

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**  
Departamento de Física Fundamental



TESIS DOCTORAL

**Tesis Univ. Complutense de Madrid, 1979**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**María Pilar López Sancho**

Madrid, 2015

María Pilar López Sancho

TP  
1982  
137



\* 5 3 0 9 8 5 9 0 5 6 \*

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

X-53-0310A6-6

ESTUDIO DE LA INTERACCION GAS-SUPERFICIE POR LOS METODOS  
DE ESPECTROSCOPIA EN FASE GAS Y FASE ADSORBIDA (IONIZACION  
SUPERFICIAL), DESORCION TERMICA Y ESTIMULADA POR BOMBARDEO  
ELECTRONICO EN EL CASO DE CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> Y O. REACCION DE SINTESIS  
EN SUPERFICIE C + O → CO

Departamento de Física Fundamental  
Facultad de Ciencias Físicas  
Universidad Complutense de Madrid  
1982



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 137/82

© María Pilar López Sancho  
Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía  
Noviciado, 3 Madrid-8  
Madrid, 1981  
Xerox 9200 XB 480  
Depósito Legal: M-16200-1982

ESTUDIO DE LA INTERACCION GAS-SUPERFICIE POR LOS METODOS DE ESPECTROSCOPIA EN FASE GAS Y FASE ADSORBIDA (IONIZACION SUPERFICIAL), DESORCION TERMICA Y ESTIMULADA POR BOMBARDEO ELECTRONICO EN EL CASO DEL  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  Y O. REACCION DE SINTESIS EN SUPERFICIE  $\text{C} + \text{O} \longrightarrow \text{CO}$ .

M<sup>a</sup> del Pilar López Sancho



I N D I C E

<u>CAPITULO I</u>	<u>Pág.</u>
CONCEPTOS BASICOS EN LA TEORIA DE LA ADSORCION QUIMICA	
I.1 INTRODUCCION .....	1
I.2-1 ESTUDIO DE LA ADSORCION QUIMICA SOBRE UNA SUPERFICIE METALICA POR MEDIO DEL HAMILTONIANO (APROXIMACION DE UN SOLO ELECTRON) .....	2
I.2-1.1 Efecto producido por el solape .....	8
I.2-2 ESTUDIO DE LA ADSORCION QUIMICA SOBRE UNA SUPERFICIE METALICA POR MEDIO DE LAS FUNCIONES DE GREEN .....	12
I.3 TEORIA GENERAL DE LA ADSORCION QUIMICA .....	21
I.3-1 Estudio de la adsorción química por medio de la función de Green .....	21
I.3-2 Significado de la parte imaginaria $\eta$ de la energía .....	28
I.3-3 Relaciones entre $\Gamma(E)$ y los cambios de valor de la función de Green .....	31
I.3-4 Relaciones entre la parte real y la parte imaginaria de la variación de la energía .....	35
I.3-5 Estudio de la anchura de línea $\Gamma(E)$ .....	37
I.4 ESTUDIO DE LA ADSORCION QUIMICA SOBRE UN METAL MONC-DIMENSIONAL .....	46
I.4-1 Cálculo de la densidad de estados $N(E)$ .....	47

	<u>Pág.</u>
I.4-2 Cálculo de la función de Green de un metal sin superficie .....	51
I.4-3 Cálculo de la función de Green de un metal con superficie .....	61
I.5 ESTUDIO DE LA ADSORCION QUIMICA DE UNA PARTICULA SOBRE UNA SUPERFICIE METALICA CON UNA DENSIDAD DE ESTADOS $N(E)$	70
I.6 ESTUDIO DE LA DISTRIBUCION DE CARGA EN EL SISTEMA PARTICULA-SOLIDO .....	80

## CAPITULO II

### PROCESOS FISICOS DE ADSORCION, DESORCION TERMICA Y DESORCION ELECTRONICA INDUCIDA

II.1 INTRODUCCION .....	84
II.2 CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL DE LA INTERACCION PARTICULA SUPERFICIE .....	85
II.3 PROCESO FISICO DE ADSORCION .....	94
II.3-1 Curvas efectivas de interacción partícula- superficie .....	95
II.3-2 Velocidad de adsorción química .....	100
II.4 DESORCION TERMICA .....	104
II.4-1 Desorción de primer orden .....	110
II.4-2 Desorción de segundo orden .....	113
II.5 DESORCION ELECTRONICA INDUCIDA .....	115

Pág.

CAPITULO III

SISTEMA EXPERIMENTAL Y METODOS DE TRABAJO

III.1	INTRODUCCION .....	136
III.2	SISTEMA DE VACIO .....	137
	III.2-1 Medida de presiones y errores en las medidas .	140
III.3	TECNICA DE LA DESORCION TERMICA PROGRAMADA .....	142
	III.3-1 Desorción térmica de primer orden .....	142
	III.3-2 Desorción térmica de segundo orden .....	151
III.4	TECNICA DE LA DESORCION ELECTRONICA INDUCIDA .....	153

CAPITULO IV

PROCESOS DE ADSORCION-DESORCION DE CO Y O<sub>2</sub> SOBRE VOLFRAMIO

IV.1	INTRODUCCION .....	161
IV.2	PROCESOS DE ADSORCION DESORCION DE CO EN VOLFRAMIO ...	161
	IV.2-1 Procesos de adsorción .....	163
	IV.2-2 Desorción térmica .....	167
	IV.2-3 Cambios inducidos por bombardeo electrónico en una capa de CO sobre volframio .....	172
	IV.2-4 Estudio específico del proceso de ionización superficial .....	177
	IV.2-4.1 Sección eficaz de ionización en super ficie del estado $\alpha$ -(CO <sup>+</sup> ) .....	179
	IV.2-4.2 Sección eficaz de desorción de neutros	190
	IV.2-4.3 Sección eficaz de ionización del esta- do $\beta_1$ .....	191

	<u>Pág.</u>
IV.3 PROCESOS DE ADSORCION DESORCION DE OXIGENO EN VOLFRAMIO	194
IV.3-1 Proceso de adsorción de $O_2$ en volframio limpio a 310 K .....	196
IV.3-2 Readsorción de oxígeno sobre una capa tratada térmicamente .....	200
IV.3-3 Tratamiento térmico de la capa adsorbida .....	202
IV.3-4 Desorción de una capa $\beta_1 + \beta_2$ de oxígeno por bombardeo electrónico .....	208
IV.3-5 Resultados de adsorciones a temperaturas superio- res a 300 K .....	210
IV.3-6 Energía umbral del proceso de ionización super- ficial .....	211

## CAPITULO V

### PROCESOS DE ADSORCION Y DESORCION CON DISOCIACION DE $CH_4$ EN VOLFRAMIO

V.1 INTRODUCCION .....	216
V.2 ADSORCION DE METANO SOBRE VOLFRAMIO .....	221
V.3 DESORCION TERMICA DE UNA CAPA DE $CH_4/W$ CON BAJA CONTA- MINACION DE CO .....	228
V.4 DESORCION ELECTRONICA DE UNA CAPA DE $CH_4/W$ .....	236
V.5 DESORCION TERMICA DE CAPAS OBTENIDAS POR COADSORCION DE $CH_4$ Y CO .....	238
V.6 REDOSIFICACION DE UNA CAPA DE $CH_4/W$ CON CO .....	240

CAPITULO VI

REACCION CATALITICA DE FORMACION DE CO Y CO<sub>2</sub> EN SUPERFICIE

VI.1 INTRODUCCION .....	247
VI.2 DESCRIPCION DE LOS PROCESOS DE REACCION $C + O_2 \rightarrow CO_2$ Y $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ EN SUPERFICIE .....	249
VI.3 DIFUSION DEL CARBON DESDE EL INTERIOR DEL SUBSTRATO A LA SUPERFICIE .....	254
VI.4 DETERMINACION DEL COEFICIENTE DE DIFUSION Y DE LA CANTIDAD DE CARBON CONTENIDA EN EL SUBSTRATO .....	259
VI.4-1 Variación del coeficiente de difusión D con la temperatura .....	263
VI.5 RELACION ENTRE LOS PROCESOS DE FORMACION DE CO Y CO <sub>2</sub> EN SUPERFICIE Y LOS DE ADSORCION DESORCION .....	264
VI.6 REACCIONES DE FORMACION DE OXIDOS DE VOLFRAMIO .....	267
CONCLUSIONES .....	271

APENDICES

A FUNCION DE GREEN

1. Definición
2. Función de Green como solución de una ecuación de autovalores
3. La función de Green como medio para resolver ecuaciones diferenciales

4. Cálculo de la función de Green de una ecuación diferencial con segundo miembro a partir de la función de Green de la correspondiente ecuación homogénea

B FUNCIONES DE ONDA BLOCH Y FUNCIONES WANNIER

C DETERMINACION DEL VOLTAJE UMBRAL DE IONIZACION SUPERFICIAL

D ESTIMACION DE ERRORES

1. Errores cometidos en las medidas efectuadas por la técnica de desorción térmica
2. Errores cometidos en los procesos de desorción por efecto de una presión residual elevada
3. Errores en las medidas efectuadas por la técnica de ionización superficial

BIBLIOGRAFIA

LISTA DE SIMBOLOS

A	nivel de afinidad / área del sustrato
a	distancia interatómica
B	anchura de la banda del metal
C	constante de procesos
c	coeficiente de condensación
d	autovector del hamiltoniano del átomo adsorbido
E	energía
$E_a$	energía de activación
$E_c$	energía cinética
$E_D$	energía de disociación
$E_d$	autovalor del hamiltoniano del átomo adsorbido / energía de desorción
$E_F$	energía del nivel de Fermi
$E_m$	energía de migración
$E_p$	energía de adsorción del estado previo
F	cantidad de gas que entra en el sistema por unidad de tiempo
$f_k(r)$	función de Bloch
$f_i$	función Wannier
G	función de Green
H	hamiltoniano
h	constante de Planck

$I_A$	nivel de ionización de A
$I^+$	corriente iónica
$I^-$	corriente electrónica
$I_S^+(x)$	corriente iónica de superficie de la especie x
$I_V^+(x)$	corriente iónica de volumen de la especie x
k	constante de Boltzman / vector de onda
k	autovector del metal
L	primer nivel desocupado / longitud del cristal monodimensional
M	masa de un ión
m	masa del electrón
N	número de átomos
$N_F$	número de partículas adsorbidas físicamente
$N_0$	población inicial
$N_q$	número de partículas adsorbidas químicamente
$N(E)$	densidad de estados del metal
$P$	presión total del sistema
$P_u$	presión última del sistema
$P(x)$	presión parcial del gas x en el sistema
R	constante de los gases / resistencia del substrato
S	velocidad de bombeo
$S_m^i$	sensibilidad del manómetro para el gas i
$S_q^i$	sensibilidad del espectrómetro para el gas i

- s    coeficiente de captura
- T    temperatura absoluto
- T<sub>m</sub>   temperatura de máximo de desorción
- t    tiempo
- u    velocidad de reacción
- V    tensión / energía de interacción átomo-metal
- 
- $\alpha$    velocidad de aumento de temperatura en el sustrato durante un proceso de desorción térmica / estado de adsorción de baja energía de enlace / energía de interacción entre vecinos de primer orden
- $\beta$    estados de adsorción de alta energía de enlace
- $\nu$    factor de frecuencia o preexponencial en la ecuación de evolución
- $\eta$    parte imaginaria de la energía
- $\tau$    periodo de oscilación de una partícula adsorbida en su pozo de potencial

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 1.- Representación esquemática del metal y del átomo cuando se encuentran a distancia infinita uno de otro	2
Figura 2.- Representación esquemática de la adsorción química de un átomo sobre una superficie metálica (aproximación de un electrón)	5
Figura 3.- Representación esquemática de la adsorción química y de las autofunciones del metal y del átomo antes y después de la adsorción	9
Figura 4.- Representación esquemática del metal y del átomo con sus autofunciones respectivas cuando se encuentran a distancia infinita	12
Figura 5.- Representación esquemática del metal (con una densidad de estados $N(E)$ ) y del átomo cuando se encuentran a distancia infinita	22
Figura 6.- Representación gráfica de $\Delta(E)$ y $\Gamma(E)$	27
Figura 7.- Representación esquemática de la energía potencial de la adsorción química de un átomo sobre un metal de densidad de estados $N(E)$ , mostrando la indeterminación en la energía, origen de la anchura de línea asociada con la adsorción	30
Figura 8.- Representación gráfica de $N(E)$	35
Figura 9.- Representación gráfica de $\Gamma(E)$ y de $N(E)$	38
Figura 10.- Representación gráfica de $\Gamma(E)$ y de $\Delta(E)$	39

	<u>Pág.</u>
Figura 11.- Solución gráfica de la ecuación de los polos de $G_{dd}$ en el caso en que $E_d$ está fuera de banda	40
Figura 12.- Representación esquemática de la energía potencial de la adsorción química cuando $E_d$ está por debajo de la banda del metal, mostrando su desdoblamiento	41
Figura 13.- Solución gráfica de la ecuación de los polos de $G_{dd}$ cuando $E_d$ está por encima de la banda	41
Figura 14.- Representación esquemática de la adsorción en el caso en que $E_d$ está por encima de la banda del metal, mostrando la subida del nivel	41
Figura 15.- Representación esquemática de la energía potencial de la adsorción química en el límite de banda estrecha	43
Figura 16.- Representación gráfica de la densidad de estados del metal, $N(E)$ , respecto a la energía, en el caso en que la banda parece muy ancha vista desde la impureza, y $N(E)$ se puede considerar plana	44
Figura 17.- Representación esquemática de la energía potencial de la adsorción química en el límite de banda ancha ( $N(E)$ casi plana)	44
Figura 18.- Representación gráfica de la densidad de estados del metal $N(E)$ respecto a $E$ , en el caso en que $N(E)$ tiene derivada constante	45
Figura 19.- Representación gráfica de $N(E)$ , $\Gamma(E)$ y de $\Delta(E)$	46
Figura 20.- Representación gráfica de $E_k$ en la primera zona de Brillouin	49

	<u>Pág.</u>
Figura 21.- Representación gráfica de la velocidad de grupo en la primera zona de Brillouin	50
Figura 22.- Representación gráfica de la energía $E_k$ y de la densidad de estados $N(E)$ del metal en la primera zona de Brillouin	51
Figura 23.- Trayectoria de $Z_+$ y $Z_-$ en el caso en que $E_d$ esté por debajo de la banda	57
Figura 24.- Trayectoria de $Z^+$ y $Z_-$ en el caso en que $E_d$ esté en la banda	58
Figura 25.- Trayectoria de $Z_+$ y $Z_-$ en el caso en que $E_d$ esté por encima de la banda	59
Figura 26.- Variación del argumento de $\xi$ alrededor de los puntos de ramificación ( $\xi = \pm 1$ ) correspondientes a $w = E \pm i\eta$	60
Figura 27.- Representación de la densidad de estados $N(E)$ del metal con y sin superficie	66
Figura 28.- Representación de la densidad de estados del metal con superficie para distintos planos cristalinos, mostrando como $N^S(E) \longrightarrow N^B(E)$	71
Figura 29.- Circunferencia límite de la zona de existencia de raíces complejas	77
Figura 30.- Representación gráfica de las distintas zonas consideradas en texto para la clasificación de raíces	78

Pág.

Figura 31.- a) Representación esquemática de una partícula A adsorbida sobre la superficie de un metal mono dimensional	
b) Curva de la energía potencial en función de la distancia del proceso de adsorción representado en a)	86
Figura 32.- Representación esquemática de una transición electrónica, en el sistema partícula adsorbida-superficie, de acuerdo con el principio de Franck-Condon	93
Figura 33.- Curvas de energía potencial en función de la distancia partícula-superficie del proceso de adsorción de una molécula diatómica en los casos de:	
a) adsorción sin disociación	
b) adsorción con disociación activada	
c) adsorción con disociación no activada	96
Figura 34.- Variación de la energía potencial en el proceso de adsorción	106
Figura 35.- Curvas teóricas de la velocidad de desorción para procesos de primer y segundo orden utilizando el cubrimiento inicial como parámetro	111
Figura 36.- Curvas características de la temperatura de máximo, obtenidas por cálculo numérico a partir de la teoría clásica, para distintos valores de la energía y del factor preexponencial. Se ha señalado la región de aplicación de la citada teoría	112

	<u>Pág.</u>
Figura 37.- Superficies de energía potencial de una molécula <u>ad</u> sorbida en función de su distancia a la superficie donde se puede observar $E_m$	114
Figura 38.- Producción y desorción de un ión por ionización su perficial (modelo Redhead-Menzel-Gomer)	116
Figura 39.- Proceso de desorción de una partícula neutra por <u>de</u> sorción electrónica inducida (modelo Redhead-Menzel- Gomer)	118
Figura 40.- Imagen electrónica del proceso representado en la figura 39	119
Figura 41.- Modelo teórico, propuesto para el estudio del proce- so de desorción electrónica inducida de una partícu- la A adsorbida sobre una superficie metálica	124
Figura 42.- Curvas de energía potencial (aproximación adiabáti- ca) para el complejo AB cuando se encuentra a dis- tancia infinita de la superficie del metal M-B	126
Figura 43.- Representación, en el modelo electrónico, de la tran- sición del complejo AB, desde el estado iónico $B^- A^+$ a uno neutro, suponiendo, para mayor sencillez, que la interacción del complejo AB con el metal M-B se realiza únicamente a través del nivel $I_B$	129
Figura 44.- Variación producida en las curvas de la figura 42, donde se muestra la anchura de línea producida por la perturbación debida al metal	131

	<u>Pág.</u>
Figura 45.- Esquema del sistema experimental	137
Figura 46.- Espectro de masas del vacío residual	138
Figura 47.- Sistema de medida de la temperatura del substrato	145
Figura 48.- Esquema de principio de la unidad de control de temperatura del substrato de adsorción	146
Figura 49.- Curvas características temperatura-resistencia del substrato de adsorción	147
Figura 50.- a) Desorción de H <sub>2</sub> de una monocapa de CH <sub>4</sub> adsorbida en W policristalino	149
b) Curvas de velocidad de desorción en función de la temperatura, obtenidas integrando numéricamente los resultados representados en a)	150
Figura 51.- Relación entre la energía de desorción y la temperatura de máximo para un proceso de primer orden, señalándose la zona de validez de la expresión (III-18)	151
Figura 52.- Relación entre la temperatura de máximo y el cubrimiento inicial, para un proceso de segundo orden	152
Figura 53.- Representación de $\mu_{\sigma} T_m^2$ en función de $1/T_m$ para el estado 2 del proceso de desorción representado en la figura 50.	153
Figura 54.- Esquema de la célula de desorción electrónica	154
Figura 55.- Esquema de principio de la unidad de alimentación de la célula de desorción electrónica	155

	<u>Pág.</u>
Figura 56.- Esquema de la célula de desorción electrónica y del espectrómetro de masas, donde se indican las tensiones de alimentación de los distintos elementos	156
Figura 57.- Determinación de la sección eficaz de desorción total del estado "virgen" del CO adsorbido en W <sub>110</sub>	158
Figura 58.- a) Curvas experimentales de la variación de la corriente iónica de superficie $I_{16}^+$ con la energía de los electrones incidentes, para distintas polarizaciones del sustrato	159
b) Variación de la corriente iónica de superficie $I_{16}^+$ en función de la tensión de aceleración de iones	
c) Relación entre la sensibilidad y la resolución del espectrómetro de masas	160
Figura 59.- a) Curvas de adsorción de $\beta$ -CO en volframio. En ordenadas se han representado las corrientes iónicas normalizadas, $I_{16}^+$ , y en abscisas el tiempo de adsorción en segundos	
b) Curvas límites de los resultados representados en a) expresados en función de las dosis de adsorción en torr x segundo	
c) Coeficiente de captura para el estado $\beta$ -CO obtenido a partir de los resultados anteriores	165
Figura 60.- Resultados experimentales de un proceso de adsorción de una monocapa de CO en W seguido de su desorción térmica	166

Pág.

Figura 61.- Transformación interestado en un diagrama de pozos de potencial	168
Figura 62.- Espectro completo de desorción de una monocapa de CO adsorbido en W. Se han representado las poblaciones reales de los distintos estados en función de la temperatura	170
Figura 63.- Resultados experimentales de un proceso de adsorción del estado $\beta$ -CO en W, seguido de su desorción térmica	171
Figura 64.- Variación de las corrientes iónicas superficiales de una capa de CO/W, $I_{28}^+$ ( $\alpha$ -CO) e $I_{16}^+$ ( $\beta$ -CO) a) por tratamiento térmico b) por bombardeo electrónico	173
Figura 65.- Representación de un proceso de interconversión $\alpha \longrightarrow \beta$ por medio de transiciones Franck Condon	174
Figura 66.- Resultados experimentales de un proceso de adsorción de CO a 310 K, seguido de la desorción térmica del $\alpha$ -CO, elevando la temperatura a 400 K y desorción electrónica de la capa $\beta$ -CO restante. Se puede observar un espectro completo de desorción térmica, con estado $\alpha$ , y otro perteneciente solo a la capa $\beta$ -CO después de haberla bombardeado con una corriente de 1 mA	176
Figura 67.- Sección eficaz de desorción de neutros y de ionización para los estados $\alpha$ -CO, $\beta$ -CO	179

	<u>Pág.</u>
Figura 68.- Representación esquemática de la adsorción de la molécula de CO en volframio	181
Figura 69.- Curvas de energía potencial en función de la distancia molécula-superficie, en el caso de la adsorción de la molécula de CO en volframio	186
Figura 70.- Representación esquemática de la desorción del $\alpha$ -CO por medio de curvas de energía potencial	190
Figura 71.- Proceso de adsorción de $O_2$ en volframio. Curva de la corriente iónica de superficie $I_{16}^+$ en función del tiempo de adsorción. Asimismo se ha representado la función de distribución de energía inicial de los iones producidos.	197
Figura 72.- a) Evolución de las poblaciones de los estados $\beta_1 - O_2$ y $\beta_2 - O_2$ durante el proceso de adsorción de $O_2$ en volframio	199
b) Espectro de desorción térmica de una capa completa de $O_2/W$	
c) Especies desorbidas del estado $\beta_2' - O_2$	
Figura 73.- Curvas del coeficiente de captura relativo ( $S/S_0$ ) para los dos estados $\beta_1$ y $\beta_2$ del oxígeno	201
Figura 74.- Curvas de adsorción de oxígeno. a) Sobre una superficie limpia de volframio. b) Sobre una superficie de volframio cubierta con oxígeno $\beta_1$	202
Figura 75.- Desorción térmica de una capa completa de oxígeno adsorbido en volframio. En ordenadas se ha representado la corriente iónica superficial $I_{16}^+$ y en abscisas la temperatura del sustrato	204

	<u>Pág.</u>
Figura 76.- Resultados de un proceso completo de adsorción seguido de la desorción térmica de una monocapa de $O_2$ sobre una superficie limpia de wolframio, donde se muestra a) la evolución de la corriente iónica de superficie, b) la variación de las poblaciones de los distintos estados con la temperatura y e) la variación de las presiones parciales durante el proceso de desorción	205
Figura 77.- Conversión del estado $\beta_2 \longrightarrow \beta_2'$ del oxígeno en un diagrama de pozos de potencial	206
Figura 78.- a) Proceso de bombardeo electrónico de una capa de $\beta_2 - O_2$ de donde se deduce el valor de la sección eficaz de transformación b) Transformación interestado $\beta_2 \longrightarrow \beta_2'$ en el caso de dos pozos de potencial c) Transformación interestado $\beta_2 \longrightarrow \beta_2'$ en el caso de cambio de profundidad de pozo	209
Figura 79.- Curva de los máximos $I_S^+(0)$ a distintas temperaturas de adsorción, relativos al máximo de $I_S^+(0)$ a 310 K	210
Figura 80.- a) Curvas de sección eficaz de ionización superficial de $O_2$ a distintos cubrimientos, donde puede verse la energía umbral del proceso b) y c) Representación esquemática de la variación de los niveles electrónicos de la molécula de $O_2$ que tienen lugar durante el proceso de adsorción	212
Figura 81.- Representación del proceso de la desorción de una capa de oxígeno $\beta_2$ , en el diagrama de curvas de energía potencial	213

Pág.

