 V vs. EHR^(32,37), el cual se interpretó de distintas formas. Así, por ejemplo, Kolb lo asigna a una transición de fase que involucra aniones específicamente adsorbidos⁽³¹⁾, mientras que Wagner y Moylan lo asocian a la desorción de OH⁽⁴⁵⁾.

Los cálculos semiempíricos pueden justificar la probable existencia de este pico de la siguiente forma. A medida que el potencial de electrodo crece positivamente, el agua puede adsor

ber sobre un recubrimiento mayor de H (mayor valor de n). Sin embargo, paralelamente disminuye la estabilidad de la estructura formada por coadsorción (Tabla VI.1). Aunque se establezca una estructura con mayor valor de n , que para nuestro tamaño de cluster alcanzaría el que define la monocapa para un potencial de +1,0 V, el aumento de n llega a producir un efecto desestabilizante que no alcanza a ser compensado por el aumento del potencial. Existirá así un valor de potencial (que implica un valor de n) para el cual la estructura coadsorbida alcanza su estabilidad límite. Excedida ésta se produce una súbita desorción, que se refleja en el pico agudo del espectro electroquímico.

Sin embargo, una afirmación precisa de este mecanismo apoyada por nuestros cálculos semiempíricos no es posible, dada la imprecisión en la simulación de los recubrimientos de adsorbatos sobre los clusters metálicos, sumado a la aproximación que implica la relación entre el potencial de electrodo y los potenciales de ionización del metal.

Nuestro estudio teórico resulta entonces compatible con la interpretación del origen del H muy fuertemente adsorbido, que sólo aparece sobre Pt(111).

VI.5. Conclusiones

En esta tercera etapa de aproximación a la interfase electroquímica, en la que se aumenta la complejidad del sistema del lado de la fase líquida, adicionado efectos de coadsorción, se demuestra que los resultados de la simulación teórica sirven de base para una interpretación estructural de los resultados experimentales de esta interfase. Los resultados ponen en evidencia la importancia de la idea de ensamble como reactivo, en lugar de un átomo o molécula aislada, y del papel que juega en aquella cara cristalina del sustrato.

CAPITULO VII

INFLUENCIA DE INTERACCIONES COOPERATIVAS ENTRE ESPECIES
ADSORBIDAS EN MECANISMOS DE OXIDACION ELECTROQUIMICA.
DE CO EN Pt MONOCRISTALINO

VII.1. Naturaleza compleja e importancia de este sistema

Posiblemente en el análisis de interacciones adsorptivas de CO, en particular sobre superficies de Pt, se encuentre la mayor confluencia de estudios en fase gaseosa (130-134,224,225) y en medios líquidos acuosos (226-232), tanto en relación a datos experimentales como a cálculos teóricos para la interpretación de los efectos encontrados (107,108,126,233). En este caso se comprende de inmediato la necesidad del aporte multidisciplinario para la comprensión de la suma de efectos que condicionan tanto las interacciones adsorptivas correspondientes como la influencia de éstas en las reacciones de las especies adsorbidas. Cuando estas especies participan en una reacción electroquímica aparece una marcada influencia del potencial aplicado al electrodo, del recubrimiento superficial de CO, de la presencia de coadsorbatos y/o dopantes superficiales, las cuales son difícilmente separables.

En la investigación del sistema CO/Pt en fase gaseosa y medios electroquímicos se han logrado avances paralelos, habiéndose intentado constantemente la extrapolación de los resultados obtenidos en fase gaseosa a la interpretación de los resultados del sistema electroquímico. Sin embargo, el avance en la vinculación de ambos sistemas por vía experimental es hasta ahora incompleto. La simulación de interfases sintéticas (sección VI.1) a través de la coadsorción CO-H₂O en Pt(111)⁽⁴⁸⁾ muestra la no existencia de interacciones cooperativas entre estas especies.

Nuevos aportes sobre este tipo de interacciones se puede lograr mediante la aplicación de métodos de cálculo semiempírico, que sirven también como vía de aproximación desde los sistemas sencillos de adsorción en fase gaseosa a bajo recubrimiento, hasta los sistemas electroquímicos complejos, caracterizados por altos recubrimientos de especies coadsorbidas en superficies metálicas sometidas a una perturbación eléctrica. Sin embargo, cabe notar que los inconvenientes encontrados en los estudios experimentales se reflejan también en los cálculos, particularmente en la marcada influencia del entorno electrónico en el comportamiento adsorptivo de cada sitio superficial, cuya distinta definición puede modificar sustancialmen-

te los resultados al variar la configuración de la superficie del sustrato. La sólo variación de N en un cluster $[Pt]_N$ puede cambiar el sitio energéticamente favorecido para la adsorción debido al número y naturaleza de los orbitales del CO que participan en la formación del enlace adsortivo.

No obstante ello, se continúan realizando numerosos esfuerzos para alcanzar un conocimiento más acabado de los sistemas que involucran la adsorción de CO sobre superficies de metales de importancia electrocatalítica. En efecto, el CO adsorbido aparece como intermediario tanto en la obtención de hidrocarburos y compuestos hidrogenados⁽²³⁴⁾ como en la descomposición catalítica de compuestos formilados^(235,236). Tiene además importancia en relación a los mecanismos de conversión y almacenamiento electroquímico de energía ya que, junto con el Hidrógeno, forma parte del gas reformado que alimenta las celdas a combustible que operan con electrolitos ácidos⁽²³⁷⁾ produciendo CO_2 , a través de la participación de intermediarios y del CO adsorbido. Este último se supone que constituye un veneno en el proceso electrocatalítico, que aparece con diversos combustibles orgánicos (metanol, etanol, formaldehído, CO, CO_2 reducido, etc).

VII.2. Aproximación a la interpretación de la formación del adsorbato en sucesivas etapas

Para la correcta comprensión del sistema CO-Pt iniciaremos la descripción de los sistemas más simples en fase gaseosa y superficies eléctricamente en equilibrio, ya que las distintas perturbaciones que pueden actuar sobre el sistema, tanto del lado de la fase líquida (coadsorción) como del lado del sólido (perturbación eléctrica) pueden modificar significativamente la estructura de la capa adsorbida.

VII.2.1. Adsorción de CO en fase gaseosa sobre superficies metálicas

La interpretación de las interacciones orbitales que estabilizan una molécula de CO adsorbida en una superficie metálica es más complicada que en el caso de otros adsorbatos que im-

plican una interacción más localizada, como en el ejemplo característico Pt-H₂O discutido en el Capítulo IV. Para el caso del sistema Pt-CO, entre los modelos discutidos⁽¹³⁴⁾ el de donación-retrodonación, introducido originalmente por Blyholder⁽²³⁸⁾, es el más ampliamente aceptado. Según este modelo la forma como interaccionan los orbitales del adsorbato y adsorbente permite justificar varios comportamientos de este sistema^(239,240). En la Fig. VII.1 se representan los contornos de los orbitales de valencia de la molécula de CO.

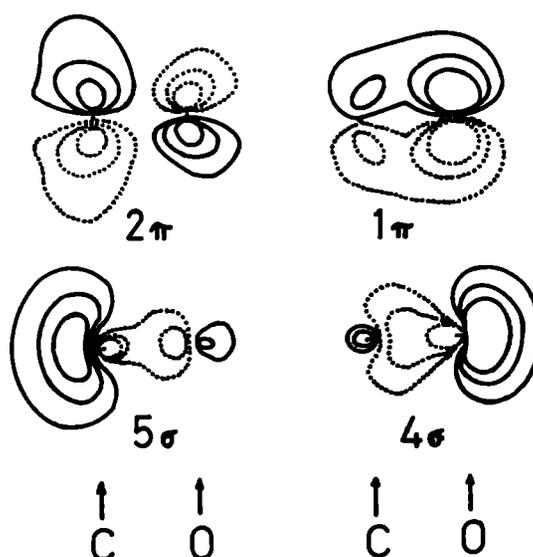


Fig. VII.1 - Contornos de los orbitales de valencia de una molécula de CO. Las flechas indican la posición de los núcleos de los átomos de C y O. Los 4σ , 5σ y π son orbitales ocupados, el π^* es no ocupado.

La adsorción de CO resulta entonces del efecto conjunto de la estabilización por transferencia electrónica del orbital 5σ a los orbitales d (con parcial carácter s) del metal, y la retrodonación a los orbitales π^* del CO^(107,108,238) (Fig. VII. 2, VII.3).

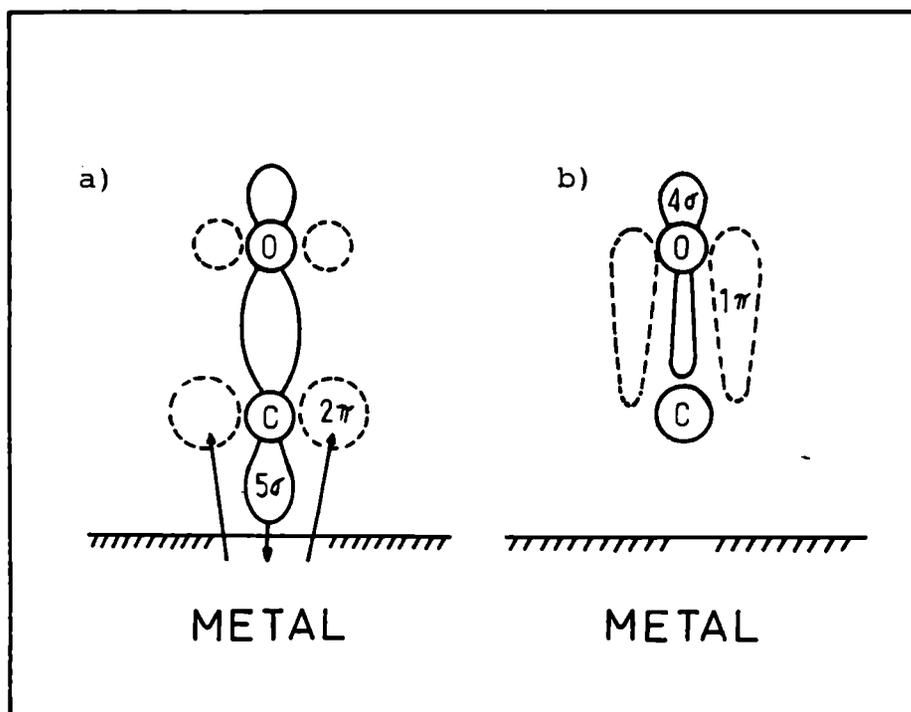


Fig. VII.2 - Esquema de adsorción de CO a través del átomo de C, según el modelo de donación-retrodonación. Los orbitales 5σ y π^* se indican con línea llena e interrumpida respectivamente. Los orbitales representados en a) son los que participan principalmente en la estabilización del enlace de adsorción, mientras que los indicados en b) no participan significativamente en el enlace superficial.

Las técnicas experimentales que permiten deducir las posibles geometrías de adsorción y estructuras superficiales a ambos lados de la interfase (EELS, LEED, IRS, TDS, FT, MBRS, ARUPS, UPS, HREELS, NEXAFS, ver lista de abreviaturas pag. ix) revelan la estructura de la capa de CO adsorbida en función del recubrimiento para cada configuración del sustrato.

En las superficies Pt(111) y Pt(100) sin carga eléctrica el CO adsorbe no disociativamente, con el átomo de C unido a la superficie, en las configuraciones lineal y bridge (131-134,224,225).

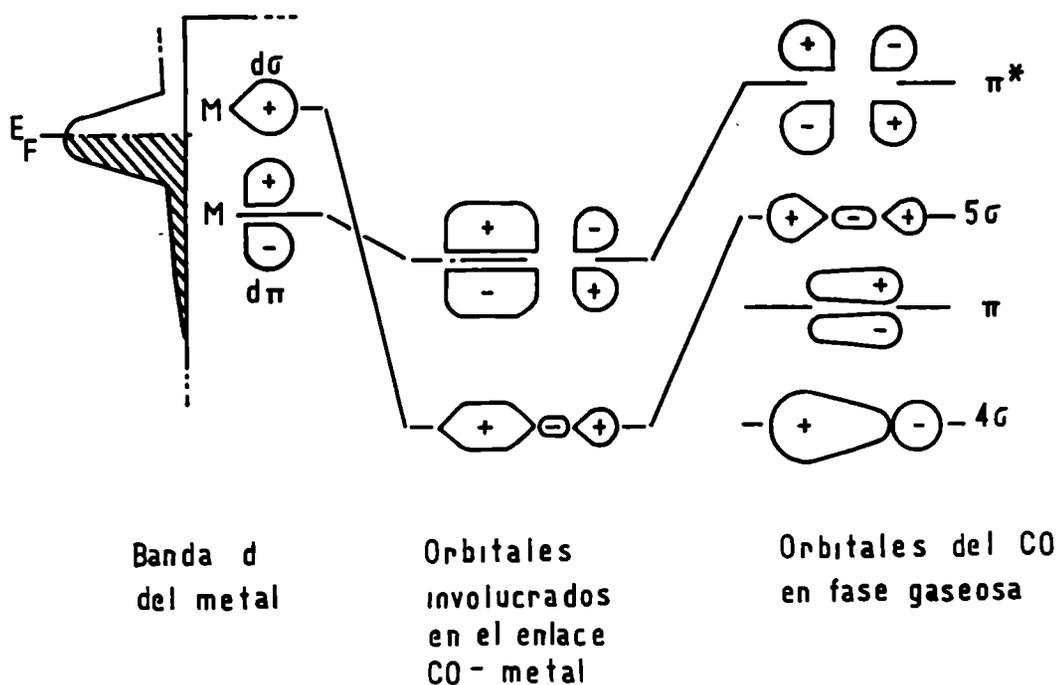


Fig. VII.3 - Representación esquemática de la interacción de CO con un metal de transición. El enlace CO-metal compromete el par libre del orbital 5σ y el primer orbital excitado π^* .

La primera se encuentra muy favorecida en Pt(111), pero ambas tienen las mismas BE calculadas en Pt(100)⁽¹⁰⁷⁾.

Recubrimientos a nivel de submonocapa, $\theta_{CO} \leq 1/3$, en Pt(111), se logran por coordinación lineal de CO (on-top)^(133,225) generando, para $\theta_{CO} = 0,33$, un nítido patrón LEED $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$, estructura que inicialmente se consideró originada en la ocupación de sitios hollow⁽¹³⁰⁾. Para recubrimientos en el rango $0,33 < \theta_{CO} \leq 0,5$, el patrón LEED cambia a una estructura $c(4 \times 2)$. La causa de este cambio de la capa adsorbida es aún tema de discusión^(241,242). Se acepta en general que, al ocuparse los sitios bicoordinados a medida que aumenta el recubrimiento, el patrón LEED cambia en la forma indicada en la Fig. VII.4, siendo nítido el patrón $c(4 \times 2)$ para la mitad de las moléculas adsorbidas on-top y la mitad en bridge ($\theta_{CO} = 0,5$), si bien los sitios bi-

coordinados empiezan ya a ocuparse para recubrimientos $\theta_{CO} = 0,17$ (133). Un mayor aumento del recubrimiento ($\theta_{CO} = 0,68$) lleva a la formación de una estructura hexagonal por compresión de la celda unitaria $c(4 \times 2)$ en la dirección $(1\bar{1}0)$, asignable a una coordinación *cuasi bridge*. La mayor compresión, para recubrimientos próximos a la monocapa, daría la estructura indicada en la Fig. VII.4, no detectada espectroscópicamente.

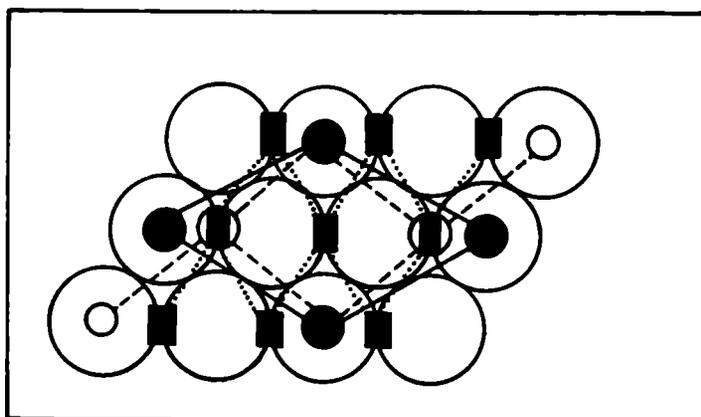


Fig. VII.4 - Estructuras derivadas de los patrones LEED para el sistema CO-Pt(111), correspondientes a: $\theta = 0,33$ (●—●) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$, $\theta = 0,5$ (o--o) $c(4 \times 2)$ y $\theta \approx 1$ (■...■).

Un comportamiento distinto, opuesto en el sentido de la variación de la geometría de adsorción con el recubrimiento, se ha encontrado en Pt(100), donde para $\theta_{CO} = 0,5$ se genera un patrón LEED $c(2 \times 2)$ que corresponde a la ocupación de sitios bicoordinados. La adsorción lineal aparece para $\theta_{CO} \approx 2/3$ (224), generando una estructura ordenada, que responde a un patrón LEED $c(4 \times 2)$, para $\theta_{CO} = 3/4$. La relación $\theta_{CO}^L / \theta_{CO}^B$ aumenta con el cubrimiento total de CO (θ_{CO}) (Fig. VII.5); siendo θ_{CO}^L = cubrimiento superficial de CO lineal, monocoordinado, θ_{CO}^B = cubrimiento superficial CO bridge, bicoordinado.

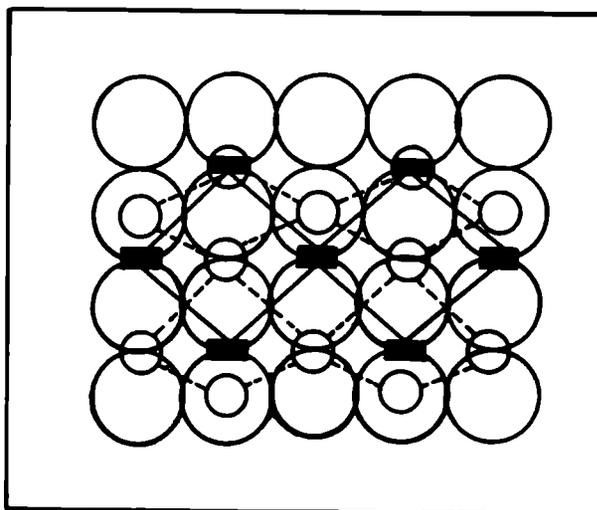


Fig. VII.5 - Estructuras derivadas de los patrones LEED para el sistema CO-Pt(100), correspondientes a $\theta_{\text{CO}} = 0,5$ (■—■) c(2x2), $\theta_{\text{CO}} = 3/4$ (o--o) c(4x2) deformada.

La fuerte dependencia de la estructura de la capa adsorbida con la topología superficial se hace aún más evidente en el estudio de catalizadores de Pt soportados⁽²⁴³⁾ en los que resulta favorecida la tricoordinación en un sitio hollow.

