

# Mecanismos de adsorción de H<sub>2</sub> sobre Pd a energías térmicas

M.A. Di Césare<sup>1</sup>, H.F. Busnengo<sup>1</sup>, W. Dong<sup>2</sup>, and A. Salin<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Física Rosario - Universidad Nacional de Rosario - CONICET  
Av. Pellegrini 250, 2000 Rosario, Argentina.

<sup>2</sup>Institut de Recherches sur la Catalyse - CNRS, 2 Avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne Cedex,  
France, and Ecole Normale Supérieure de Lyon, 46 Allée d'Italie, F-69364 Lyon Cedex 07, France.

<sup>3</sup>Laboratoire de Physico - Chimie Moléculaire, UMR 5803 CNRS - Université Bordeaux I,  
351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

e-mail: dicesare@ifir.edu.ar

En este trabajo se presentan resultados de simulaciones de dinámica molecular clásica del proceso de adsorción disociativa de H<sub>2</sub> sobre Pd. Se comparan resultados para las superficies Pd(110) y Pd(111) poniendo especial énfasis en los mecanismos de reacción más relevantes a bajas energías (0-0,1 eV). Se discute, además la posibilidad de que tales mecanismos puedan ponerse en evidencia en experiencias con haces moleculares.

In this work we present results of classical dynamics simulations of H<sub>2</sub> dissociative adsorption on Pd surfaces. We compare results obtained for Pd(110) and Pd(111) with emphasis in the role of the more relevant reaction mechanisms at low energies (0-0,1 eV). Finally, we consider the possibility of finding evidences of these mechanisms in molecular beam experiments.

## Introducción

En los últimos años muchos trabajos experimentales y teóricos han sido dedicados a estudiar el proceso de adsorción disociativa de H<sub>2</sub> sobre superficies de Pd. Esto se debe en parte, a la importancia del Pd como catalizador de reacciones de hidrogenación pero también al intrigante resultado experimental que muestra que a bajas energías la probabilidad de adsorción disociativa ( $P_{\text{diss}}$ ) decrece al aumentar la energía de incidencia ( $E_i$ ) [1].

La interpretación usual de este decrecimiento de  $P_{\text{diss}}(E_i)$  está basada en el concepto de *steering* [2,3]: se supone que a bajas energías las moléculas son más fácilmente dirigidas por la superficie de energía potencial (PES) directamente hacia los caminos más favorables para la disociación. Sin embargo, recientes estudios dinámicos realizados para H<sub>2</sub>/Pd(111) han dado lugar a una interpretación alternativa basada en el mecanismo de *trapping dinámico* [4]. Las moléculas son atraídas por la superficie y llegan a una región donde la anisotropía y corrugación de la PES producen una transferencia de la energía de traslación perpendicular a la superficie hacia los otros grados de libertad moleculares, principalmente rotación. Esto hace que las moléculas que no se disocian directamente rebotan quedando transitoriamente atrapadas cerca de la superficie, lo cual favorece la disociación. A medida que  $E_i$  aumenta, la probabilidad de conservar suficiente energía cinética perpendicular a la superficie luego del primer rebote también aumenta, por consiguiente el *trapping* tiende a desaparecer y  $P_{\text{diss}}$  decrece [4-6].

Desafortunadamente no es posible determinar experimentalmente en forma directa cuáles son los mecanismos a través de los cuales tiene lugar el proceso

de disociación. Por lo tanto, usualmente, se intenta identificarlos realizando mediciones del efecto que tiene sobre la disociación, la energía y el ángulo de incidencia de las moléculas, su estado rotovibracional inicial e incluso midiendo el estado final de las moléculas reflejadas (ver por ej. refs. [1,7-9]). Para que la información obtenida a través de tales mediciones pueda ser interpretada y ligada a los mecanismos de reacción predominantes, resulta necesario realizar simulaciones de dinámica molecular, estudiando los posibles mecanismos de reacción y cómo éstos pueden ser identificados a partir de los diferentes observables experimentales.