- Figura 82.- Curvas de adsorción de  $\text{CH}_4$ . En ordenadas se ha representado la corriente iónica de superficie y en abscisas la dosis recibida en torr x segundo. Se observa que las curvas se pueden descomponer en suma de una recta y de otra curva 223
- Figura 83.- Curva de adsorción de metano obtenida a partir de la cantidad de hidrógeno molecular desorbido térmicamente de una capa de metano adsorbido en volframio 225
- Figura 84.- Coeficiente de captura relativo,  $S/S_0$ , para el  $\text{CH}_4$  226
- Figura 85.- Representación esquemática de la adsorción activada del  $\text{CH}_4$  en volframio 227
- Figura 86.- Resultados experimentales del proceso de adsorción de  $\text{CH}_4$  sobre volframio, seguido del proceso de desorción térmica; se ha representado el incremento de presión de hidrógeno en el sistema y la variación de la corriente iónica de superficie 231
- Figura 87.- Desorción térmica de  $\text{CH}_4$ . Se han registrado la corriente iónica de superficie y el incremento de la presión de hidrógeno en el sistema. Se puede observar que la curva obtenida por derivación numérica de la corriente iónica es proporcional a la del aumento de presión de  $\text{H}_2$  232
- Figura 88.- Espectros de desorción de  $\text{CH}_4$  adsorbido sobre volframio para distintos cubrimientos. Se puede observar que mientras la temperatura de máximo de primer pico es independiente del cubrimiento, la del segun...

	<u>Pág.</u>
do pico presenta un desplazamiento hacia altas temperaturas al disminuir el cubrimiento	233
Figura 89.- Diagrama de la disociación del $\text{CH}_4$ adsorbido en un diagrama de pozos de potencial	236
Figura 90.- Sección eficaz de desorción total para el $\text{CH}_4$ adsorbido sobre wolframio	237
Figura 91.- Resultados experimentales de dos procesos de desorción térmica controlada de dos capas de $\text{CH}_4$ y $\text{CO}$ coadsorbidos en wolframio, con una relación distinta de poblaciones $\text{CH}_4/\text{CO}$	239
Figura 92.- Resultados experimentales obtenidos de la desorción de una capa de $\text{CH}_4$ adsorbida en wolframio, con contaminación de $\text{CO}$ . Se puede observar la competencia entre $\text{CO}_2$ y $\text{CH}_4$ por los "sitios" de adsorción, pues la población de $\text{CO}$ aumenta drásticamente cuando se ha desorbido el $\text{CH}_4$	241
Figura 93.- Corrientes superficiales $I_o^+(\text{CO})$ para diferentes cantidades de $\text{CO}$ readsorbido, en función de la temperatura	243
Figura 94.- Resultados experimentales de desorción térmica de una capa de $\text{CH}_4$ adsorbido en wolframio, con contaminación de $\text{CO}$ . A los 600 K se estabiliza la temperatura durante 60 segundos, volviendo luego a elevar la temperatura	245

	<u>Pág.</u>
Figura 95.- Variación de las presiones parciales de CO, CO <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> en el sistema, en función de la temperatura del sustrato.	250
Figura 96.- Representación de Arrhenius de las curvas de la Figura 95.	253
Figura 97.- Distribución de los átomos de carbono en el sustrato.	255
Figura 98.- Distribución y densidad de corriente de los átomos de carbono en el sustrato.	259
Figura 99.- Representación de Arrhenius de la variación de las presiones parciales de CO <sub>2</sub> para distintos contenidos de carbón en el cristal. Entre dos curvas sucesivas se ha descarbonizado el sustrato durante una hora a 2000 K y en una atmósfera de $2 \times 10^{-5}$ torr de O <sub>2</sub> .	260
Figura 100.- Moléculas de carbón transformadas en CO y CO <sub>2</sub> en función del tiempo de descarbonización (llevada a cabo a 2000 K y $3 \times 10^{-7}$ torr de oxígeno).	261
Figura 101.- a) Espectro de desorción de una capa de O <sub>2</sub> /W, compuesto exclusivamente de CO y de óxidos de volfrenio que no se muestran (línea continua). Cantidad de CO formado a partir del oxígeno en la fase gas (línea discontinua).	

Pág.

b) Variación de la corriente iónica superficial de una capa  $O_2/W$  en función de la temperatura del substrato. La curva discontinua corresponde a la producida por una capa de  $O_2$  puro adsorbido en W descarbonizado y la de puntos experimentales a  $O_2$  adsorbido sobre volframio sin descarbonizer. 265

TABLAS

1.- Resultados experimentales de la adsorción-desorción de CO en volframio. 195

2.- Resultados experimentales de los valores de los parámetros que rigen procesos de interconversión en una capa CO/W. 195

3.- Resultados experimentales de la adsorción-desorción de  $O_2$  en volframio. 215

4.- Datos correspondientes a la adsorción-desorción de hidrógeno sobre volframio obtenido en la bibliografía 229

5.- Resultados experimentales de la adsorción-desorción de  $CH_4$  en volframio. 246

## INTRODUCCION

La historia del desarrollo del alto vacío está íntimamente unida, como es sabido, a la historia de la Física de superficies. Esta unión se remonta a la primera década de este siglo, cuando se investigaba sobre los fenómenos de emisión termoelectrónica, potenciales de contacto, emisión secundaria, efecto fotoeléctrico, etc. En aquellos años las presiones más bajas que podían obtenerse y medirse eran del orden de  $10^{-6}$  torr, demasiado elevadas para permitir mantener la superficie libre de contaminantes durante el tiempo necesario para estudiarla. Langmuir, en 1914, investigando sobre el fenómeno de la emisión electrónica en los metales empezó a interesarse por estas formas de contaminación, adsorbidas en la superficie de los sólidos (21) "cuyos átomos deben encontrarse insaturados desde el punto de vista químico, y, por lo tanto, rodeados por un intenso campo de fuerzas". Resultado de sus investigaciones fué la publicación de una teoría de la adsorción (147) verificada por un gran número de resultados de experimentos llevados a cabo en recintos mantenidos a bajas presiones.

De esta manera, casi doscientos años después de su descubrimiento, comenzaban a realizarse, en los sistemas de vacío de la época, estudios de los procesos de adsorción en sólidos, fenómeno descrito por primera vez en 1773 por C.W. Scheele y, de nuevo, cuatro años más tarde por el abate F. Fontana (21). Ambos naturalistas observaron la captación de gases por medio de carbón activado, precediendo en doce años al descubrimiento del mismo fenómeno en disoluciones, llevado a cabo por T. Lowitz (21), que observó la decoloración de algunos líquidos como resultado de la acción también del carbón activado.

El desarrollo de las técnicas de obtención de alto y ultra alto vacío se debe, con toda seguridad, a la necesidad, unas veces de

estudiar procesos de adsorción y otras de impedir que se adsorban los gases residuales sobre las superficies de las muestras, contaminándolas. Como ejemplo de este proceso histórico, puede verse el proceso de estudio de la emisión de electrones por metales, que obligó, como veremos, a obtener vacíos tan altos como fuese posible, con el objeto de aclarar la naturaleza del fenómeno mismo de la emisión. Así, en palabras de Dushman (148) "Durante el bienio 1912-1913, un considerable número de físicos creían que la emisión de electrones producida en alto vacío por una superficie de un metal incandescente, se debía a la presencia de trazas de gases residuales. Como consecuencia, esta emisión debería desaparecer cuando el experimento se realizara en un buen vacío". Con el propósito de demostrar la realidad de la emisión electrónica por los metales y la validez de su ecuación sobre la carga espacial, Langmuir desarrolló un nuevo método de desgasificación de paredes y filamento de los sistemas de vacío (149), seguido de posterior inmersión en nitrógeno líquido con el que se debían obtener, probablemente, presiones del orden de los  $10^{-9}$  torr. El experimento, naturalmente, acabó con la idea de la emisión por las partículas adsorbidas. A partir de estas ideas se lograron, años después, vacíos del orden de  $10^{-10}$  torr en forma rutinaria (151). A estas presiones, las superficies pueden mantenerse limpias durante un tiempo suficiente para permitir estudios experimentales de alguna duración, por lo cual comenzaron a ponerse a punto técnicas específicas para el estudio de la adsorción. Estas técnicas consisten, como es natural, en la excitación, por algún procedimiento, del conjunto formado por la superficie y capa adsorbida, observándose la respuesta del sistema a esta excitación.

El primer procedimiento de excitación que se aplicó fué el de provocar la desorción de la capa adsorbida por medio de un aumento de la temperatura del sustrato ("flash"); simultáneamente se registra

la presión total del sistema (medida mediante un manómetro de ionización) cuya variación se debe al efecto de los gases desorbidos. De esta forma se llevaron a cabo un gran número de trabajos hasta que en 1958 Schlier introdujo un espectrómetro de masas del tipo omegatrón en la técnica del "flash", además del manómetro de ionización Bayard-Alpert que, en este caso, se utilizaba como patrón secundario para calibrar las lecturas del omegatrón. Simultáneamente a la aplicación de la técnica del "flash" (152) se empieza a utilizar el microscopio de emisión de campo, descrito por Muller en 1936 (153). Mediante este aparato pueden medirse cambios en la función de trabajo de metales de alto punto de evaporación, al producirse la adsorción. Como es sabido, la mayoría de los trabajos publicados empleando estas dos técnicas, emplean como substrato el volframio, debido a sus inmejorables características de rigidez y alto punto de fusión que permite una desgasificación fácil de la superficie. Desafortunadamente, tras los trabajos de Schlier (83) y de Young (154) se pone de manifiesto la importancia que tiene en la interacción de los gases con el volframio, el pequeño contenido de carbón que éste lleva difundido. Este carbón llega, en el caso de la adsorción de oxígeno, a combinarse con la totalidad de la capa adsorbida, desorbiendo CO y convirtiendo por lo tanto lo que en principio es un proceso de adsorción, en un proceso de catálisis. Posteriormente se observó que el contenido de carbón de la superficie variaba, no solo los resultados de la interacción con el oxígeno, sino con prácticamente la totalidad de los gases, invalidándose de esta manera los resultados de este tipo de experimentos obtenidos con anterioridad a 1960.

A partir de los años 60 comenzaron a aplicarse nuevas técnicas al estudio de gases adsorbidos. La principal de estas técnicas es la desorción provocada por bombardeo electrónico, fenómeno descubierto

por Moore (155). Este investigador estudió con un espectrómetro los iones de  $O^+$  desorbidos de una capa de  $O_2$  adsorbida en molibdeno bajo la acción del bombardeo de electrones lentos. Este método presenta sobre la técnica del "flash" la enorme ventaja de que no modifica la capa adsorbida, pudiendo seguirse los cambios producidos en la superficie por otros fenómenos. Posteriormente Redhead (16) y Menzel y Gomer (17) publicaron de forma independiente una teoría semiclásica sobre la emisión estimulada de iones y neutros todavía en vigor. Dentro de las técnicas de desorción se emplea, asimismo, el impacto fotónico, aunque el mecanismo por el que se provoca la desorción no es claro. En tanto que ciertos investigadores suponen que la emisión de la partícula se debe al efecto directo de la luz sobre la partícula adsorbida (156-158) otros (159) (160), suponen que la desorción se debe a un efecto térmico, provocado por la incidencia fotónica. Finalmente, dentro de la misma línea, se emplea asimismo el bombardeo con iones como procedimiento para producir la desorción de partículas adsorbidas. El proceso puede producirse, bien por efecto de transferencia de momento o por un fenómeno semejante al de pulverización catódica. El efecto se utiliza, fundamentalmente, para limpieza de superficies, aunque es importante en muchos otros procesos (neutralización Auger).

De forma simultánea a la introducción de las técnicas de desorción descritas, se introdujeron otros métodos de estudio tanto de la capa adsorbida como de la superficie, basados en la espectroscopia de partículas provenientes de la superficie. Especialmente importantes son las espectroscopías de electrones emitidos por la superficie (ya sean éstos reflejados elásticamente o de naturaleza secundaria), debido a su pequeño recorrido libre medio en el sólido (lo que hace que la información que transportan sea la de las capas cercanas a la superficie), a la facilidad con que se detectan o cuentan, se anali-

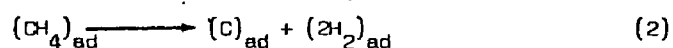
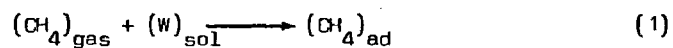
za su energía y, sobre todo, a la facilidad con que se hacen desaparecer del sistema (cómparese con el bombardeo por neutros). Estos electrones pueden ser producidos por muy distintos procedimientos, que van desde la emisión fotoeléctrica (UPS y ESCA) a emisión secundaria (LEED, ILEED y espectroscopía de pérdidas), procesos de neutralización Auger (AES) etc. Estos métodos dan excelentes resultados en lo que se refiere a información sobre densidades de estados, pero por no provocar desorción de ningún tipo no dan información directa sobre la configuración estequiométrica de la partícula adsorbida. Por esta razón en la actualidad se prefieren los métodos de desorción citados anteriormente, cuando se trata de estudiar un sistema gas superficie que puede presentar múltiples configuraciones.

Recientemente, además de los procesos simples de adsorción, se comienzan a estudiar las coadsorciones de dos gases, con el fin de aplicar los resultados a los más complicados fenómenos de reacciones catalíticas heterogéneas. Estos fenómenos, en buena lógica deberían poderse reducir a una cadena de reacciones de adsorción, transformación en superficie y desorción, por lo cual cada vez son más estudiados los gases que pueden producirse o descomponerse de esta forma.

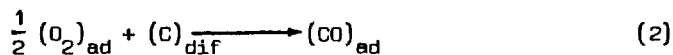
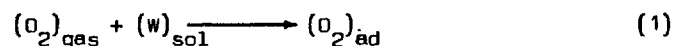
Como es natural, en el estudio de este tipo de reacciones de formación de moléculas por síntesis o por disociación en superficie, son mucho más aconsejables las técnicas de desorción, pues éstas proporcionan, como se ha dicho, información sobre la configuración en que se encuentra la especie adsorbida y como va cambiando de una a otra forma a medida que avanza la reacción.

De acuerdo con las ideas expuestas, se han elegido como temas de este trabajo el estudio de

1º.- La reacción disociativa del metano en wolframio



2º.- La reacción de síntesis del CO a partir de oxígeno adsorbido y carbono difundido hacia la superficie desde el interior del sustrato:



La primera reacción, estudiada principalmente por Winters (129) (130) (131) y López Sancho (134), ha sido seguida aplicando únicamente técnicas de espectrometría en fase gas, combinadas con desorción térmica controlada. Estas técnicas presentan, básicamente, dos inconvenientes:

- a) No permiten observar directamente la especie adsorbida, pues únicamente se tiene acceso al primer miembro de la primera reacción y al segundo de la última.
- b) Por ser la elevación de temperatura el medio por el que se provoca la desorción de la especie adsorbida, pueden producirse cambios en

la configuración de esta especie, previos a la desorción, con lo cual el espectro de desorción podría no reflejar la configuración de la capa adsorbida. En el caso que nos ocupa de la adsorción de metano en volframio, estos inconvenientes impiden conocer si el metano se adsorbe disociativamente, con lo que no existiría como tal metano en la superficie, o si la disociación se produce como resultado del aumento de la temperatura que se produce para provocar la desorción de la capa. Por esta razón, en este trabajo se ha incluido la técnica de desorción electrónica inducida. Esta técnica permite, como se ha dicho, el estudio de la capa adsorbida sin modificarla ni destruirla, pudiendo de esta forma seguir la marcha de la reacción de disociación. Como complemento se puede estudiar, asimismo, los cambios introducidos en la capa durante el proceso de desorción por "flash", juzgando de esta forma la validez de las conclusiones a que se ha llegado en estudios previos.

En cuanto a la segunda reacción, la de formación catalítica de CO en superficie, fué descubierta y descrita por Becker y otros (84) en 1961, y puede aplicarse los mismos razonamientos expuestos en el caso de la disociación del metano. En 1970 (48) se llevó a cabo un intento de estudio de esta reacción por medio de desorción electrónica inducida, pero debido a una falta de sensibilidad en el espectrómetro los resultados fueron únicamente cualitativos. Por ello, se ha considerado llevar de nuevo a cabo este estudio con elementos más sensibles.

Una vez definido el tema de este trabajo, son necesarios algunos conocimientos previos para llevar a cabo el estudio: los procesos de adsorción y desorción de los gases que toman parte en las reacciones ya sea como reactantes o como productos. Si se deja aparte la interacción  $\text{CH}_4/\text{W}$  y la correspondiente  $\text{H}_2/\text{W}$  de la que se trató en un trabajo

previo (65) (134) , queda el problema de la adsorción del CO y del  $O_2$  en volframio, producto y reactante de la segunda reacción.

Aunque se podrían haber usado los datos publicados por otros autores, sobre todo debido a que el sustrato utilizado en este trabajo es de muy fácil caracterización (W formado por microcristales orientados en la dirección 100), se ha preferido completar el trabajo llevando a cabo estos estudios sobre el mismo sustrato en el que más tarde se produjeron las reacciones. De esta manera se conocían no solo los parámetros que gobiernan los procesos de adsorción, sino también el comportamiento del sistema frente a estos gases.

Una vez planteado así el trabajo, se ha ordenado siguiendo un criterio doble, por un lado se ha respetado el orden de prioridad citado (anteponiendo el estudio de los gases  $CO_2$  y  $O_2$  necesariamente previo a la de las reacciones) y por otro se ha colocado el proceso de disociación precediendo al de formación catalítica, más complicado. De acuerdo con estos criterios el guión general del trabajo experimental queda en la forma siguiente:

- |  |   |             |
|--|---|-------------|
| <ul style="list-style-type: none"><li>- Adsorción del CO puro en W</li><li>- Adsorción del <math>O_2</math> puro en W</li></ul>  | } | Capítulo IV |
|  |   |             |
| <ul style="list-style-type: none"><li>- Adsorción del <math>CH_4</math> puro en W</li><li>- Disociación del metano adsorbido en W al elevar la temperatura</li><li>- Coadsorción del <math>CH_4</math> y del CO en volframio</li><li>- Readsorción de CO en los sitios libres de la superficie producidos al desorberse el <math>H_2</math> procedente del <math>CH_4</math></li></ul> | } | Capítulo V  |

- Adsorción de  $O_2$  puro en una superficie de volframio que contiene carbón
- Evolución de la capa al elevar la temperatura: producción de CO y de óxidos de volframio
- Reacción del oxígeno con un filamento de volframio que contiene carbón, produciéndose CO,  $CO_2$  y óxidos de volframio

Capítulo VI

## CAPITULO I

### CONCEPTOS BASICOS EN LA TEORIA DE LA ADSORCION QUIMICA

#### I.1 INTRODUCCION

Se define como adsorción química o quimisorción, el proceso de interacción de átomos o moléculas con una superficie, produciéndose intercambio electrónico con una variación de energía del orden de los electrón voltios. Los metales de transición son, generalmente, los más activos a este respecto (1).

En este capítulo se lleva a cabo un estudio teórico de la adsorción química basado en un modelo monodimensional de metal. Este modelo nos servirá como referencia para la interpretación de los resultados experimentales que se expondrán en capítulos posteriores y que constituyen el núcleo fundamental de este trabajo.

Se aplica primeramente el método de orbitales moleculares (L.C.A.O.) al estudio de las propiedades electrónicas de los sistemas de quimisorción. A continuación se lleva a cabo el estudio, a través de una reformulación basada en las funciones de Green, de una serie de propiedades (densidades de estados, anchuras de línea, etc.) importantes para el conocimiento de la quimisorción y que no son fácilmente accesibles con el método normal de resolución de la ecuación de Schrödinger.

Se ha tomado como base de todo el estudio el famoso trabajo de Newns (2) que a su vez está inspirado en el modelo Anderson (3), (4) para impurezas magnéticas.

I.2-1. ESTUDIO DE LA ADSORCION QUIMICA SOBRE UNA SUPERFICIE METALICA  
POR MEDIO DEL HAMILTONIANO (APROXIMACION DE UN SOLO ELECTRON)

Se estudia a continuación la adsorción química de un átomo o molécula en una superficie metálica, en la aproximación de un solo electrón. Se supone que en el proceso solo toman parte un nivel de energía,  $E_d$ , en el adsorbato y un nivel de energía,  $E_k$ , en la superficie, en lugar de tomar parte la banda real del metal. Con estas simplificaciones podemos representar el metal y el adsorbato antes de la adsorción como se ven en la Figura 1.