VII.2.2. Adsorción de CO sobre una superficie metálica perturbada eléctricamente. Interpretación de este efecto en base a teoría de Orbitales Moleculares

La estructura de la capa adsorbida depende de la estructura electrónica de la superficie. Esta última varía con la topología del sustrato (efecto intrínseco), o también por la aplicación de un potencial externo (carga eléctrica del sustrato) y/o la presencia de contaminantes superficiales (efectos extrínsecos mutuamente correlacionables). La correlación del efecto de dopantes^(108,239,240) con la carga eléctrica del sustrato resulta obvia si se considera el potencial efectivo generado por el adsorbato en la superficie sólida. El conocimiento de esta correlación ha dado origen al estudio de interfaces sintéticas^(47,49,50).

Una primera interpretación a través de la teoría de orbitales moleculares, del efecto de los dopantes superficiales en la estructura electrónica de la banda metálica, fue desarrollado por Ray y Anderson⁽¹⁰⁸⁾ para el sistema Pt(111)-K-CO y se extendió luego a otras caras cristalinas⁽¹⁰⁷⁾, otros metales⁽¹⁰⁷⁾ y otros dopantes⁽¹²⁾. Los mismos autores transfirieron los resultados al campo de la electroquímica, equiparando el cambio de FT del metal debido a la adsorción de K, la que aumenta por transferencia de carga la densidad electrónica de los átomos de Pt, con el cargado externo del electrodo. Estudios experimentales de coadsorción de átomos de K y de CO en Pt⁽²³⁹⁾ indican que, a medida que aumenta el recubrimiento superficial de K, se produce un desplazamiento del $\bar{C}O$ a sitios de mayor coordinación, siguiendo la secuencia on-top, bridge, hollow. Dado el sentido de la transferencia de carga K-Pt, la FT del metal se modifica, disminuyendo el potencial de ionización de la banda de valencia del Pt proporcionalmente al recubrimiento superficial. Este efecto se simula en forma sencilla en los cálculos EHM o similares^(46,64,108). Cuando aumenta el cubrimiento superficial de K, disminuye el potencial de ionización y el adsorbato CO cambia desde una posición monocordinada a otra bi- y tricoordinada. Dado que el mismo efecto en la banda de valencia del metal se logra por un cargado negativo (desplazamiento hacia niveles superiores de energía de la banda de valencia), el CO se estabiliza en sitios de mayor coordinación cuando se aplica un potencial negativo al electrodo.

Una interpretación sencilla resulta del análisis de los orbitales involucrados en el enlace de adsorción, en el marco del modelo de donación-retrodonación. Cuando disminuye el potencial de ionización del metal la energía de los niveles de la banda d aumenta (disminuye en valor absoluto) disminuyendo la diferencia de energía entre el orbital π^* del CO y la banda sd del metal (Fig. VII.3), llevando a una interacción más fuerte entre ambos al aumentar la retrodonación $d-\pi^*$. Para un cambio dado en el potencial de ionización, el aumento de la retrodonación es más importante en un sitio tricoordinado, efecto que se atribuye al mejor solapamiento de los orbitales d del Pt y p del C en los sitios de mayor coordinación. Por otro lado, la transferencia electrónica desde el orbital 5σ disminuye con el

potencial de ionización, en forma más marcada para el sitio tricoordinado, pero es más importante, para este sitio, el primer efecto⁽¹⁰⁸⁾ (Fig. VII.6).

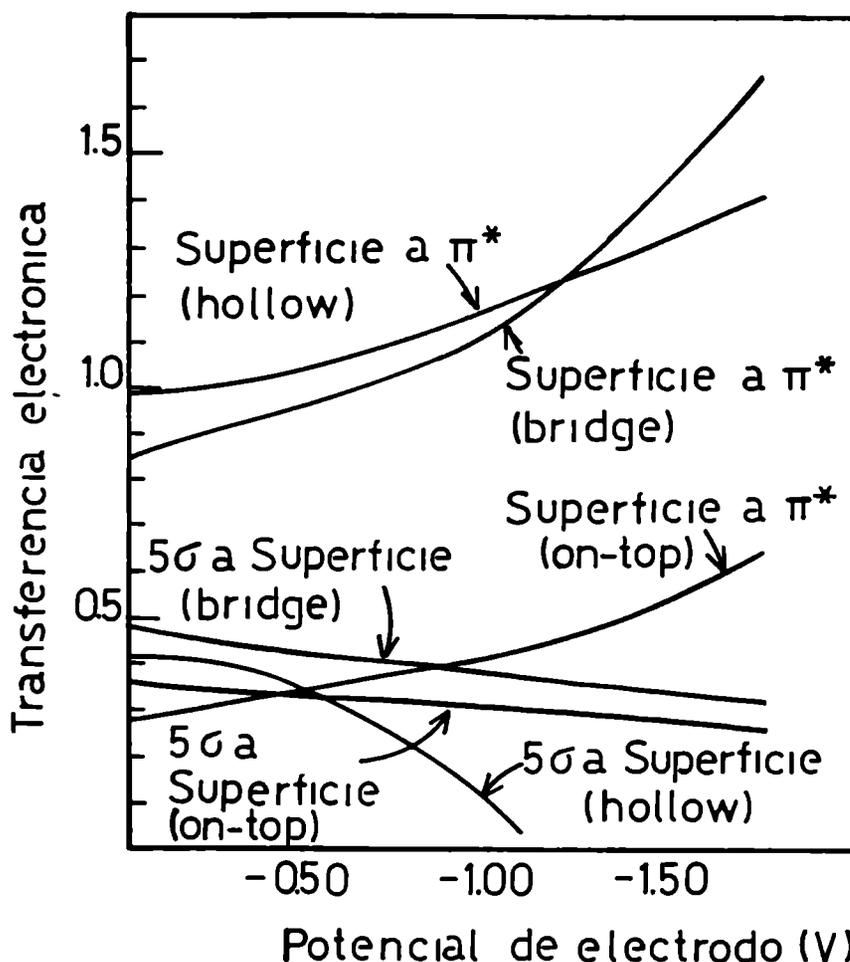


Fig. VII.6 - Variación de transferencia electrónica entre los distintos sitios superficiales y distintos orbitales del CO, con el potencial de electrodo.

El corrimiento se explica entonces porque una interacción que involucra los orbitales π^* (retrodonación) favorece los sitios de mayor coordinación, y una fuerte influencia de los orbitales 5σ (donación) favorece los sitios on-top, siendo preponderante este último efecto para potenciales de ionización crecientes, que corresponden a una disminución de la energía del nivel de Fermi.

Esta variación del sitio de adsorción con el potencial es la primera manifestación de la naturaleza compleja de las interacciones adsorptivas CO-metal. Por lo tanto, es dable esperar que las estructuras de la capa adsorbida, previamente descriptas

para cada orientación cristalográfica en función del recubrimiento, se modifiquen con el potencial aplicado al sustrato. No obstante, se pueden postular nuevas estructuras derivadas de éstas teniendo en cuenta el cambio del modo de coordinación del CO con el potencial. Si bien se ha comprobado experimentalmente el corrimiento del CO entre sitios de distinta coordinación, no existen datos espectroscópicos que describan la estructura de la capa adsorbida sobre superficies eléctricamente perturbadas.

La precisión en el conocimiento experimental de la geometría de adsorción de CO y de la forma como ésta se modifica por influencia del potencial, provee una información de importancia para el enfoque teórico-experimental del problema, ya que el efecto de diversas variables (potencial, estructura cristalina) debe quedar claro en la descripción que deriva de los cálculos teóricos. Lejos de ser un inconveniente, y según se verá en la sección VII.2.5, esto permite mayor rigor cuantitativo en los cálculos realizados.

VII.2.3. Aplicación de los cálculos desarrollados al sistema $[Pt]_N(CO)_{ad}$. La molécula de CO como una entidad compleja

Si bien los cálculos ASED, a los que se hace referencia en la sección anterior, reproducen la tendencia descrita en cuanto al corrimiento a sitios de mayor coordinación para potenciales de electrodo negativos^(107,108), las energías calculadas indican un corrimiento desde una posición on-top a hollow, sin estabilizarse, para ningún potencial, la adsorción bridge. Las tres formas de coordinación resultan, además, energéticamente muy semejantes para potenciales de -1,0 V (Fig. VII.7).

La aplicación del método de cálculo descrito en el Capítulo III, definiendo el cero de potencial con los parámetros de la Tabla III.1 y utilizando clusters pequeños $(Pt)_5$ (Fig. III.9), conduce a una adsorción del CO en bridge sobre Pt(111) sin carga. Dado el carácter semiempírico del método, es necesario redefinir el cero de potencial a un valor para el cual la adsorción de CO bicoordinado resulte inestable frente a la de CO lineal. De esta manera es posible establecer una correlación

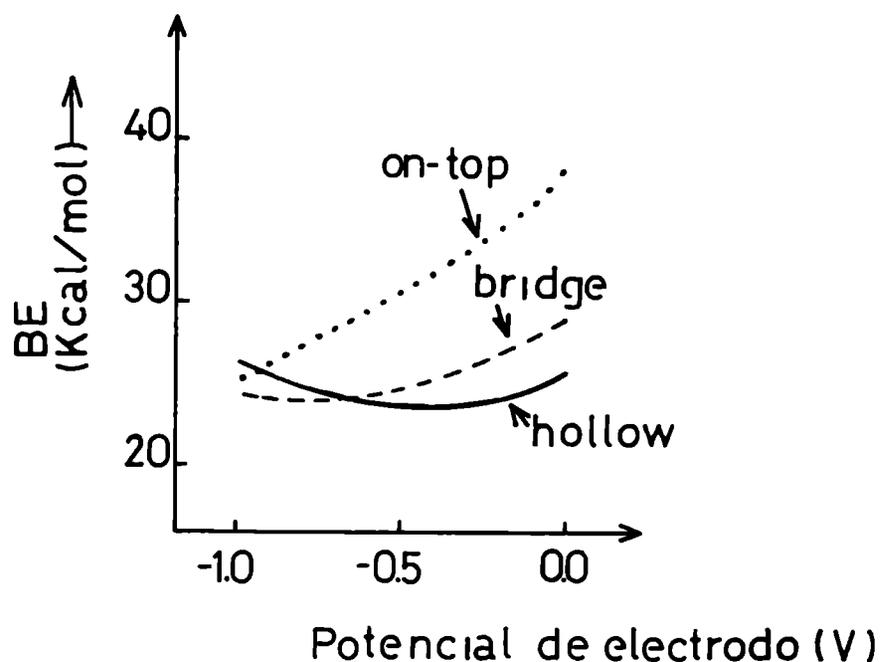


Fig. VII.7 - Energías de adsorción de CO calculadas para Pt(111) en función del potencial de electrodo (de ref. 107).

con los datos experimentales. Un corrimiento de 1,0 eV hacia el lado de potenciales positivos, que defina el cero por un valor del elemento diagonal del Hamiltoniano del orbital $6s$ del Pt (H_{ii6s}) = -11,00 eV permite reproducir la tendencia encontrada experimentalmente. Coincide con los datos experimentales en la coordinación bridge para una variación de 1,0 eV, desde el cero redefinido, hacia potenciales negativos, que se define netamente a hollow para una variación de 2,0 eV en el mismo sentido (Fig. VII.8).

Al ser la BE y las geometrías de adsorción dependientes de la estructura electrónica de la banda del adsorbente, éstas no sólo varían con la topología y el potencial aplicado sino también con el tamaño del cluster. Este efecto es más notorio en los clusters pequeños, que no alcanzan convergencia en sus

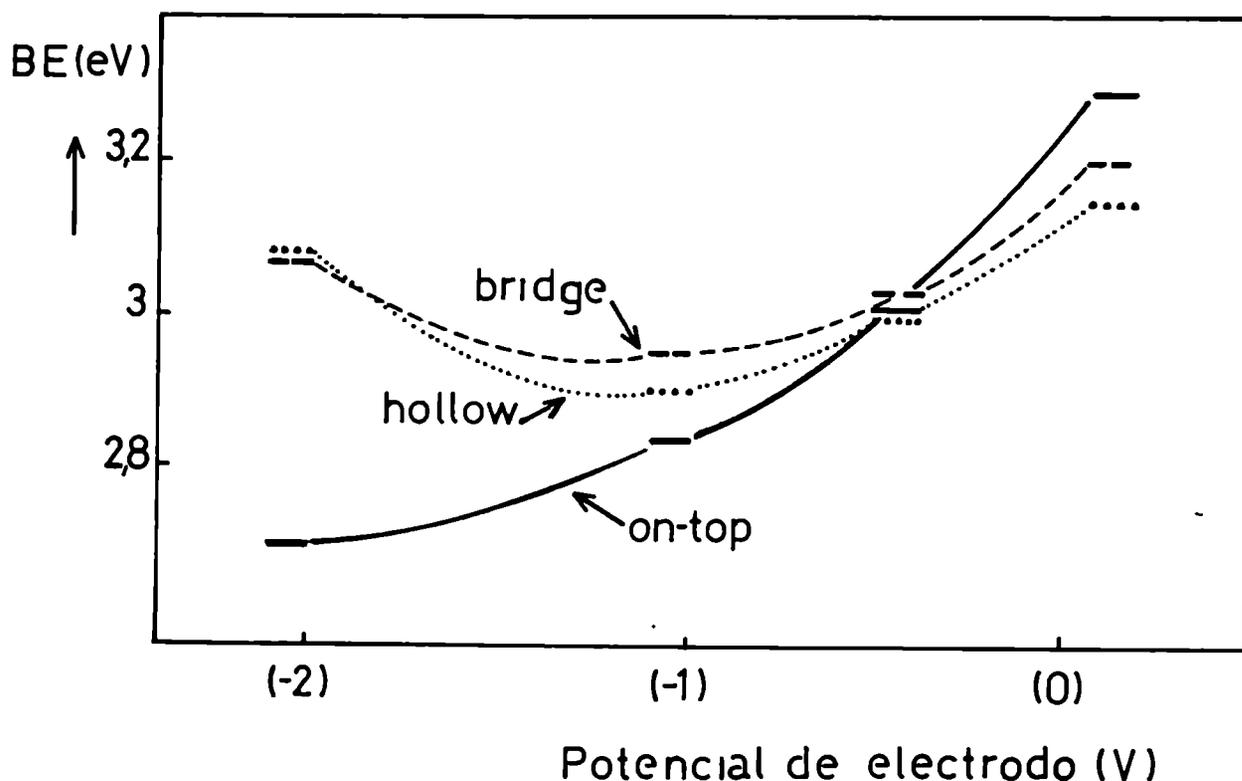


Fig. VII.8 - Energías de adsorción de CO sobre Pt(111) en función del potencial de electrodo para el cero redefinido. (—) adsorción on-top, (---) adsorción bridge, (...) adsorción hollow. Los cálculos se realizaron con los clusters de la Fig. III.9.

propiedades electrónicas. Gavezzotti encuentra, por cálculos de seudopotenciales optimizados (OPP, *Optimized pseudo-potential*) (105) una fuerte dependencia de la BE con el tamaño del cluster, cuya forma funcional es distinta para coordinación on-top, bridge y hollow de CO en Pt(111) (Fig. VII.9). En clusters $(Pt)_N$ la BE aumenta con el valor de N tendiendo a favorecerse la coordinación lineal al aumentar el tamaño del cluster. Contrariamente a lo que indican los resultados espectroscópicos, se postula la tricoordinación de CO sobre la superficie sin carga. Frente a esto, debe tenerse en cuenta que en aquellos cálculos OPP se emplean clusters relativamente pequeños (hasta 7 átomos de Pt) dispuestos en monocapas metálicas. Los cálculos que se presen-

tan en este trabajo basados en EHM corregido y en el modelado de la superficie por bicapas metálicas, revelan una disminución de BE con el aumento de N, siendo también distinta la magnitud del cambio para los distintos sitios. Esto determina una dependencia con el tamaño del cluster del potencial en el que se invierten las estabilidades relativas de $(CO)^B$ y $(CO)^L$ (Tablas VII.1 y VII.2).

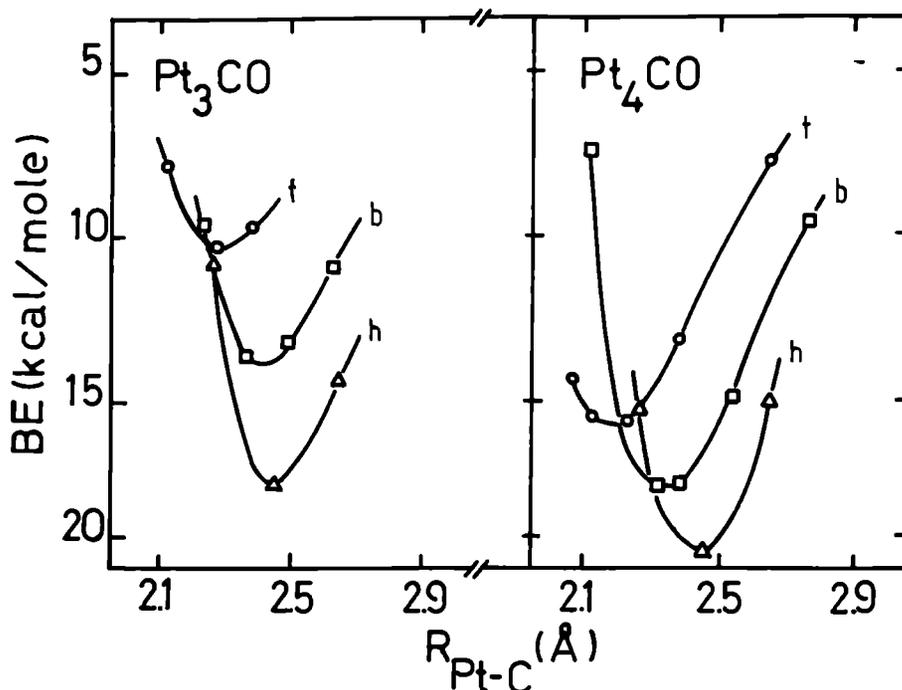


Fig. VII.9 - Curvas de energías de binding para adsorción de CO en distintos sitios superficiales definidos sobre clusters simulados por distinto número de átomos metálicos según cálculos OPP. (de ref. 105).

Trabajando con clusters grandes se puede ubicar el cero a potenciales más catódicos: el valor límite de VOIP que puede representar el cero en clusters $(Pt)_5$ es 10,50, mientras que en $(Pt)_{19}$ se desplaza a aproximadamente 9,00 eV (Fig. VII.10).

TABLA VII.1: Energías de adsorción de una molécula de CO en (Pt)₁₉ (111) en distintos sitios superficiales y para distinto potencial de electrodo. El potencial está indicado por el valor de H_{ii} del orbital 6s de Pt, ya que, de acuerdo a la forma como se parametrize la escala, puede corresponder a distinto potencial externo. Se ve que se alcanzan valores semejantes de BE para los potenciales más negativos considerados (menor valor absoluto de H_{ii}).