En particular, el rol del mecanismo de *trapping* dinámico como mediador de la disociación de H<sub>2</sub>, sólo ha sido estudiado en detalle para el sistema H<sub>2</sub>/Pd(111) [5]. Por lo tanto, es interesante estudiar cómo el papel que juega el mismo es modificado al pasar a otros sistemas. Con este objetivo en mente, en el presente trabajo se estudia el proceso de disociación de H<sub>2</sub> sobre Pd(110). En particular, se analizan los mecanismos de disociación a bajas energías, comparando los resultados obtenidos con resultados previos correspondientes a H<sub>2</sub>/Pd(111) [5]. Finalmente, discutimos brevemente la posibilidad de poner de manifiesto la existencia de *trapping* dinámico a través de experiencias con haces moleculares para ambos sistemas.

## Resultados y discusiones

En primer lugar se construyó la PES de dimensión 6 (6D) para el sistema H<sub>2</sub>/Pd(110) a partir de cálculos *ab initio* de estructura electrónica. Para eso, se evaluó la energía potencial de la molécula de H<sub>2</sub> sobre Pd(110) para un gran número de posiciones de los átomos de H cerca de la superficie. El método de cálculo empleado está basado en la Teoría de la Funcional

Densidad [10,11] y se ha utilizado un desarrollo en ondas planas para representar las funciones de onda electrónicas y pseudopotenciales *ultra-soft* para describir la interacción electrón-ion (ver refs. [12,13]). A partir de los resultados del cálculo *ab initio*, la PES completa se obtuvo por interpolación a través del método de reducción de rugosidad [14].

Utilizando esta PES, se realizaron cálculos de dinámica molecular clásica y se calcularon las probabilidades de adsorción disociativa y reflexión de moléculas de H<sub>2</sub>. Para cada valor de E<sub>i</sub>, se han calculado 1000 trayectorias. Se consideró que la disociación tiene lugar cuando la distancia H-H, r, alcanza el valor r<sub>diss</sub>=2.25 Å con dr/dt >0 mientras que cada vez que una trayectoria regresa al valor inicial de la distancia molécula-superficie, Z=5 Å, con velocidad apuntando al vacío se la ha considerado reflejada. Se realizaron cálculos cuasi-clásicos (QC) (teniendo en cuenta la energía vibracional inicial de punto cero de las moléculas (ZPE)) y cálculos clásicos (C) (sin ZPE) [5].

En la Fig. 1 se comparan resultados C y QC de P<sub>diss</sub>(E<sub>i</sub>) para H<sub>2</sub>/Pd(110) y H<sub>2</sub>/Pd(111) en incidencia normal para las moléculas de H<sub>2</sub> en el estado vibracional fundamental y con número cuántico rotacional, J=0.

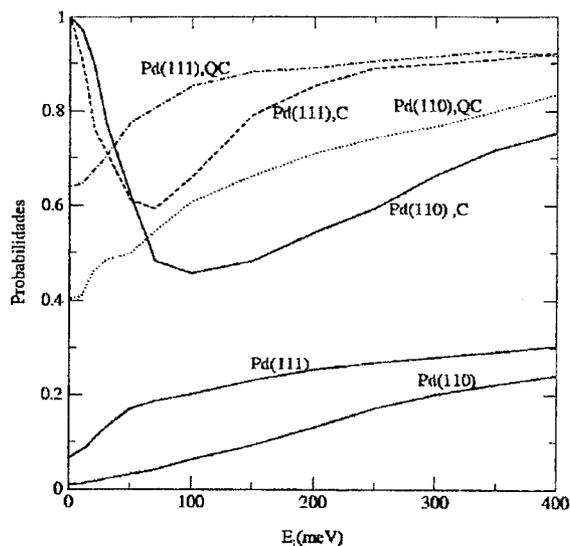


Fig. 1: Probabilidades de adsorción disociativa de H<sub>2</sub> sobre Pd(110) y Pd(111) obtenidas a través de cálculos clásicos (C) y cuasi-clásicos (QC). Las curvas denotadas con Pd(110) y Pd(111) son los resultados del Hole Model (ver texto) aplicado a las PESs H<sub>2</sub>/Pd(110) y H<sub>2</sub>/Pd(111) respectivamente.