Figura 1

El Hamiltoniano del metal en la aproximación de un solo electrón (5) y con la banda reducida a un solo nivel, será:

$$H_m = E_c + V^m \quad H_m |k\rangle = E_k^0 |k\rangle \quad (I - 1)$$

y el Hamiltoniano del adsorbato en la misma aproximación y supuesto que presenta un solo nivel, es:

$$H_a = E_c + V^a \quad H_a |d\rangle = E_d^0 |d\rangle \quad (I - 2)$$

Cuando ambos elementos se unen, es decir cuando se produce la quimisorción, el Hamiltoniano del sistema es:

$$H = E_c + V^m + V^a = H_m + V^a = H_a + V^m \quad (\text{I - 3})$$

y la nueva ecuación de onda:

$$H |C\rangle = w |C\rangle \quad (\text{I - 4})$$

Si suponemos válida la aproximación L.C.A.O. (6) y consideramos  $\{|k\rangle, |d\rangle\}$  base ortonormal\*, podemos escribir:

$$|C\rangle = c_k |k\rangle + c_d |d\rangle \quad (\text{I - 5})$$

y sustituyendo en (I - 4) se obtiene:

$$H (c_k |k\rangle + c_d |d\rangle) = w (c_k |k\rangle + c_d |d\rangle) \quad (\text{I - 6})$$

cerrando (I - 6) por  $\langle k|$  a la izquierda:

$$\langle k|H|k\rangle c_k + \langle k|H|d\rangle c_d = w c_k \quad (\text{I - 7})$$

Hallamos a partir de (I - 3) los elementos de matriz de H :

$$\langle k|H|k\rangle = \langle k|(H_m + V^a)|k\rangle = E_k^0 + V_{kk}^a \quad (\text{I - 8})$$

$$\begin{aligned} \langle k|H|d\rangle &= \langle k|(H_d + V^m)|d\rangle = \langle k|H_d|d\rangle + V_{kd}^m = \\ &= V_{kd}^m \end{aligned} \quad (\text{I - 9})$$

\* Véase apartado I.2-1.1

$$\begin{aligned} \langle k | H | d \rangle &= \langle k | (H_m + V^a) | d \rangle = \langle k | H_m | d \rangle + V_{kd}^a = \\ &= V_{kd}^a \end{aligned}$$

$$V_{kd}^m = V_{kd}^a = V_{kd} \quad (\text{I - 10})$$

Sustituimos ahora (I - 8) y (I - 9) en (I - 7), teniendo en cuenta (I - 10):

$$(E_k^0 + V_{kk}) C_k + V_{kd} C_d = w C_k \quad (\text{I - 11})$$

De forma análoga, si cerramos (I - 6) por  $\langle d |$  se obtiene:

$$V_{dk} C_k + (E_d^0 + V_{dd}) C_d = w C_d \quad (\text{I - 12})$$

Escribimos (I - 11) y (I - 12) en forma de matriz, redefiniendo las energías para más sencillez:

$$\begin{pmatrix} w - E_k & -V_{kd} \\ -V_{dk} & w - E_d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_k \\ C_d \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{I - 13})$$

$$\text{donde } E_k = E_k^0 + V_{kk} \quad \text{y} \quad E_d = E_d^0 + V_{dd} \quad (\text{I - 14})$$

Por ser (I - 13) una ecuación homogénea solo tendrá solución para aquellos valores que hagan nulo el determinante de la matriz; es decir:

$$\begin{vmatrix} w - E_k & -V_{kd} \\ -V_{dk} & w - E_d \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{I - 15})$$

de donde podemos deducir los dos nuevos niveles del sistema:

$$w_k = \frac{E_k + E_d}{2} + \sqrt{\frac{E_k - E_d}{2}^2 + |V_{kd}|^2} \quad (I - 16)$$

$$w_d = \frac{E_k + E_d}{2} - \sqrt{\frac{E_k - E_d}{2}^2 + |V_{kd}|^2} \quad (I - 17)$$

Como puede verse, la separación de ambos niveles depende de lo fuerte que sea la interacción, es decir, la magnitud de  $V_{kd}^2$  (que siempre es positiva), pues  $V_{dk} = V_{kd}^*$ . Si la interacción fuese nula se obtendría que  $w_k = E_k$  y  $w_d = E_d$ , como era de esperar.

Lógicamente, al ir disminuyendo la distancia adsorbato-superficie la diferencia de  $w_k - E_k$  y  $w_d - E_d$  se va incrementando, aumentando  $w_k$  y disminuyendo  $w_d$ , con lo cual el proceso de la adsorción se puede representar en la forma que muestra la Figura 2.

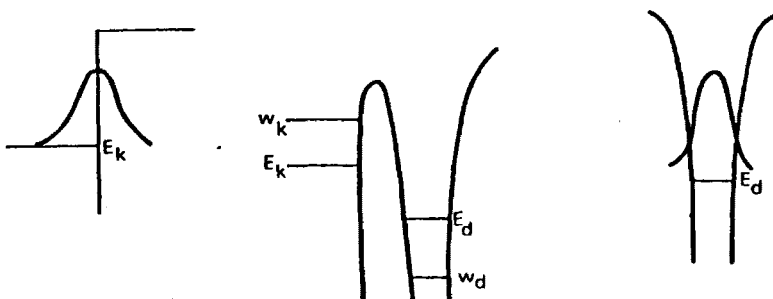


Figura 2

Una vez obtenidos los autovalores de la energía, se pueden calcular las funciones de onda correspondientes a ambos niveles sin más que insertar los valores  $w_k$  y  $w_d$  en la ecuación (I - 13), deducien-

do  $C_k$  y  $C_d$  para cada uno de ellos. Se sustituye en primer lugar  $w_k$

$$\begin{pmatrix} w_k - E_k & -V_{kd} \\ -V_{dk} & w_k - E_d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_k^k \\ C_d^k \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{I} - 18)$$

de donde se obtiene:

$$(w_k - E_k) C_k^k = V_{kd} C_d^k \rightarrow \frac{C_k^k}{C_d^k} = \frac{V_{kd}}{w_k - E_k} \quad (\text{I} - 19)$$

$$V_{dk} C_k^k = (w_k - E_d) C_d^k \rightarrow \frac{C_k^k}{C_d^k} = \frac{w_k - E_d}{V_{dk}}$$

Multiplicando ambas expresiones:

$$\left( \frac{C_k^k}{C_d^k} \right)^2 = \frac{V_{kd}}{V_{dk}} \frac{w_k - E_d}{w_k - E_k} \quad (\text{I} - 20)$$

donde  $V_{kd}/V_{dk}$  es un factor de fase, y si se supone que  $|k\rangle$  y  $|d\rangle$  son reales:

$$\frac{V_{kd}}{V_{dk}} = 1 \quad (\text{I} - 21)$$

Combinando (I - 20) con la condición de normalización:

$$(C_k^k)^2 + (C_d^k)^2 = 1 \quad (I - 22)$$

se deduce el valor de los coeficientes al cuadrado:

$$(C_k^k)^2 = \frac{E_k - w_d}{w_k - w_d} \quad (I - 23)$$

$$(C_d^k)^2 = \frac{w_k - E_k}{w_k - w_d} \quad (I - 24)$$

Para obtener el valor de los coeficientes debemos determinar el signo de ambos. Vemos en las expresiones (I - 19) que por ser  $V_{kd} > 0$  (para que la quimisorción sea posible) y  $w_k > E_k$ , los signos de  $C_k^k$  y de  $C_d^k$  son contrarios ya que

$$\frac{C_k^k}{C_d^k} < 0 \quad (I - 25)$$

Como el signo de  $|C^k\rangle$  no es importante porque solo vamos a emplear su cuadrado, escribimos la función de onda en la forma:

$$|C^k\rangle = \sqrt{\frac{E_k - w_d}{w_k - w_d}} |k\rangle - \sqrt{\frac{w_k - E_k}{w_k - w_d}} |d\rangle \quad (I - 26)$$

Igualmente, insertando  $w_d$  en la ecuación (I - 13) y siguiendo el mismo procedimiento que con  $w_k$  se obtienen los valores de  $C_k^d$  y  $C_d^d$ , formando la ecuación de onda:

$$|C^d\rangle = \sqrt{\frac{w_k - E_k}{w_k - w_d}} |k\rangle + \sqrt{\frac{E_k - w_d}{w_k - w_d}} |d\rangle \quad (\text{I} - 27)$$

Se ha representado este proceso de forma cualitativa en la Figura 3. Hemos pasado de dos sistemas diferentes, metal y adsorbato, de energía  $E_k^0$  y  $E_d^0$  con funciones de onda  $|k\rangle$  y  $|d\rangle$  y Hamiltonianos  $H_k$  y  $H_d$ , a un nuevo sistema de Hamiltoniano  $H$  y dos nuevos niveles  $w_k$  y  $w_d$  correspondientes a las funciones de onda antienlazante,  $|C^k\rangle$ , y enlazante,  $|C^d\rangle$ , respectivamente. La diferencia de energía entre ambas situaciones constituye la energía de quimisorción. Para calcularla hay que tener en cuenta que antes de la adsorción existían dos estados ocupados con energías  $E_k$  y  $E_d$  y después de la adsorción ambos electrones se encontrarán (con spin opuesto) en el nivel enlazante  $w_d$ . La diferencia de energía es:

$$2w_d - (E_k - E_d) = -2 \sqrt{\frac{E_k - E_d}{2} + |V_{kd}|^2} \quad (\text{I} - 28)$$

que nos dice que la energía de quimisorción es negativa y tanto mayor cuanto mayor sea el término de interacción  $|V_{kd}|^2$ .

#### 1.2-1.1 Efecto producido por el solape

Si volvemos a la expresión (I - 6)

$$H (C_k |k\rangle + C_d |d\rangle) = w (C_k |k\rangle + C_d |d\rangle)$$

y cerramos por  $\langle k|$  considerando ahora que  $\langle k|d\rangle \neq 0$  es decir, que  $\{|k\rangle, |d\rangle\}$  no es una base ortonormal, tenemos:

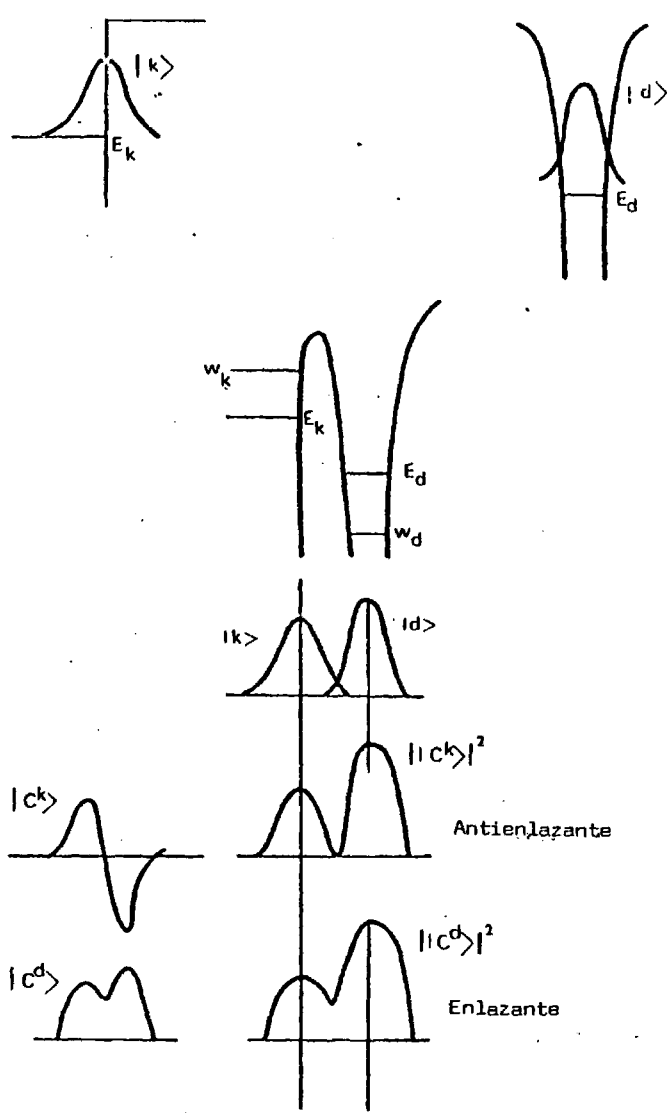


Figura 3.- Representación esquemática de la adsorción química y de las autofunciones del metal y del átomo antes y después de la adsorción

$$\langle k | H | k \rangle C_k + \langle k | H | d \rangle C_d = w \langle k | k \rangle C_k + w \langle k | d \rangle C_d$$

(I - 29)

llamando

$$S_{kd} = \langle k | d \rangle$$

$$S_{dk} = \langle d | k \rangle = S_{kd}^*$$

y sustituyendo H por  $H_m + V^a = H_a + V^m$  la expresión (I - 29) queda:

$$\begin{aligned} \langle k | H_m | k \rangle C_k + \langle k | V^a | k \rangle C_k + \langle k | H_a | d \rangle C_d + \\ + \langle k | V^m | d \rangle C_d = C_k w + C_d w S_{kd} \end{aligned}$$

(I - 30)

$$E_k^0 C_k + V_{kk} C_k + E_d^0 S_{kd} C_d + V_{kd} C_d = C_k w + C_d w S_{kd}$$

(I - 31)

$$C_k (E_k^0 + V_{kk} - w) + C_d (E_d^0 S_{kd} + V_{kd} - w S_{kd}) = 0$$

$$C_k (E_k^0 + V_{kk} - w) + C_d V_{kd} + S_{kd} (E_d^0 - w) = 0$$

(I - 32)

De la misma forma, cerrando (I - 6) por  $\langle d |$ , se obtiene:

$$\langle d | H | k \rangle C_k + \langle d | H | d \rangle C_d = w \langle d | k \rangle C_k + w \langle d | d \rangle C_d$$

(I - 33)

y, actuando como anteriormente:

$$\langle d | H_m + V^a | k \rangle C_k + \langle d | H_a + V^m | d \rangle C_d = w \langle d | k \rangle C_k + w \langle d | d \rangle C_d$$

$$(E_k^0 S_{kd} + V_{dk}) C_k + (E_d^0 + V_{dd}) C_d = w S_{dk} C_k + w C_d$$

$$(V_{dk} + E_k^0 S_{dk} - w S_{dk}) C_k + (E_d^0 + V_{dd} - w) C_d = 0$$

$$V_{dk} + S_{dk} (E_k^0 - w) C_k + (E_d^0 + V_{dd} - w) C_d = 0 \quad (I - 34)$$

Se ve que (I - 32) y (I - 34) forman un sistema que, redefiniendo las energías:

$$E_d = E_d^0 + V_{dd}$$

$$E_k = E_k^0 + V_{kk}$$

queda de la forma:

$$\begin{pmatrix} E_k - w & V_{kd} + S_{kd} (E_d^0 - w) \\ V_{dk} + S_{dk} (E_k^0 - w) & E_d - w \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_k \\ C_d \end{pmatrix} = 0 \quad (I - 35)$$

Si comparamos esta ecuación, obtenida suponiendo que hay solape entre  $|k\rangle$  y  $|d\rangle$ , con (I - 13), obtenida suponiendo que no hay solape, se ve que ambas son equivalentes; solo hay que sustituir, para pasar de una a otra expresión (7):

$$V_{kd} \longrightarrow V_{kd} + S_{kd} (E_d^0 - w)$$

o, en general:

$$V_{ij} \longrightarrow V_{ij} + S_{ij} (E_j^0 - w) \quad (I - 36)$$

Es decir, que puede hacerse toda la deducción suponiendo que  $S_{ij} = 0$  y en la fórmula final introducir la sustitución (I - 36).

I.2-2 ESTUDIO DE LA ADSORCION QUIMICA SOBRE UNA SUPERFICIE METALICA POR MEDIO DE LAS FUNCIONES DE GREEN

Repetimos el estudio anterior, con las mismas simplificaciones, haciendo ahora uso de las funciones de Green (8) (9).

Como en el apartado I.2-1 consideramos una superficie metálica cuya banda está reducida a un nivel,  $E_k^0$ , correspondiente al estado  $|k\rangle$  y un átomo con un nivel,  $E_d^0$ , correspondiente al estado  $|d\rangle$ :



Figura 4

El Hamiltoniano del metal para un solo electrón es:

$$H_M = E_C + V_M \quad (I - 37)$$

y el del átomo:

$$H_A = E_C + V_A \quad (I - 38)$$

y sus autoestados  $|k\rangle$  y  $|d\rangle$ .

Al adsorberse el átomo en la superficie se forma un nuevo sistema cuyo Hamiltoniano será:

$$H = E_C + V_A + V_M \quad (I - 39)$$

y los estados de este nuevo sistema serán las autofunciones de  $H$ , soluciones de la ecuación de onda:

$$(w - H) \Phi = 0 \quad (I - 40)$$

La función de Green para esta ecuación es, por definición (ver Apéndice A):

$$(w - H) G = I \quad (I - 41)$$

Si se considera el sistema  $\{|k\rangle, |d\rangle\}$  ortonormal (si no lo es, se ha de mostrado que puede suponerse que lo es en todo el estudio, haciendo al final el cambio indicado en (I - 36)), se puede construir el proyector:

$$|k\rangle\langle k| + |d\rangle\langle d| = 1 \quad (I - 42)$$

e introduciéndolo en (I - 41) resulta:

$$(w - H) (|k\rangle\langle k| + |d\rangle\langle d|) G = I \quad (I - 43)$$

cerrando por  $\langle k|$  a la izquierda y por  $|k\rangle$  a la derecha, se obtiene:

$$(w - H_{kk}) G_{kk} - H_{kd} G_{kd} = I \quad (I - 44)$$

y cerrando por  $\langle d|$  a la izquierda y por  $|k\rangle$  a la derecha (suponiendo  $\langle d|k\rangle = 0$ ):

$$- H_{dk} G_{kk} + (w - H_{dd}) G_{dk} = 0 \quad (I - 45)$$

de donde se puede despejar  $G_{dk}$ :

$$G_{dk} = \frac{H_{dk}}{w - H_{dd}} G_{kk} \quad (I - 46)$$

y sustituyendo esta expresión en (I - 44):

$$(w - H_{kk}) G_{kk} - \frac{H_{kd} H_{dk}}{w - H_{dd}} G_{kk} = I \quad (I - 47)$$

recordando que:

$$H_{kk} = \langle k| H_m + V^a |k\rangle = E_k^0 + V_{kk}^a = E_k$$

y

$$H_{dd} = \langle d| H_a + V^m |d\rangle = E_d^0 + V_{dd}^m = E_d$$

La expresión (I - 47) tiene la forma:

$$(w - E_k) G_{kk} - \frac{V_{kd}^2}{w - E_d} G_{kk} = I$$
$$\left[ (w - E_k) - \frac{V_{kd}^2}{w - E_d} \right] G_{kk} = I$$

de donde:

$$G_{kk} = \frac{1}{w - E_k - \frac{|V_{kd}|^2}{w - E_d}} \quad (I - 48)$$

Podríamos así obtener los elementos restantes de la matriz G , pero es más conveniente seguir el procedimiento matricial.

Recordando que:

$$(w - H) G = I$$

$$G = (w - H)^{-1} \quad (I - 49)$$

Es decir, G es el inverso de la matriz:

$$\begin{pmatrix} w - E_k & V_{kd} \\ V_{dk} & w - E_d \end{pmatrix}$$

cuyo determinante es:

$$(w - E_k)(w - E_d) - |V_{kd}|^2 = (w - w_k)(w - w_d)$$

como ya hemos visto. Por definición de matriz inversa:

$$\begin{aligned} G = (w - H)^{-1} &= \frac{1}{(w - w_k)(w - w_d)} \begin{pmatrix} w - E_d & -V_{kd} \\ -V_{dk} & w - E_k \end{pmatrix} = \\ &= \frac{1}{(w - E_k)(w - E_d) - |V_{dk}|^2} \begin{pmatrix} w - E_d & -V_{kd} \\ -V_{dk} & w - E_k \end{pmatrix} \quad (I - 50) \end{aligned}$$

Se ve inmediatamente que los denominadores de los  $G_{ij}$  se anulan para  $w = w_k$  y  $w = w_d$  (niveles de energía del nuevo sistema), es decir, que los polos de la función de Green coinciden con los niveles energéticos del sistema.

Estudiamos los elementos diagonales:

$$G_{kk} = \frac{w - E_d}{(w - w_k)(w - w_d)} \quad (I - 51)$$

que puede descomponerse en dos fracciones:

$$G_{kk} = \frac{\frac{w_k - E_d}{w_k - w_d}}{w - w_k} + \frac{\frac{w_d - E_d}{w_d - w_k}}{w - w_d}$$

cuyos numeradores son los residuos de  $G_{kk}$  en cada uno de los polos

$w_k$  y  $w_d$ :

$$R_k = \frac{w_k - E_d}{w_k - w_d} \quad (I - 52)$$

$$R_d = \frac{w_d - E_d}{w_d - w_k}$$

Recordando las expresiones de  $w_k$  y  $w_d$  (I - 16) y (I - 17) se ve:

$$w_k - E_d = \frac{E_k - E_d}{2} + \sqrt{\left(\frac{E_k - E_d}{2}\right)^2 + |V_{dk}|^2}$$

$$w_d - E_d = \frac{E_k - E_d}{2} - \sqrt{\left(\frac{E_k - E_d}{2}\right)^2 + |V_{dk}|^2} \quad (I - 53)$$

$$w_k - E_k = \frac{E_d - E_k}{2} + \sqrt{\left(\frac{E_k - E_d}{2}\right)^2 + |V_{dk}|^2} =$$

$$= -\frac{E_k - E_d}{2} - \sqrt{\left(\frac{E_k - E_d}{2}\right)^2 + |V_{dk}|^2} =$$

$$= -(w_d - E_d) = -w_d + E_d$$

Con estas relaciones las expresiones de los residuos quedan:

$$R_k = \frac{w_k - E_d}{w_k - w_d} = -\frac{w_d - E_k}{w_k - w_d} = C_k^k \quad (I - 54)$$

$$R_d = \frac{w_d - E_d}{w_d - w_k} = -\frac{w_k - E_k}{w_d - w_k} = C_k^d \quad (I - 55)$$

y se puede escribir:

$$G_{kk} = \frac{R_k}{w - w_k} + \frac{R_d}{w - w_d} = \frac{C_k^k{}^2}{w - w_k} + \frac{C_k^d{}^2}{w - w_d} =$$

$$= \frac{\langle k | C^k \rangle \langle C^k | k \rangle}{w - w_k} + \frac{\langle k | C^d \rangle \langle C^d | k \rangle}{w - w_d} \quad (I - 56)$$

Es decir, que el residuo de  $G_{kk}$  en el polo  $w_k$  es el cuadrado de la proyección del nuevo estado,  $|C^k\rangle$ , sobre el antiguo  $|k\rangle$ , y el residuo en  $w_d$  el cuadrado de la proyección del nuevo estado,  $|C^d\rangle$ , sobre el antiguo  $|k\rangle$ .

Hacemos el mismo estudio para  $G_{dd}$  :

$$G_{dd} = \frac{w - E_k}{(w - w_d)(w - w_k)} \quad (I - 57)$$

que se puede escribir:

$$G_{dd} = \frac{\frac{w_k - E_k}{w_k - w_d}}{w - w_d} + \frac{\frac{w_d - E_k}{w_d - w_k}}{w - w_k} \quad (I - 58)$$

y los numeradores son los residuos de  $G_{dd}$  en  $w_k$  y  $w_d$  que, como en el caso anterior, coinciden con  $(C_d^k)^2$  y  $(C_d^d)^2$ . Luego:

$$G_{dd} = \frac{(C_d^k)^2}{w - w_k} + \frac{(C_d^d)^2}{w - w_d} =$$

$$= \frac{\langle d | C^k \rangle \langle C^k | d \rangle}{w - w_k} + \frac{\langle d | C^d \rangle \langle C^d | d \rangle}{w - w_k} \quad (I - 59)$$

con significado análogo al explicado para  $G_{kk}$ .