H_{ii6s} (eV) \ BE (eV)	Pt ₁₉ .CO ^T	Pt ₁₉ .CO ^B	Pt ₁₉ .CO ^H
-11,26	3,1327	2,7766	2,6741
-10,93	2,9391	2,6161	2,5233
-10,59	2,7887	2,4781	2,3993
-10,25	2,6083	2,3941	2,3157
- 9,50	2,3986	2,2688	2,2922
- 9,00	2,3738	2,3740	2,3608

TABLA VII.2: Energías de adsorción de una molécula de CO en Pt₅(111). Valen los mismos comentarios que figuran al pie de Tabla VII.1, pero los valores de BE semejantes para sitios de distinta coordinación se alcanzan, para este sistema, a potenciales correspondientes a $H_{ii} = -10,50$.

H_{ii6s} (eV) \ BE (eV)	Pt ₅ .CO ^T	Pt ₅ .CO ^B	Pt ₅ .CO ^H
-12,00	3,8270	3,5165	3,4784
-11,00	3,2830	3,2087	3,1527
-10,50	3,0152	3,0373	2,9968
-10,00	2,7383	2,9500	2,9423
- 9,00	2,7049	3,0780	3,0797

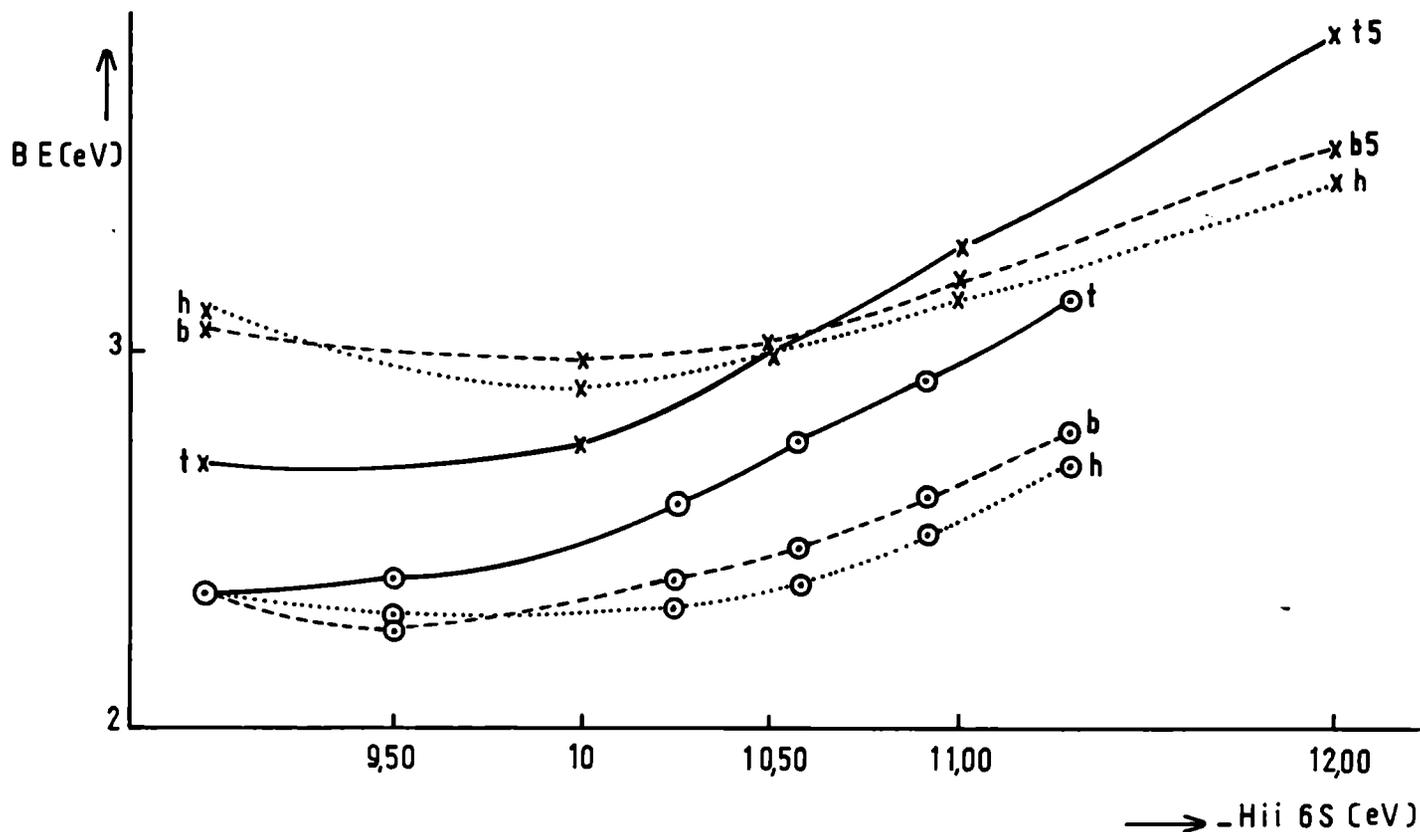


Fig. VII.10 - Energías de adsorción de CO sobre Pt(111) en función del H_{ii6s} del Pt. (—) adsorción on-top, (---) adsorción bridge, (...) adsorción hollow. x - Clusters $(Pt)_5$ (Fig. 3), o - Clusters $(Pt)_{19}$ (Fig. 1).

Este distinto comportamiento se entiende sin dificultad al tener en cuenta que el corrimiento entre sitios de distinta coordinación se interpreta en el esquema original de Blyholder (238) por un fortalecimiento de uno de los dos tipos de interacción con respecto al otro (deslocalización del orbital 5σ o retrodonación π^*). Tanto el potencial como el tamaño del cluster producen una variación en la energía de los niveles de la banda d que se refleja en el sitio de adsorción de CO. En particular, al aumentar el tamaño del cluster el fondo de la banda d del metal se desplaza a menor energía⁽¹⁰⁵⁾, permitiendo una deslocalización más efectiva del orbital 5σ . Por consiguiente, en clusters grandes se necesita una mayor carga negativa para lograr corrimiento a sitios de mayor coordinación.

En los cálculos de Ray y Anderson⁽¹⁰⁸⁾ se plantea una situación intermedia entre las dos aquí presentadas, dado que

emplean para los cálculos clusters $(Pt)_{10}$. Coinciden con nosotros, en particular con nuestros cálculos en $(Pt)_{19}$, en la necesidad de un corrimiento de 1,5 eV del nivel de Fermi para lograr una inversión en la estabilidad de las distintas formas de coordinación.

En base a esto, definiendo el cero de potencial en un valor mínimo de -10,59 eV (expresado como H_{ii} del orbital $6s$ Pt) logramos una marcada estabilización de la coordinación lineal en los clusters grandes, pudiendo también continuar con el empleo de los clusters pequeños, en las ocasiones en que esto se requiera, sin que se encuentren alteradas las posiciones de adsorción.

Por lo tanto, es recomendable el empleo de clusters suficientemente grandes para el cálculo de interacciones adsorptivas. Su elección permite una parametrización menos restringida de la escala de potencial. Sin embargo, cabe recordar que esta elección debe todavía ser analizada teniendo en cuenta que nuestro interés se centra en el estudio de recubrimientos grandes por CO, en contraste con una única molécula adsorbida en los clusters representados en la Fig. II.2.

Es esperable que el comportamiento del sistema cambie cuando se agrega la segunda, la tercera, la n -ésima molécula (donde n puede tener como valor máximo el número de átomos de la capa más superficial del cluster). Al aumentar n se tiende a simular la condición $\theta_{CO} = 1$. En este caso la interacción de cada molécula de CO está posiblemente más localizada sobre el átomo de Pt directamente unido a ella. Al ingresar una segunda molécula, el valor del potencial para el cual se invierten las estabilidades relativas $(CO)^T - (CO)^B$ se corre positivamente 0,75 eV con respecto al encontrado para el ingreso de la primera (Fig. VII.11). Por otra parte la extensión de los cálculos para $\theta_{CO} = 1,0$ está limitada por el hecho de que las BE son muy distintas cuando la adsorción ocurre sobre el átomo central o sobre un átomo de borde, lo que lleva a situaciones imposibles de comparar. La extrapolación de la tendencia de la variación de BE para cada geometría de adsorción, cuando se adsorbe una cuarta molécula que implica, para CO^T , la incorporación de efectos de borde, permite estimar que para $\theta_{CO} \rightarrow 1$ el potencial al que se invierten las estabilidades relativas es aproximadamente el mismo calculado con clusters pequeños (Figs. VII.10 y VII.11).

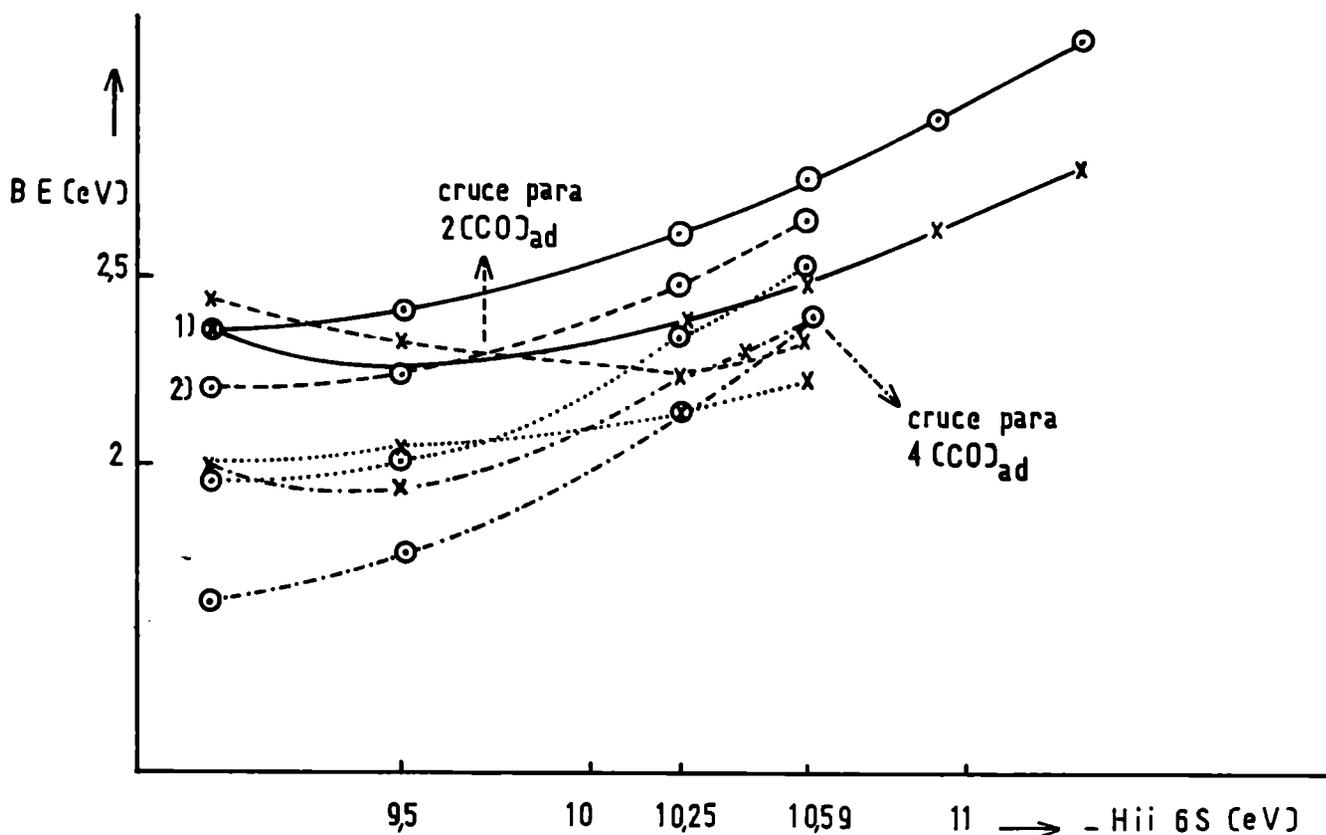


Fig. VII.11 - Energías de adsorción de CO en $(Pt)_{19}$ (—), CO en $(Pt)_{19}\cdot CO$ (---), CO en $(Pt)_{19}\cdot(CO)_2$ (···), CO en $(Pt)_{19}(CO)_3$ (-·-·-). x, adsorción bridge; O, adsorción on-top. Los valores de BE para la adsorción de la cuarta molécula de $(CO)^T$ (-·-·-) corresponden a valores extrapolados (más detalles en el texto).

Resulta importante tener presente la forma como varía el comportamiento del sistema, en función del potencial y del número de especies adsorbidas. Cabe recordar que cálculos que involucran sistemas complejos, con interacciones cooperativas entre las distintas especies adsorbidas, trabajan con recubrimientos de adsorbato comprendidos en el rango $0,5 \leq \theta \leq 1,0$.

Dado que el efecto observado cuando disminuye el tamaño del cluster es similar al que resulta cuando aumenta el número de adsorbatos CO, se optó por una parametrización tal que en el cero elegido se establezca preferentemente la adsorción lineal de CO cualquiera sea el tamaño del cluster. Esta elección del cero es además consistente con la interpretación de los datos

experimentales derivados de las voltamperometrías que se presentan a continuación. Debe aclararse que el empleo de superficies Pt(111) para esta reparametrización de la escala, está determinado por la existencia de mayor información, tanto teórica como experimental, para esta estructura cristalina, en relación a las variables que intervienen en las características del sistema de adsorción $[Pt]_N(CO)_n$.

VII.2.4. La adsorción de CO en medios electroquímicos acuosos. Existencia de especies coadsorbidas.

El CO es uno de los principales venenos electrocatalíticos de las reacciones anódicas en celdas de combustible que utilizan gas de agua y combustibles orgánicos. Pequeñas cantidades de CO inhiben la cinética de la electrooxidación de Hidrógeno a bajas temperaturas, siendo también responsable de las bajas velocidades de oxidación electroquímica del metanol, del formaldehído y del ácido fórmico en superficies de Pt. Por espectroscopía vibracional in situ se ha identificado únicamente la banda de CO sobre las superficies envenenadas^(227,244-246) de Pt y de Rh, pero las interpretaciones que resultan de los datos de espectroscopía de masa acoplados con la voltamperometría sugieren que especies COH pueden también ser responsables del envenenamiento del electrocatalizador⁽²⁴⁷⁻²⁴⁹⁾.

La importancia del CO como veneno catalítico de las reacciones de electrooxidación en medios acuosos lleva, por ende, a intentar conocer el papel del agua en las interacciones y estructura del adsorbato formado sobre distintos materiales de interés electrocatalítico.

Estudios espectroscópicos (HREELS, TDP, XPS, LEED) del sistema CO-H₂O-Pt(111) en fase gaseosa (interfases sintéticas)⁽⁴⁸⁾ ponen en evidencia la existencia de interacciones repulsivas que separan los coadsorbatos en islas. Esto parece descartar la existencia de un proceso complejo, con la participación de ambas especies en el mecanismo de electrooxidación de CO sobre Pt(111). Sin embargo, debe tenerse en cuenta que para el potencial de electrodo al cual la electrooxidación ocurre, las especies que pueden participar en una coadsorción son, en realidad las que, resultando de la descomposición anódica del

agua, permanecen adsorbidas en la superficie del electrodo. Deberían lograrse entonces, sistemas de coadsorción CO.OH en electrodos de Pt sometidos a un cierto potencial, semejantes a los descritos para el sistema $\text{H.H}_2\text{O}$ en la sección VI.3.2.b. Conviene mencionar que este tipo de interfases no se han logrado aún construir en medio gaseoso.

La electrooxidación voltamperométrica de CO adsorbido se presenta como un proceso electrocatalítico complejo e irreversible, cuya cinética está condicionada simultáneamente por más de una variable e implica la existencia de varias especies coadsorbidas en el electrodo, $(\text{COOH})_{\text{ad}}$, $(\text{COH})_{\text{ad}}$, en las distintas etapas de la reacción. Aunque no existe certeza sobre la estructura de tales intermediarios adsorbidos, es indiscutible la necesidad de la existencia de oxigenados para que la reacción progrese. Un dado espectro voltamperométrico, en ausencia de readсорción, se corresponde con una única velocidad de barrido de potencial, composición y pH del electrolito, potencial de adsorción de CO, grado de recubrimiento superficial, características cristalográficas del electrodo de Pt y tamaño de los clusters de Pt en el caso de catalizadores dispersos⁽²⁵⁰⁾.

A pesar de la complejidad inherente al gran número de variables que lo modifican, existe un rasgo característico común a los espectros voltamperométricos de CO en electrodos de Pt de distinta topología y electrolitos acuosos ácidos: fijada la estructura superficial y el potencial de adsorción del CO, la multiplicidad y ubicación de los picos voltamperométricos depende fuertemente del recubrimiento de CO⁽²²⁸⁻²³⁰⁾. Para grados de recubrimientos superficiales cercanos a 0,5 aparecen dos picos entre 0,8 y 1,1 V vs. EHR, tanto para electrodos monocristalinos^(228,229) como policristalinos⁽²³⁰⁾. Mayores grados de recubrimiento, $\theta_{\text{CO}} = 1$, conducen a la aparición de un único pico a potencial más positivo (Figs. VII.12, VII.13 y VII.14).

Cabe mencionar que el cambio de la velocidad de barrido de potencial puede producir alguna modificación en la ubicación de los picos en la escala de potencial, o en su separación relativa, pero el pico a potencial más positivo corresponde siempre al mayor recubrimiento superficial.

