Publ. V. Reunió Espanyola del Buit i les seves Aplicacions (Barcelona 1979)

LA ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL POR ELECTRONES COMO TECNICA DE ANALISIS QUIMICO DE LOS PROCESOS SUPERFICIALES.

Arturo M. BARO
Departamento de Física Fundamental e Instituto de Física de Estado Sólido Del CSIC, Universidad Autónoma de Madrid, CANTOBLANCO (Madrid)

RESUMEN

Se presenta un estudio de la espectroscopía de pérdidas de energía por electrones (EELS) como medio para obtener información química de los fenómenos que ocurren en la superficie de un sólido durante el proceso de una reacción química activada por el sólido. La información se obtiene mediante análisis del espectro vibracional de las especies adsorbidas en la superficie. El número y valor de las frecuencias características de los enlaces químicos dan información no solamente sobre la fuerza del enlace sino sobre la composición química de la especie. Los resultados obtenidos hasta ahora permiten augurar un gran auge de esta técnica como sonda microscópica capaz de identificar químicamente los adsorbatos y de detectar los productos intermedios formados en las distintas etapas de una reacción química.

El estudio de las reacciones químicas activadas por catalizador es uno de los objetivos más universalmente ambicionados por los laboratorios de Física de Superficies. Una de las etapas del proceso cual es el estudio de la adsorción de las moléculas gaseosas por la superficie de los sólidos ocupa ya actualmente un volumen considerable de trabajo y conocimiento. Con ello se ha conseguido caracterizar satisfactoriamente el comportamiento de algunos sistemas sencillos. Sin embargo cuestiones relativamente simples concerniendo la química de la superficie siguen siendo desconocidas o dudosas. Un ejemplo típico de gran importancia práctica por otra parte, concierne a la naturaleza asociativa o disociativa de la adsorción de CO sobre varios metales de transición. Para moléculas más complejas el desconocimiento es todavía mayor. El resto de las etapas que ocurren en la reacción como son la formación de los productos intermedios y del producto final están prácticamente sin analizar. Un gran número de datos existen proporcionando la velocidad de una reacción para distintos tipos de catalizador, pero el análisis de estos datos no es concluyente debido a la diversidad de resultados. El problema estriba en que no existe una técnica experimental que permita un estudio microscópico del proceso que ocurre en la superficie del catalizador durante la reacción. En particular la identificación de los adsorbatos, el estudio de los radicales químicos con la superficie y la composición química de los productos intermedios son fundamentales para la investigación catalítica. En esta comunicación pretendemos mostrar como la técnica conocida como EELS (espectroscopía de pérdidas de energía por electrones) puede ser utilizada ventajosamente en el análisis del proceso de una reacción química en la superficie. Con una resolución de 7-10 meV se puede medir el espectro de frecuencias de vibración de las moléculas o átomos adsorbidos en la superficie. El espectro vibracional además de dar información muy amplia sobre el proceso de adsorción, permite el análisis químico de las especies superficiales producidas en el transcurso de una reacción.(1).

Un ejemplo sencillo del uso de EELS como medio de análisis químico es la información que se obtiene sobre el estado de adsorción es decir molecular o disociativa.Un caso interesante como ya mencionamos anteriormente es el CO. Erley y Wagner (2) han demostrado que el CO se descompone en una superficie de Níquel con escalones durante el proceso de desorción térmica. Midiendo la frecuencia de vibración del C-O observan la aparición de una frecuencia extremadamente baja (3)