Así, los términos diagonales se pueden expresar:

$$G_{kk} = \langle k | \frac{|c^k\rangle\langle c^k|}{w - w_k} + \frac{|c^d\rangle\langle c^d|}{w - w_d} | k \rangle \quad (I - 60)$$

$$G_{dd} = \langle d | \frac{|c^k\rangle\langle c^k|}{w - w_k} + \frac{|c^d\rangle\langle c^d|}{w - w_d} | d \rangle \quad (I - 61)$$

Estudiamos ahora los elementos no diagonales. Tomemos, por ejemplo,

$G_{dk}$ :

$$G_{dk} = \frac{V_{dk}}{(w - w_k)(w - w_d)} \quad (I - 62)$$

donde

$$V_{dk} = \langle d | V | k \rangle = \langle d | H - H_0 | k \rangle \quad (I - 63)$$

y si intercalamos

$$|c^d\rangle\langle c^d| + |c^k\rangle\langle c^k| = I \quad (I - 64)$$

en (I - 63), tenemos:

$$\begin{aligned} V_{dk} &= \langle d | H - H_0 | \{ |c^d\rangle\langle c^d| + |c^k\rangle\langle c^k| \} | k \rangle = \\ &= \langle d | H - H_0 | c^d \rangle \langle c^d | k \rangle + \langle d | H - H_0 | c^k \rangle \langle c^k | k \rangle \end{aligned} \quad (I - 65)$$

Como  $C^d$  y  $C^k$  son autofunciones de  $H$  y  $\langle d|$  y  $|k\rangle$  autofunciones de  $H_0$ , (I - 65) queda en la forma

$$V_{dk} = \left[ w_d \langle d|C^d\rangle - E_d^0 \langle d|C^d\rangle \right] \langle C^d|k\rangle + \left[ w_k \langle d|C^k\rangle - E_d^0 \langle d|C^k\rangle \right] \langle C^k|k\rangle = (w_d - E_d^0) \langle d|C^d\rangle \langle C^d|k\rangle + (w_k - E_d^0) \langle d|C^k\rangle \langle C^k|k\rangle \quad (I - 66)$$

y, cerrando por  $\langle d|$  y  $|k\rangle$  (I - 64) se obtiene:

$$\langle d|C^d\rangle \langle C^d|k\rangle = - \langle d|C^k\rangle \langle C^k|k\rangle \quad (I - 67)$$

Llevando este resultado a (I - 66), queda en la forma:

$$V_{dk} = (w_d - E_d^0) - (w_k - E_d^0) \langle d|C^d\rangle \langle C^d|k\rangle = (w_d - w_k) \langle d|C^d\rangle \langle C^d|k\rangle = \quad (I - 68)$$

$$= (w_k - w_d) \langle d|C^k\rangle \langle C^k|k\rangle \quad (I - 69)$$

es decir:

$$\langle d|C^d\rangle \langle C^d|k\rangle = \frac{V_{dk}}{w_d - w_k} \quad (I - 70)$$

$$\langle d|C^k\rangle \langle C^k|k\rangle = \frac{V_{dk}}{w_k - w_d} \quad (I - 71)$$

luego:

$$G_{dk} = \langle d | \frac{|C^d\rangle\langle C^d|}{w - w_d} + \frac{|C^k\rangle\langle C^k|}{w - w_k} | k \rangle =$$
$$= \frac{\frac{V_{dk}}{w_d - w_k}}{w - w_d} + \frac{\frac{V_{dk}}{w_k - w_d}}{w - w_k} = \frac{V_{dk}}{(w - w_k)(w - w_d)}$$

que es justamente (I - 62).

En general, se puede escribir:

$$G_{ij} = \langle i | \left\{ \sum_l \frac{|l\rangle\langle l|}{w - w_l} \right\} | j \rangle$$

donde  $|i\rangle$ ,  $|j\rangle$  son los estados antiguos y  $|l\rangle$  son los estados nuevos.

### I.3 TEORIA GENERAL DE LA ADSORCION QUIMICA

Estudiamos ahora de forma general, mediante funciones de Green, el caso de la adsorción de un átomo sobre una superficie metálica.

#### I.3-1 Estudio de la adsorción química por medio de la función de Green

Consideramos el caso de un metal que tiene unos estados electrónicos que pueden ser localizados o no localizados, definidos por los vectores  $|k\rangle$ , y un átomo de un gas de solo un nivel,  $|d\rangle$ , que se acerca a la superficie del metal.



Figura 5

Cuando no existe interacción, es decir, cuando el átomo está lejos de la superficie metálica, las funciones de Green de ambos son:

$$\begin{aligned} \text{para el metal} \quad G_o &= \frac{1}{w - H_o} & H_o |k\rangle &= E_k^o |k\rangle \\ \text{para el átomo} \quad G &= \frac{1}{w - H_d} & H_d |d\rangle &= E_d^o |d\rangle \end{aligned}$$

Al unirse ambos elementos forman un solo sistema del que solo conocemos el operador  $H$ , en forma matricial, en base  $|k\rangle + |d\rangle$  (2)

$$H = \left( \begin{array}{cc|cc} H_{11} & & & V_{d1} \\ & H_{22} & & \\ \hline & & H_{nn} & V_{dn} \\ \hline V_{1d} & V_{2d} & V_{nd} & H_{dd} \end{array} \right)$$

Vamos a estudiar la función de Green de este nuevo Hamiltoniano para hallar sus polos que, como se sabe, coinciden con los autovalores del Hamiltoniano. Por definición:

$$(w - H) G = I \quad (I - 72)$$

A continuación se calculará la matriz  $G$  en la representación  $|k\rangle + |d\rangle$ . Obtenemos, en primer lugar, los términos  $G_{kd} = \langle k | G | d \rangle$ ; para ello multiplicamos (I - 72) por  $\langle k |$  por la izquierda y por  $|d\rangle$  a la derecha:

$$\langle k | (w - H) G | d \rangle = \langle k | d \rangle = 0 \quad (I - 73)$$

$\langle k | d \rangle = 0$  por ser ambos vectores ortogonales, ya que suponemos que la base  $|k\rangle + |d\rangle$  es completa y ortonormal<sup>(\*)</sup>.

Introduciendo el operador unidad que, por ser la base completa, puede escribirse como:

$$\sum_k |k'\rangle \langle k'| + |d\rangle \langle d| = 1$$

entre  $(w - H)$  y  $G$  en la expresión (I - 73), obteniéndose:

$$\langle k | (w - H) \left\{ \sum_{k'} |k'\rangle \langle k'| + |d\rangle \langle d| \right\} G | d \rangle = 0 \quad (I - 74)$$

desarrollando esta expresión:

$$\begin{aligned} & \sum \left[ \langle k | w | k' \rangle \langle k' | G | d \rangle - \langle k' | H | k' \rangle \langle k' | G | d \rangle \right] + \\ & + \langle k | w | d \rangle \langle d | G | d \rangle - \langle k | H | d \rangle \langle d | G | d \rangle = 0 \end{aligned} \quad (I - 75)$$

(\*) Aquí debe recordarse lo dicho en la sección anterior, sobre el efecto del solape  $S_{kd}$ .

y teniendo en cuenta que

$$\begin{aligned} \langle k | w | k' \rangle &= w \delta(k - k') \quad \text{por ser } \langle k | w | k' \rangle = w \langle k | k' \rangle \\ \langle k | H | k' \rangle &= H_{kk'} \delta(k - k') \quad \text{por ser } H_{kk'} = 0 \quad \text{y } H_{kk} = E_k^0 \\ \langle k | w | d \rangle &= 0 \\ \langle k | H | d \rangle &= H_{kd} = V_{kd} \end{aligned}$$

la expresión (I - 75) se reduce a:

$$(w - E_k^0) G_{kd} - V_{kd} G_{dd} = 0 \quad (\text{I - 76})$$

Cerremos ahora (I - 72) por  $\langle d |, |d \rangle$ :

$$\langle d | (w - H) G | d \rangle = \langle d | d \rangle = I \quad (\text{I - 77})$$

Introduciendo el operador unidad,  $\sum_k |k' \rangle \langle k' | + |d \rangle \langle d |$ , entre  $(w - H)$  y  $G$ , como hicimos en (I - 74), resulta:

$$\langle d | (w - H) \left\{ \sum_k |k' \rangle \langle k' | + |d \rangle \langle d | \right\} G | d \rangle = I \quad (\text{I - 78})$$

y desarrollando y teniendo en cuenta las relaciones:

$$\left. \begin{aligned} \langle d | w | k' \rangle &= w \langle d | k' \rangle = 0 \\ \langle k' | G | d \rangle &= G_{k'd} \\ \langle d | H | k' \rangle &= H_{dk'} = V_{dk'} \\ \langle d | w | d \rangle &= w \\ \langle d | H | d \rangle &= H_{dd} = E_d^0 \end{aligned} \right\} \sum_k \langle d | H | k' \rangle \langle k' | G | d \rangle = \sum_k V_{dk} G_{kd}$$

la expresión (I - 78) toma la forma

$$-\sum V_{dk} G_{kd} + (w - E_d^0) G_{dd} = I \quad (I - 79)$$

Las ecuaciones (I - 76) y (I - 79) forman un sistema con dos incógnitas; despejando  $G_{kd}$  en (I - 76) se obtiene:

$$G_{kd} = \frac{V_{kd}}{w - E_k^0} G_{dd} \quad (I - 80)$$

y sustituyendo en (I - 79), se llega a la expresión

$$-\sum V_{dk} \frac{V_{kd}}{w - E_k^0} G_{dd} + (w - E_d^0) G_{dd} = 1 \quad (I - 81)$$

de donde se puede despejar  $G_{dd}$  :

$$G_{dd} = \frac{1}{w - E_d^0 - \sum \frac{|V_{dk}|^2}{w - E_k^0}} \quad (I - 82)$$

Si comparamos esta expresión con la de la función de Green de la impureza aislada,  $1/(w - E_d^0)$ , se observa que los nuevos niveles difieren de los anteriores en  $\sum |V_{dk}|^2 / w - E_k^0$ . De esta comparación se deduce la ecuación de los polos de  $G_{dd}$ , que nos dará los nuevos valores de la energía:

$$w = E_d^0 - \sum \frac{|V_{dk}|^2}{w - E_k^0} \quad (I - 83)$$

que debe resolverse por autoconsistencia, ya que la variable  $w$  está presente en ambos miembros. La variable  $w$  es, en general, compleja:

$$w = E + i\eta$$

y si se sustituye en la expresión de  $G_{dd}$  se obtiene:

$$G_{dd} = \frac{1}{E + i\eta - E_d^0 - \sum_k \frac{|V_{dk}|^2}{E + i\eta - E_k^0}} \quad (I - 84)$$

Vamos a estudiar  $G_{dd}$  en la proximidad del eje real. Sabiendo que (9)

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{x + i\eta} = P\left(\frac{1}{x}\right) - i\pi\delta(x)$$

donde  $P(1/x)$  indica la parte principal de  $1/x$ , podemos desarrollar

$$\sum_k \frac{|V_{kd}|^2}{E + i\eta - E_k^0} \quad \text{en parte real y parte imaginaria, utilizando la}$$

fórmula anterior:

$$\sum_k \frac{|V_{kd}|^2}{E + i\eta - E_k^0} = \sum_k |V_{kd}|^2 P\left(\frac{1}{E - E_k^0}\right) - i\pi \sum_k |V_{kd}|^2 \delta(E - E_k^0)$$

Denotaremos la parte real

$$\sum_k |V_{kd}|^2 P\left(\frac{1}{E - E_k^0}\right) \quad \text{por } \Delta(E) \quad (I - 85)$$

y la parte imaginaria

$$\pi \sum_k |V_{kd}|^2 \delta(E - E_k^0) \quad \text{por } \Gamma(E) \quad (I - 86)$$

Vamos a ver a continuación el sentido físico de  $\Delta(E)$  y  $\Gamma(E)$ . La función de Green para la impureza, en las proximidades del eje real, será, de acuerdo con lo expuesto:

$$G_{dd} = \frac{1}{w - E_d^0 - \Delta(E) + i \Gamma(E)} \quad (I - 87)$$

cuyos polos son la solución de la ecuación

$$w = E_d^0 + \Delta(E) - i \Gamma(E) \quad (I - 88)$$

La función de Green para la impureza sola era  $1/(w - E_d^0)$ , luego el polo, bajo el efecto de la interacción, se ha movido desde  $E_d^0$  hasta

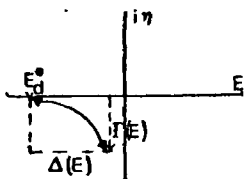


Figura 6

$E_d^0 + \Delta(E) - i \Gamma(E)$ . Es decir, que el nivel que antes de la interacción era  $E_d^0$  ha variado, al interaccionar el átomo con el metal, en  $\Delta(E)$  y ha aparecido una parte imaginaria  $\Gamma(E)$  cuyo significado vamos a estudiar.

I.3-2. Significado de la parte imaginaria  $\eta$  de la energía

Supongamos que el estado del sistema está definido por

$$|f\rangle = C e^{-i\omega t} \quad (I - 89)$$

donde  $\omega$  es complejo ( $\omega = E + i\eta$ ). Si se supone  $\eta > 0$ , la expresión (I - 89) se transforma en:

$$|f\rangle = C e^{-i(E+i\eta)t} = C e^{-iEt} e^{-\eta t} \quad (I - 90)$$

de donde se deducen los siguientes puntos:

- 1º.  $\eta$  introduce un factor exponencial real del tiempo.
- 2º.  $\eta$  no puede ser positivo pues daría como resultado una exponencial creciente, por lo que
- 3º.  $\eta$  tiene que ser negativo, lo que da como resultado una función de creciente en el tiempo, es decir, con atenuación

$$|f\rangle = |f_0\rangle e^{-\eta t} \quad (I - 91)$$

Definimos ahora el tiempo característico de una variación

$$\tau_A = \frac{\Delta A}{\partial \langle A \rangle / \partial t} \quad (I - 92)$$

como el tiempo que tarda el valor medio de  $A$ ,  $\langle A \rangle$ , en cambiar su valor en una cantidad igual a su error cuadrático medio,  $\Delta A$ .

Como  $\langle A \rangle$  cumple la relación

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle A \rangle = \frac{\partial}{\partial t} \langle f | A f \rangle \quad (I - 93)$$

que por ser  $\langle A \rangle$  independiente del tiempo, se puede escribir:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle A \rangle = \frac{\partial}{\partial t} \langle f | Af \rangle = \langle \frac{\partial}{\partial t} f | Af \rangle + \langle f | A \frac{\partial}{\partial t} f \rangle$$

y recordando que:  $H |f\rangle = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} |f\rangle$  (donde H es el hamiltoniano del sistema)

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle A \rangle = \frac{1}{\hbar} \left\{ \langle f | H A f \rangle - \langle f | A H f \rangle \right\} = 1/\hbar \langle f | [H, A] f \rangle$$

y teniendo en cuenta la igualdad siguiente (10):

$$|\langle f | [A, B] f \rangle| = 2 \Delta A \Delta B$$

resulta:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle A \rangle = \frac{1}{\hbar} 2 \Delta H \Delta A \quad (I - 94)$$

Despejamos ahora  $\Delta A$  de (I - 92):

$$|\Delta A| = |\tau_A \frac{\partial \langle A \rangle}{\partial t}| = |\tau_A 2 \Delta A \Delta H| |1/\hbar| \quad (I - 95)$$

que, simplificando, se reduce a

$$|\Delta H \tau_A| = \hbar/2 \quad (I - 96)$$

Vamos a determinar  $\tau_A$ : El valor medio de A será, teniendo en cuenta (I - 91):

$$\langle A \rangle = \langle f | Af \rangle = \langle f_0 e^{-\eta t} | A f_0 e^{-\eta t} \rangle =$$

$$= e^{-2\eta t} \langle f_0 | A f_0 \rangle = e^{-2\eta t} \langle A_0 \rangle$$

Con ésto la ecuación de evolución es:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle A \rangle = -2\eta \langle A \rangle$$

Luego, aproximando  $\langle A \rangle = \Delta A$  (es decir, tomando  $\tau$  como el tiempo en que se aprecia un cambio en  $\langle A \rangle$  del mismo orden de magnitud que  $\langle A \rangle$ )

$$\tau_A = \langle A \rangle / \partial \langle A \rangle / \partial t = \langle A \rangle / -2\eta \langle A \rangle = 1 / -2\eta$$

con lo que se obtiene

$$|\tau_A \Delta H| = \hbar/2 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{1}{2\eta} \Delta H = \hbar/2 \quad (I - 97)$$

$$\Delta H = \eta \hbar \quad (I - 98)$$

siendo  $\eta$  la parte imaginaria de  $w$ ,  $\Delta H$  la indeterminación en la energía y  $\hbar$  la constante de Planck. Luego siempre que la función de Green tiene un polo imaginario, la anchura de línea es  $\eta$ .

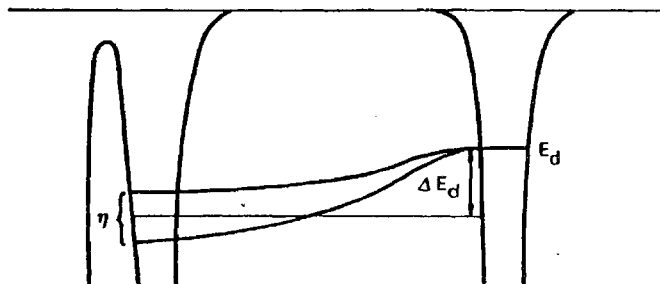


Figura 7

I.3-3 Relaciones entre  $\Gamma(E)$  y los cambios de valor de la función de Green

Los polos de la función de Green se obtienen haciendo  $G^{-1} = 0$ . Así el polo de la partícula adsorbida se obtiene haciendo  $G_d^{-1} = 0$ , lo que es lo mismo:

$$G_d^{-1} = E + i\eta - E_d^0 - \Delta_d(E) + i\Gamma_d(E) \quad (I - 99)$$

Pero se observa que la función  $G_d^{-1}$  no es continua en el eje pues:

$$G_d^{-1}(E + i\eta) \neq G_d^{-1}(E - i\eta)$$

y la diferencia de valores, al cruzar el eje real, es:

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \left( G_d^{-1}(E + i\eta) - G_d^{-1}(E - i\eta) \right) = 2i\Gamma_d(E) \quad (I - 100)$$

lo que nos indica que cuando  $\Gamma_d(E)$  es nula,  $G^{-1}(w)$  es continua en el eje real. Pero, como sabemos que

$$\Gamma(E) = \pi \sum_k |V_{kd}|^2 \delta(E - E_k^0)$$

y si suponemos  $V_{kd}$  aproximadamente constante, ( $V_{kd} \approx \langle V_d \rangle$ )

$$\Gamma(E) \approx \pi \langle V_d \rangle^2 \sum_k \delta(E - E_k^0) \quad (I - 101)$$

como  $\sum_k \delta(E - E_k^0) = N_{\text{metal}}(E)$  (5), es decir, la densidad de estados del metal, la expresión (I - 101) se reduce a

$$\Gamma(E) \approx \pi \langle V_d \rangle^2 N_{\text{metal}}(E) \quad (\text{I} - 102)$$

Luego  $\Gamma(E)$  es nula si  $V_{kd} = 0$ , lo que ocurre cuando: a) no hay interacción entre metal y adsorbato, o b) la densidad de estados  $N(E) = 0$ , es decir, para valores de  $E$  que caen fuera de la banda metálica.

Hemos visto lo que ocurre con la inversa de la función de Green cuando se cruza el eje real. Veamos ahora que es lo que ocurre con la función de Green sin invertir:

$$G(E + i\eta) = \frac{1}{E + i\eta - H} \quad (\text{I} - 103)$$

Igual que en el caso anterior, se ve que  $G(E + i\eta) \neq G(E - i\eta)$ , luego habrá un salto entre los valores que toma a uno y otro lado del eje real. Vamos a calcular este salto:

$$\begin{aligned} \lim_{\eta \rightarrow 0} G(E+i\eta) - G(E-i\eta) &= \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{E+i\eta-H} - \frac{1}{E-i\eta-H} = \\ &= \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{E-i\eta-H-E-i\eta+H}{(E-H)^2 + \eta^2} = \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{-2i\eta}{(E-H)^2 + \eta^2} \quad (\text{I} - 104) \end{aligned}$$

y (9):

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{-2i\eta}{(E-H)^2 + \eta^2} = -2i\pi \delta(E-H)$$

luego:

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} G(E+i\eta) - G(E-i\eta) = -2i\pi \delta(E-H)$$

Tomando la traza de esta expresión:

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \left[ \text{traza } G(E+i\eta) - \text{traza } G(E-i\eta) \right] = -2i\pi \text{traza } \delta(E-H) \quad (\text{I} - 105)$$

pero

$$\text{traza } \delta(E-H) = N(E)$$

ya que la traza es un invariante y

$$(E-H) = \begin{pmatrix} E-E_1 & & \\ & E-E_2 & \\ & & E-E_d \end{pmatrix}$$

calculada en su representación diagonal. Y así tenemos:

$$\text{Traza } \delta(E-H) = \sum \langle i | \delta(E-H) | i \rangle = N_{\text{total}}(E) \quad (\text{I} - 106)$$

Si se descompone la traza de G en suma de dos términos, lo que constituye una aproximación por no ser ni H ni (E-H) diagonales, se obtiene

$$\text{Traza } G = \sum_k \langle k | G | k \rangle + \langle d | G | d \rangle \quad (\text{I} - 107)$$

densidad densidad  
de estados de estados  
del metal del adsorbato

De (I - 106) y (I - 107) se deduce:

$$2\pi i N_{\text{metal}}(E) = - \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[ \sum \langle k | G(E+i\eta) | k \rangle - \sum \langle k | G(E-i\eta) | k \rangle \right] \quad (\text{I} - 108)$$

$$2\pi i N_{\text{adsorbato}}(E) = - \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[ \sum_k \langle d | G(E+i\eta) | d \rangle - \langle d | G(E-i\eta) | d \rangle \right] \quad (\text{I} - 109)$$

que se pueden escribir:

$$2\pi i N_{\text{metal}}(E) = - \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[ \sum_k G_{kk}(E+i\eta) - \sum_k G_{kk}(E-i\eta) \right] \quad (\text{I} - 110)$$

$$2\pi i N_{\text{adsorbato}}(E) = - \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[ G_d(E+i\eta) - G_d(E-i\eta) \right] \quad (\text{I} - 111)$$

De (I - 111) obtenemos:

$$2\pi i N_d(E) = - \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[ G_d(E+i\eta) - G_d^*(E+i\eta) \right]$$

$$N_d(E) = - \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{G_d(E+i\eta) - G_d^*(E+i\eta)}{2\pi i} = - \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{2i I_m G_d(E+i\eta)}{2\pi i} \quad (\text{I} - 112)$$

Calculamos  $I_m G_d$ :

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} I_m G_d = I_m \frac{1}{E - E_d^0 - \Delta(E) + i\Gamma(E)} =$$

$$= I_m \frac{w - E_d^0 - \Delta(E) - i\Gamma(E)}{[E - E_d^0 - \Delta(E)]^2 + \Gamma^2(E)} = \frac{\Gamma(E)}{E - E_d^0 - \Delta(E)^2 + \Gamma^2(E)}$$

que, sustituido en (I - 112), da como resultado:

$$N_d(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(E)}{[E - E_d^0 - \Delta(E)]^2 + \Gamma^2(E)} \quad (\text{I} - 113)$$

La expresión (I - 113) indica que  $N_d(E)$  es una Lorentziana con centro en  $E_d + \Delta(E)$  y anchura  $\Gamma(E)$

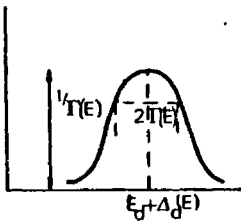


Figura 8.