Estudios de cinética electroquímica basados en el cálculo de la cantidad de electricidad asociada con cada pico^(228-230,232,251)

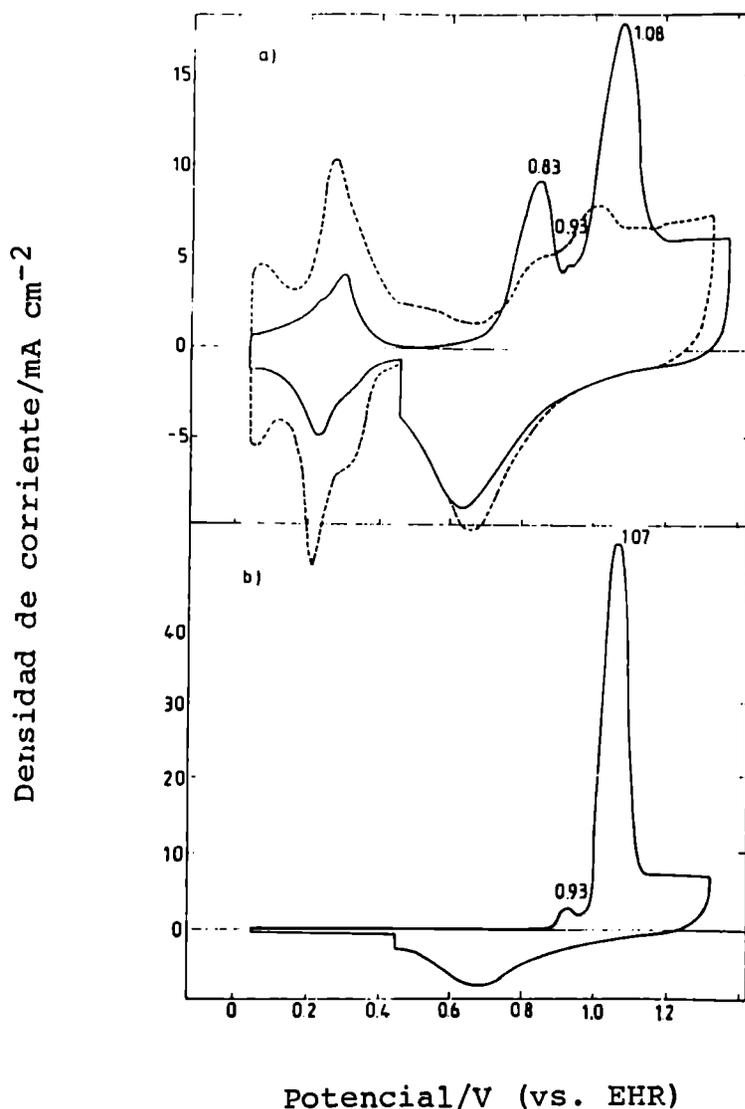


Fig. VII.12 - Voltamperogramas de electrodos planos monocristalinos Pt(100) en una solución de CO saturada ($0,5 \text{ M HClO}_4$, 25°C , 10 Vs^{-1}); $E_{\text{ad}} = 0,45 \text{ V/RHE}$. a) Tiempo de adsorción corto, $\tau = 2,8 \text{ s}$ (—) y electrolito blanco (---); b) tiempo de adsorción largo ($\tau = 20 \text{ s}$).

llevaron a asignar el de menor potencial a la electrooxidación del adsorbato CO bicoordinado, y el de mayor potencial a la electrooxidación del adsorbato CO lineal. Sin embargo, esta interpretación se fundamenta en la premisa de que el grado de recubrimiento $\theta_{\text{CO}} = 1$ sólo puede lograrse por adsorción de $(\text{CO})^{\text{T}}$,

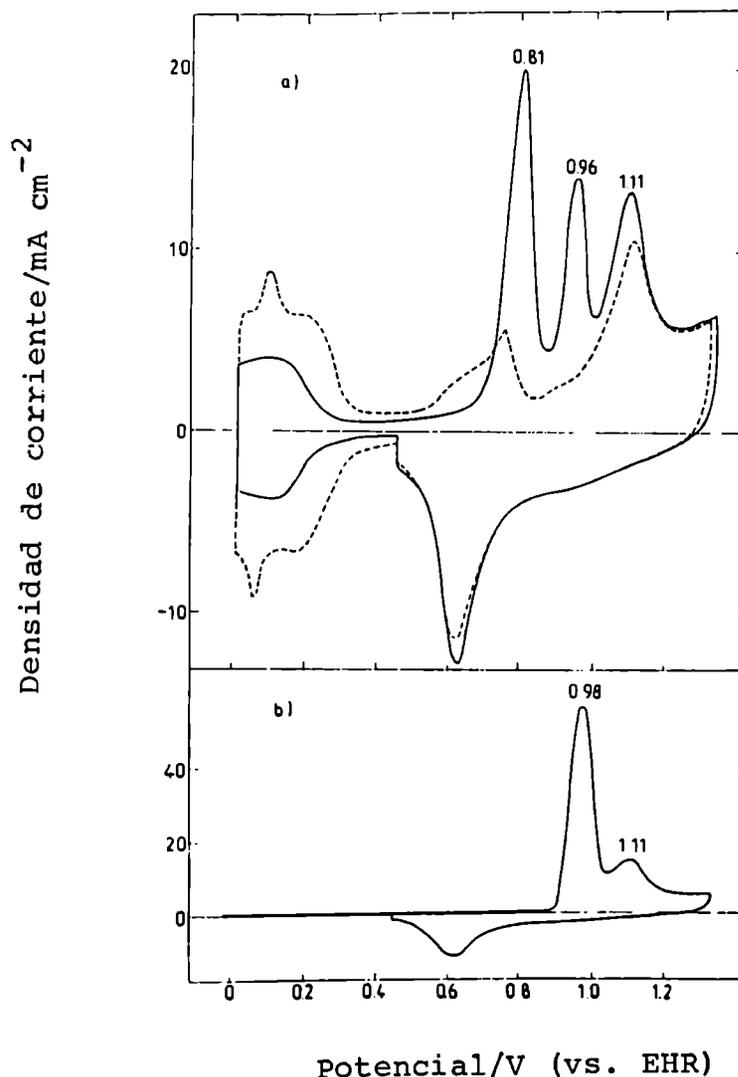


Fig. VII.13 - Voltamperogramas de electrodos planos monocristalinos Pt(111) en solución de CO saturada ($0,5 \text{ M HClO}_4$, 25°C , 10 Vs^{-1}); $E_{\text{ad}} = 0,45 \text{ V/RHE}$. a) Tiempo de adsorción corto, $\tau = 2,6 \text{ s}$ (—) y electrolito blanco (---); b) tiempo de adsorción largo ($\tau = 25 \text{ s}$).

sin contemplar que mediante la ocupación de sitios bridge también puede lograrse una relación Pt:CO = 1:1. Según demuestran estudios LEED, HREELS y IRS^(224,225) un único átomo metálico puede coordinar con dos $(\text{CO})_{\text{ad}}^{\text{B}}$ generando también un recubrimiento de monocapa. La interpretación mencionada se fundamenta entonces en que, el único pico a potencial más positivo, para

alto θ_{CO} , sólo podría originarse en una estructura de CO linealmente adsorbido, pudiendo coexistir, a menores cubrimientos, las dos configuraciones de adsorción.

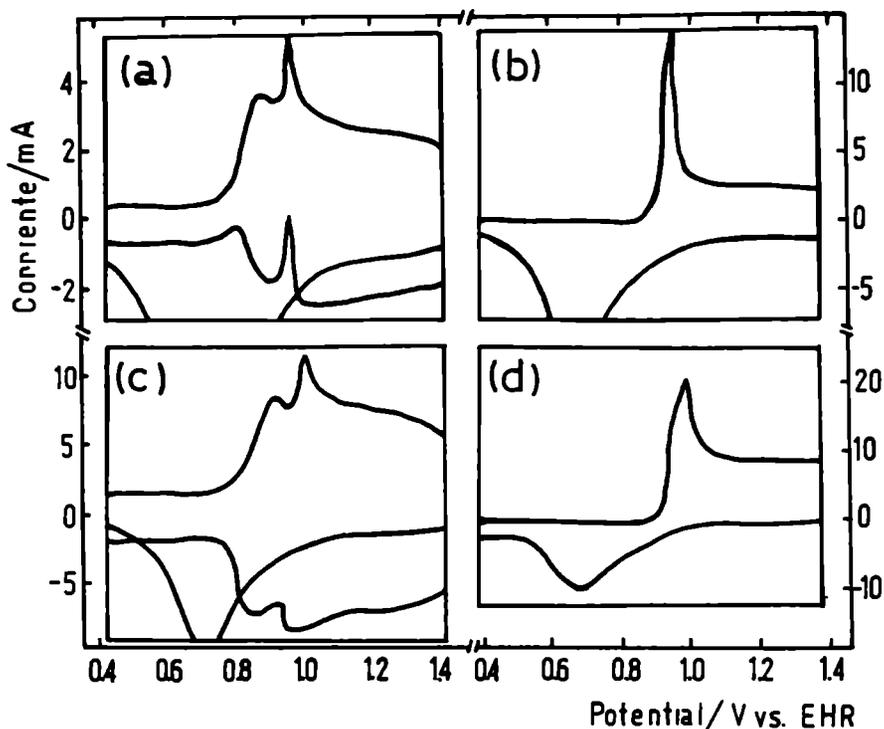
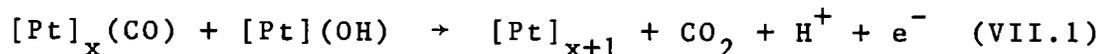


Fig. VII.14 - Perfiles correspondientes a barridos de potencial con modulación triangular luego de la adsorción de CO para $\theta_{CO}=0,52$ (a,c) y $\theta_{CO}=1$ (b,d). (a,b) $A_m = 20$ mV, $v_m = 33$ V/s; (c,d) $A_m = 80$ mV, $v_m = 100$ V/s. Donde A_m es la amplitud de la señal modulada y v_m la velocidad de barrido del potencial modulado.

Dada la naturaleza compleja de la reacción y la similitud de las energías de adsorción de $(CO)^B$ y $(CO)^T$, no parece posible justificar la aparición de más de un pico sobre la única base de las distintas configuraciones superficiales del adsorbato. Se ha postulado⁽²³⁰⁾ un mecanismo que ocurre a través de la interacción de dos especies adsorbidas en sitios adyacentes, $Pt(OH)-Pt(CO)$, para la electrooxidación de CO previamente adsorbido en Pt en medio acuoso, condiciones encontradas en los procesos de envenenamiento por CO. La interacción oxidativa de estas especies conduce a la desorción de CO_2 . Este mecanismo es consistente con datos de medidas a circuito abierto, que indican que la reducción de especies $Pt(O)$ está fuertemente favorecida por la presencia de $(CO)_{ad}$ ⁽²⁵¹⁾ y con resultados de fase ga-

seosa, que demuestran que las especies O-adsorbidas no pueden coexistir con $(CO)_{ad}$ excepto cuando $\theta_{CO} < 0,03$ ⁽²⁵²⁾.

De esta forma, para un mecanismo



la interpretación de las distintas regiones de potencial de electrooxidación se fundamenta en la distinta energía de interacción $Pt(OH)^T-Pt(CO)^T$ y $Pt(OH)^T-Pt(CO)^B$ pero asociado nuevamente, en base a la imposibilidad de lograr cubrimientos de monocapa por bicoordinación, el pico de potencial más positivo a la interacción del primer tipo, y el de potencial menos positivo a la interacción del segundo tipo⁽²³⁰⁾.

Resulta razonable intentar una interpretación del mecanismo de oxidación electroquímica de CO adsorbido en Pt en base a cálculos de estabilidad de las distintas estructuras adsorbidas que involucren ambas especies, en función del potencial de electrodo, aplicando métodos convencionales de química cuántica.

La marcada localización de los picos de electrooxidación para condiciones experimentales bien definidas, es la que permitió, junto con el conocimiento de la variación de la geometría de adsorción de CO con el potencial de electrodo, cuantificar para este sistema, el efecto del potencial aplicado al electrodo.

VII.2.5. Cálculos semiempíricos aplicados al estudio de la electrooxidación de CO en electrodos de Pt

El conocimiento del comportamiento adsorptivo del CO sobre Pt en función de la estructura superficial, recubrimiento por adsorbato y potencial aplicado a la interfase gas-sólido constituye el punto de partida para iniciar un estudio del mecanismo de electrooxidación de CO en un medio electroquímico, considerando, en principio, válida la posible interacción entre el adsorbato y especies $(OH)_{ad}$ en sitios adyacentes.

En el marco de la aproximación de clusters empleada para el modelado de la superficie, cualquier intento de reproducir una interfase sólido-líquido queda limitado. Sin embargo, es

posible estudiar interacciones cooperativas entre las distintas especies coadsorbidas en el electrodo, lo que conduce a una interpretación del mecanismo químico que tiene lugar en su superficie. Se logra así nuevamente una convergencia entre los resultados derivados de fisicoquímica de superficies y de electroquímica, vinculando al mismo tiempo el campo de investigación teórico con el experimental. P.A. Thiel y T.E. Madey⁽¹⁴⁴⁾ han remarcado la importancia que encierran tales estudios de coadsorción, ya que tienen mayor aplicación a sistemas *reales* que el mero estudio de adsorción de especies aisladas.

Conocidas las estructuras de la capa de CO adsorbido en función del potencial, conviene indagar si las estabilidades relativas de las distintas formas de coordinación se conservan cuando coadsorbe agua (o sus productos de descomposición). En este caso hay que considerar la probable existencia de $(\text{COOH})_{\text{ad}}$, $(\text{COH})_{\text{ad}}$ o ensambles $[\text{Pt}]_N(\text{CO})_n(\text{OH})_m$, donde N = número de átomos metálicos usados para modelar el cluster, n = número de $(\text{CO})_{\text{ad}}$, m = número de $(\text{OH})_{\text{ad}}$.

De acuerdo al mecanismo postulado que involucra interacciones CO.OH, aceptando las dos formas posibles de coordinación del CO (dato proveniente de estudios gas-sólido) pero prescindiendo de la asignación de los picos voltamperométricos derivada a partir de cinética electroquímica, se estudiaron estas interacciones comparando la estabilidad de diferentes ensambles $[\text{Pt}]_N(\text{CO})_n(\text{OH})_m$ con la de los ensambles $[\text{Pt}]_N(\text{CO})_{n+m}$, para distintos potenciales aplicados al electrodo. La estabilización del segundo ensamble frente al primero para las condiciones experimentales que evitan la readsorción del CO desde el medio líquido determina la desorción de CO como CO_2 . La desorción resulta oxidativa dadas las especies que interaccionan y el potencial de electrodo positivo que logra la desestabilización. De esa forma, el valor del potencial para el cual un ensamble adsorbido se desestabiliza frente a otro determina el potencial de desorción.

Las estructuras de la capa adsorbida determinadas espectroscópicamente para cada recubrimiento superficial de CO sobre las superficies sin carga, pueden variar en función del potencial aplicado según se indica en las Figs. VII.15-VII.19, favoreciéndose siempre la coordinación lineal para potenciales posi

tivos aplicados al electrodo. En cada caso se incluye la adsorción de OH en los sitios en los que ésta es posible. Debe por lo tanto analizarse con sumo cuidado las distintas geometrías de coordinación de las especies adsorbidas que se introducirán en los cálculos de estabilidad, ya que dependen del recubrimiento superficial y también del potencial aplicado al electrodo.

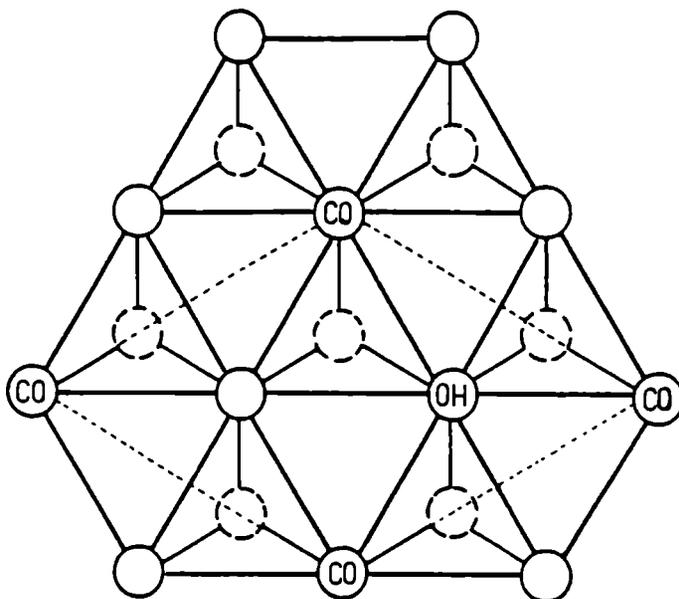


Fig. VII.15 - Estructura derivada del patrón LEED $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$ correspondiente a CO adsorbido en Pt(111) a bajo cubrimiento ($\theta_{CO} = 0,33$). Se incluye el sitio posible de adsorción de OH a fin de estudiar efectos cooperativos entre ambas especies. Esta estructura no se modifica para potenciales más positivos debido a que todos los CO están coordinados linealmente.

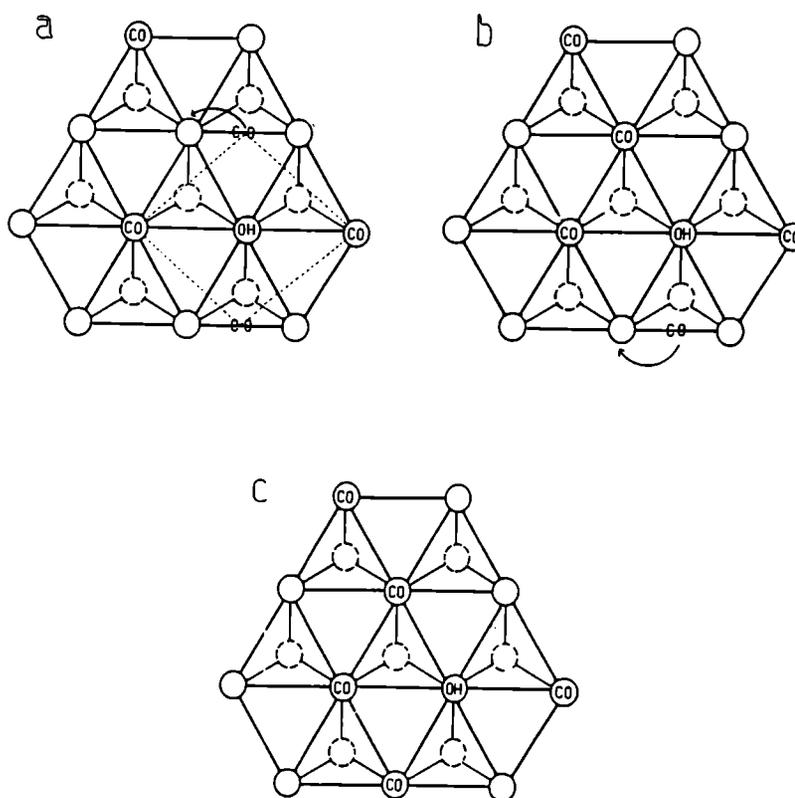


Fig. VII.16 - a) Estructura derivada del patrón LEED $c(4 \times 2)$ correspondiente a CO adsorbido sobre una superficie Pt(111) sin carga para cubrimientos intermedios ($\theta_{\text{CO}} = 0,5$). Se incluye también el sitio de adsorción de OH. b), c) estructuras adsorbidas que resultan de la influencia de un potencial positivo en la estructura inicial $c(4 \times 2)$.

Las estructuras así representadas (Figs. VII.15-VII.19) no se pueden introducir como tales en cálculos de estabilidades relativas, ya que la reactividad de los átomos de borde es muy distinta que la de los átomos centrales frente a la adsorción de CO. Para evitar efectos de borde se representan, sobre los átomos centrales, las estructuras locales que pueden derivarse de cada uno de los recubrimientos (Figs. VII.20, VII.21).