En general, para Pd(110) P<sub>diss</sub> es menor que para Pd(111). Este resultado es llamativo dado que usualmente es aceptado que las superficies más abiertas son más reactivas. Cabe destacar además, que existen resultados experimentales [1] que sugieren una mayor reactividad de la superficie de Pd(110) en contradicción con los resultados del presente estudio.

La diferencia de reactividad entre Pd(111) y Pd(110) que hemos encontrado, podría deberse a efectos puramente dinámicos o a aspectos energéticos reflejados en la forma de las correspondientes PESs. Para aclarar esta situación, para ambos sistemas se ha calculado la

fracción de configuraciones moleculares para las cuales es energéticamente posible la disociación para un dado valor de E<sub>i</sub>: *Hole Model* (HM) [15]. Los resultados también se muestran en la Fig. 1. A pesar que la probabilidad de disociación para ambas superficies resulta mucho mayor que los resultados obtenidos con el HM (lo cual muestra que los efectos dinámicos son cruciales en el proceso de disociación), este último también refleja una menor reactividad de la PES de H<sub>2</sub>/Pd(110) comparada con la de H<sub>2</sub>/Pd(111). A partir de estos resultados, desde un punto de vista teórico, cabe cuestionarse la precisión de los métodos usuales de cálculo de estructura electrónica al ser aplicados al problema de moléculas en presencia de una superficie. Sin embargo, estas discrepancias podrían deberse a fenómenos de reconstrucción de superficie o a la existencia de defectos o escalones en la superficie utilizada en los experimentos [1]. Sin lugar a dudas, en el futuro serán necesarios nuevos estudios para lograr comprender el origen de esta discrepancia entre teoría y experimentos.

Las probabilidades de disociación C y QC mostradas en la Fig. 1 presentan comportamientos cualitativamente similares en ambas superficies: la curva que representa los resultados QC crece monótonamente mientras que la correspondiente al cálculo C presenta un comportamiento no monótono. El origen de estas diferentes tendencias ha sido estudiado para el caso de H<sub>2</sub>/Pd(111) [5] y las conclusiones allí obtenidas son válidas también para H<sub>2</sub>/Pd(110). El comportamiento no monótono que presenta la probabilidad de disociación C (P<sub>diss</sub><sup>C</sup>) se debe a que la disociación tiene lugar a través de dos mecanismos diferentes: directo y *trapping* dinámico [5].

A altas energías predomina el mecanismo directo cuya contribución a P<sub>diss</sub><sup>C</sup> crece monótonamente con E<sub>i</sub>. A bajas energías el *trapping* dinámico juega un papel fundamental y su contribución decrece cuando aumenta E<sub>i</sub> lo cual da origen al decrecimiento inicial de P<sub>diss</sub><sup>C</sup>. Por su parte, la probabilidad de disociación QC (P<sub>diss</sub><sup>QC</sup>) presenta un comportamiento monótono porque en tales cálculos no se describe correctamente el mecanismo de *trapping* debido a una transferencia de energía de la vibración a la rotación que no podría ocurrir en un cálculo cuántico[5]. Dado que en el presente trabajo estamos interesados especialmente en el mecanismo de *trapping* a continuación nos limitaremos a analizar los resultados de los cálculos clásicos (sin ZPE).