Cuando  $\Gamma(E) = 0$ , la densidad de estados es  $\delta(E - E_d^0 - \Delta(E))$  y solo presenta un estado de energía definida,  $E_d^0 + \Delta(E)$ , sin anchura de línea. En cambio, cuando  $\Gamma(E)$  no es nula y es constante, la densidad de estados es del tipo de la señalada en la figura. Y, finalmente, si  $\Gamma(E)$

es no nula y función de  $E$ , la densidad de estados es como la de la figura, pero deformada por la dependencia de  $E$ .

Podemos, pues, decir que la densidad de estados es la parte imaginaria de la diferencia de las trazas de  $G(E + i\eta)$  y de  $G(E - i\eta)$ . Experimentalmente la densidad de estados se mide por las técnicas de microscopía de emisión de campo (M.E.C.) o espectroscopía del ultravioleta (U.P.S.) (11).

#### I.3-4 Relaciones entre la parte real y la parte imaginaria de la variación de la energía

Sabemos que la variación de la energía debida a la interacción es:

$$\Sigma_d(E+i\eta) = \sum_k \frac{|V_{kd}|^2}{E+i\eta - E_k^0} = \Delta(E) - i \Gamma(E)$$

y queremos ver si existe alguna relación entre  $\Delta(E)$  y  $\Gamma(E)$ . Para ello vamos a probar que  $\Sigma_d(w)$  puede escribirse en la forma siguiente:

$$\Sigma_d(w) = \int \frac{dE}{\pi} \frac{\Gamma(E)}{w - E} \quad (\text{I - 114})$$

para cualquier  $w$ .

La validez de esta expresión es evidente ya que, sin más que sustituir  $\Gamma(E)$  por su valor:

$$\Gamma(E) = \pi \sum_k |V_{dk}|^2 \delta(E - E_k^0)$$

se obtiene la definición anterior de  $\Sigma_d(w)$ :

$$\begin{aligned} \Sigma_d(w) &= \int \frac{dE}{\pi} \pi \sum_k \frac{|V_{dk}|^2 \delta(E - E_k^0)}{w - E} = \\ &= \sum_k |V_{dk}|^2 \int dE \frac{\delta(E - E_k^0)}{w - E} = \sum_k \frac{|V_{dk}|^2}{w - E_k^0} \end{aligned}$$

lo que nos indica la validez de (I - 114). Calculemos ahora la parte real y la parte imaginaria de  $\Sigma_d(w)$ ; partiendo de (I - 114)

$$R_e \Sigma_d(E+i\eta) = \Delta(E) = R_e \int \frac{dE'}{\pi} \frac{\Gamma(E')}{E-E'} = \int \frac{dE'}{\pi} \frac{\Gamma(E')}{E-E'} \quad (\text{I - 115})$$

$$I_m \Sigma_d(E+i\eta) = -\Gamma(E) = I_m \int \frac{dE'}{\pi} \frac{\Gamma(E')}{E+i\eta-E'} = - \int dE' \delta(E-E') \Gamma(E') \quad (\text{I - 116})$$

La expresión (I - 116) es una identidad, pero (I - 115) proporciona la relación que estábamos buscando entre  $\Delta(E)$  y  $\Gamma(E)$ :

$$\Delta(E) = \mathcal{P} \int \frac{dE'}{\pi} \frac{\Gamma(E')}{E - E'} \quad (\text{I - 115})$$

donde  $\mathcal{P}$  indica la parte principal de la integral.

También puede demostrarse, por un procedimiento similar, la relación:

$$\Gamma(E) = -\mathcal{P} \int \frac{dE'}{\pi} \frac{\Delta(E')}{E - E'} \quad (\text{I - 117})$$

que, en cierto modo, es la inversa de la (I - 115). Las expresiones (I - 115) y (I - 117) se denominan relaciones de dispersión de Kramers-Krönig (12).

### I.3-5 Estudio de la anchura de línea $\Gamma(E)$

Hemos visto que

$$\sum_k \frac{|V_{kd}|^2}{w - E_k^0} = \Delta(E) - i \Gamma(E)$$

siendo

$$\Delta(E) = \frac{\sum |V_{kd}|^2}{E - E_k^0}$$

$$\Gamma(E) = \sum_k |V_{kd}|^2 \pi \delta(E - E_k^0)$$

En esta última igualdad se puede suponer, de forma aproximada, que los  $V_{kd}$  no son muy diferentes unos de otros, con lo que podríamos sacar factor común una especie de valor medio,  $\langle V_d \rangle^2$ . Así:

$$\Gamma(E) = \langle V_d \rangle^2 \pi \sum_k \delta(E - E_k^0) \quad (I - 118)$$

y como  $\sum_k \delta(E - E_k^0) = N_{\text{metal}}(E)$ , queda:

$$\Gamma(E) = \langle V_d \rangle^2 \pi N_{\text{metal}}(E) \quad (I - 119)$$

La expresión (I - 119) indica que, dentro de las hipótesis hechas,  $\Gamma(E)$  es proporcional a  $N_{\text{metal}}(E)$ . Es decir, que para energías correspondientes a niveles situados fuera de la banda, para los cuales  $N(E) = 0$ , también  $\Gamma(E) = 0$ , por lo que  $\Gamma(E)$  solo toma valores distintos de cero para energías situadas en la banda, como ya se dijo anteriormente.

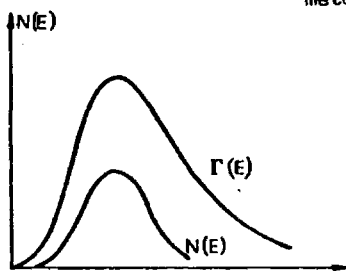


Figura 9

Si volvemos a la relación (I-115)

$$\Delta(E) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE' \frac{\Gamma(E')}{E - E'}$$

podemos transformar los límites de integración limitándolos a la banda de conducción ya que, fuera de ella,  $\Gamma(E) = 0$ . Si dejamos libre  $E$ :

$$\Delta(E) = \frac{1}{\pi} \int_{\text{BANDA}} dE' \frac{\Gamma(E')}{E - E'} \quad (I - 120)$$

cuando  $E \gg E'$  queda:

$$\Delta(E) = \frac{1}{\pi E} \int_{\text{BANDA}} dE' \Gamma(E') \quad E > 0 \quad (\text{I} - 121)$$

si  $E \ll E'$

$$\Delta(E) = \frac{1}{\pi E} \int_{\text{BANDA}} dE' \Gamma(E') \quad E < 0 \quad (\text{I} - 122)$$

luego  $\Delta(E)$  tiene la forma:

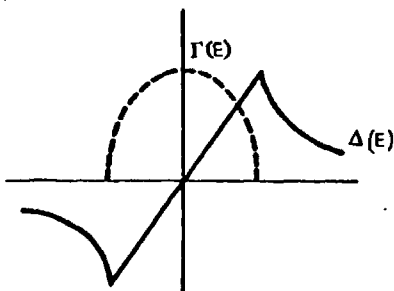


Figura 10

Vamos a resolver ahora la ecuación de los polos de la función de Green correspondiente a la impureza adsorbida:

$$G_{dd} = \frac{1}{w - E_d^0 - \Sigma_d(w)}$$

donde

$$\Sigma_d(w) = \sum_k V_{kd}^2 \frac{1}{w - E_k^0}$$

La ecuación de los polos será:

$$w - E_d^0 - \Sigma_d'(w) = 0$$

y, de acuerdo con la posición de  $w$ , se pueden distinguir los casos siguientes:

- 1º. La solución  $w = E_d$  está fuera de la banda del metal, por lo tanto  $N(E_d) = 0$

$$\Gamma(E_d) = \pi \sum_k |V_{kd}|^2 \delta(E_d - E_k^0) \approx \pi \langle V_d \rangle^2 N(E_d) = 0 \quad (\text{I} - 123)$$

luego  $\Gamma(E_d) = 0$  y la ecuación del polo es:

$$E_d = E_d^0 + \Delta_d(E_d)$$

En esta ecuación aparece  $E_d$  en ambos lados de la igualdad, por lo que debe ser resuelta por autoconsistencia; para ello construimos un sistema equivalente

$$y_1 = E - E_d^0 \quad (\text{I} - 124)$$

$$y_2 = \Delta(E)$$

donde la solución,  $E_d$ , viene dada por la condición

$$y_1 = y_2 \quad (\text{I} - 125)$$

y resolvemos el problema gráficamente; tomamos  $y_1$  e  $y_2$  en el plano

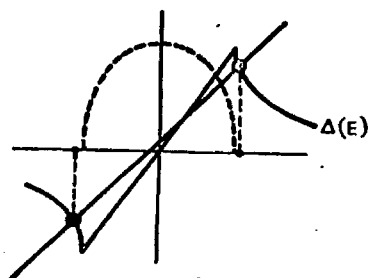


Figura 11

$(y, E)$ . Así pues, en este caso, el nivel de la impureza se ha dividido en dos, uno por encima de la banda y otro por debajo, llamados anti-enlazante y enlazante, respectivamente (2).

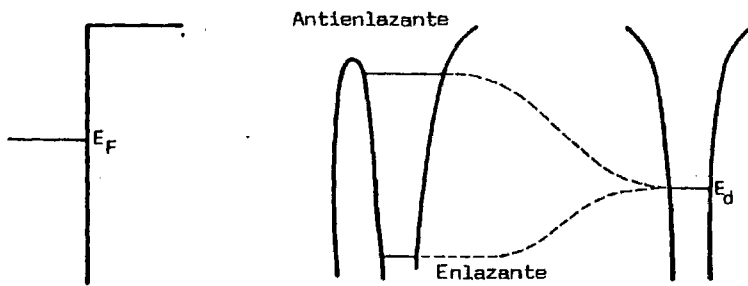


Figure 12.- Representación esquemática de la energía potencial de la adsorción química cuando  $E_d$  está por debajo de la banda del metal, mostrando su desdoblamiento

También puede ocurrir que la pendiente de  $\Delta(E)$  sea inferior a  $45^\circ$ , (pendiente de  $y = E - E_d^0$ ), lo que indica que cuando  $E_d^0$

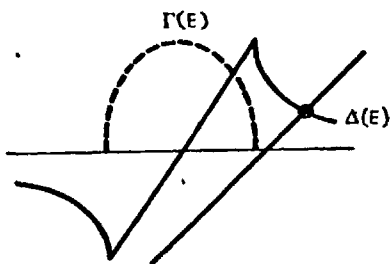


Figura 13

está por encima del tope de la banda, el nivel sube mientras que si el nivel está por debajo del fondo de la banda, se ve que el nivel baja aún más (2).

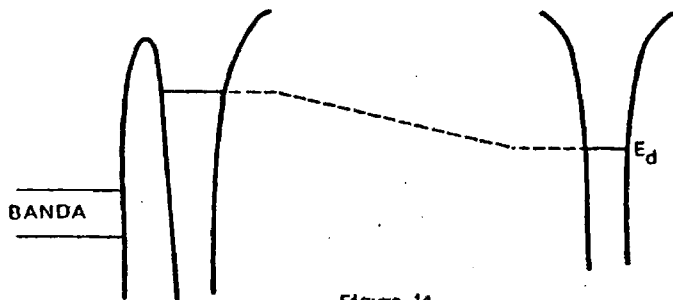


Figura 14

2º. Supongamos que la distancia del nivel de adsorción al nivel de Fermi,  $E_F$ , es grande comparada con la anchura  $B$  de la banda, que suponemos es muy estrecha. En este caso  $\Gamma(E)$  apenas varía a lo largo de la banda y podemos tomar  $\Gamma(E) \approx \Gamma(E_F)$ , por lo cual (I - 120) puede escribirse como

$$\Delta(E) = \frac{\Gamma(E_F)}{\pi} \frac{dE}{E - E_F}$$

ésto es

$$\Delta(E) = \frac{\Gamma(E_F)}{\pi(E - E_F)} B \quad (\text{I} - 126)$$

Lo que indica que el desplazamiento del nivel es

$$\Delta(E) = \frac{\text{cte}}{E - E_F} \quad (\text{I} - 127)$$

relación que, llevada a la ecuación del polo, da como resultado:

$$E - E_d^0 - \frac{C}{E - E_F} = 0 \quad (\text{I} - 128)$$

que es una ecuación de 2º grado:

$$(E - E_d^0)(E - E_F) = C$$

$$E^2 - E(E_d^0 + E_F) + E_d^0 E_F - C = 0$$

cuyas soluciones

$$E = \frac{(E_d^0 + E_F) \pm \sqrt{(E_d^0 + E_F)^2 - 4(E_d^0 E_F - C)}}{2}$$

$$= \frac{E_d^0 + E_F}{2} \pm \frac{\sqrt{(E_d^0 - E_F)^2 + C}}{2} \quad (I - 129)$$

corresponden a los dos niveles, uno enlazante y otro antienlazante, del sistema final.

Si se tiene en cuenta el valor de C

$$C = \frac{\Gamma_d(E_F)}{\pi} \quad B = B \langle V_d \rangle^2 N(E)$$

y se sustituye en la expresión (I - 129), se obtiene:

$$E = \frac{E_d^0 + E_F}{2} \pm \sqrt{\frac{E_d^0 - E_F}{2}^2 + B \langle V_d \rangle^2 N(E)} \quad (I - 130)$$

y como  $B \cdot N(E)$  es el número total de estados de la banda,  $B \cdot N(E) \langle V_d \rangle^2$  será el número total de estados de la banda multiplicado por la fuerza media de interacción.

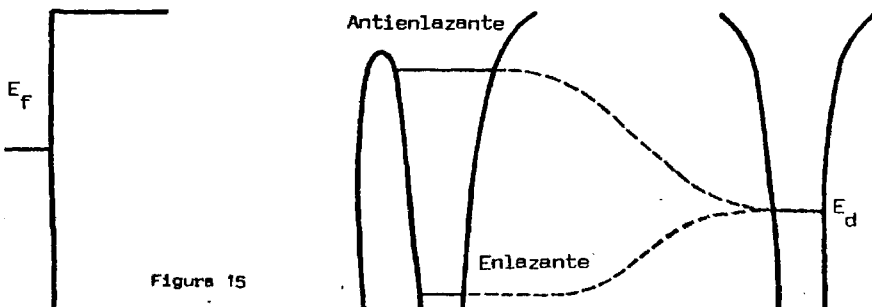


Figura 15

3º. Consideramos ahora el caso en que la banda aparezca como muy ancha, vista desde la impureza (Figura 16).

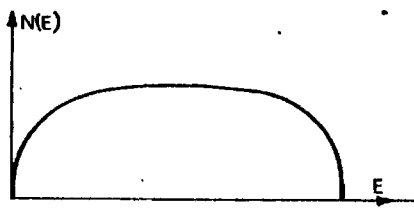


Figura 16

$N(E)$  se puede, entonces, suponer plana en torno al nivel de adsorción siempre que éste no esté en el borde de la banda. En este caso:

$$\Gamma(E) = \pi \langle V_d \rangle^2 N_{\text{metal}}(E) \quad (\text{--- } 131)$$

y  $\Gamma(E)$  es constante en la banda, por serlo  $N(E)$ . Entonces  $\Delta(E)$  será:

$$\Delta(E) = \frac{-\Gamma(E)}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE'}{E' - E} = 0$$

ya que

$$\int \frac{dE'}{E' - E} = \ln |E' - E|_{-\infty}^{\infty} = \ln 1 = 0$$

Así pues, cuando  $N(E)$  es constante, aparece una anchura de línea ( $\Gamma(E) \neq 0$ ), sin que se produzca, en cambio, variación en el nivel ( $\Delta E = 0$ ) (?)

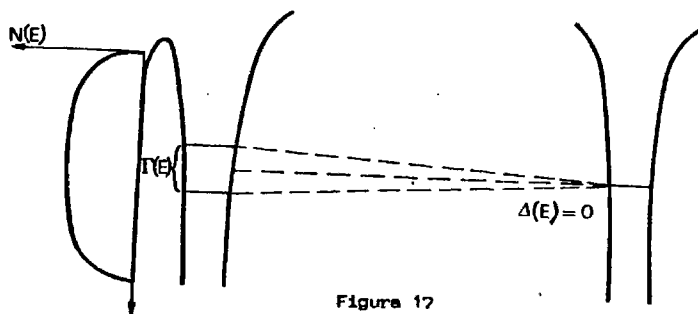


Figura 17

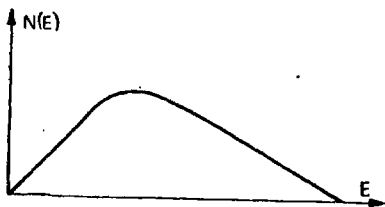


Figura 18

49. Caso en que  $N(E)$  presenta una derivada constante (Figura 18). Este es un caso importante pues, si se aproxima cualquier  $N(E)$  por medio de un desarrollo en serie en torno a  $E_d$ , en primera aproximación, se cumple que

$$N(E) = N(E_d) + N'(E_d)(E - E_d) \quad (I - 132)$$

Calculando ahora  $\Gamma(E)$  y  $\Delta(E)$ , teniendo en cuenta esta expresión de  $N(E)$ , se obtiene:

$$\begin{aligned} \Gamma(E) &= \langle V_d \rangle^2 \left( N(E_d) + \frac{\partial N(E)}{\partial E} \Big|_{E=E_d} (E - E_d) \right) = \\ &= \Gamma(E_d) + A (E - E_d) \end{aligned} \quad (I - 133)$$

donde  $A = \langle V_d \rangle^2 N'(E_d)$ .

El valor de  $\Delta(E)$  que, como sabemos, es la parte principal de la integral de Cauchy de  $\Sigma_d(w)$ , resulta:

$$\begin{aligned} \Delta(E) &= -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\Gamma(x)}{x - E} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\Gamma(E_d) + A(x - E_d)}{x - E} = \\ &= -\frac{1}{\pi} \left[ \Gamma(E_d) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{x - E} + A \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x dx}{x - E} - AE_d \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{x - E} \right] = \\ &= -\frac{1}{\pi} A \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x}{x - E} dx = -\frac{1}{\pi} A \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x - E}{x - E} + \frac{E}{x - E} dx = \\ &= -\frac{1}{\pi} A \left[ \int_{-\infty}^{\infty} dx + E \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{x - E} \right] = -\frac{1}{\pi} AB \end{aligned}$$

banda

donde  $B$  es la anchura de la banda. Así:

$$\Delta(E) = -\frac{1}{\pi} B \langle V_d \rangle^2 N'(E_d) \quad (I - 134)$$

es decir, que  $\Delta(E)$  es proporcional a  $B$ , la anchura de la banda, y a la derivada de la densidad de estados,  $N'(E)$ . Como  $\langle V_d \rangle^2$  es siempre positivo, el signo de  $\Delta(E)$  será el opuesto al signo de  $N'(E_d)$ , como se observa en la Figura 19. Como se ve en la figura,  $\Gamma(E)$  depende de  $N(E)$

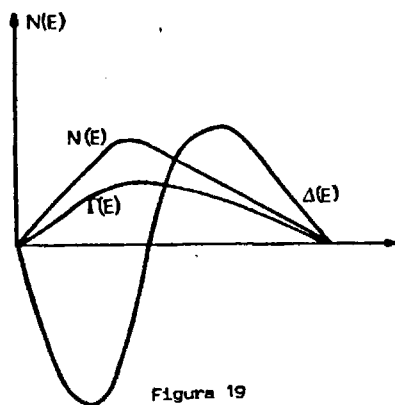


Figura 19

Representación gráfica de  $N(E)$ ,  $\Gamma(E)$  y de  $\Delta(E)$

bien definido) está a punto de aparecer.

y  $\Delta(E)$  de la derivada de  $N(E)$  (7). Vemos, pues, que el nivel se desplaza hacia abajo en la mitad inferior de la banda y hacia arriba en la mitad superior. En cuanto a su anchura, es máxima hacia el centro de la banda y tiende a anularse en los bordes, cuando una raíz real (estado ligado

#### I.4 ESTUDIO DE LA ADSORCION QUIMICA SOBRE UN METAL MONODIMENSIONAL

Sea una cadena de  $N$  átomos monoeléctricos. Suponiendo que se encuentran a distancia infinita (límite atómico), el Hamiltoniano electrónico sería:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left( E_{ci} + \frac{1}{r - R_i} \right) = \sum_{i=1}^N H_{oi} = N H_0 \quad (I - 135)$$

que es la suma del de  $N$  átomos separados. Calcularemos, en primer lugar, la densidad de estados,  $N(E)$ .

#### I.4-1 Cálculo de la densidad de estados $N(E)$

Suponemos ahora que los  $N$  átomos citados se acercan hasta constituir una red de periodo "a" (constante de la red); en este caso el Hamiltoniano será:

$$H = \sum_i E_{ci} + \sum_{i,j=1}^N \frac{1}{r_i - R_j} = \sum_i H_i = NH \quad (I - 136)$$

donde  $H$  es el Hamiltoniano efectivo de un electrón en la red:

$$H = E_{ci} + \sum_j \frac{1}{r_i - R_j} = H_{oi} + \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_i - R_j} \quad (I - 137)$$

es decir:

$$H = H_o + V \quad (I - 138)$$

para cualquier  $i$ , ya que todos los átomos son equivalentes por la periodicidad de la red. El término  $V$  recoge la perturbación producida en el electrón  $i$  por el efecto de la presencia de los demás átomos.

Sean  $f_k(r) = \langle r | f_k \rangle$  las autofunciones de  $H$  (funciones Bloch) (6); entonces:

$$\begin{aligned} E_k &= \langle f_k | H | f_k \rangle = \langle f_k | H_o + V | f_k \rangle = \\ &= E_o + \langle f_k | V | f_k \rangle \end{aligned} \quad (I - 139)$$

Si tomamos en cuenta la transformación Wannier (4)

$$f_k(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_i} e^{ikR_i} f(r - R_i)$$

donde  $f(r - R_i) = \langle r | f_i \rangle$  es la función Wannier centrada en el átomo  $i$  (véase Apéndice B). Si desarrollamos el último término de (I - 139) en funciones Wannier  $f(r - R_i)$ , resulta:

$$\begin{aligned} E_k &= E_0 + \frac{1}{N} \sum_{ij} e^{-ikR_i} \langle f_i | V | f_j \rangle e^{ikR_j} = \\ &= E_0 + \frac{1}{N} \sum_{ij} e^{ik(R_j - R_i)} \langle f_i | V | f_j \rangle \end{aligned} \quad (\text{I - 140})$$

$$E_k = E_0 + \frac{1}{N} \sum_{ij} e^{ik(R_j - R_i)} V_{ij} \quad (\text{I - 141})$$

donde  $V_{if} = \langle f_i | V | f_j \rangle$ . Esta expresión indica que las nuevas energías varían respecto a las que tenían los átomos sueltos en la cantidad:

$$\frac{1}{N} \sum_{ij} e^{ik(R_j - R_i)} V_{ij} \quad i \neq j$$

Si  $V_{ij}$  es de muy poco rango, sólo existirían los términos diagonales y  $E_k$  sería igual a  $E_0$ . Si  $V_{ij}$  va siendo de mayor alcance, la suma se hace mayor y la diferencia  $E_k - E_0$  es mayor. La anchura de la banda está, pues, directamente relacionada con el rango de  $V_{ij}$ , es decir, con el solape  $S_{ij} = \langle f_i | f_j \rangle$ .