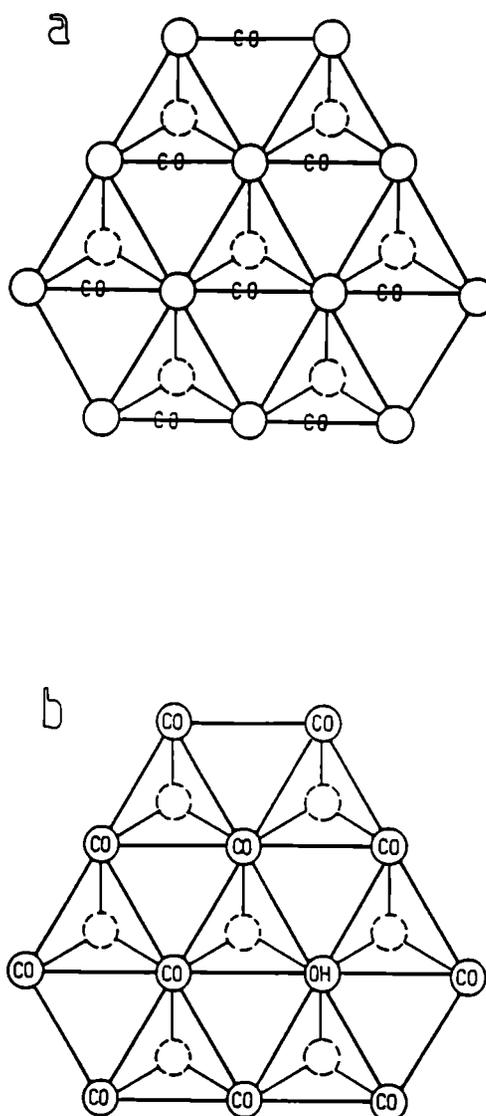
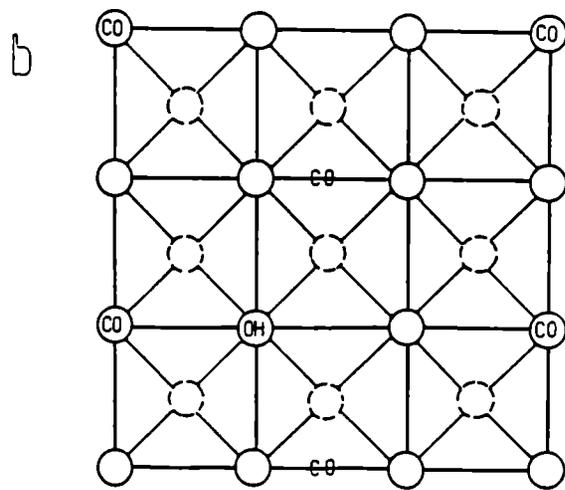
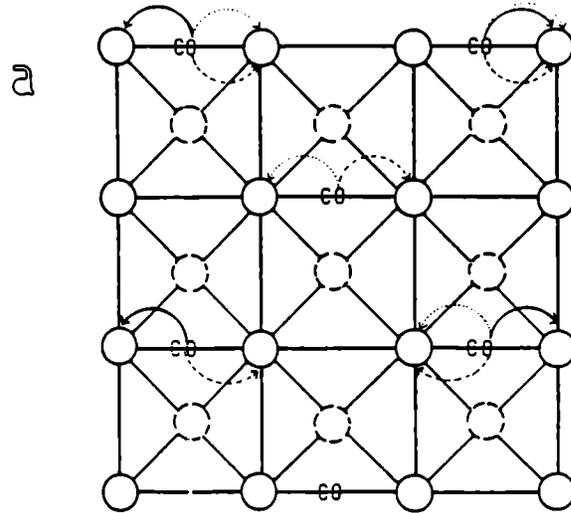


Fig. VII.17 - a) Estructura propuesta para $\theta_{\text{CO}} = 0,68$, formada por CO bi-coordinado sobre una superficie Pt(111) sin carga. b) Estructura adsorbida para cubrimiento creciente ($\theta_{\text{CO}} = 1,0$) y potencial de electrodo positivo. Es necesaria una vacancia local de $(\text{CO})_{\text{ad}}$ para la adsorción de OH.



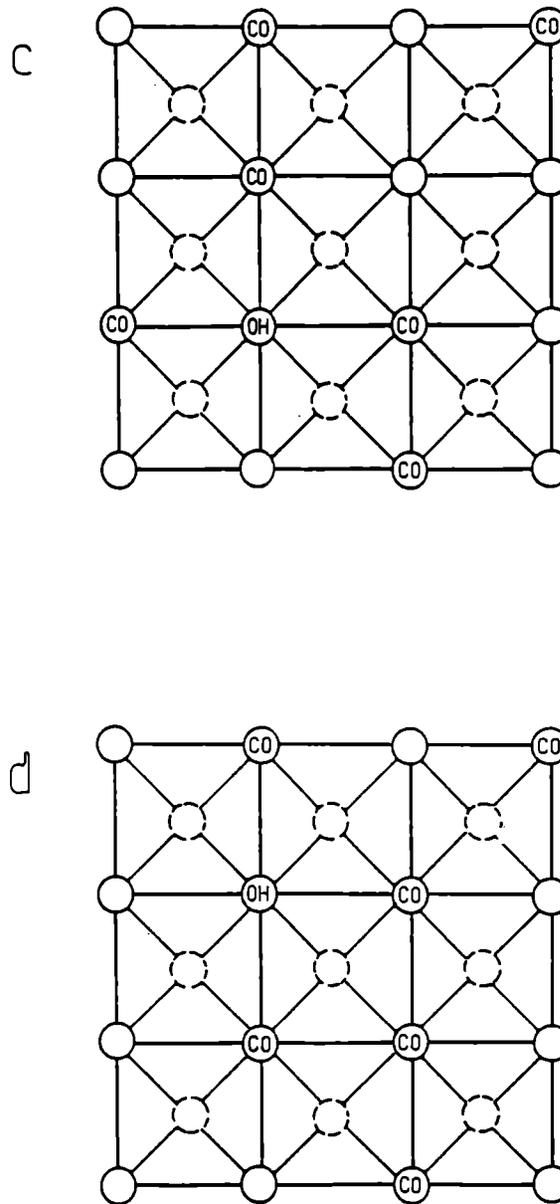


Fig. VII.18 - Estructuras posibles de la capa de CO adsorbido en Pt(100) a cubrimiento intermedio ($\theta_{\text{CO}} = 0,5$). a) Estructura derivada del patrón LEED $c(2 \times 2)$ para la superficie sin carga (ref. 224). b), c), d) posibles modificaciones de esta estructura al aumentar el potencial en sentido positivo (—) de a) a b), (---) de a) a d), (···) de a) a c). El sitio de adsorción de OH también se incluye.

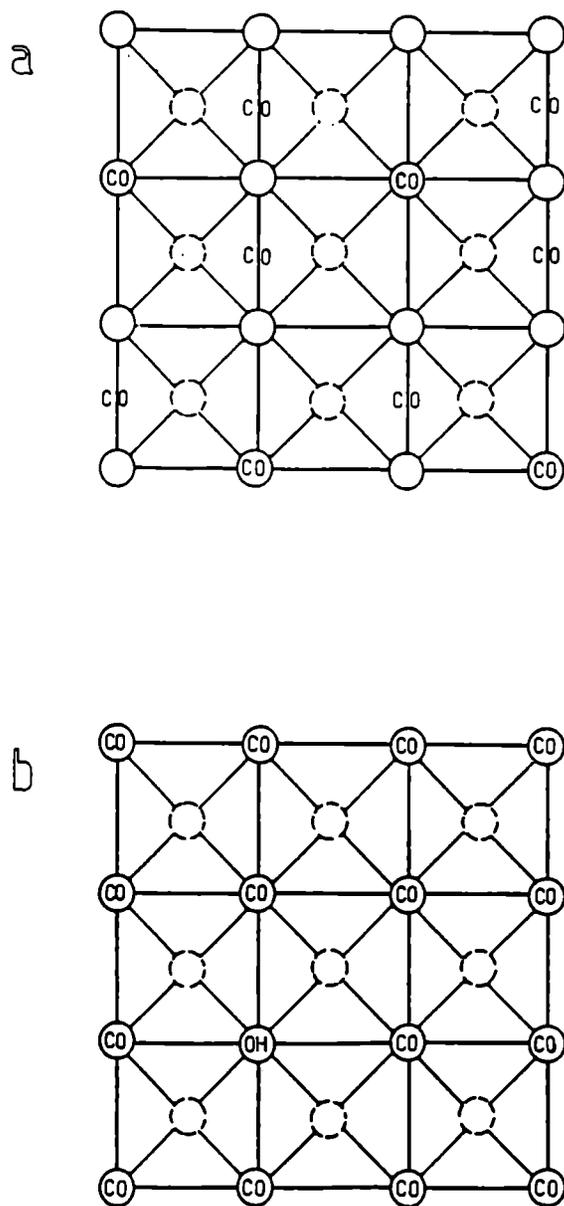
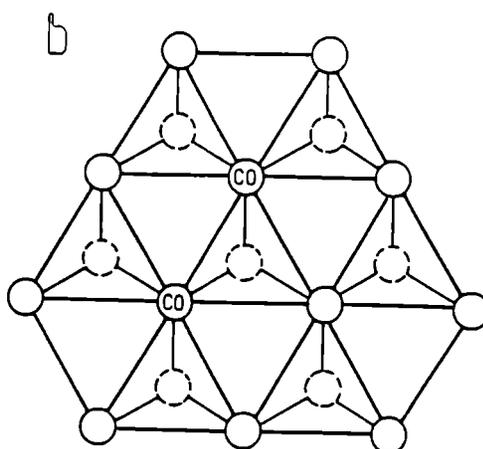
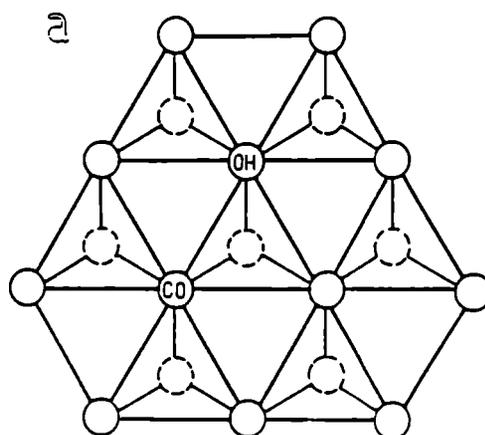
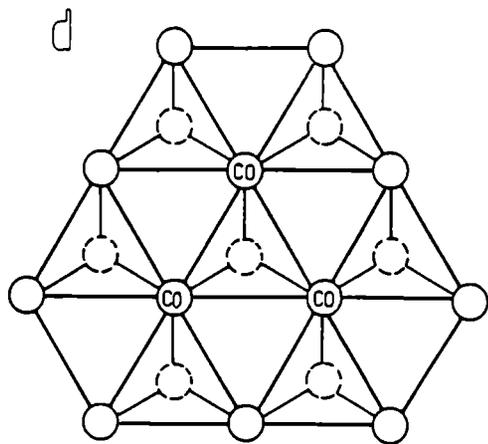
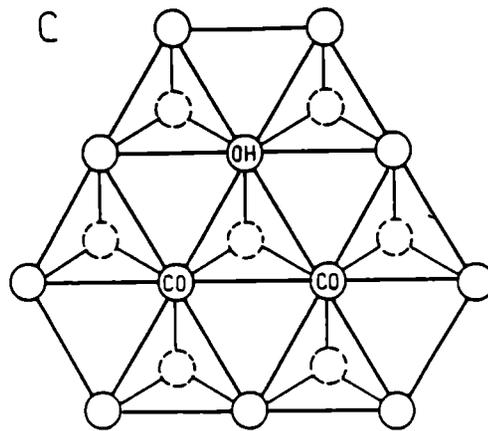


Fig. VII.19 - Estructuras correspondientes a mayores cubrimientos de CO en Pt(100). a) Superficies sin carga, $\theta_{CO} = 2/3$ (ref. 224), b) estructura posible para cubrimiento y potencial positivo creciente. Debe suponerse una vacancia local de $(CO)_{ad}$ para que la adsorción de OH sea posible.





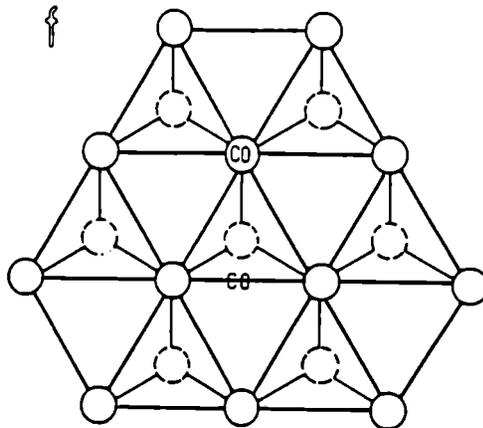
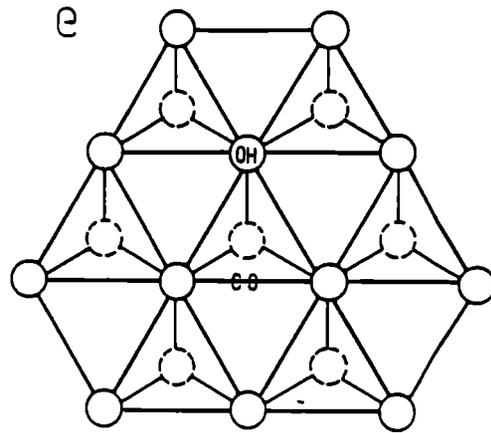
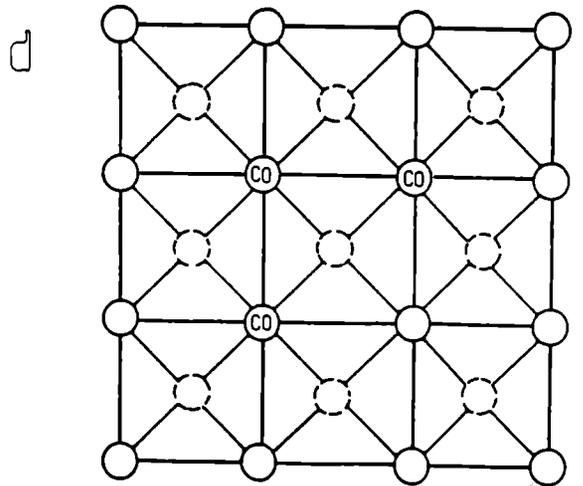
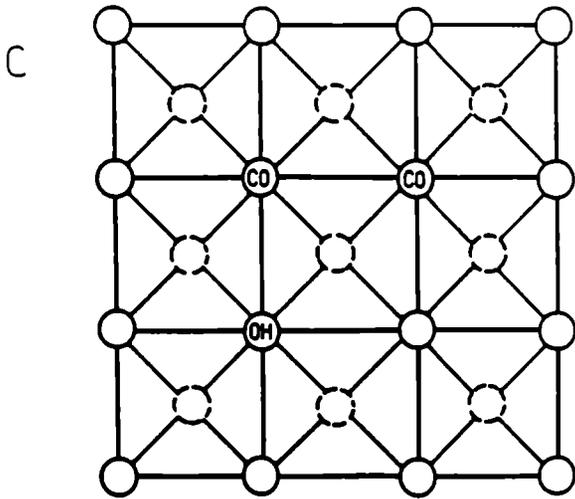
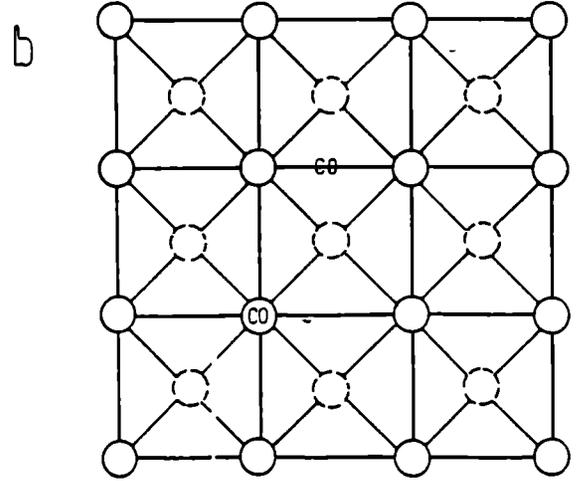
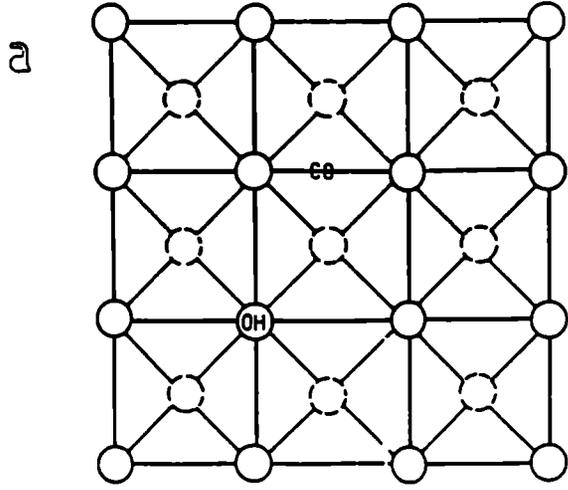


Fig. VII.20 - Estructuras locales definidas sobre los átomos centrales para las distintas configuraciones, cuyas energías se comparan para definir el punto de inversión de estabilidad en Pt(111). Las comparaciones implican: a) con b), c) con d) y e) con f).