En la Fig. 2 se muestran las contribuciones de los mecanismos directo y de *trapping* a P<sub>diss</sub><sup>C</sup> para H<sub>2</sub>/Pd(110) y H<sub>2</sub>/Pd(111). Para asociar una trayectoria a cada uno de estos mecanismos se ha calculado el número de rebotes, N<sub>reb</sub>, es decir, el número de veces que la velocidad del centro de masa de la molécula cambia de apuntar a la superficie a apuntar hacia el vacío. De este modo hemos definido la probabilidad de disociación a través de *trapping* (P<sub>diss</sub><sup>trapp</sup>) como la fracción de trayectorias que dan disociación luego de haber rebotado más de cinco

veces y la probabilidad de disociación directa resulta entonces,  $P_{diss}^{dir} = P_{diss} - P_{diss}^{trapp}$

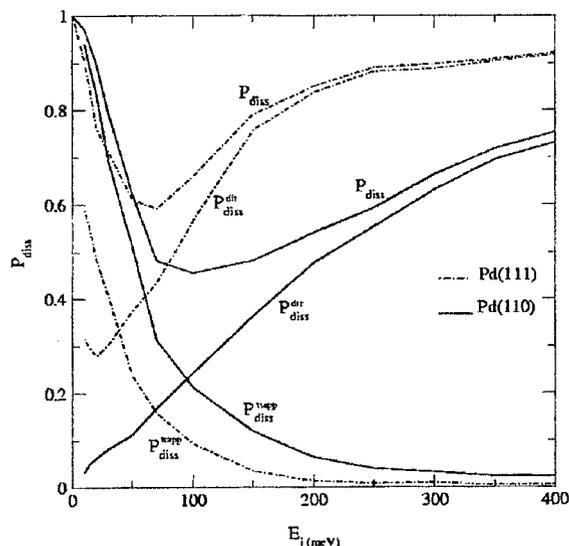


Fig. 2: Mecanismos de disociación de  $H_2$  sobre Pd(110) y Pd(111) en cálculos clásicos.

La probabilidad de disociación directa de  $H_2$  sobre Pd(110) es menor que sobre Pd(111) debido a la existencia de un número mucho menor de caminos energéticamente accesibles hacia la disociación. Al contrario, la probabilidad de disociación por *trapping* sobre Pd(110) es mayor que sobre Pd(111).

Para estudiar cuantitativamente la importancia del mecanismo de *trapping* sobre la adsorción y reflexión de las moléculas de  $H_2$  sobre ambas superficies, es conveniente calcular el número medio de rebotes para trayectorias que dan disociación y reflexión. Tales resultados se presentan en la Fig. 3.

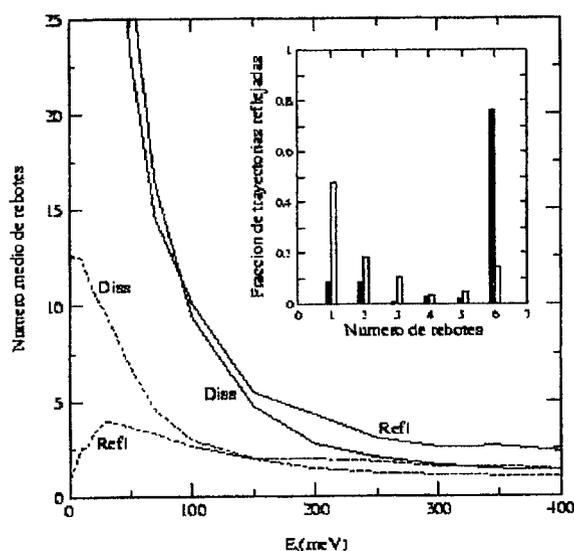


Fig. 3: Número medio de rebotes en función de  $E_i$ . Líneas llenas:  $H_2/Pd(110)$ , líneas de trazos:  $H_2/Pd(111)$ . Histograma de la fracción de trayectorias reflejadas en función del número de rebotes. Barras negras:  $H_2/Pd(110)$ , barras blancas:  $H_2/Pd(111)$ .