Apliquemos la fórmula (I - 141) a un modelo sencillo. Supongamos que en el modelo unidimensional de que hablamos al principio solo existiese interacción entre vecinos de primer orden:

$$H = H_0 + V$$

y la interacción  $V$  será:

$$V_{ij} = \langle f_i | V | f_j \rangle = \begin{cases} \alpha & \text{si } |i - j| = 1 \\ 0 & \text{si } |i - j| > 1 \end{cases}$$

Con ésto, la expresión (I - 141) toma la forma:

$$E_k = E_0 + \frac{1}{N} N \frac{e^{ika} + e^{-ika}}{2} 2\alpha$$

es decir

$$E_k = E_0 + 2\alpha \cos Ka = E_0 - 2|\alpha| \cos Ka \quad (\text{suponiendo } \alpha < 0) \quad (\text{I - 142})$$

que, representado gráficamente, corresponde a la Figura 20.

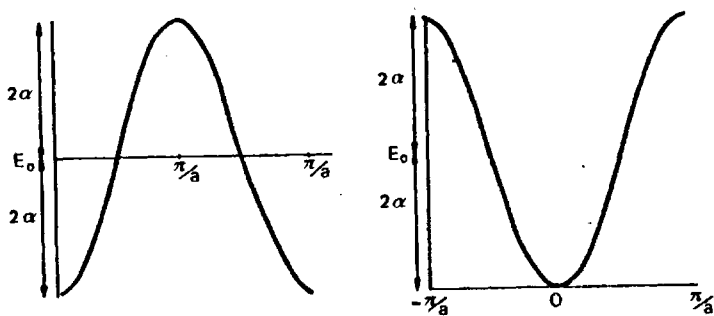


Figura 20

La expresión (I - 142) corresponde a la forma de la banda  $E = f(k)$ .

Veamos ahora la velocidad de grupo:

$$v_k = \frac{d E_k}{dk} = - 2 \alpha a \operatorname{sen} ka$$

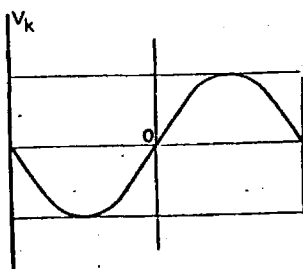


Figura 21

que indica que en los extremos de la zona de Brillouin la velocidad de propagación es nula (onda estacionaria), como se observa en la Figura 21, (6), debido a que tiene lugar una reflexión total (la condición Bragg se verifica para  $k = n \pi/a$  ( $n = -1, 0, 1$  en una zona). Calculemos ahora la densidad de estados;

en la zona de Brillouin será:

$$\int_{-7/8}^{7/8} \frac{dk}{2\pi} = \int_{-\infty}^{\infty} N(E) dE = \frac{2}{2\pi} \int \frac{dk}{dE} dE \Rightarrow N(E) = \frac{dk}{dE} = \frac{1}{\pi dE/dk}$$

$$N(E) = \frac{1}{2\pi |\alpha| a \operatorname{sen} ka} \quad (\text{I - 143})$$

que es la densidad de estados por unidad de volumen. Como hay  $1/a$  átomos por unidad de volumen, la densidad de estados por átomo será:

$$N(E) = \frac{1}{2\pi |\alpha| \operatorname{sen} ka}$$

y, como  $E_k = E_0 + 2|\alpha|\cos ka$

$$\cos ka = \frac{E_k - E_0}{2|\alpha|}$$

finalmente, se obtiene para la densidad de estados la expresión:

$$N(E) = \frac{1}{2\pi|\alpha|\sqrt{1 - \left(\frac{E_k - E_0}{2|\alpha|}\right)^2}} \quad (\text{I} - 144)$$

En la Figura 22 se ha representado  $E_k$  y  $N(E)$  en la primera zona de Brillouin.

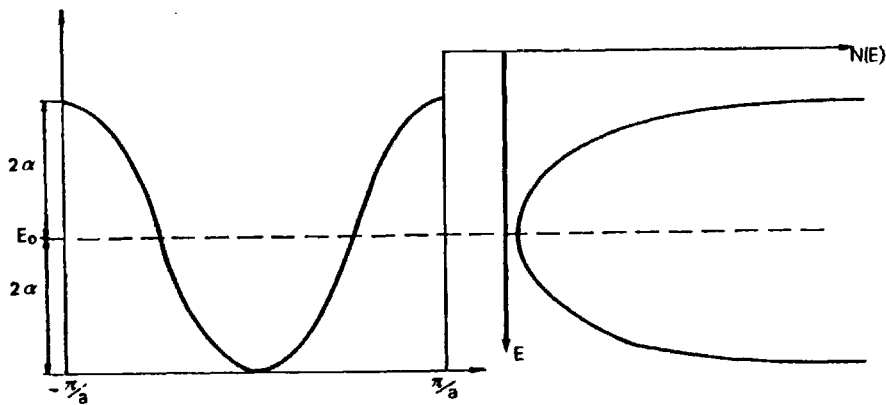


Figura 22

#### I.4-2 Cálculo de la función de Green de un metal sin superficie

La función de Green,  $G$ , para un sistema de Hamiltoniano  $H$  se define por la expresión:

$$(w - H) G = I$$

$$G = \frac{I}{w - H} \quad (\text{I} - 145)$$

cerrando este operador por medio de funciones Wannier (12), se obtiene:

$$\langle f_i | G | f_j \rangle = \langle f_i | \frac{1}{w - H} | f_j \rangle \quad (\text{I} - 146)$$

Como las funciones Bloch son funciones propias de  $H$ , es conveniente desarrollar el segundo miembro de (I - 146) en funciones Bloch. Empleando la transformación Bloch-Wannier (véase Apéndice B)

$$| f_i \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ikR_i} | f_k \rangle$$

estando la suma extendida a la primera zona de Brillouin (ver más adelante). Por tanto (I - 146) se puede escribir:

$$\begin{aligned} \langle f_i | G | f_j \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{kk'} e^{-ikR_i} \langle f_k | \frac{1}{w-H} | f_{k'} \rangle e^{-ik'R_j} = \\ &= \frac{1}{N} \sum_k e^{ik(R_j - R_i)} \frac{1}{w - E_k} \end{aligned} \quad (\text{I} - 147)$$

lo que indica que los elementos de matriz de  $G$ , en representación Wannier, solo dependen de  $(R_j - R_i)$ , de donde se deduce que  $G^{ij}$  es un invariante de la red.

Llamando a  $\langle f_i | G | f_j \rangle = G^{\Delta R} = G^{na}$  :

$$G^{\Delta R} = \frac{1}{N} \sum_k \frac{e^{ikna}}{w - E_k}$$

$$G^{na} = \frac{1}{N} \sum_k \frac{e^{ikna}}{w - E_0 - 2\alpha \cos ka} \quad (\text{I} - 148)$$

Vamos a pasar ahora el sumatorio en  $k$  a integral, pues en la banda los estados forman un continuo. Para ello hay que estudiar como varía  $k$  cuando pasa de ser un índice discreto en el sumatorio a un índice continuo en la integral.

Sabemos que las funciones Bloch son de la forma:

$$f_k(r) = e^{ikr} u_k(r)$$

siendo  $u_k$  una función periódica con la periodicidad de la red. Por supuesto, las  $f_k$  deben cumplir las condiciones cíclicas de Born-Von Karman (6) lo que quiere decir que:

$$e^{ik(r+L)} = e^{ikr} \Rightarrow e^{ikL} = 1 = e^{i2\pi n}$$

de donde

$$kL = 2\pi n \Rightarrow k_n = \frac{2\pi}{L} n$$

Los valores permitidos de  $k$  están, por tanto, separados por una distancia  $\Delta k = 2\pi/L$ . Al ir aumentando  $n$  va aumentando  $k_n$ , hasta llegar al valor  $K_N = \frac{2\pi}{L} N = \frac{2\pi}{a}$ , extremo de la primera zona de Brillouin que contiene, pues, los  $N$  primeros valores de  $k$ . Para transformar la suma hay, por tanto, que integrar en un intervalo  $2\pi/a$ , es decir, entre 0 y  $2\pi/a$  o entre  $-\pi/a$  y  $\pi/a$  pero con un factor de peso que nos asegure la normalización correcta. Es decir:

$$\sum_k 1 = N \Rightarrow \int_{-\pi/a}^{\pi/a} A dk = N$$

y por tanto

$$A \frac{2\pi}{a} = N \Rightarrow A = \frac{Na}{2\pi} = \frac{L}{2\pi} = \frac{1}{\Delta k}$$

luego el factor de peso  $A$  es justamente la densidad de modos en el espacio  $k$  como era de esperar.

El paso de sumatorio a integral es ya inmediato

$$\sum_k F_k = \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{L}{2\pi} dk F_k$$

Según lo anterior, la expresión (I - 148) se convertirá en la integral:

$$G^{na} = \frac{L}{N} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{dk}{2\pi} \frac{e^{ikna}}{w - E_0 + 2\alpha \cos ka} \quad (\text{I - 149})$$

con  $\alpha = |\alpha|$  positivo.

Esta integral se resuelve por el siguiente procedimiento (14): con el cambio de variable

$$ka = x \quad dk = \frac{dx}{a}$$

se convierte en:

$$G^n = \frac{L}{N} \frac{1}{a} \int_0^{2\pi} \frac{dx}{2\pi} \frac{e^{inx}}{w - E_0 + 2\alpha \cos x} =$$

$$= \int_0^{2\pi} \frac{dx}{2\pi} \frac{e^{inx}}{2\alpha} \frac{1}{\frac{w-E_0}{2\alpha} + \cos x} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} dx \frac{e^{inx}}{\xi + \cos x} \quad (I - 150)$$

donde  $\xi = \frac{w - E_0}{2\alpha}$

Teniendo en cuenta que  $\cos x = \frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2}$ , haciendo el cambio de variable

$$e^{ix} = Z \quad dx = \frac{dZ}{iZ}$$

y observando que integrar en  $x$  de  $-\pi$  a  $\pi$  equivale a integrar en  $Z$  sobre la circunferencia  $C$  de radio unidad, la expresión (I - 150) toma la forma

$$G^n = \frac{1}{4\pi\alpha} \int_C \frac{dZ}{iZ} \frac{2Z^n}{2\xi + (Z + \frac{1}{Z})} =$$

$$= \frac{1}{2\pi i \alpha} \int_C dZ \frac{Z^n}{Z^2 + 2\xi Z + 1}$$

donde el denominador, ecuación de segundo grado en  $Z$ , tiene dos soluciones que constituyen los polos de la integral:

$$Z_{\pm} = -\xi \pm \sqrt{\xi^2 - 1}$$

Si  $\xi^2 > 1$  ambos polos son reales y si  $\xi^2 < 1$  son complejos conjugados.

El valor de esta integral será la suma de los residuos de los polos que estén dentro del círculo unidad. Se pueden distinguir, según la posición de los polos, varios casos y asociarlos al valor de la diferencia  $E - E_0$ , teniendo en cuenta que  $\xi = (w - E_0) / 2\alpha$  y que  $E = E_0 \pm 2\alpha$  corresponden a las energías límite de la banda del metal.

Expresemos  $G^n$  en función de las raíces  $Z_{\pm}$  del denominador:

$$G^n = \frac{1}{2\pi i \alpha} \int_C dz \frac{z^n}{(z-Z_+)(z-Z_-)}$$

y pasemos a estudiar los diferentes casos.

1º. Caso en que  $E < E_0 - 2\alpha$ , es decir, que el electrón tenga una energía menor a la del extremo inferior de la banda

$$E - E_0 < -2\alpha$$

$$\xi = \frac{E - E_0}{2\alpha} < -1 \Rightarrow \xi^2 > 1$$

Luego, tanto  $Z_+$  como  $Z_-$  son reales y

$$Z_+ Z_- = (-\xi + \sqrt{\xi^2 - 1})(-\xi - \sqrt{\xi^2 - 1}) = 1$$

lo que indica que una solución está dentro del círculo unidad y la otra fuera.

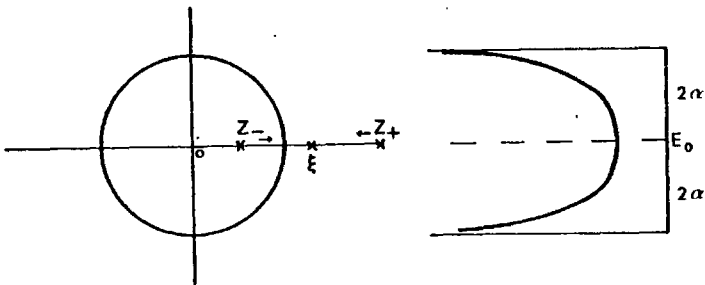


Figura 23

En este caso, la integral será:

$$\begin{aligned}
 G^n &= \frac{1}{2\pi i \alpha} (2\pi i \text{ Residuo en } z_-) = \\
 &= \frac{2\pi i}{2\pi i \alpha} \frac{z_-^n}{z_- - z_+} = \frac{1}{\alpha} \frac{(-\xi - \sqrt{\xi^2 - 1})^n}{-2\sqrt{\xi^2 - 1}} = \\
 &= \frac{-\left(\xi + \sqrt{\xi^2 - 1}\right)^n \pi}{2\alpha \sqrt{\xi^2 - 1}} (-1)^n \quad (I - 151)
 \end{aligned}$$

2º. El electrón tiene una energía que está dentro de la banda:

$$E_0 - 2\alpha < E < E_0 + 2\alpha \Rightarrow -1 < \frac{E - E_0}{2\alpha} < 1 \Rightarrow \xi^2 < 1$$

En este caso, los dos polos  $z_+$  y  $z_-$  de la integral son complejos conjugados.

$$z_+ = -\xi + i\sqrt{1 - \xi^2} \quad |z_+| = (z_+ z_+^*)^{1/2} = (\xi^2 + 1 - \xi^2)^{1/2} = 1$$

$$z_- = \xi - i\sqrt{1 - \xi^2} \quad |z_-| = (z_- z_-^*)^{-1/2} = (\xi^2 + 1 - \xi^2)^{1/2} = 1$$

y ambos están en la circunferencia de radio unidad; sus argumentos son  $-\frac{\sqrt{1-\xi^2}}{\xi}$  y  $\frac{\sqrt{1-\xi^2}}{\xi}$  para  $z^+$  y  $z^-$ , respectivamente.

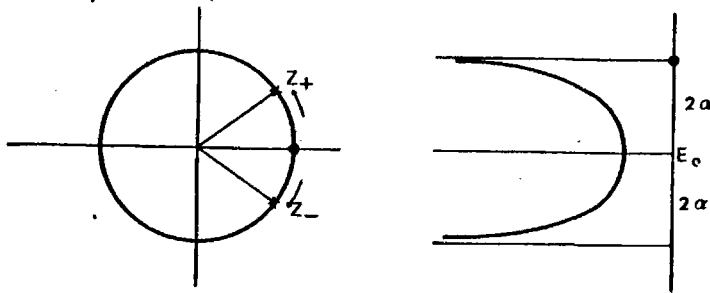


Figura 24

Los residuos en ambos polos son

$$R_+ = \frac{(-\xi + i\sqrt{1-\xi^2})^n}{2i\alpha\sqrt{1-\xi^2}} = \frac{(-1)^n}{\alpha} \frac{(\xi - i\sqrt{1-\xi^2})^n}{2i\sqrt{1-\xi^2}}$$

$$R_- = \frac{(-\xi - i\sqrt{1-\xi^2})^n}{-2i\alpha\sqrt{1-\xi^2}} = -\frac{(-1)^n}{\alpha} \frac{(\xi + i\sqrt{1-\xi^2})^n}{2i\sqrt{1-\xi^2}}$$

Como ambos polos están en la circunferencia se pueden elegir distintos caminos de integración dejando un polo dentro y el otro fuera, o ambos dentro. Si dejamos el polo  $z^+$  dentro y el  $z^-$  fuera, se obtiene:

$$G^{n(+)} = \frac{2\pi i}{2\pi\alpha i} R_+ = \frac{(\xi - i\sqrt{1-\xi^2})^n}{2\alpha i\sqrt{1-\xi^2}} (-1)^n \quad (I - 152)$$

y si dejamos el  $Z^-$  dentro y el  $Z^+$  fuera:

$$G^{n(-)} = \frac{2\pi i}{2\pi \alpha i} R_- = - \frac{(\xi + i \sqrt{1 - \xi^2})^n}{2\alpha i \sqrt{1 - \xi^2}} (-1)^n \quad (I - 153)$$

3º. En este caso, el electrón tiene una energía por encima de la del nivel superior de la banda del metal

$$E > E_0 + 2\alpha, \quad E - E_0 > 2\alpha \Rightarrow \frac{E - E_0}{2\alpha} > 1 \Rightarrow \xi^2 > 1$$

y tanto  $Z_+$  como  $Z_-$  son reales y, como en el primer caso, uno está dentro del círculo y otro fuera. En este caso la solución interior es la  $Z_{(+)}$ .

$$G^n = \frac{1}{2\pi i \alpha} (2\pi i \times \text{Residuo } Z_+) =$$

$$= \frac{(-\xi + \sqrt{\xi^2 - 1})^n}{2\alpha \sqrt{\xi^2 - 1}} = \frac{(\xi - \sqrt{\xi^2 - 1})^n}{2\alpha \sqrt{\xi^2 - 1}} (-1)^n \quad (I - 154)$$

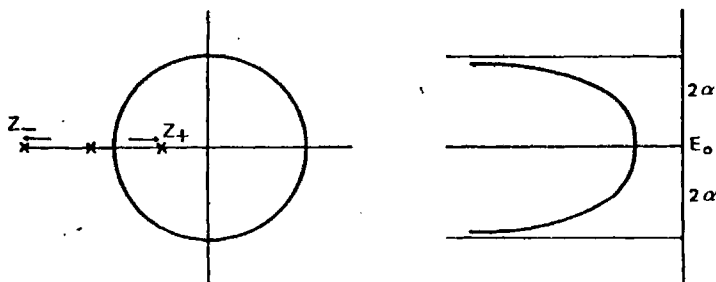


Figura 25

Trajectory de  $Z_+$  y  $Z_-$  en el caso en que  $E_0$  esté por encima de la banda

Podemos resumir las tres situaciones diciendo que la función de Green tiene una expresión cuando la energía considerada está por encima de la de la banda del metal y otra expresión cuando la energía está por debajo, en tanto que, cuando la energía está dentro de la banda,  $G^n$  tiene dos expresiones.

Esto parece, a primera vista, una situación en extremo ambigua e insatisfactoria. Sin embargo, estamos frente a una situación típica del "scattering", ya que las dos expresiones para  $G$ ,  $G^{(\pm)}$ , dadas por las ecuaciones (I - 152) y (I - 153), corresponden a diferentes condiciones de contorno.  $G^{(+)}$  y  $G^{(-)}$  corresponden, respectivamente a condiciones de contorno de onda saliente (causal o retardada) y onda entrante (anticausal o avanzada). La primera está asociada con el límite  $w \rightarrow E + i\eta$  y la segunda con el límite  $w \rightarrow E - i\eta$ , es decir,  $G^{(\pm)}(E) = G(E \pm i\eta)$ .

Esto se ve fácilmente sin más que seguir la evolución de  $\sqrt{\xi^2 - 1}$  desde  $\xi < -1$  hasta  $\xi > 1$ . Podemos pasar de (I - 151) a (I - 152) y (I - 154) haciendo

$$\sqrt{\xi^2 - 1} \rightarrow -1 \sqrt{1 - \xi^2} \rightarrow (-1)^2 \sqrt{\xi^2 - 1}$$

es decir, haciendo saltar el argumento de la raíz en  $-\frac{\pi}{2}$  al pasar por  $\xi = -1$  y otra vez en  $-\frac{\pi}{2}$  al pasar por  $\xi = 1$ . Esto corresponde a bordear los puntos  $\xi = \pm 1$  por encima del eje real, como se indica en la Figura 26, lo cual es equivalente a sustituir  $\xi$  por  $\xi + i\eta$ ,

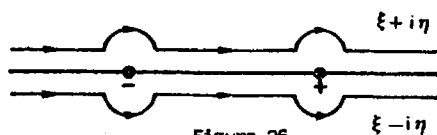


Figura 26

es decir,  $E$  por  $E + i\eta$ . Análogamente, podemos pasar de (I - 151) a (I - 154) por (I - 153) haciendo

$$\sqrt{\xi^2 - 1} \rightarrow i \sqrt{1 - \xi^2} \rightarrow i^2 \sqrt{\xi^2 - 1}$$

que corresponde a pasar los puntos de ramificación de la raíz,  $\xi = \pm 1$ , por debajo del eje real, y por tanto a sustituir  $E$  por  $E - i\eta$ .

#### I.4-3 Cálculo de la función de Green de un metal con superficie

Hasta ahora hemos considerado el metal unidimensional, infinito y sin superficie; conocemos su hamiltoniano,  $H^B$ , y su función de Green,  $G^B$ . Nos interesa ahora conocer la función de Green de metal mono-dimensional pero con superficie (7),  $G^S$ , (ya que un átomo que interactúa con el metal ve una densidad de estados que es la del metal con superficie), es decir, teniendo en cuenta el efecto que produce la superficie en el metal. Hallamos la diferencia entre las inversas de la función de Green del metal sin superficie y con superficie

$$\frac{G^{B-1} = (w - H^B)}{G^{S-1} = (w - H^S)} \\ \frac{G^{B-1} - G^{S-1}}{(G^B)^{-1} - (G^S)^{-1}} = H^S - H^B$$

multiplicando por  $G^S$  por la izquierda y por  $G^B$  por la derecha:

$$G^S - G^B = G^S (H^S - H^B) G^B \\ G^S = G^B + G^S (H^S - H^B) G^B \quad (I - 155)$$

expresión conocida como ecuación de Dyson.

Tomando elementos de matriz:

$$G_{ij}^S = G_{ij}^B + \sum_{kl} G_{ik}^S (H_{kl}^S - H_{kl}^B) G_{lj}^B \quad (I - 156)$$

y los elementos de la traza, diagonales, serán:

$$G_{ii}^S = G_{ii}^B + \sum_{k1} G_{ik}^S (H_{k1}^S - H_{k1}^B) G_{ii}^B \quad (I - 157)$$

que expresa que la densidad de estados del metal con superficie es igual que la del metal sin superficie modificada por el factor:

$$\sum_{k1} G_{ik}^S (\Delta H)_{k1} G_{ii}^B$$

Cuando  $\Delta H = 0$ , salvo que  $G_{ik}^S = \infty$ , se cumple que  $G_{ii}^S = G_{ii}^B$ . Es claro que ésto ocurrirá lejos de la superficie, cuando  $H_{ik}^S = H_{ik}^B$ .