de 1520 cm^{-1} comparada con la correspondiente a CO gas (2200 cm^{-1}). La existencia de esta vibración indica que el enlace C-O se ha debilitado y por lo tanto tiene tendencia a romperse. La descomposición resulta en la desaparición de la frecuencia C-O y la observación de la correspondiente a O-metal. El espectro vibracional del CO en Pt(111) muestra también una frecuencia atribuida a O-metal probablemente indicativa de descomposición del CO (4). La información sobre la descomposición del CO es especialmente importante pa ra las reacciones de hidrogenación (metanación, síntesis de Fischer-Tropsch). El estudio de moléculas más complejas como los hidrocarbonos es también posible. Básicamente se trata de analizar los valores de las frecuencias correspondientes a la vibración de alargamiento del grupo C-H. Se pueden distinguir tres categorías que dependen del estado de hibridación del átomo de carbono: 2908 a 3028 cm^{-1} para sp^3, 3003 a 3084 cm^{-1} para sp^2 y 3330 para sp. Los modos de deformación C-H de los grupos CH_2 y CH_3 son igualmente de gran valor porque son prácticamente independientes del resto de la molécula. Información complementaria se obtiene a partir del valor de la frecuencia de alargamiento C-C. Con el análisis de estas vibraciones se llega a la identificación química del complejo superficial. Un ejemplo típico corresponde a la evolución del etileno (C_2H_4) adsorbido a 140 K en Pt(111) al aumentar la temperatura (5). A temperatura baja el etileno se adsorbe en forma asociada con un estado de hibridación próximo a sp^3. Por encima de ~260 K una nueva fase se forma. El análisis del espectro vibracional permite concluir que se trata del grupo CH_3-CH=. La observación de esta especie tiene ciertamente relevancia para comprender la actividad del Platino como catalizador para la hidrogenación del etileno a etano. Estudios análogos hechos en Níquel permiten concluir con éxito sobre las diferentes especies químicas formadas (6) Así en la cara (111) de Ni el acetileno(C_2H_2) forma una configuración del tipo sp^3 estable hasta 400 K. El etileno está también rehibridizado pero para recubrimientos grandes se observa la formaciónde un enlace de hidrógeno con el metal. Por encima de 230 K el etileno se deshidrogena formando acetileno. En la cara de Niquel con escalones el acetileno se deshidrogena a 150 K y posteriormente se rompe el enlace C-C. Preadsorbiendo hidrógeno, el acetileno se hidrogena en la cara de Niquel con escalones, lo cual no ocurre en la cara plana. Basten estos ejemplos para ilustrar el tipo de información química del proceso superficial obtenida mediante EELS por análisis del espec

tro vibracional. El éxito obtenido con algunos hidrocarbonos indica que el desarrollo de la técnica como medio de análisis químico superficial está llamado a tener un gran alcance. Otras técnicas experimentales han sido utilizadas en la misma dirección en los últimos años. De entre ellas cabe destacar la fotoemisión. Aunque con muchas posibilidades la técnica adolece de ciertos inconvenientes: (i) la dificultad de interpretación debida a la propia naturaleza del proceso, (ii) la anchura limitada del espectro (10-15 eV) produce un solapamiento considerable de la estructura correspondiente a los distintos orbitales de una especie química, (iii) la sensibilidad del espectro es en algunos casos muy limitada. La mayor dificultad de EELS reside en la instrumentación aunque actualmente no supone ninguna limitación importante. En el futuro es importante analizar con detalle el mecanismo de excitación vibracional por electrones. Parece claro que además de la excitación dipolar, un mecanismo de corto alcance contribuye con una sección eficaz importante (7). El mecanismo de excitación es fundamental para descubrir las reglas de selección que limitan el número y clase de los modos de vibración observados y por consiguiente es un dato muy útil para la interpretación del espectro.

REFERENCIAS

(1) H. Ibach, Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces (Vienna 1977)

(2) W. Erley and H. Wagner, Surface Sci. 74 (1978) 333

(3) W. Erley, H. Ibach, S. Lehwald and H. Wagner, Surface Sci. 83 (1979) 585

(4) A. M. Baró and H. Ibach, (1979) enviado para publicar

(5) H. Ibach, H. Hopster y B. Sexton Appl. Surface Sci. 1 (1977) 1

(6) S. Lehwald y H. Ibach, enviado para publicar

(7) A. M. Baró, H. Ibach y H.D. Bruchmann, enviado para publicar