Para ambas superficies, el número de rebotes para las trayectorias que dan disociación crece cuando disminuye la energía inicial lo cual es una clara evidencia de *trapping*. Sin embargo, cabe destacar que para Pd(110) el número medio de rebotes alcanza valores mucho mayores que para Pd(111).

Al analizar el número medio de rebotes de las trayectorias reflejadas se observa una diferencia muy interesante entre ambas superficies. Sobre Pd(111) el número medio de rebotes es siempre menor que 4, mientras que para Pd(110) los valores son mucho mayores (63 rebotes en  $E_i=20$  meV). Esto sugiere que sobre Pd(110) la probabilidad de reflexión de las moléculas que han permanecido transitoriamente atrapadas es mucho mayor que en la superficie Pd(111). En la Fig. 3 se incluye un histograma de la fracción de trayectorias reflejadas en función del número de rebotes para  $E_i=20$  meV (en la última barra del histograma, correspondiente a 6 rebotes, se han contabilizado las trayectorias que rebotan 6 o más veces). Mientras que para Pd(111) sólo el 14% de las trayectorias reflejadas rebotaron más de 5 veces, para Pd(110), esta cifra se eleva a 77%. Esto muestra que una fracción importante de las moléculas reflejadas sobre la superficie de Pd(110) han experimentado el proceso de *trapping* dinámico. Por el contrario, en el caso de Pd(111), la mayoría de las trayectorias atrapadas temporalmente finalizan dando disociación y sólo una muy pequeña fracción de ellas resulta reflejada. Esta diferencia se debe a la menor reactividad de la PES de Pd(110) que hace que aún para moléculas que permanecen atrapadas cerca de la superficie por largos períodos de tiempo, la probabilidad de encontrar un camino energéticamente accesible hacia la disociación es muy baja y en consecuencia es mayor la probabilidad de reflexión.

Estos resultados permiten predecir características bien diferenciadas del estado final de las moléculas reflejadas sobre las superficies de Pd(111) y Pd(110) que en principio podría observarse experimentalmente. A bajas energías, las moléculas reflejadas sobre Pd(110) deberían mostrar una significativa pérdida de memoria de la condición inicial (por ej. del ángulo de incidencia) al contrario del caso de Pd(111) para el cual la reflexión es mayoritariamente directa.

Esta observación está relacionada a recientes resultados experimentales de la distribución angular de moléculas de  $H_2$  reflejadas por las superficies de Pd(111) y Pd(111)+V [9] (para ángulo de incidencia  $\theta=45^\circ$  y  $E_i=20$  meV). Los sistemas  $H_2/Pd(110)$  y  $H_2/Pd(111)+V$  poseen características similares. En ambos casos el proceso de disociación es no activado y las PESs correspondientes son menos reactivas (existen menos caminos energéticamente accesibles hacia la disociación) que la de  $H_2/Pd(111)$  [9,13]. Esto justifica la comparación de los resultados del presente trabajo con aquellos de la ref. [9].

En el caso de Pd(111) se encontró que las moléculas son reflejadas mayoritariamente en la dirección especular mientras que en el caso de Pd(111)+V, la

fracción de moléculas reflejadas en función del ángulo de dispersión varía según una ley  $\cos\theta$  (con  $\theta=0$  correspondiente a la dirección normal a la superficie) [9]. Tal diferencia fue interpretada por los autores como una evidencia de que en el caso Pd(111) la disociación tiene lugar en forma directa mientras que en el caso de Pd(111)+V es indirecta a través de *trapping* dinámico.

Sin embargo, a partir de los resultados del presente trabajo, es evidente que no es posible descartar la existencia de *trapping* como precursor de la disociación simplemente observando el estado final de las moléculas reflejadas. Para un sistema como H<sub>2</sub>/Pd(111), la gran mayoría de las moléculas que permanecen transitoriamente atrapadas se disocian y por lo tanto, no pueden existir signos importantes de *trapping* en el estado de las moléculas reflejadas. Sin embargo, esto sí es posible si se considera un sistema de menor reactividad (dentro de los sistemas para los cuales el proceso de disociación es no activado).