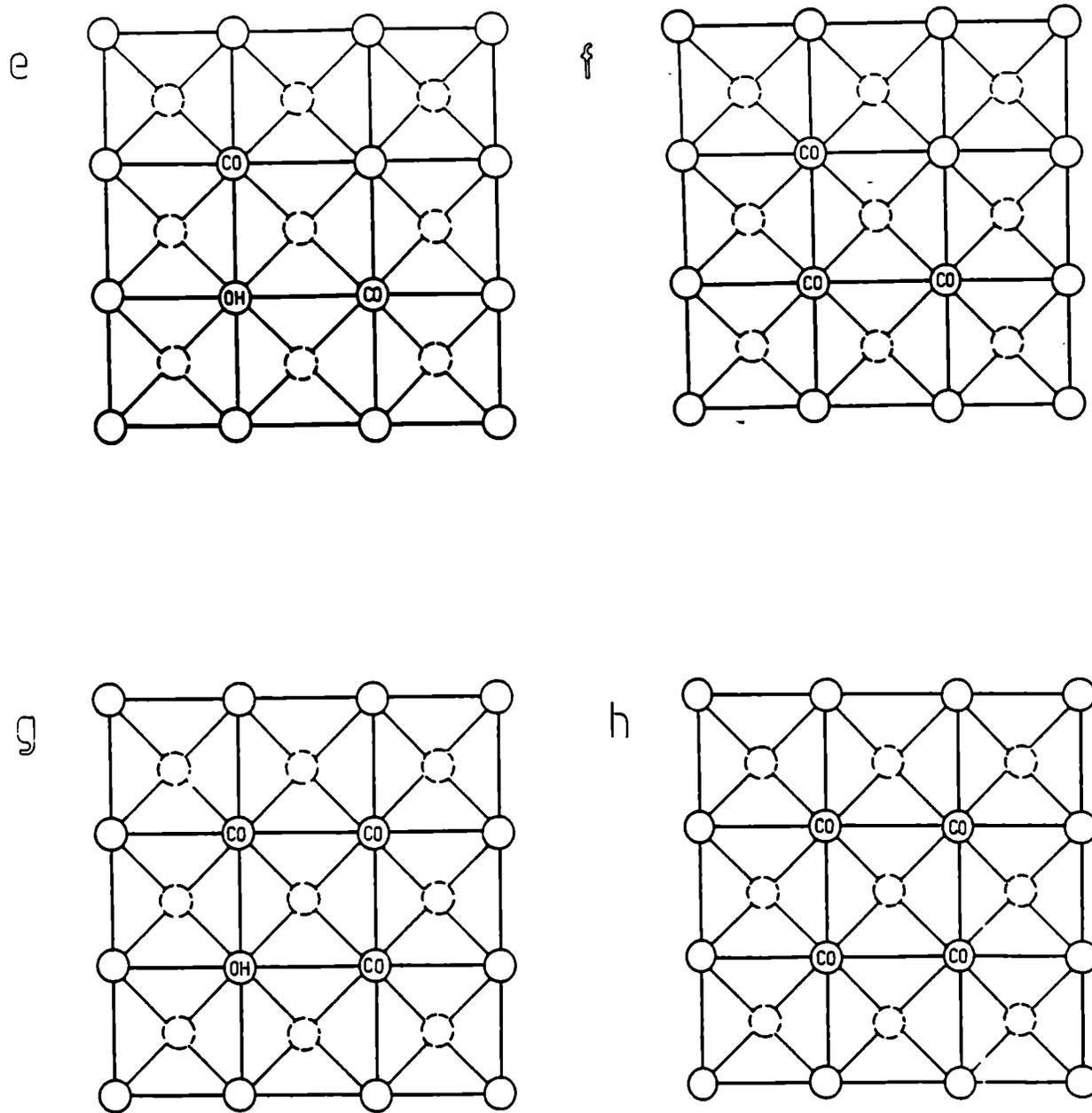


Fig. VII.21 - Estructuras locales, definidas sobre los átomos centrales para las distintas configuraciones, cuyas energías se comparan para definir el punto de inversión de estabilidad en Pt(100). Las comparaciones incluyen: a) con b), c) con d), e) con f) y g) con h).

Aumentando el potencial, en sentido positivo, de 0,4 V a 1,2 V, se comparan las estabildades de las estructuras representadas en las Figs. VII.20, VII.21 (a,c,e,g) con las de las Figs. VII.20, VII.21 (b,d,f,h) a través de los valores de BE. Existe un potencial distinto para cada una de las estructuras, para el cual la estabilidad de aquellas que incluyen $(CO)_{ad}$ y $(OH)_{ad}$ en sitios vecinos se invierte en favor de aquellas que sólo tienen $(CO)_{ad}$. Esto se define como potencial de inversión de estabilidad (PIE). El PIE depende del par de estructuras consideradas y está directamente relacionado con el potencial de electrooxidación de CO a CO_2 (Tabla VII.3) para cada par.

El número y ubicación de los picos de electrooxidación voltamperométrica de CO a CO_2 puede así interpretarse comparando sus posiciones en la escala de potencial (Fig. VII.12, VII.13) con los puntos de inversión calculados teóricamente (Figs. VII.20, VII.21) (Tabla VII.3).

TABLA VII.3: Correspondencia entre los puntos de inversión de estabilidad (PIE) y los potenciales de desorción observados experimentalmente. Las diferencias de BE demuestran la precisión lograda en los cálculos, ya que indican la diferencia de energía entre las estructuras comparadas para el valor de H_{ii} que define el punto de inversión.

	Potencial de pico	PIE	Diferencias de BE (eV) entre ambas estructuras comparadas
	E/V (exp)	$H_{ii}/(eV)$ (calc.)	
Pt(111).CO ^T Fig. 20 a,b	0,83	-11,20	+0,008
Pt(111).CO ^T Fig. 20 c,d	0,98	-11,26	-0,001
Pt(111).CO ^B Fig. 20 e,f	1,20	-11,32	+0,005
Pt(100).CO ^T Fig. 21 c,d	0,80	-11,19	-0,006
Pt(100).CO ^T Fig. 21 e,f	0,98	-11,26	+0,001
Pt(100).CO ^T Fig. 21 g,h	1,08	-11,28	-0,002

Estableciendo la coincidencia de dos de los valores de PIE calculados con dos potenciales de electrooxidación de adsorbato CO en el espectro voltamperométrico, se logra reparametrizar la escala de potencial. En efecto, el PIE es un potencial de electrodo calculado, vale decir, simulado a través de un valor de potencial de ionización. Eligiendo dos picos de desorción cuya ubicación en la escala de potencial se conoce experimentalmente, se asocia el valor del PIE (eV) al valor de potencial del pico. Ajustados dos se logra una perfecta coincidencia para los restantes, siempre que los dos iniciales hayan sido correctamente elegidos. En esta forma se reparametriza la relación potencial de ionización: potencial de electrodo.

Cabe recordar, en este punto, la discusión (sección IV. 3.4) sobre la arbitrariedad de la relación elegida entre los potenciales aplicados al electrodo (V) y los correspondientes corrimientos de los niveles de la banda (eV). La reparametrización de la escala en base a los datos experimentales y los teóricamente calculados presentados en la Tabla VII.3, vinculados con las modificaciones de potencial de ionización necesarias para lograr la desestabilización de las distintas estructuras superficiales adsorbidas, redefine la relación: una variación de 1,0 eV es equivalente a una variación 3,1 V. La distinta respuesta de una interfase gas/sólido o líquido/sólido, en particular de sus estados superficiales, frente a una perturbación eléctrica determina que la correlación empleada anteriormente, elegida por carecerse de un dato experimental fehaciente, pueda considerarse arbitraria. Estudios de electroreflectancia de electrodos monocristalinos en electrolitos acuosos^(180,182) indican un corrimiento distinto de la energía de los estados superficiales con el potencial de electrodo para los distintos metales y distintas estructuras cristalinas, siendo para Au(100) de 0,3 eV/V⁽¹⁸²⁾. Este valor muestra una notable coincidencia con la relación que resulta, para Pt, de esta investigación.

Teniendo en cuenta la antes mencionada redefinición del cero de potencial y esta nueva redefinición de la equivalencia entre el potencial de electrodo y el desplazamiento que lo simula, los parámetros de entrada al Hückel Extendido, para la superficie sin carga, se redefinen a los de la Tabla VII.4.

TABLA VII.4: Parámetros usados en los cálculos EHM que definen, en la nueva parametrización, la superficie sin carga

Orbital	H_{ii} (eV)	exp 1	exp 2	c_1	c_2
5d Pt	-13,520	6,013	2,616	0,6334	0,5512
6s Pt	-10,930	2,554			
6p Pt	- 6,405	2,554			

Los resultados obtenidos con la parametrización anterior no pierden de ninguna manera validez, ya que las conclusiones derivan siempre del análisis de tendencias para potenciales variables. Esta nueva correlación no es, por otro lado, absoluta, ya que se han usado para la comparación datos experimentales de voltamperometrías para condiciones bien definidas, entre otras, una velocidad de barrido de potencial de 10 V/s (Figs. VII.12 y VII.13). Cambios de esta última pueden alterar la posición de los picos o la separación relativa entre ellos en la escala de potencial, requiriéndose probablemente una nueva reparametrización.

En base a la comparación de los PIE para las distintas estructuras adsorbidas en Pt(111) y Pt(100) se deduce un comportamiento notoriamente distinto para cada estructura monocristalina. Se encuentra que $(CO)^B$ desorbe a potenciales más positivos que $(CO)^T$ en Pt(111), donde se pueden postular tres valores de potencial de desorción a partir de los cálculos, mientras que en Pt(100) se encuentra la tendencia opuesta (potencial de desorción de $(CO)^B < (CO)^T$).

Analizando de a una las posibles estructuras CO.OH, se logra interpretar los distintos espectros voltamperométricos para cada recubrimiento y estructura superficial.

Una estructura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$ ($\theta_{CO} = 1/3$) en Pt(111) (Fig. VII.15), que no se altera cuando la superficie se carga positivamente, sólo permite las interacciones $Pt(OH)_{ad}^T - Pt(CO)_{ad}^T$ representadas en la Fig. VII.20 a), b). Aunque no contamos con la información experimental sobre número y posición de los picos para

ese recubrimiento, podemos predecir la aparición de un único pico a 0,8 V.

La estructura $c(4 \times 2)$ ($\theta_{CO} = 0,5$) en Pt(111) (Fig. VII.16) permite, cuando varía el potencial aplicado, los tres tipos de interacciones descritos en la Fig. VII.20. Si la influencia del potencial no fuera importante sólo aparecerían los dos picos a potenciales extremos (Fig. VII.20, a), e)), ya que son las únicas interacciones que pueden originarse en la estructura de la Fig. VII.16 a). El pico voltamperométrico de menor potencial es el resultado de interacciones $(CO)_{ad}^T(OH)_{ad}^T$ (0,8 V) (Tabla VII.3). El mismo tipo de interacciones, pero involucrando mayor número de especies adsorbidas en sitios adyacentes, $(CO)_{ad}^T(OH)_{ad}^T(CO)_{ad}^T$, origina el pico a 0,98 V (Tabla VII.3). Este está siempre presente en el espectro voltamperométrico correspondiente a recubrimientos intermedios de CO, lo que demuestra que el potencial modifica la estructura de la capa adsorbida. Interacciones $(CO)_{ad}^B(OH)_{ad}^T$ originarían un pico a potencial más positivo. En nuestra parametrización de la escala ese pico estaría ubicado a potenciales superiores a 1,2 V. Este no podría ser detectado experimentalmente ya que se superpone a picos de oxidación superficial. Para este valor del potencial, el mecanismo de oxidación del CO debería además interpretarse a través de interacciones con especies (O) adsorbidas en lugar de $(OH)_{ad}$.

Recubrimientos mayores ($\theta_{CO} \rightarrow 1$) sólo pueden lograrse por la ocupación de sitios bridge o sitios on-top, pero no por la confluencia de ambas formas de coordinación, ya que un único átomo de Pt no puede unirse simultáneamente a un $(CO)_{ad}^B$ y un $(CO)_{ad}^T$. La aparición de un pico a 0,98 V descarta la estructura lograda por bicoordinación. De esta forma, la permanencia del pico a potenciales mayores que 1,1 V (Fig. VII.13) confirma su vinculación a procesos de oxidación superficial.

Del análisis anterior se concluye que, en Pt(111), la multiplicidad y ubicación de los picos se origina en interacciones de $(OH)_{ad}^T$ con $(CO)_{ad}^T$ para distintos recubrimientos locales de CO.

Recubrimientos $\theta_{CO} = 0,5$ en Pt(100) originan un patrón LEED $c(2 \times 2)$ sobre la superficie sin carga, que puede cambiar, en función del potencial aplicado, en la forma indicada en la Fig. VII.18 a)-d). Dado que el potencial modifica efectivamente

la geometría de coordinación del CO, según se demostró para Pt(111), deben considerarse todas las estructuras posibles, las que dan origen a interacciones $(CO)_{ad}^B(OH)_{ad}^T$ y $(CO)_{ad}^T(OH)_{ad}^T$ para todos los sitios superficiales adyacentes ocupados o no ocupados.

Sin embargo, las interacciones entre $(CO)_{ad}^B$ y $(OH)_{ad}^T$ no pueden originar un pico de desorción, porque ya a los menores valores de potencial compatibles con la existencia de $(OH)_{ad}$, las estructuras de la Fig. VII.21 a) son inestables. Considerando la variación de la estructura adsorbida con el potencial, el CO monocoordinado puede originar picos de electrooxidación (calculados como PIE) a potenciales netamente distintos, de acuerdo al número de sitios adyacentes que se encuentren ocupados. Las estructuras de las Figs. VII.21 c), e), g), originarían así los picos a 0,8, 0,98 y 1,08 V respectivamente (Tabla VII.3).

La estructura $c(4 \times 2)$ correspondiente a $\theta_{CO} = 3/4$ en Pt(100) cambiará con el aumento del recubrimiento superficial y el potencial en la forma indicada en la Fig. VII.19 a), b) originando un único pico a 1,08 V que se asigna a interacciones $[Pt]_N(OH)_{ad}^T(CO)_{ad}^T$ cuando todos los sitios adyacentes se encuentran ocupados (Fig. VII.19 b), VII.21 g)). El pico a potencial semejante pero correspondiente a $\theta_{CO} = 0,5$ es más ancho. Dado que intervienen en el mecanismo de desorción distinto tipo de interacciones, en cuanto al número de especies involucradas (Fig. VII.21 e), g)), la desorción empieza a 0,98 V y se hace máxima a 1,07 V. El pico observado sería entonces la envolvente de, al menos, dos picos. Esto no ocurre para recubrimientos de monocapa, para el cual sólo son posibles interacciones tales que todos los sitios adyacentes estén involucrados (Figs. VII.19 b) y VII.21 g)). El pico angosto en estas condiciones se ubica, definitivamente, en 1,08 V.

Mediante cálculos semiempíricos se ha logrado así interpretar el origen de los picos de electrooxidación de CO, aceptando el mecanismo de interacciones Pt(CO)-Pt(OH) propuesto en ref. 230. Dado que siempre interviene la forma monocoordinada de CO, se concluye que el potencial aplicado al electrodo modifica la estructura de la capa adsorbida. Esto demuestra al mismo tiempo que los datos derivados de espectroscopías en fase

gaseosa no pueden extenderse directamente a interfases electroquímicas, ya que no representan la realidad fisicoquímica presente en la interfase electrodo-solución.

VII.3. Justificación del mecanismo de electrooxidación propuesto a través de la teoría de orbitales moleculares

Se mencionó previamente que el CO adsorbe en Pt como resultado de la deslocalización del orbital 5σ en la banda de conducción del metal y retrodonación a los orbitales π^* del CO (esquema de Blyholder, Figs. VII.2, VII.3). Interacciones ligantes y antiligantes están también involucradas en la adsorción de $\text{OH}^{(51)}$ (Figs. VII.22 - VII.25). Teniendo esto presente, el desplazamiento de la banda d del metal a menores energías cuando aumenta el potencial (en sentido positivo) refuerza la unión $\text{Pt}(\text{CO})^{\text{T}}$ mediante una deslocalización más efectiva de los orbitales 5σ , debilitando la unión $\text{Pt}(\text{OH})^{\text{T}}$ al aumentar la importancia de la unión antienlazante.

En las condiciones experimentales consideradas el CO adsorbe a un potencial de 0,4 V, mientras que el OH existe como especie adsorbida desde los potenciales correspondientes a la descomposición electroquímica del agua en electrodos de Pt (entre 0,6 y 0,7 V)⁽²³⁰⁾. Por lo tanto, hay que analizar la adsorción de OH sobre la superficie de Pt cubierta de CO.

La estabilización ligante de los orbitales del OH es similar en los clusters $[\text{Pt}]_{\text{N}}(\text{CO})_{\text{n}}(\text{OH})$ y $[\text{Pt}]_{\text{N}}(\text{OH})$. Por otro lado, interacciones perturbativas con el CO preadsorbido desestabilizan los niveles antiligantes $[\text{Pt}]_{\text{N}}(\text{OH})$. El OH adsorbe entonces más fuertemente a medida que n , el número de moléculas de CO adsorbido, aumenta. Para confirmar el esquema así presentado, se compara, para un dado potencial y estructura superficial, la estabilización adsortiva del OH en $[\text{Pt}]_{\text{N}}$, $[\text{Pt}]_{\text{N}}(\text{CO})^{\text{T}}$ y $[\text{Pt}]_{\text{N}}(\text{CO})_2^{\text{T}}$ (Figs. VII.22, VII.25). La estabilidad del ensamble resultante aumenta en ese sentido como consecuencia de la interacción antiligante menos efectiva.

Por otro lado, cuando el potencial aumenta en sentido positivo, los ensambles que involucran $(\text{OH})_{\text{ad}}$ pierden estabilidad al fortalecerse el enlace antiligante, llevando a desorción para un dado potencial positivo. El grado de carga positivo ne-

cesario para lograr su desorción será distinto para las distintas estructuras ya que, a medida que n aumenta se requiere un mayor efecto desestabilizante a través de la carga positiva para lograr desorción.

De este sencillo razonamiento deriva inmediatamente que se requerirán potenciales más positivos para lograr la desorción a medida que n aumenta.

Las interacciones perturbativas entre las especies coadsorbidas se muestran además dependientes de la distancia mutua entre las especies interactuantes. Por lo tanto, las interacciones representadas en la Fig. VII.21 c), entre especies adyacentes, son más fuertes que las de la Fig. VII.21 e). Se requiere mayor potencial para lograr desorción en el primer caso, lo que coincide con los valores de la Tabla VII.3.

Sobre la misma base de la dependencia de las interacciones perturbativas con la distancia se puede explicar el comportamiento distinto de $(CO)_{ad}^B$ en Pt(111) y Pt(100), que desorbe a mayor y menor potencial, respectivamente, que $(CO)_{ad}^T$. Las interacciones $(CO)^B(OH)^T$ y $(CO)^T(OH)^T$ para muy bajos recubrimientos ($\theta \leq 0,5$) son similares, e insuficientes para estabilizar la adsorción de OH, en Pt(100) (Fig. VII.22, VII.23). Por otro lado, la fuerte interacción $(CO)^B(OH)^T$ en Pt(111), debido a que la distancia entre ambos es aún menor que la distancia Pt-Pt, estabiliza el ensamble en forma tal que, para en el potencial positivo necesario para desestabilizar la estructura coadsorbida logrando desorción, hay que considerar la existencia de especies $(O)_{ad}$ en lugar de $(OH)_{ad}$ en la superficie metálica (230) y, por consiguiente, postular un mecanismo distinto de interacción que conduzca a la desorción (Figs. VII.24, VII.25).