Vamos ahora a hacer la simplificación siguiente:

Solo existen interacciones entre vecinos de primer orden, es decir:

$$\begin{aligned} H_{ij}^S &\neq 0 && \text{si } |i - j| = 1 \\ H_{ij}^S &= 0 && \text{si } |i - j| > 1 \end{aligned} \quad (I - 158)$$

$$H_{ij}^S = H_{ij}^B$$

Con estas consideraciones y las condiciones (I - 158), sabiendo que los átomos de índices  $i < 0$  y los de  $k < 0$  están dentro del metal y los de índice  $l > 0$  fuera del metal, tendremos que:

$$\begin{aligned} \text{para } k, l < 0 &\Rightarrow H^S = H^B \Rightarrow \Delta H = 0 \\ \text{para } l > 0 &\Rightarrow k - l \neq 1 \Rightarrow H_{ij}^S = 0 \end{aligned}$$

ya que la superficie corta en 0 y  $H_{ij}^B = 0$

Luego la única pareja de índices que no anula  $\Delta H$  es la  $k = 0$  y  $l = 1$ .  
La fórmula (I - 157) quedará

$$G_{00}^S = G_{00}^B - G_{00}^S H_{01} G_{10}^B \quad (\text{I - 159})$$

de donde se obtiene:

$$G_{00}^S = \frac{G_{00}^B}{1 + H_{01}^B G_{10}^B} \quad (\text{I - 160})$$

que indica que la función de Green del metal con superficie,  $G_{00}^S$ , tiene algunos polos más que la del metal sin superficie, los correspondientes a las soluciones de la ecuación:

$$1 + H_{01}^B G_{10}^B = 0 \quad (\text{I - 161})$$

Estos polos, que aparecen al introducir el efecto de superficie, son estados de superficie intrínsecos y no tiene por qué cumplir las condiciones de Bon-von Kármán. Aún en el caso en que no se anule el denominador de (I - 160), la banda en el átomo  $i = 0$  es diferente en el caso  $G_{00}^S$  que en el  $G_{00}^B$ .

Teniendo en cuenta todo esto y que  $G_{00}^B = G_{ii}^B$  corresponde a las expresiones (I - 151), (I - 152), (I - 153) y (I - 154) del apartado anterior, vamos a calcular la función de Green del metal con superficie y sin superficie en los tres casos considerados antes.

Llamaremos  $H_{01} = H_{10} = -\alpha$  y tomamos en primer lugar la  $G_{ij}^B$  que corresponde a  $E < E_0 - 2\alpha$ , es decir, por debajo y fuera de

la banda de conducción (expresión (I - 151) ); en este caso

$$G_{ij}^B = - \frac{(\xi + \sqrt{\xi^2 - 1})^{|i-j|}}{2\alpha \sqrt{\xi^2 - 1}} (-1)^{|i-j|} \quad (I - 162)$$

ya que  $G_{ij}^B$  solo depende de la distancia entre el átomo  $i$  y el átomo  $j$ . Sustituyendo en (I - 160) se obtiene:

$$\begin{aligned} G_{00}^S &= \frac{\frac{-1}{2\alpha \sqrt{\xi^2 - 1}}}{1 - \alpha \frac{\xi + \sqrt{\xi^2 - 1}}{2\alpha \sqrt{\xi^2 - 1}}} = \frac{-1}{\alpha(\sqrt{\xi^2 - 1} - \xi)} = \\ &= \frac{\sqrt{\xi^2 - 1} + \xi}{\alpha} \quad (I - 163) \end{aligned}$$

lo que indica que en este caso  $G_{00}^S$  es real, la densidad de estados  $N_{00}^S(E) = 0$ , y por lo tanto no hay ni anchura de línea ni distribución de electrones. Se puede ver que  $G_{00}^B$  y  $G_{00}^S$  son diferentes:

$$\begin{aligned} G_{00}^B &= \frac{-1}{2\alpha \sqrt{\xi^2 - 1}} \quad (a) \\ G_{00}^S &= \frac{\xi + \sqrt{\xi^2 - 1}}{\alpha} \quad (b) \end{aligned} \quad (I - 164)$$

Cuando  $\xi < 1$ , es decir, cuando nos movemos en las energías que están en la banda, tomamos la  $G^B(E + i\eta)$ , (I - 152):

$$G_{01}^B = - \frac{\xi - i \sqrt{1 - \xi^2}}{2 \alpha i \sqrt{1 - \xi^2}}$$

(I - 165)

$$G_{00}^B = \frac{1}{2 \alpha i \sqrt{1 - \xi^2}}$$

y sustituyendo en (I - 160) se obtiene:

$$G_{00}^S = \frac{\frac{1}{2 \alpha i \sqrt{1 - \xi^2}}}{1 + \alpha \frac{\xi - i \sqrt{1 - \xi^2}}{2 \alpha i \sqrt{1 - \xi^2}}} = \frac{\xi - i \sqrt{1 - \xi^2}}{\alpha}$$

expresión que coincide con (I - 164, b) si en (I - 164) hacemos  $\xi^2 < 1$ .

Así:

$$G_{00}^B = \frac{1}{2 \alpha i \sqrt{1 - \xi^2}} \quad (a)$$

(I - 166)

$$G_{00}^S = \frac{\xi - i \sqrt{1 - \xi^2}}{\alpha} \quad (b)$$

Veamos ahora la diferencia que hay en la densidad de estados del metal al considerar éste con superficie o sin ella.

Como vimos anteriormente:

$$N(E) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G_{00}$$

Para el metal sin superficie la expresión de la densidad de estados es:

$$N(E) = \frac{1}{2\alpha\pi\sqrt{1-\xi^2}}$$

y para el metal con superficies:

$$N_0^S(E) = \frac{\sqrt{1-\xi^2}}{\pi\alpha}$$

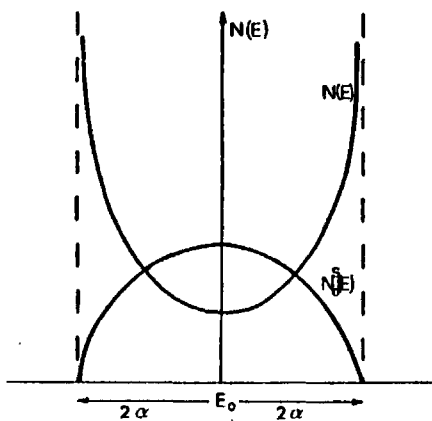


Figura 27

Si se pasa a valores de  $\xi$  mayores que 1, se obtiene de nuevo una expresión real igual a (I - 164, b). Cambiando  $\xi$  por  $-\xi$ :

$$G_{00}^S = \frac{\xi - \sqrt{\xi^2 - 1}}{\alpha} \quad (\text{I - 167})$$

que, al igual que la (I - 164, b), es real, lo que indica que no hay distribución de electrones.

Calculemos, a continuación, la expresión de  $N(E)$  en el átomo que ocupa el lugar  $i = -n$ .

Tomando la expresión (I - 156) y haciendo  $(H_{k1}^S - H_{k1}^B) = -H_{01}^B = \alpha$ , se obtiene:

$$G_{ij}^S = G_{ij}^B + G_{10}^S \alpha G_{ij}^B \quad (\text{I - 168})$$

que, con  $i = j = -n$ , queda reducida a

$$G_{-n,-n}^S = G_{-n,-n}^B + G_{-n,0}^S \alpha G_{1,-n}^B \quad (\text{I - 169})$$

y para obtener  $G_{-n,0}^S$  hacemos  $i = -n$  y  $j = 0$  en (I - 168):

$$G_{-n,0}^S = G_{-n,0}^B + G_{-n,0}^S \alpha G_{1,0}^B \quad (\text{I - 170})$$

$$G_{-n,0}^S = \frac{G_{-n,0}^B}{1 - \alpha G_{1,0}^B} \quad (\text{I - 171})$$

Sustituyendo (I - 171) en (I - 169) se obtiene

$$G_{-n,-n}^S = G_{-n,-n}^B + \frac{G_{-n,0}^B \alpha G_{1,-n}^B}{1 - \alpha G_{1,0}^B} \quad (\text{I - 172})$$

Se comprueba esta expresión para  $n = 0$ :

$$G_{00}^S = G_{00}^B + \frac{G_{00}^B \alpha G_{1,0}^B}{1 - \alpha G_{1,0}^B} = G_{00}^B \frac{1}{1 - \alpha G_{1,0}^B}$$

que es exactamente (I - 160) con  $H_{01} = -\alpha$ .

Vamos a emplear esta expresión (I - 172) para cualquier  $n$ . Así tendremos:

$$\begin{aligned}
 G_{-n,-n}^S &= \frac{1}{2\alpha i \sqrt{1-\xi^2}} + \frac{2(\xi - i\sqrt{1-\xi^2})^{2n+1} (-1)^{2n+1} / (2\alpha i \sqrt{1-\xi^2})^2}{1 + \alpha(\xi - i\sqrt{1-\xi^2}) / 2\alpha i \sqrt{1-\xi^2}} = \\
 &= \frac{1}{2\alpha i \sqrt{1-\xi^2}} \left[ 1 + \frac{(\xi - i\sqrt{1-\xi^2})^{2n+1} (-1)^{2n+1}}{i\sqrt{1-\xi^2} + \xi} \right] = \\
 &= \frac{1}{2\alpha i \sqrt{1-\xi^2}} \left[ 1 - (\xi - i\sqrt{1-\xi^2})^{2n+2} \right] = \frac{1 - (\xi - i\sqrt{1-\xi^2})^{2n+2}}{2\alpha i \sqrt{1-\xi^2}}
 \end{aligned}$$

(I - 173)

Haciendo  $n = 0$  en (I - 173):

$$\begin{aligned}
 G_{00}^S &= \frac{1 - \xi^2 + 1 - \xi^2 + 2i\xi \sqrt{1-\xi^2}}{2\alpha i \sqrt{1-\xi^2}} = \\
 &= \frac{1 - \xi^2 + i\xi \sqrt{1-\xi^2}}{\alpha i \sqrt{1-\xi^2}} = \frac{\xi - i\sqrt{1-\xi^2}}{\alpha}
 \end{aligned}$$

se ve que coincide con (I - 165), luego la expresión (I - 173) es correcta y la tomamos como expresión general de  $G_{-n,-n}^S$ . Hacemos en ella el siguiente cambio de variable:

$$\begin{aligned}
 \xi = \cos x & \quad \sqrt{1-\xi^2} = \text{sen } x & \quad x = 0, \pi \\
 & & \quad \xi = 1, -1
 \end{aligned}$$

con lo que queda:

$$G_{-n,-n}^S = \frac{1 - [\cos x - i|\text{sen } x|]^{2n+2}}{2\alpha i |\text{sen } x|} \quad \text{(I - 174)}$$

donde aparece  $|\operatorname{sen} x|$  por ser la raíz cuadrada de un cuadrado.

Transformando (I - 174), se obtiene

$$G_{-n,-n}^S = \frac{1 - e^{-i(2n+2)|x|}}{2 \alpha | \operatorname{sen} x |} \quad (\text{I - 175})$$

y empleando la identidad

$$1 = e^{i(n+1)|x|} e^{-i(n+1)|x|}$$

(I - 175) toma la forma:

$$\begin{aligned} G_{-n,-n}^S &= \frac{e^{-i(n+1)|x|} \left( e^{i(n+1)|x|} - e^{-i(n+1)|x|} \right)}{2 \alpha | \operatorname{sen} x |} = \\ &= \frac{e^{-i(n+1)|x|} | \operatorname{sen} (n+1)x |}{\alpha | \operatorname{sen} x |} = \\ &= \frac{[\cos(n+1)|x| - i \operatorname{sen}(n+1)|x|] \operatorname{sen}(n+1)|x|}{\alpha | \operatorname{sen} x |} \quad (\text{I - 176}) \end{aligned}$$

de donde se puede obtener la densidad de estados en el átomo  $i = -n$  de un metal con superficie:

$$N_{-n}(E) = \frac{1}{\pi} I_m G_{-n,-n}^S = \frac{\operatorname{sen}^2 (n+1)x}{\pi \alpha | \operatorname{sen} x |} \quad (\text{I - 177})$$

Recordando que la densidad de estados en el átomo  $n$  de un metal sin superficie es:

$$N^B(E) = \frac{1}{2\pi\alpha|\sin x|}$$

Se ve que  $N_{-n}(E)$  es el producto de  $N^B(E)$  por  $2 \sin^2(n+1)x$ . Veamos como son las distintas densidades de estados para los diferentes valores de  $n$ , es decir, a medida que nos vamos introduciendo en el interior del metal.

Como indica la Figura 28 el comportamiento de la densidad de estados del metal con superficie es similar al de un histograma que, cuando aumenta  $n$ , se va acercando a la envolvente.

#### I.5 ESTUDIO DE LA ADSORCION QUIMICA DE UNA PARTICULA SOBRE UNA SUPERFICIE METALICA CON UNA DENSIDAD DE ESTADOS $N(E)$ (2) (7)

Estudiaremos ahora la adsorción química de una partícula en una superficie de un metal con una densidad de estados superficial  $N(E)$  calculada a partir de

$$N(E) = \frac{-1}{\pi} \text{Im} G(E + i\eta)$$

El átomo que se adsorbe se supone, como en los apartados anteriores, que presenta un solo nivel  $|d\rangle$  y una energía  $E_d^0$  cuando está en el infinito

$$H_d |d\rangle = E_d^0 |d\rangle$$

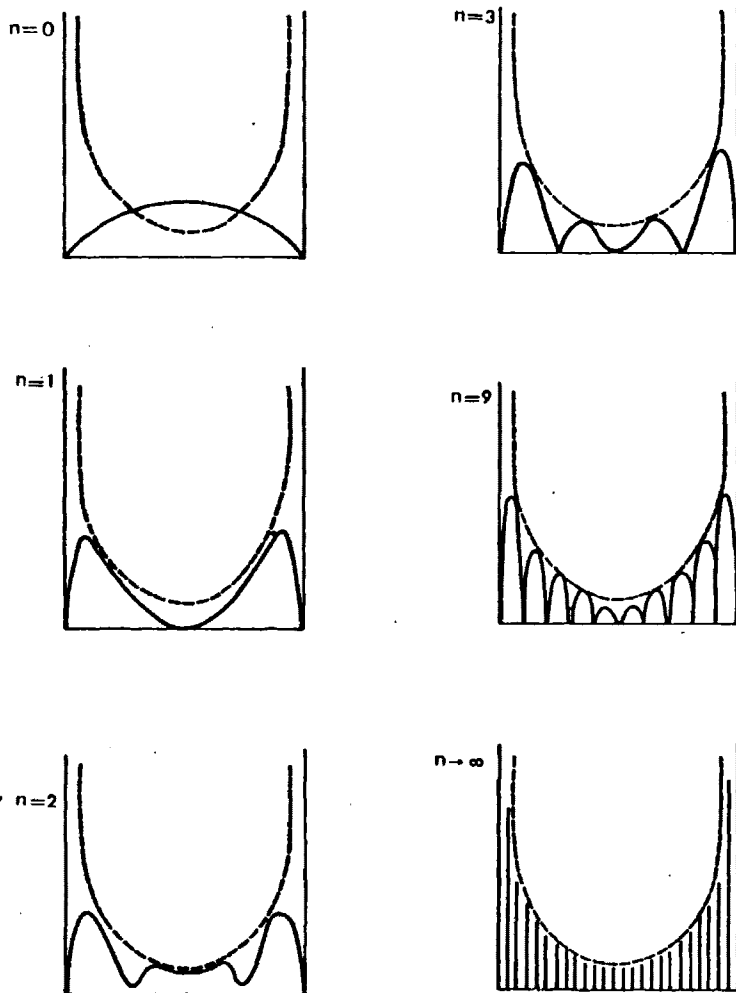


Figura 28.- Representación de la densidad de estados del metal con superficie para distintos planos cristalinos, mostrando como  $N^S(E)$  —  $N^B(E)$

Los estados propios del metal estarán representados por  $|k\rangle$  y tendrán unas energías  $E_k$ . La ecuación de Schrödinger para el metal será:

$$H_0 |k\rangle = E_k^0 |k\rangle$$

donde:

$$H_0 = \begin{pmatrix} H_{11} & & \\ & H_{22} & \\ & & H_{nn} \end{pmatrix}$$

en base  $|k\rangle$ .

Las funciones de Green del metal y del átomo cuando éstos se encuentran a distancia infinita serán:

$$G_M = \frac{1}{w - H_0} \qquad G_d = \frac{1}{w - H_d}$$

Cuando interaccionan el átomo y el metal se forma un nuevo sistema cuya función de Green es:

$$G = \frac{1}{w - H}$$

donde  $H$  es el hamiltoniano del sistema formado por el metal y el átomo que, en la base  $|k\rangle + |d\rangle$ , que suponemos ortonormal<sup>(\*)</sup>, será

<sup>(\*)</sup> Se vió en (I - 1) que aunque  $|k\rangle + |d\rangle$  no es ortonormal, la aproximación es válida ya que no modifica el resultado final más que en un factor  $S_{kd}(E_d^0 - w)$  que se puede añadir al final.

$$H = \left( \begin{array}{ccc|ccc} H_{11} & & & V_{d1} & & \\ & H_{22} & & V_{d2} & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ \hline & & & V_{1d} & & \\ & & & & V_{nd} & \\ & & & & & H_{dd} \end{array} \right)$$

donde se supone que solo existen interacciones  $V_{kd}$ .

Vamos a obtener ahora la representación de la nueva función de Green en la base  $|k\rangle + |d\rangle$ . Para ello se introduce el operador unidad

$$I = \sum_k |k\rangle \langle k| + |d\rangle \langle d|$$

en

$$(w - H) G = I \quad (I - 178)$$

y se multiplica por  $\langle k|$  por la izquierda y por  $|d\rangle$  por la derecha obteniéndose así la ecuación:

$$(w - E_k^0) G_{kd} - V_{kd} G_{dd} = 0 \quad (I - 179)$$

Para obtener  $G_{dd}$  actuamos de forma similar, pero cerrando (I - 178) por  $\langle d|$   $|d\rangle$ , llegando así a:

$$- \sum_k V_{dk} G_{kd} + (w - E_d^0) G_{dd} = 1 \quad (I - 180)$$

Las ecuaciones (I - 179) y (I - 180) forman un sistema que dará  $G_{dd}$ . Para ello se despeja  $G_{kd}$  en (I - 179):

$$G_{kd} = \frac{V_{kd}}{w - E_k^0} G_{dd}$$

que se sustituye en (I - 180):

$$\left[ - \sum_k V_{dk} \frac{1}{w - E_k^0} V_{kd} + (w - E_d^0) \right] G_{dd} = 1 \quad (\text{I} - 181)$$

y como  $G_M^0 = \frac{1}{w - E_k^0}$ , (I - 181) se puede escribir de la forma:

$$G_{dd} = \frac{1}{w - E_d^0 - \sum_k V_{dk} G_M^0 V_{kd}} \quad (\text{I} - 182)$$

donde  $G_M^0$  es la función de Green del metal antes de la interacción que, en nuestro modelo, se considera con superficie en este estudio. Luego:

$$G_M^0 = \frac{1}{\alpha} (\xi - i \sqrt{1 - \xi^2}) \quad (\text{I} - 183)$$

donde, como sabemos,  $\xi = \frac{w - E_0}{2\alpha}$  siendo  $E_0$  la energía del centro de la banda, y  $w = 2\alpha\xi + E_0$ .

Así, la función de Green del átomo adsorbido es:

$$G_{dd} = \frac{1}{w - E_d^0 - \sum_k V_{dk} \left[ \frac{1}{\alpha} (\xi - i \sqrt{1 - \xi^2}) \right] V_{kd}}$$

Ahora, una vez fijado  $G_M^0$  nos queda fijar  $V_{dk}$ . Seguiremos con la hipótesis de que solo hay interacción entre vecinos de primer orden:

$$\begin{aligned} V_{dk} &= 0 && \text{cuando } k \neq 0 \\ V_{kd} &= \beta && \text{cuando } k = 0 \end{aligned}$$

y así

$$G_{dd} = \frac{1}{w-E_d^0 - \frac{\beta^2}{\alpha} \left[ \xi - i \sqrt{1-\xi^2} \right]} \quad (I - 184)$$

Conocida esta expresión, obtendremos la densidad de estados

$$\begin{aligned} N(E) &= -\frac{1}{\pi} I_m G_{dd} = \frac{1}{\pi} I_m \frac{1}{w-E_d^0 - \frac{\beta^2}{\alpha} \left[ \xi - i \sqrt{1-\xi^2} \right]} = \\ &= \frac{1}{\pi} \frac{\frac{\beta^2}{\alpha} (1-\xi^2)}{\left( w-E_d^0 - \frac{\beta^2}{\alpha} \xi \right)^2 + \left[ \frac{\beta^2}{\alpha} \sqrt{1-\xi^2} \right]^2} \quad (I - 185) \end{aligned}$$

Si comparamos esta expresión con la (I - 183) se ve que la densidad de estados de la superficie limpia  $\left( -\frac{1}{\pi} I_m G_M^0 \right)$  coincide con el numerador de la densidad de estados en el átomo quimisorbido. Es decir, que la densidad de estados en el átomo quimisorbido es la de la superficie limpia pero modulada por el denominador.

Una vez conocida la densidad de estados se pasa a estudiar la adsorción. Para ello habrá que hallar los polos de la función de

Green, es decir, las raíces de

$$G_{dd}^{-1}(\xi + i\eta) = w - E_d^0 - \frac{\beta^2}{\alpha} \left[ \xi - i \sqrt{1 - \xi^2} \right] = 0$$

Se hace el cambio

$$\xi - \xi_d = \frac{w - E_d^0}{2\alpha}, \quad \beta/2\alpha = \gamma$$

y resulta:

$$\begin{aligned} G_{dd}^{-1}(\xi + i\eta) &= 2\alpha(\xi - \xi_d) - 4\alpha\gamma^2(\xi - i\sqrt{1 - \xi^2}) = \\ &= 2\alpha \left[ \xi(1 - 2\gamma^2) - \xi_d + 2i\gamma^2\sqrt{1 - \xi^2} \right] \end{aligned}$$

La función de Green, una vez racionalizada, será:

$$G_{dd}(\xi + i\eta) = \frac{1}{2\alpha} \frac{(1 - 2\gamma^2)\xi - \xi_d - 2i\gamma^2\sqrt{1 - \xi^2}}{\left[ (1 - 2\gamma^2)\xi - \xi_d \right]^2 + 4\gamma^4(1 - \xi^2)} \quad (I - 186)$$

cuyo denominador hemos de anular para hallar los polos:

$$\begin{aligned} \left[ (1 - 2\gamma^2)\xi - \xi_d \right]^2 + 4\gamma^4(1 - \xi^2) &= 0 \\ \xi^2(1 - 4\gamma^2) - \xi \left[ 2(1 - 2\gamma^2)\xi_d \right] + \left[ \xi_d^2 + 4\gamma^4 \right] &= 0 \end{aligned}$$

$$\xi = \frac{(1-2\gamma^2)\xi_d \pm \sqrt{(1-2\gamma^2)\xi_d^2 - (1-4\gamma^2)(\xi_d^2 + 4\gamma^4)}}{1-4\gamma^2} =$$

$$= \frac{(1-2\gamma^2)\xi_d \pm 2\gamma\sqrt{\xi_d^2 + 4\gamma^2 - 1}}{1-4\gamma^2} \quad (\text{I - 187})$$

Estudiamos ahora la naturaleza de estas raíces en función de  $\xi_d$  y  $\gamma$ .  
Según sea el discriminante tendremos:

$$\xi_d^2 + 4\gamma^2 - 1 \left\{ \begin{array}{l} > 0 & \text{dos raíces reales} \\ = 0 & \text{una sola raíz real} \\ < 0 & \text{dos raíces complejas y conju-} \\ & \text{gadas.} \end{array} \right.$$

Esta clasificación de las raíces puede verse gráficamente dibujando la circunferencia  $\xi_d^2 + 4\gamma^2 - 1 = 0$ .