### Conclusiones

En el presente trabajo hemos estudiado el proceso de adsorción disociativa de H<sub>2</sub> sobre Pd(110) y hemos comparado nuestros resultados con otros obtenidos previamente para H<sub>2</sub>/Pd(111). El potencial de interacción molécula-superficie utilizado fue obtenido a través de cálculos de primeros principios basados en la Teoría de la Funcional Densidad. Utilizando este potencial se realizaron simulaciones de dinámica molecular clásica y se calculó la probabilidad de adsorción disociativa de las moléculas de H<sub>2</sub>( $v=0, J=0$ ) incidentes en función de la energía de impacto analizándose los principales mecanismos de reacción.

Nuestros resultados indican que sobre ambas superficies de Pd el proceso de disociación es no activado (de acuerdo con la experiencia). Sin embargo, al contrario de lo encontrado experimentalmente, los presentes resultados teóricos dan que la superficie Pd(110) es menos reactiva que Pd(111) (a pesar de su carácter más abierto). La clarificación de tal contradicción requiere nuevos estudios teóricos y experimentales en el futuro.

El rol de los mecanismos de *trapping* y directo observados para H<sub>2</sub>/Pd(110) son similares al caso de H<sub>2</sub>/Pd(111) pero el *trapping* resulta más importante para la disociación sobre Pd(110). Finalmente se ha mostrado que el mecanismo de *trapping* dinámico, que favorece el proceso no activado de disociación, podría ponerse en evidencia en observaciones del estado final de moléculas reflejadas para sistemas de reactividad relativamente baja. Para sistemas más reactivos como H<sub>2</sub>/Pd(111), el *trapping* dinámico conduce mayoritariamente a la disociación y en tales casos, es de esperar que las moléculas reflejadas muestren escasos signos de *trapping*.

### Referencias

[1] Resch Ch., Berger H.F., Rendulic K.D., Bertel E., Surf. Sci. 316 (1994) L1105-L1109.

- [2] Gross A., Wilke S. y Scheffler M., Phys. Rev. Lett., 75 (1995) 2718.
- [3] Kay M., Darling G.R., Holloway S., White J.A. y Bird D.M., Chem. Phys. Lett. 245 (1995) 311.
- [4] Crespos C., Busnengo H.F., Dong W. y Salin A., J. Chem. Phys. 114 (2001) 10954-10962.
- [5] Busnengo H.F., Crespos C., Dong W., Rayez J.C. y Salin A., J. Chem. Phys. 116 (2002) 9005-9013.
- [6] Busnengo H.F., Pijper E., Somers M.F., Kroes G.J., Salin A., Olsen R.A., Lemoine D. y Dong W., Chem. Phys. Lett. 356 (2002) 515-522.
- [7] Beutl M., Riedler M. y Rendulic K. D., Chem. Phys. Lett. 247 (1995) 249.
- [8] Gostein M. y Sitz G. O., J. Chem. Phys. 106 (1997) 7378.
- [9] Beutl M., Lesnik J., Rendulic K.D., Hirsch R., Eichler A., Kresse G., Hafner J., Chem. Phys. Lett. 342 (2001) 473-478.
- [10] Hohenberg P. y Kohn W., Phys. Rev 136 (1964) B864.
- [11] Kohn W. y Sham L.J., Phys. Rev 140 (1965) A1133.
- [12] Dong W. y Hafner J., Phys. Rev B 56 (1997) 15396.
- [13] Ledentu V., Dong W. y Sautet P. Surf. Sci. 412 (1998) 518.
- [14] Busnengo H.F., Salin A. y Dong W., J. Chem. Phys. 112 (2000) 7641.
- [15] Karikorpi M., Holloway S., Henriksen N. y Norskov J. K., Surf. Sci. 179, (1987) L41.