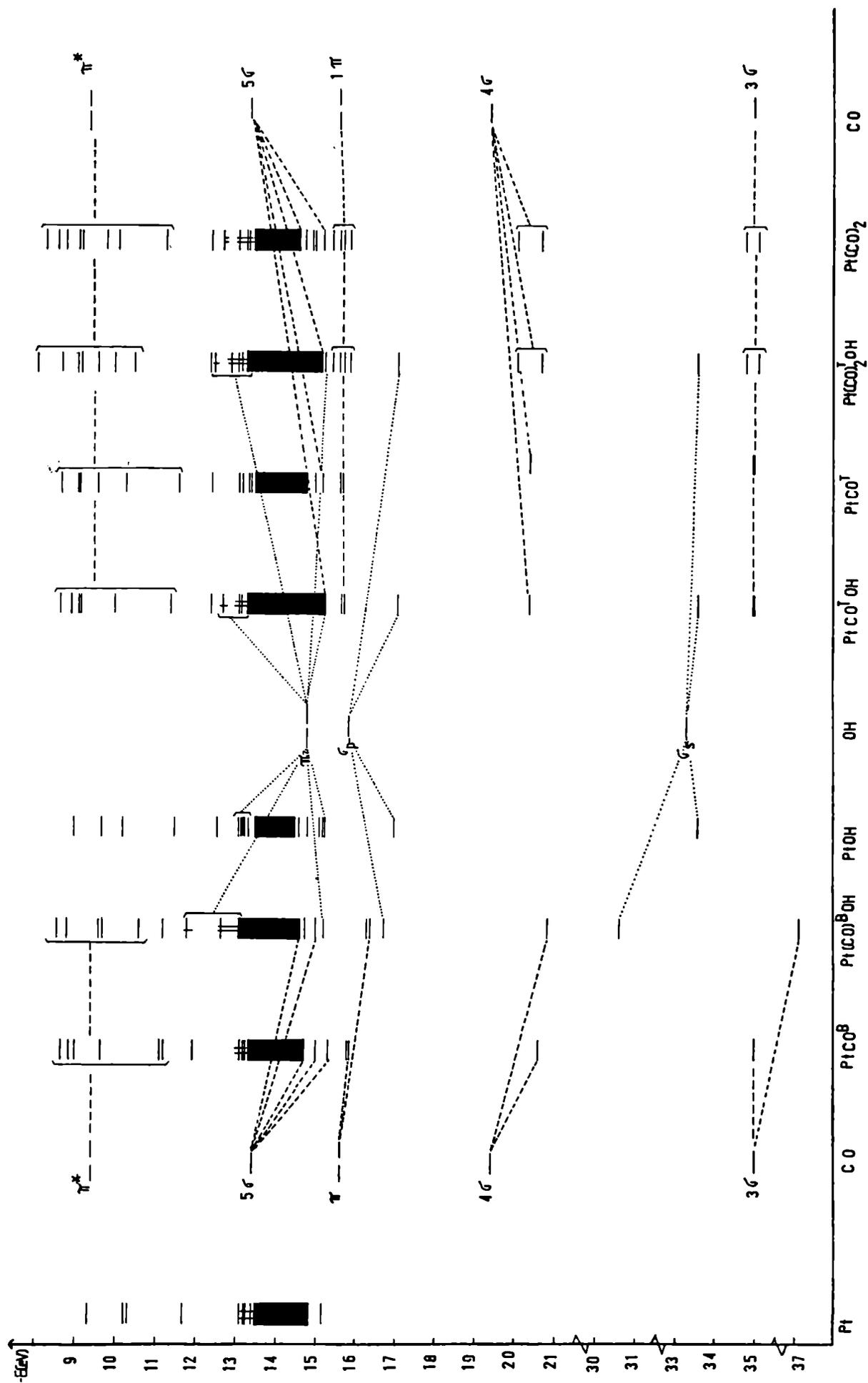


Fig. VII.24

- Fig. VII.22 - Diagramas de correlación para la adsorción de $(\text{CO})_n$ ($0 \leq n \leq 3$) y (OH) sobre Pt(100) para potencial fijo ($H_{6\delta 6\delta \text{Pt}} = -11,20$ eV). CO^{B} : CO bicoordinado (Fig. VII.21 a)). CO^{nn} : moléculas de CO linealmente coordinadas a sitios superficiales no adyacentes (Fig. VII.21 e)). CO^{n} : moléculas de CO linealmente coordinadas a sitios superficiales adyacentes (Fig. VII.21 c)). El CO está linealmente coordinado siempre que no se indique lo contrario. (...) interacciones entre OH y los niveles de energía $[\text{Pt}]_{25}$; (---) interacciones entre CO y los niveles de energía $[\text{Pt}]_{25}$.
- Fig. VII.23 - Diagramas de correlación para la adsorción de $(\text{CO})_n$ ($0 \leq n \leq 3$) y (OH) sobre Pt(100) a potencial fijo ($H_{6\delta 6\delta \text{Pt}} = -11,26$ eV). CO^{B} : CO bicoordinado (Fig. VII.21 a)). CO^{nn} : moléculas de CO linealmente coordinadas en sitios superficiales no adyacentes (Fig. VII.21 e)). CO^{n} : moléculas de CO linealmente coordinadas en sitios superficiales adyacentes (Fig. VII.21 c)). Siempre que no se indique lo contrario el CO coordina linealmente. (...) interacciones entre OH y los niveles de energía $[\text{Pt}]_{25}$; (---) interacciones de CO y los niveles de energía $[\text{Pt}]_{25}$.
- Fig. VII.24 - Diagramas de correlación para la adsorción de $(\text{CO})_n$ ($0 \leq n \leq 2$) y (OH) sobre Pt(111) para potencial fijo ($H_{6\delta 6\delta \text{Pt}} = -11,20$ eV). CO^{B} : CO bicoordinado (Fig. VII.20 e)). CO^{T} : CO monocoordinado (Fig. VII.20 a), c)). (...) interacciones entre OH y los niveles de energía de $[\text{Pt}]_{19}$; (---) interacciones entre CO y los niveles de energía $[\text{Pt}]_{19}$.
- Fig. VII.25 - Diagramas de correlación para la adsorción de $(\text{CO})_n$ ($0 \leq n \leq 2$) y (OH) sobre Pt(111) para potencial fijo ($H_{6\delta 6\delta \text{Pt}} = -11,26$ eV). CO^{B} : CO bicoordinado (Fig. VII.20 e)). CO^{T} : CO monocoordinado (Fig. VII.20 a), c)). (...) interacciones entre OH y los niveles de energía $[\text{Pt}]_{19}$; (---) interacciones entre CO y los niveles de energía $[\text{Pt}]_{19}$.

VII.4. Conclusiones de este capítulo

Del análisis efectuado en este capítulo queda claro el gran número de variables que condicionan el espectro voltamperométrico de oxidación de adsorbatos CO en electrodos de Pt, haciendo imposible abordar el estudio de todas aquellas en forma simultánea.

Para ciertas condiciones fijas: naturaleza del electrolito, pH del medio, velocidad de barrido de potencial, se enfoca exclusivamente el hecho ampliamente aceptado de la dependencia de la multiplicidad y ubicación de los picos con la topología y grado de recubrimiento del electrodo.

Analizando la estabilidad de las posibles estructuras co-adsorbidas para potenciales variables, simulados por corrimientos de 0,02 eV en los potenciales de ionización, o aún menores en el entorno de los valores próximos a los PIE, se encuentra que los distintos picos observados experimentalmente se originan en interacciones cooperativas fuertemente dependientes del número de especies involucradas en la interacción y de la distancia mutua entre estas especies.

El estudio de los orbitales moleculares comprometidos en los enlaces de adsorción resulta perfectamente compatible con esta interpretación y justifica la dependencia del potencial de desorción oxidativa con la topología, recubrimiento superficial y geometría de la capa adsorbida.

CAPITULO VIII

CONCLUSIONES

De los resultados presentados, derivados de cálculos semiempíricos, se hace evidente principalmente:

- La fuerte influencia de la topología superficial en mecanismos y energías puestas en juego en una reacción catalizada por ésta, que se manifiesta ya en la variación de energía de activación de descomposición de agua adsorbida en monocristales Pt(111), Pt(100) y Pt(211), cuyo origen último se encuentra en la estabilización del Hidrógeno atómico resultante en distintos sitios, de acuerdo a la topología superficial. La importancia de este efecto topológico se hace relevante al convertirse en el determinante de la distinta naturaleza química del Hidrógeno adsorbido en Pt(100) y Pt(111), a través del sitio de adsorción de éste, que impide o favorece la coadsorción de agua, respectivamente.

↳ La importancia de las características electrónicas del metal, que pueden modificarse por efectos extrínsecos (potencial externo, dopantes superficiales) o intrínsecos (defectos o dislocaciones en la superficie). El conocimiento de esta distribución electrónica de la banda de conducción del sustrato permite la interpretación de la mayoría de los efectos estudiados.

- La importancia de las interacciones cooperativas entre especies coadsorbidas, que permite interpretar varios mecanismos de reacciones superficiales que ocurren en un electrodo, electrodesorción de Hidrógeno (estabilización de ensambles $H.H_2O$), electrooxidación de CO (potenciales de desestabilización de ensambles $CO.OH$).

En todos los casos, los resultados observados pudieron ser claramente interpretados y justificados mediante el empleo de teoría de Orbitales Moleculares. En consecuencia, esta investigación adquiere su mayor fuerza en la demostración de la validez de las técnicas químico-cuánticas, basadas en teoría de OM para la interpretación, a nivel microscópico de procesos de electrodo.

El haber logrado satisfacer un primer intento de *construcción teórica de la interfase electroquímica* abre una nueva vía de investigación, en el campo de Química Teórica, cuyos resul-

tados pueden compararse con datos experimentales, ya sean electroquímicos o derivados de estudios espectroscópicos en UAV (interfases sintéticas).

La comparación de resultados teóricos y experimentales, en fase gaseosa y medios electroquímicos asegura, en su convergencia, la potencialidad del método presentado.

BIBLIOGRAFIA

REFERENCIAS

1. I. Langmuir
Trans.Far.Soc., 17 (1922) 621
2. I. Tamn
Z.Phys., 76 (1932) 849
3. E.T. Goodwin
Proc.Camb.Phil.Soc., 35 (1939) 221
4. J. Bardeen
J.Phys.Rev., 49 (1936) 653
5. I. Langmuir
J.Am.Chem.Soc., 40 (1918) 1361
6. H.S. Taylor
J.Phys.Chem., 30 (1926) 145
7. H.S. Taylor
J.Am.Chem.Soc., 53 (1931) 578
8. A.F. Benton y T.A. White
J.Am.Chem.Soc., 52 (1930) 2325
9. I. Langmuir
J.Am.Chem.Soc., 38 (1916) 2221; 39 (1917) 1848
10. Eucken
Verh.Deut.Physik.Ges., 16 (1914) 345
11. J. Bénard, editor
Studies in Surface Science and Catalysis 13. "Adsorption on Metal Surfaces, An Integrated Approach", Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1983
12. A.B. Anderson y D.Q. Dowd
J.Phys.Chem., 91 (1987) 869
13. D.B. Kang y A.B. Anderson
J.Am.Chem.Soc., 107 (1985) 7858
14. D.B. Kang y A.B. Anderson
Surface Sci., 155 (1985) 639
15. D.B. Kang y A.B. Anderson
Surface Sci., 165 (1986) 221

16. J.M. Maclaren, J.B. Pendry y R.W. Joyner
Surface Sci., 178 (1986) 856
17. M. Bowker, B. Wolfindale, D.A. King y G. Lamble
Surface Sci., 192 (1987) 95
18. S. Bao, C.M. McConville y D.P. Woodruff
Surface Sci., 187 (1987) 481
19. A.B. Anderson y D.P. Onwood
Surface Sci., 154 (1985) L261
20. A.B. Anderson y N.K. Ray
J.Phys.Chem., 86 (1982) 488
21. J. Schneider y D.M. Kolb
Surface Sci., 193 (1988) 579
22. R. Parsons
J.Electroanal.Chem., 118 (1981) 3
23. P.N. Ross, Jr.
J.Electrochem.Soc., 126 (1979) 67
24. P.N. Ross, Jr.
Surface Sci., 102 (1981) 463
25. A.T. Hubbard, R.M. Ishikawa y J. Katekaru
J.Electroanal.Chem., 86 (1978) 271
26. A. Bewick, K. Kunimatsu, J. Robinson y J.W. Russell
J.Electroanal.Chem., 119 (1981) 175
27. A. Bewick y J.W. Russell
J.Electroanal.Chem., 132 (1982) 329
28. J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet y R. Durand
J.Electroanal.Chem., 127 (1981) 281
29. J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet y R. Durand
J.Electroanal.Chem., 107 (1980) 205
30. D. Armand y J. Clavilier
J.Electroanal.Chem., 225 (1987) 205
31. D.A. Scherson y D.M. Kolb
J.Electroanal.Chem., 176 (1984) 353
32. N. Markovic, M. Hanson, G. McDougall y E. Yeager
J.Electroanal.Chem., 214 (1986) 555

33. F.E. Woodard, C.L. Scortichini y C.N. Reilley
J.Electroanal.Chem., 151 (1983) 109
34. K. Yamamoto, D.M. Kolb, R. Kötzt y G. Lehmpfuhl
J.Electroanal.Chem., 96 (1979) 233
35. J. Clavilier, D. Armand y B.L. Wu
J.Electroanal.Chem., 135 (1982) 159
36. J. Clavilier y J.P. Chauvineau
J.Electroanal.Chem., 100 (1979) 461
37. S. Motoo y N. Furuya
J.Electroanal.Chem., 172 (1984) 339
38. J. Clavilier
J.Electroanal.Chem., 107 (1980) 211
39. E. Yeager, W.E. O'Grady, M.Y.C. Woo y P. Hagans
J.Electrochem.Soc., 125 (1978) 348
40. J. Lee, J.P. Cowin y L. Wharton
Surface Sci., 130 (1983) 1
41. P.J. Feibelman y D.R. Hamann
Surface Sci., 182 (1987) 411
42. A.M. Baró, H. Ibach y H.D. Bruchmann
Surface Sci., 88 (1979) 384
43. X.L. Zhou y J.M. White
Surface Sci., 185 (1987) 450
44. F.T. Wagner y T.E. Moylan
Surface Sci., 182 (1987) 125
45. F.T. Wagner y T.E. Moylan
Surface Sci. (enviado)
46. G.L. Estiú, S.A. Maluendes, E.A. Castro y A.J. Arvia
J.Phys.Chem. (enviado)
47. J.K. Sass, K. Bange, R. Döhl, E. Piltz y R. Unwin
Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 88 (1984) 354
48. F.T. Wagner, T.E. Moylan y S.J. Schmieg
Surface Sci., 195 (1988) 403
49. K. Bange, D. Grider y J.K. Sass
Surface Sci., 126 (1983) 437

50. K. Bange, B. Straehler y J.K. Sass
J.Electroanal.Chem., 229 (1987) 87
51. A.B. Anderson
Surface Sci., 105 (1981) 159
52. J.E. Müller
Surface Sci., 178 (1986) 589
53. M.I. Ban, M.A. Van Hove y G.A. Somorjai
Surface Sci., 185 (1987) 355
54. N.C. Datta y B. Sen
J.Chem.Soc., Faraday Trans. 2, 82 (1986) 977
55. J. Koutecký y P. Fantucci
Chem.Rev., 86 (1986) 539
56. B. Bigot y C. Minot
J.Am.Chem.Soc., 106 (1984) 6601
57. C. Minot, B. Bigot y A. Hariti
J.Am.Chem.Soc., 108 (1986) 196
58. N. Russo, M. Toscano, V. Barone y F. Lelj
Surface Sci., 180 (1987) 599
59. V. Barone, F. Lelj, C. Minichino, N. Russo y M. Toscano
Surface Sci., 189/190 (1987) 185
60. a) R. Caballol, J. Igual, J. Rubio y F. Illas
J.Mol.Structure (Theochem), 136 (1986) 303
b) V. Barone, F. Lelj, E. Iaconis, F. Illas, N. Russo y
A. Jounou
J.Mol.Structure (Theochem), 136 (1986) 313
c) V. Barone, F. Lelj, E. Iaconis, F. Illas y N. Russo
J.Mol.Structure (Theochem), 139 (1986) 277
61. C. Minot, M.A. Van Hove y G.A. Somorjai
Surface Sci., 127 (1982) 441
62. J. Andzelm
Surface Sci., 108 (1981) 561
63. Ting Ho Lee y W. Rabalais
Surface Sci., 75 (1978) 29

64. G.L. Estiú, S.A. Maluendes, E.A. Castro y A.J. Arvia
J.Phys.Chem., 92 (1988) 2512
65. F. Träger y G. Freiherr
Interdisciplinary Science Reviews, 11, N° 2 (1986) 170
66. K. Hermann y H.J. Hass
Surface Sci., 189/190 (1987) 426
67. W.D. Knight, K. Clemenger, W.A. De Heer, W.A. Saunders,
M. Chou y M.L. Cohen
Phys.Rev.Lett., 52 (1984) 2141
68. M.H. McAdon y W.A. Goodard III
Phys.Rev.Lett., 55 (1985) 2563
69. W. Ekardt
Phys.Rev.Lett., 52 (1984) 1925
70. W. Ekardt
Phys.Rev.B, 29 (1984) 1558
71. W. Ekardt
Surface Sci., 152/153 (1985) 180
72. T.B. Grimley
"Metal Surface Bonding" en *The Nature of the Surface
Chemical Bonding*, T.N. Rhodin y G. Ertl (editores), North
Holland Publishing Co., Amsterdam, 1979, Cap. I
73. R.W. Whetten, D.M. Cox, D.J. Trevor y A. Kaldor
Phys.Rev.Lett., 54 (1985) 590
74. R.P. Messmer
"Cluster Model Theory and Its Application to Metal Surface
Adsorbate Systems" en *The Nature of the Surface Chemical
Bonding*, T.N. Rhodin y G. Ertl (editores), North Holland
Publishing Co., Amsterdam, 1979, Cap. II
75. A. Rosen y T.T. Rantala
Z.Phys.D.-Atoms, Molecules and Clusters, 3 (1986) 205
76. K. Sattler
Physica Scripta, T13 (1986) 93
77. M. Boudart, M.G. Samant y R. Ryoo
Ultramicroscopy, 20 (1986) 125

78. D. Döhnert y J. Koutecký
J.Am.Chem.Soc., 102 (1980) 1789
79. J. Koutecký, D. Plavsić y D. Döhnert
Croat.Chim.Acta, 56 (1983) 451
80. R.A. Wheeler y R. Hoffmann
J.Am.Chem.Soc., 108 (1986) 6605
81. M.C. Zonneville, J. Silvestre y R. Hoffmann
J.Am.Chem.Soc., 108 (1986) 1509
82. G.F. Holland, D.E. Ellis y W.C. Trogler
J.Am.Chem.Soc., 108 (1986) 1884
83. J.F. Hamilton y R.C. Baetzold
Science, 205 (1979) 1213
84. W.A. Goodard III y T.C. McGill
J.Vacuum Sci.Technol., 16 (1979) 1308
85. C.A. Swartz, T.C. McGill y W.A. Goodard III
Surface Sci., 110 (1981) 400
86. J.N. Carter, V.M. Dwyer y B.W. Holland
Surface Sci., 188 (1987) L723
87. R.C. Baetzold
"Molecular Orbital Calculations of Metal Microcluster Properties" en *Catalysis in Chemistry and Biochemistry. Theory and Experiment*, B. Pullman (editor), Reidel Publishing Co., Boston, USA, 1979, pag. 191
88. V. Barone
Surface Sci., 189/190 (1987) 106
89. *Handbook of Chemistry and Physics*
55° edición, CRC Press, Cleveland, Ohio, 1973
90. G. Ertl
"Energetics of Chemisorption in Metals" en *The Nature of the Surface Chemical Bonding*, T.N. Rhodin y G. Ertl (editores), North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1979, Cap. V
91. R. Hoffmann
J.Chem.Phys., 39 (1963) 1397

92. A. Gavezzotti y M. Simonetta
Surface Sci., 99 (1980) 453
93. A. Gavezzotti y M. Simonetta
"The Chemisorption of Acetylene on the Pt(111) surface. Extended Hückel Results" en *Catalysis in Chemistry and Biochemistry. Theory and Experiment*, B. Pullman (editor), Reidel Publishing Co., Boston, USA, 1979
94. A.B. Anderson
J.Chem.Phys., 60 (1974) 2477
95. A.B. Anderson
J.Chem.Phys., 63 (1975) 4430
96. A.B. Anderson, R.W. Grimes y S.Y. Hong
J.Phys.Chem., 91 (1987) 4245
97. E. Hückel
Z.Physik., 70 (1931) 204
98. G. Del Re, G. Berthier y J. Serre
"Electronic States of Molecules and Atom Clusters" en *Lecture Notes in Chemistry*, 13, G. Berthier, M.J.S. Dewar, H. Fisher, K. Fukui, H. Hartmann, H.H. Haffé, J. Jortner, W. Kutzelnigg, K. Ruedenberg, E. Scrocco y W. Zeil (editores), Springer Verlag, Heidelberg, 1980
99. J. Linderberg y Y. Öhrn
Propagators in Quantum Chemistry, Academic Press, Londres, 1973
100. P. Jørgensen y J. Simons
Second Quantization-Based Methods in Quantum Chemistry, Academic Press, Londres, 1981
101. M. Born y J.R. Oppenheimer
Ann.Physik., 84 (1927) 457
102. Per-Olov Löwdin
"The Mathematical Definition of a Molecule and Molecular Structure" en *Molecules in Physics, Chemistry and Biology*, J. Maruani (editor), D. Reidel Publishing Co., Boston, USA, 1988, Vol. II, pag. 3
103. M. Wolfsberg y L. Helmholz
J.Chem.Phys., 20 (1952) 837

104. J.A. Pople y D.L. Beveridge
Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill Book Co., USA, 1970
105. A. Gavezzotti, G.F. Tartadini y H. Miessner
J.Phys.Chem., 92 (1988) 872
106. A. Gavezzotti, G.F. Tartadini y M. Simonetta
Chem.Phys., 105 (1986) 333
107. A.B. Anderson y M.K. Awad
J.Am.Chem.Soc., 107 (1985) 7854
108. N.K. Ray y A.B. Anderson
Surface Sci., 125 (1983) 803
109. J.C. Slater
Quantum Theory of Molecules and Solids, McGraw-Hill Book Co., Inc., Nueva York, 1963, Vol. I, pag. 108
110. G. Del Re y R.G. Parr
Rev.Mod.Phys., 35 (1963) 604
111. I. Fischer-Hjalmans
Theoret.Chim.Acta, 4 (1966) 332
112. E. Ortoleva y M. Simonetta
J.Mol.Structure (Theochem), 149 (1987) 161
113. L.W. Anders, R.S. Hansen y L.S. Bartell
J.Chem.Phys., 59 (1973) 5277
114. J.M. Ziman
Principles of the Theory of Solids, The University Press, Cambridge, 1972
115. J. Howell, A. Rossi, D. Wallace, K. Haraki y R. Hoffmann
Forticon 8, Program N° 344, QCPE, Cornell University, Ithaca
116. D.J.M. Fassaert y A. van der Avoird
Surface Sci., 55 (1976) 291
117. J.H. Ammeter, H.B. Bürgi, J.C. Thibeault y R. Hoffmann
J.Am.Chem.Soc., 100 (1978) 3686
118. C.J. Marsden y L.S. Bartell
Inorg.Chem., 15 (1976) 2713

119. A.B. Anderson, R. Kötz y E. Yeager
Chem.Phys.Lett., 82 (1981) 130
120. A.B. Anderson y S.P. Mehaundru
J.Electrochem.Soc., 132 (1987) 1695
121. F. Herman y S. Skillman
Atomic Structure Calculations, Prentice Hall, Englewood
Cliffs, NJ, 1960
122. G.L. Estiú y S.A. Maluendes
Teochem (enviado)
123. L. Pauling
The Nature of the Chemical Bond, Cornell U.P., Ithaca, NY,
1960, 3° edición
124. J.E. Müller y J. Harris
Phys.Rev.Lett., 53 (1984) 2493
125. M.W. Ribarsky, W.D. Luedtke y Uzi Landman
Phys.Rev.B, 32 (1985) 1430
126. N.V. Richardson y A.M. Bradshaw
Surface Sci., 88 (1979) 255
127. F.P. Netzer y G. Kneringer
Surface Sci., 51 (1975) 526
128. R. Lewis y R. Gomer
Surface Sci., 17 (1969) 333
129. K. Christmann, G. Ertl y T. Pignet
Surface Sci., 54 (1976) 365
130. G. Ertl, M. Neumann y K.M. Streit
Surface Sci., 64 (1977) 393
131. L.K. Verheij, J. Lux, A.B. Anton, B. Poelsema y G. Comsa
Surface Sci., 182 (1987) 390
132. A.M. Lahee, J.P. Toennies y C. Wöll
Surface Sci., 177 (1986) 371
133. H. Steininger, S. Lehwald y H. Ibach
Surface Sci., 123 (1982) 264
134. Shin-ishi, Y. Ohno y B. Viswanathan
Surface Sci., 161 (1985) 349

135. A.G. Gaydon
Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules,
Chapman and Hall, Londres, 1968
136. H.F. Ades y A.L. Companion
Surface Sci., 177 (1986) 553
137. A.B. Anderson
J.Am.Chem.Soc., 100 (1978) 1153
138. A.B. Anderson y R. Hoffmann
J.Chem.Phys., 61 (1974) 4545
139. A.B. Anderson y R.G. Parr
Theor.Chim.Acta, 26 (1972) 301
140. A.B. Anderson y R.G. Parr
Chem.Phys.Lett., 10 (1971) 293
141. A.B. Anderson
J.Chem.Phys., 68 (1978) 1744
142. H. Hellmann
Einführung in die Quantenchemie, F. Neuticke, Leipzig,
1937
- R.P. Feynmann
Phys.Rev., 56 (1939) 340
143. S.K. Saha y B.C. Khanra
Pramana-J.Phys., 26 (1986) 361
144. P.A. Thiel y T.E. Madey
Surface Science Reports, Volumen 7, N° 6-8, 1987
145. H. Kistenmacher, G.C. Lie, H. Popkie y E. Clementi
J.Chem.Phys., 61 (1974) 546
146. E. Clementi
J.Phys.Chem., 89 (1985) 4426
147. S. Trasatti
Electrochim.Acta, 26 (1983) 1083
148. M. Fleischmann, P. Graves, I. Hill, A. Oliver y J. Robinson
J.Electroanal.Chem., 150 (1983) 33
149. D.M. Kolb, R. Kötz y D.L. Rath
Surface Sci., 101 (1980) 490

150. D.M. Kolb y W.N. Hansen
Surface Sci., 79 (1979) 205
151. W.N. Hansen, D.M. Kolb, D.L. Rath y R. Wille
J.Electroanal.Chem., 110 (1980) 369
152. D.G. Frank, J.Y. Katekaru, S.D. Rosasco, G.N. Salaita,
B.C. Schardt, M.P. Soriaga y A.T. Hubbard
Langmuir, 1 (1985) 587
153. F.T. Wagner y P.N. Ross, Jr.
Appl.Surface Sci., 24 (1985) 87
154. E. Yeager, A. Homa, B.D. Cahan y D. Scherson
J.Vac.Sci.Technol., 20 (1982) 628
155. A.L.G. Van Den Eeden, J.H. Sluyters y J.H. Van Lenthe
J.Electroanal.Chem., 171 (1984) 195
156. M. Lozada-Cassou y D. Henderson
Chem.Phys.Lett., 127 (1986) 392
157. J.W. Halley, B. Johnson, D. Price y M. Schwalm
Phys.Rev.B, 31 (1985) 7695
158. H. Itoh, G. Ertl y A.B. Kunz
Z.Naturforsch., 36a (1981) 347
159. K.T. Lloyd, B.A. Banse y J. Hemminger
Phys.Rev.B, 33 (1986) 2858
160. G.B. Fisher y B.A. Sexton
Phys.Rev.Lett., 44 (1980) 683
161. S. Andersson, C. Nyberg y C.G. Tengstål
Chem.Phys.Lett., 104 (1984) 305
162. G.B. Fisher y J.L. Gland
Surface Sci., 94 (1980) 446
163. A. Spitzer y H. Luth
Surface Sci., 120 (1982) 376
164. U. Stimming y W. Schmickler
J.Electroanal.Chem., 150 (1983) 125
165. F.A. Cotton
Chemical Application of Group Theory, 2° edición, Wiley-
Interscience, Nueva York, 1971

166. D.W. Turner, G. Baker, A.D. Baker y C.R. Brundle
Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience,
Londres, 1970
167. W.L. Jorgensen y L. Salem
The Organic Chemist's Book of Orbitals, Academic Press,
Nueva York, 1973
168. I.N. Levine
Quantum Chemistry, 3° edición, Allyn and Bacon, Boston,
MA, 1983
169. P.C. Stair
J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 4044
170. H. Ibach y J.E. Müller
en *ACS Symposium Series N° 288, Catalyst Characterization
Science*, M.L. Deviney y J.L. Gland (editores), ACS,
Washington, DC, 1985
171. C.W. Bauschlicher
J. Chem. Phys., 83 (1985) 3129; 84 (1986) 260
172. R.S. Mülliken
J. Chem. Phys., 23 (1955) 1833
173. H. Basch y S.J. Topiol
J. Chem. Phys., 71 (1979) 802
174. R. Baetzold
Chem. Phys., 38 (1979) 313
175. G. Pacchioni, J. Koutecký y P. Fantucci
Chem. Phys. Lett., 92 (1982) 486
176. J.M. Thomas y W.J. Thomas
Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis,
Academic Press, Londres, 1967
177. J.K. Nørskov y P. Stoltze
Surface Sci., 189/190 (1987) 91
178. K.J. Laidler
J. Chem. Educ., 65 (1988) 540
179. P.A. Thiel, F.M. Hoffmann y W.H. Weinberg
J. Chem. Phys., 75 (1981) 5556

180. D.M. Kolb y D.A. Scherson
Proc. IX IVC-V ICSS, Invited Speakers Volume ASEVA,
Madrid (1983), pag. 158
181. K.M. Ho, B.N. Harmon y S.H. Liu
Phys.Rev.Lett., 44 (1980) 1531
182. D.M. Kolb, W. Boeck, K.M. Ho y S.H. Liu
Phys.Rev.Lett., 47 (1981) 1921
183. W. Boeck y D.M. Kolb
Surface Sci., 118 (1982) 613
184. J.O'M. Bockris y A.K.N. Ready
Modern Electrochemistry, Plenum Press, Nueva York, 1970
185. D.W. Blakely y G.A. Somorjai
Surface Sci., 65 (1977) 419
186. H.R. Siddiqui, X. Guo, I. Chorkendorff y J.T. Yates, Jr.
Surface Sci., 191 (1987) L813
187. J.S. Arlow y D.P. Woodruff
Surface Sci., 180 (1987) 89
188. G. Binnig y H. Rohrer
Surface Sci., 126 (1983) 236
189. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber y E. Weibel
Phys.Rev.Lett., 50 (1983) 120
190. H.R. Siddiqui, A. Winkler, X. Guo, P. Hagans y J.T. Yates, Jr.
Surface Sci., 193 (1988) L17
191. J. Somers, Th. Lindner, M. Surman, A.M. Bradshaw, G.P.
Williams, C.F. Mc Conville y D.P. Woodruff
Surface Sci., 183 (1987) 576
192. H. Kobayashi, S. Yoshida, H. Kato, K. Fukui y K. Tarama
Surface Sci., 79 (1979) 189
193. H. Kobayashi, S. Yoshida, H. Kato, K. Fukui, K. Tarama y
M. Yamaguchi
Surface Sci., 97 (1980) 329
194. K. Wandelt
J.Vac.Sci.Technol., A2 (1984) 802

195. R. Miranda, S. Daiser, K. Wandelt y G. Ertl
Surface Sci., 131 (1983) 61
196. S. Daiser y K. Wandelt
Surface Sci., 128 (1983) L213
197. K. Wandelt, J. Hulse y J. Küppers
Surface Sci., 104 (1981) 212
198. S. Daiser, R. Miranda, K. Wandelt y G. Ertl
Proc. IX IVC-V ICSS, Extended Abstract Volume, Madrid
(1983), pag. 41
199. C. Gouy
C.R.Acad.Sci., 149C (1910) 654
200. D.L. Chapman
Phil.Mag., 25 (1913) 475
201. O. Stern
Z.Elektrochem., 30 (1924) 508
202. P. Delahay
Double Layer and Electrode Kinetics, Interscience, Nueva
York, 1965
203. J.K. Sass
Vacuum, 33 (1983) 741
204. J.K. Sass, K. Kretzschmar y S. Holloway
Vacuum, 31 (1981) 483
205. S. Glasstone, K.J. Laidler y H. Eyring
The Theory of Rate Processes, Mc Graw-Hill Book Co.,
Nueva York, 1941
206. C.M. Marschoff
"Aspectos Teóricos de la Reacción de Desprendimiento de
Hidrógeno" en *Electrocatalisis. Tópicos Especiales*, A.J.
Arvia y C.M. Marschoff (editores), Fundación para la Edu
cación, la Ciencia y la Cultura (FECYC), Buenos Aires,
1983
207. F.T. Wagner y P.N. Ross, Jr.
Surface Sci., 160 (1985) 305
208. J.O'M. Bockris y D.B. Matthews
Proc.Roy.Soc., A292 (1966) 479

209. J.O'M. Bockris y D.B. Matthews
en *Modern Aspects of Electrochemistry*, J.O'M. Bockris y
B.E. Conway (editores), Vol. 6, Plenum Press, Nueva York,
1971
210. J.M. Mata Segreda
J.Phys.Chem., 84 (1980) 446
211. A.A. Ovchinnikov y V.A. Benderskii
J.Electroanal.Chem., 100 (1979) 563
212. D.M. Collins y W.E. Spicer
Surface Sci., 69 (1977) 85
213. K.E. Lu y R.R. Rye
Surface Sci., 45 (1974) 677
214. R.W. McCabe y L.D. Schmidt
Surface Sci., 65 (1977) 189
215. J.A. Davies y P.R. Norton
Nucl.Inst.Methods, 168 (1980) 611
216. R.W. McCabe y L.D. Schmidt
Surface Sci., 60 (1976) 85
217. B. Lang, R.W. Joyner y G.A. Somorjai
Surface Sci., 30 (1972) 454
218. K. Christmann y G. Ertl
Surface Sci., 60 (1976) 365
219. R.J. Gale, M. Salmeron y G.A. Somorjai
Phys.Rev.Lett., 38 (1977) 1027
220. M. Ehsasi y K. Christmann
Surface Sci., 194 (1988) 172
221. A.V. Tripkovic y R.R. Adzic
J.Electroanal.Chem., 205 (1986) 335
222. A. Bewick, K.K. Kunimatsu y B.S. Pons
Electrochim.Acta, 25 (1980) 465
223. B.E. Conway, E. Gileadi y W. Dzieciuch
Electrochim.Acta, 8 (1963) 143
224. J.P. Biberian y M.A. Van Hove
Surface Sci., 118 (1982) 443

225. J.P. Biberian y M.A. Van Hove
Surface Sci., 138 (1984) 361
226. E. Santos y M.C. Giordano
J.Electroanal.Chem., 172 (1984) 201
227. B. Beden, A. Bewick, K. Kunimatsu y C. Lamy
J.Electroanal.Chem.; 142 (1982) 345
228. J.M. Leger, B. Beden, C. Lamy y S. Bilmes
J.Electroanal.Chem., 170 (1984) 305
229. B. Beden, S. Bilmes, C. Lamy y J.M. Leger
J.Electroanal.Chem., 149 (1983) 295
230. S.A. Bilmes y A.J. Arvia
J.Electroanal.Chem., 198 (1986) 137
231. J.M. Leger, B. Beden y C. Lamy
Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 91 (1987) 336
232. S.A. Bilmes, N.R. de Tacconi y A.J. Arvia
J.Electroanal.Chem., 164 (1984) 129
233. G.L. Estiú, S.A. Maluendes, E.A. Castro y A.J. Arvia
J.Am.Chem.Soc. (enviado)
234. J. Pancir, I. Haslingerová y P. Nachtigall
Surface Sci., 181 (1987) 413
235. M.A. Henderson, G.E. Mitchell y J.M. White
Surface Sci., 188 (1987) 206
236. F. Solymosi, J. Kiss y I. Kovács
Surface Sci., 192 (1987) 47
237. A.J. Arvia y M.C. Giordano
Electrocatalisis. Aspectos Básicos y sus Aplicaciones,
Fundación para la Educación, la Ciencia y la Cultura
(FECYC), Buenos Aires, 1983, pag. 239
238. G. Blyholder
J.Phys.Chem., 68 (1964) 2772
239. E.L. Garfunkel, J.E. Crowell y G.A. Somorjai
J.Phys.Chem., 86 (1982) 310
240. C.M. Greenlief, P.L. Radloff, S. Akhter y J. White
Surface Sci., 186 (1987) 563

241. R.G. Tokin, R.B. Phelps y P.L. Richards
Surface Sci., 183 (1987) 427
242. B.E. Hayden y A.M. Bradshaw
Surface Sci., 125 (1983) 787
243. D.M. Haaland
Surface Sci., 185 (1987) 1
244. B. Beden, A. Bewick y C. Lamy
J.Electroanal.Chem., 148 (1983) 147
245. F. Hahn, B. Beden y C. Lamy
J.Electroanal.Chem., 204 (1986) 315
246. T. Solomun
Surface Sci., 176 (1986) 593
247. O. Wolter, J. Willsau y J. Heitbaum
J.Electrochem.Soc., 132 (1985) 1635
248. J. Willsau, O. Wolter y J. Heitbaum
J.Electroanal.Chem., 185 (1985) 163
249. J. Willsau y J. Heitbaum
J.Electroanal.Chem., 185 (1985) 181
250. A.M. Castro Luna, M.C. Giordano y A.J. Arvia
J.Electroanal.Chem. (en prensa)
251. S.A. Bilmes, N.R. de Tacconi y A.J. Arvia
J.Electroanal.Chem., 177 (1984) 201
252. P.R. Norton, D.K. Creber y J.W. Goodale
en Proc. 4th Int.Conf. on Solid Surf. and 3rd Eur. Conf.
on Surface Sci., G. Ertl (editor), Cannes, 1980, Supple-
ment to Vide Couches Minces, 201 (1981) 390