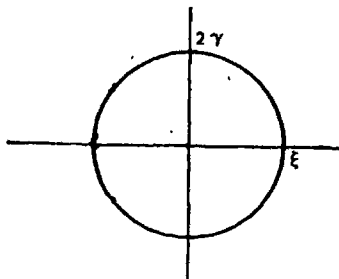


Figura 29

La parte interior de la circunferencia es la región donde los polos son complejos, es decir, donde la anchura de línea es no nula. En la circunferencia las raíces son reales y fuera de ella también.

Veamos ahora que ocurre cuando las raíces están fuera de la banda, es decir,

$|\xi| > 1$ . Anulando el denominador de (I - 186) se obtiene:

$$\left[ (1-2\gamma^2)\xi - \xi_d \right]^2 = 4\gamma^4(\xi^2 - 1) \quad (\text{I - 188})$$

El primer miembro, al estar elevado al cuadrado, será positivo a menos que la expresión dentro del paréntesis sea imaginaria, es decir, será:

positivo si	$ \xi  > 1$
negativo si	$ \xi  < 1$
y nulo si	$ \xi  = 1$

Este último nos da dos parábolas para  $\xi = 1$  y  $\xi = -1$  en las variables  $\xi$  y  $2\gamma$  que limitan cuatro de las cinco zonas representadas en la Figura 30.

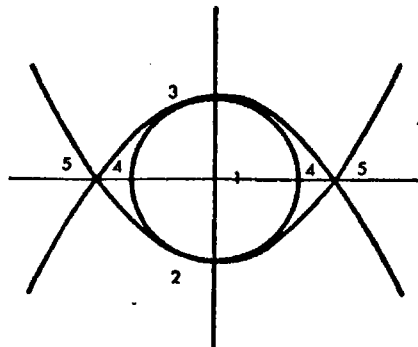


Figura 30

Para  $\xi > 1$  (I - 188) implica que

$$1 - 2\gamma^2 < \xi_d \Rightarrow \xi_d - 1 > -2\gamma^2$$

que es la zona por encima de la parábola invertida

mientras que para  $\xi < -1$

$$2\gamma^2 - 1 > \xi_d \Rightarrow \xi_d + 1 < 2\gamma^2$$

que es la zona por debajo de la parábola normal.

Estas dos condiciones, junto con la de la existencia de raíces complejas:

$$\xi_d^2 + 4\gamma^2 < 1$$

nos permiten dibujar en la Figura 30 cinco zonas claramente diferenciadas, que explicamos a continuación:

Zona 1: Es el interior de la circunferencia, donde hay dos raíces complejas conjugadas.

Zona 2: Situada debajo de la parábola normal. En ella hay una raíz real es decir, un estado localizado por debajo de la banda.

Zona 3: Situada encima de la parábola invertida. Tiene una raíz real, es decir, un estado localizado situado por encima de la banda.

Zona 4: Limitada por la circunferencia y las parábolas. Aunque hay raíces reales, éstas son incompatibles con el criterio de localización, luego no hay estados localizados en torno a la impureza.

Zona 5: Parte común a las zonas 2 y 3. Aquí encontramos dos raíces, una con  $\xi > 1$  y otra con  $\xi < -1$ , es decir, aparecen dos estados localizados, uno por encima y otro por debajo de la banda.

Hay que tener en cuenta que esta es una gráfica respecto a los ejes  $\xi_d$  y  $2\gamma = \beta/\alpha$ , que son los dos parámetros del problema de quimisorción. Diferentes valores de  $\xi_d$  y  $\gamma$  corresponden a distintos sistemas átomo-metal. Es decir, a un sistema dado le corresponderá un valor definido de la pareja  $(\xi_d, \gamma)$  ésto es, un punto en el diagrama anterior, y según en que zona esté situado dicho punto podremos saber que tipo de estados de adsorción química se van a encontrar.

I.6 ESTUDIO DE LA DISTRIBUCION DE CARGA EN EL SISTEMA PARTICULA-SOLIDO

Por último se estudiará la carga del adsorbato que es lo que nos permite conocer si se produce o no la adsorción, ya que sabemos que si esto ocurre la carga es superior a cero. Para ello estudiemos el comportamiento de la función de Green de la partícula adsorbida:

$$G_{dd} = \frac{1}{w - E_d^0 - \Sigma_d(w)}$$

en torno al polo  $w_d = E_d^0 + \Sigma_d(w_d)$ .

Si hacemos un desarrollo en serie de  $\Sigma_d(w)$  en torno al polo:

$$\Sigma_d(w) = \Sigma_d(w_d) + (w - w_d) \left( \frac{d \Sigma_d(w)}{dw} \right)_{w=w_d} + \dots$$

y teniendo en cuenta que  $\Sigma_d(w_d) = w_d - E_d^0$ :

$$\Sigma_d(w) = (w_d - E_d^0) + (w - w_d) \left( \frac{d \Sigma_d(w)}{dw} \right)_{w_d} + \dots$$

la función de Green toma la forma:

$$G_{dd} = \frac{1}{w - E_d^0 - (w_d - E_d^0) - (w - w_d) \left( \frac{d \Sigma_d(w)}{dw} \right)_{w_d}} = \frac{1}{1 - \left( \frac{d \Sigma_d(w)}{dw} \right)_{w_d}} = \frac{R_d}{w - w_d}$$

donde se ve que el residuo en  $w_d$  es

$$R_+ = 1 / 1 - \left( \frac{d \Sigma_d(w)}{dw} \right)_{w_d}$$

que, recordando las expresiones (I - 125) (I - 126) y (I - 127) la función de Green se podrá expresar

$$G_{dd} = \sum_i \frac{\langle d|f_i\rangle \langle f_i|d\rangle}{w - w_i} = \frac{\langle d|f_d\rangle \langle f_d|d\rangle}{w - w_d} + \sum_{i \neq d} \frac{\langle d|f_i\rangle \langle f_i|d\rangle}{w - w_i}$$

donde  $|f_i\rangle$  y  $w_i$  serían los estados y energías exactos del sistema.

En la vecindad de  $w = w_d$

$$G_{dd} \approx \frac{\langle d|f_d\rangle \langle f_d|d\rangle}{w - w_d} = \frac{\langle d|f_d\rangle^2}{w - w_d}$$

y comparando con el resultado anterior,

$$R_d = |\langle d|f_d\rangle|^2 = \left( 1 - \frac{\partial \Sigma_d}{\partial w} \right)_{w_d}^{-1}$$

Esto es, el residuo  $R_d$  de  $G$  en un polo nos da la carga localizada en el estado correspondiente. Este residuo  $R_d$  puede ser calculado bien evaluando la expresión anterior en función de  $\Sigma_d$ , o, lo que es a menudo mucho más fácil, a partir de la expresión para  $w_d = \xi_{\pm}$ . Recordemos que:

$$w_d = E_d^0 + \Sigma_d(w_d)$$

Derivamos respecto a  $E_d^0$  :

$$\frac{d w_d}{d E_d^0} = 1 + \left( \frac{\partial \Sigma_d(w)}{\partial w} \right)_{w_d} \frac{d w_d}{d E_d^0}$$

y por tanto,

$$\frac{d w_d}{d E_d^0} = \frac{1}{1 - \left( \frac{\partial \Sigma_d(w)}{\partial w} \right)_{w_d}}$$

que es precisamente el residuo en  $w_d$ . Es decir, si se deriva  $\xi_{\pm}$  con respecto a  $\xi_d$ , se obtiene el residuo de  $G_{dd}$  en  $\xi_{\pm}$  :

$$R_{\pm} = \frac{1}{1 - 4\nu^2} \left[ 1 - 2\nu^2 \pm 2\nu^2 \frac{\xi_d}{\sqrt{\xi_d^2 + 4\nu^2 - 1}} \right] \quad (\text{I} - 189)$$

Como se ha dicho antes,  $R_{\pm}$  será la densidad electrónica asociada con el estado localizado de energía  $\xi = \xi_{\pm}$ , es decir, la contribución de dicho estado a la carga localizada en torno a la impureza quimisorbida. Esta magnitud es proporcional a  $|\langle d | f_d \rangle|^2$  y por tanto esencialmente positiva. En este punto surge la siguiente dificultad: la expresión (I - 189) no tiene por qué ser necesariamente positiva y de hecho puede, incluso, llegar a predecir densidad negativa.

Esta dificultad desaparece cuando se estudia el comportamiento de  $R$  en las zonas de la figura 30. Se ve fácilmente que  $R$  es positivo en las zonas en que las raíces reales cumplen con el criterio de lo

calización y, por tanto corresponden a estados localizados (zonas 2 y 3).

La región en que  $R$  se hace negativo resulta ser precisamente aquella en la que las raíces (reales) no cumplen dicho criterio de localización y, por tanto, no corresponden a estados localizados (zona 4); el hecho de que estas raíces lleven asociada una densidad negativa nos corrobora en la idea de que no corresponden a estados físicos.

Veamos, para terminar, que la región de carga nula, es decir, la región fronterera entre las zonas de carga positiva y negativa, está constituida por las dos parábolas de la figura.

En efecto, la anulación de (I - 189) da:

$$\frac{1 - 2\gamma^2}{2\gamma^2} = \pm \frac{\xi_d}{\sqrt{\xi_d^2 + 4\gamma^2 - 1}}$$

que, después de algunas operaciones, conduce a

$$(1 - 4\gamma^2) \left\{ \xi_d^2 - (1 - 2\gamma^2)^2 \right\} = 0 \quad (\text{I} - 190)$$

Como el primer factor no puede anularse (ya que en caso contrario la ecuación de segundo grado degenera en una de primero y toda la discusión anterior, y en particular (I - 189) no es válida), la anulación de (I - 190) exige:

$$\begin{aligned} (1 - 2\gamma^2)^2 &= \xi_d^2 \\ 1 - 2\gamma^2 &= \pm \xi_d \end{aligned}$$

que son precisamente las dos parábolas de la figura 30.

## CAPITULO II

### PROCESOS FISICOS DE ADSORCION, DESORCION TERMICA Y DESORCION ELECTRONICA INDUCIDA

#### II.1 INTRODUCCION

En el Capítulo I se ha tratado de la adsorción de una molécula sobre la superficie de un metal, desde el punto de vista electrónico. En este Capítulo se aplicarán los resultados obtenidos y los modelos empleados anteriormente para describir los procesos físicos de adsorción, desorción térmica y desorción electrónica inducida. El conocimiento de estos procesos es importante ya que se utilizan en este trabajo como herramientas de estudio de la fase adsorbida y como medio de interpretación de resultados experimentales.

Los procesos de desorción citados, han sido empleados extensamente como medios de estudio de la interacción gas-sólido. La interpretación teórica de la desorción térmica data de 1924 (Frenkel)(15) y la de la desorción electrónica inducida de 1964 (Redhead, Menzel y Gomer) (16) (17) (18) (19). A pesar de estar basadas en modelos clásicos, estas teorías han estado vigentes hasta hace tres o cuatro años, fecha en que empiezan a aparecer algunos tratamientos mecanocuánticos.

Por estas razones se describen brevemente los modelos de estos fenómenos que existen en la actualidad. En el caso de la desorción electrónica inducida, se presenta además un nuevo modelo desarrollado, como los existentes, a nivel semicuantitativo.

II.2 CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL DE LA INTERACCION PARTICULA SUPERFICIE (APROXIMACION BORN-OPPENHEIMER)

Uno de los procedimientos más generalizados para caracterizar la interacción partícula adsorbida-superficie es el de las curvas de energía potencial del sistema en función de la distancia entre ambos elementos. A lo largo de esta memoria y en los trabajos de este campo se emplearán profusamente este tipo de curvas, tanto en las descripciones de los modelos existentes en la bibliografía y que se citan, como en la discusión de nuestros resultados experimentales. Además, el método Born-Oppenheimer es el complemento del cálculo de la energía electrónica llevado a cabo en el Capítulo I, pues añade a ésta, dentro de la aproximación adiabática, la aportación debida a los iones del cristal y de la partícula adsorbida. Asimismo, este tratamiento nos servirá como base de la discusión de la "mezcla de curvas", indispensable para entender fenómenos tan básicos como la adsorción activada, la adsorción con disociación, la ionización superficial y la interconversión entre estados.

La energía del sistema partícula-sólido se obtiene, una vez conocido el Hamiltoniano del sistema, H, resolviendo la correspondiente ecuación de Schrödinger. Si nos basamos en el modelo de metal unidimensional empleado en el Capítulo anterior (Figura 31 a) y despreciamos interacciones magnéticas y del tipo Spin-Spin, se obtiene:

$$\begin{aligned}
 H = & -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \nabla_a^2 + \sum_i \nabla_i^2 \right) - \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_N \frac{\nabla_N^2}{M_N} \right) + \\
 & + \sum_i \frac{e^2}{r_{ai}} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_n \frac{Z_A Z_N e^2}{r_{AN}} + \frac{1}{2} \sum_{N,M} \frac{Z_N Z_M e^2}{r_{NM}} - \\
 & - Z_A e^2 \left( \frac{1}{r_{Aa}} + \sum_N \frac{1}{r_{Na}} + \sum_i \frac{1}{r_{Ai}} \right) - \sum_{N,i} \frac{Z_N e^2}{r_{Ni}} \quad (\text{II} - 1)
 \end{aligned}$$

donde:  $m$  es la masa del electrón,  $M$  es la masa del ión y  $Z$  es el número atómico. Los subíndices se refieren:

- a al electrón del átomo adsorbido
- $i, f$  a los electrones de la banda
- A al ión del átomo adsorbido
- $N, M$  a los iones del metal

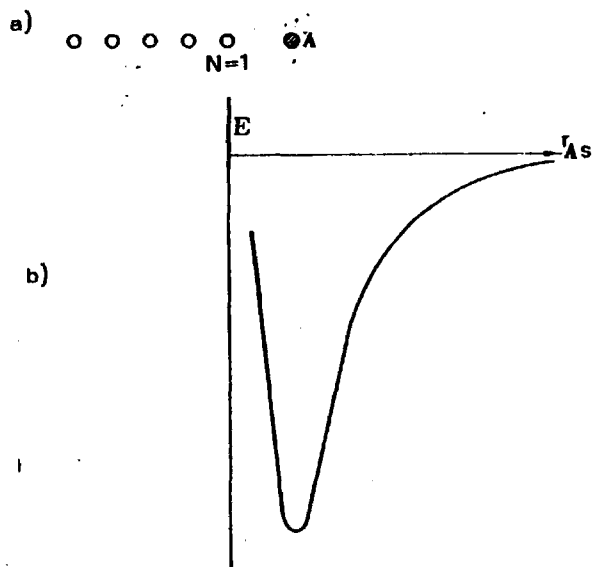


Figura 31.- a) Representación esquemática de una partícula A adsorbida sobre la superficie de un metal mono dimensional  
b) Curva de la energía potencial en función de la distancia del proceso de adsorción representado en a)

Si analizamos cada uno de los términos del Hamiltoniano (II - 1), en primer lugar encontramos los correspondientes a la energía cinética de los electrones del átomo adsorbido y del metal:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_a^2 \quad \Bigg| \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (\text{II} - 2)$$

En segundo lugar se hallan los términos correspondientes a la energía cinética de los núcleos:

$$-\frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 \quad \Bigg| \quad -\frac{\hbar^2}{2M_N} \sum_N \nabla_N^2 \quad (\text{II} - 3)$$

En tercer lugar se encuentran los términos que corresponden a la energía potencial de los electrones del sistema debido al campo de los demás electrones:

$$\sum_i \frac{e^2}{r_{ai}} \quad \Bigg| \quad + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{II} - 4)$$

A continuación está el término de energía potencial de los iones del sistema debida al campo iónico

$$\sum_N \frac{Z_A Z_N e^2}{r_{AN}} \quad \Bigg| \quad + \sum_{N,M} \frac{Z_N Z_M e^2}{r_{NM}} \quad (\text{II} - 5)$$

Y por último, el término correspondiente a la energía potencial de los electrones en el campo de los iones:

$$-Z_A e^2 \left( \frac{1}{r_{Aa}} + \sum_i \frac{1}{r_{Ai}} + \sum_N \frac{1}{r_{Na}} \right) \quad \Bigg| \quad - \sum_{N,i} \frac{Z_N e^2}{r_{Ni}} \quad (\text{II} - 6)$$

En las expresiones (II - 2), (II - 3), (II - 4), (II - 5) y (II - 6) aparecen a la izquierda los términos que dependen, de alguna forma, de la distancia átomo-superficie o que corresponden propiamente al átomo

adsorbido. A la derecha se encuentran los términos que se refieren al sólido y que, si suponemos que durante la adsorción no se modifican las distancias  $r_{NM}$  (es decir, no hay reconstrucción en superficie), pueden considerarse como una constante en el Hamiltoniano total (II - 1). Tomamos pues en cuenta sólo los términos situados a la izquierda en las expresiones anteriores y el Hamiltoniano nos queda reducido a:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2MA} \nabla_A^2 + \sum_i \frac{e^2}{r_{ai}} + \sum_N \frac{Z_A Z_N}{r_{AN}} - Z_A e^2 \left( \frac{1}{r_{Aa}} + \sum_i \frac{1}{r_{Ai}} + \sum_N \frac{1}{r_{Na}} \right) \quad (\text{II} - 7)$$

donde los términos segundo y cuarto se refieren únicamente a los núcleos.

En la aproximación Born-Oppenheimer no se resuelve exactamente la ecuación de Schrödinger correspondiente al Hamiltoniano (II-7)  $H|\Phi\rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Phi\rangle$  sino que se supone que la función de onda se puede factorizar en una parte que solo depende de las coordenadas nucleares  $|f_n\rangle$  y otra que solo depende de las coordenadas electrónicas  $|f_e\rangle$ :

$$|\Phi\rangle = |f_n\rangle |f_e\rangle \quad (\text{II} - 8)$$

Según esta suposición  $|f_e\rangle$  será solución de la parte del Hamiltoniano que se refiere a los electrones, es decir, de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_a^2 + \sum_i \frac{e^2}{r_{ai}} - Z_A e^2 \left( \frac{1}{r_{Aa}} + \sum_i \frac{1}{r_{Ai}} + \sum_N \frac{1}{r_{Na}} \right) \right] |f_e\rangle = E_c(r_{AS}) |f_e\rangle \quad (\text{II} - 9)$$

Esta es una ecuación de Schrödinger en que existe un término de potencial que depende de la distancia átomo superficie  $r_{AS}$  ya que:

$$\begin{aligned} r_{Na} &= r_{Sa} + Nd \\ r_{AN} &= r_{AS} + Nd \end{aligned} \quad (\text{II} - 10)$$

siendo  $d$  la distancia internuclear en el sólido; por esta razón la ecuación (II - 9) depende paramétricamente de  $r_{Sa}$  y su solución nos dará la variación, en función de este parámetro, de la energía electrónica de adsorción.

Como se recordará, en el Capítulo I se resolvió este problema aunque con un planteamiento diferente. Allí empleábamos el Hamiltoniano del átomo sin perturbar

$$H_A |a\rangle = E_a |a\rangle$$

y el del metal

$$H_k |k\rangle = E_k |k\rangle$$

y suponíamos que el efecto producido por el acercamiento de ambos elementos se reflejaba en  $H_A$  por medio de un término perturbativo debido a la presencia del metal, siendo el nuevo Hamiltoniano  $H_A^* = H_A + V$ . Los nuevos estados, solución de la ecuación  $(H_A + V(r_{AS})) |a^*\rangle = (E_A + \Delta(r_{AS})) |a^*\rangle$ , se calculaban en la base  $\{|a^*\rangle + |k\rangle\}$  suponiendo que era completa. Como las hipótesis simplificadoras son las mismas en un caso y en otro, el valor obtenido para el cambio de energía durante la adsorción sería el mismo que el que se obtendría de la ecuación (II - 9) para  $E_a(r_{AS})$ .

Seguindo con nuestro razonamiento, si en esta ecuación de Schrödinger del Hamiltoniano (II - 7) tomamos la función de onda factorizada (II - 8) y tenemos en cuenta la ecuación (II - 9) obtenemos:

$$\begin{aligned} |f_n\rangle E_e(r_{AS}) |f_e\rangle - \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 |f_n\rangle |f_e\rangle + \\ + \sum_N \frac{Z_A Z_N}{r_{AN}} |f_n\rangle |f_e\rangle = i\hbar \frac{\partial |f_n\rangle}{\partial t} |f_e\rangle \end{aligned} \quad (\text{II} - 11)$$

Desarrollando el segundo término y cerrando por  $\langle f_e |$  queda:

$$\begin{aligned} E_e(r_{AS}) |f_n\rangle - \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 |f_n\rangle - \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A |f_n\rangle \langle f_e | \nabla_A |f_e\rangle - \\ - \frac{\hbar^2}{2M_A} |f_n\rangle \langle f_e | \nabla_A^2 |f_e\rangle + \sum_N \frac{Z_A Z_N}{r_{AN}} |f_n\rangle = i\hbar \frac{\partial |f_n\rangle}{\partial t} \end{aligned} \quad (\text{II} - 12)$$

Si, además, suponemos que el sistema de electrones evoluciona de forma adiabática, es decir, sin intercambiar energía con los iones, los términos tercero y cuarto de (II - 12) no tienen porqué tomarse en cuenta ya que son los que corresponden a la interacción entre núcleos y electrones.

Esta es la llamada "hipótesis adiabática" cuya justificación se expone a continuación:

El tercer término de la ecuación (II - 12) contiene el factor  $\langle f_e | \nabla_A |f_e\rangle$  que es nulo pues:

$$\langle f_e | \nabla_A |f_e\rangle = \frac{1}{2} \nabla_A \langle \phi_e | \phi_e \rangle = 0$$

suponiendo  $|f_e\rangle$  real (6).

En el cuarto término  $-\frac{\hbar^2}{2M_A} \langle f_e | \nabla_A^2 | f_e \rangle$  se pueden distinguir dos casos:

- a)  $|f_e\rangle$  corresponde a estados no localizados, con electrones de enlace que se propaguen por todo el metal, por lo que  $|f_e\rangle$  no dependerá prácticamente de la coordenada  $r_A$  y  $\nabla_A^2 |f_e\rangle$  se podrá considerar nulo.
- b)  $|f_e\rangle$  corresponde a estados localizados. En este caso, por muy localizado que sea el electrón responsable del enlace, el término  $\nabla_A^2 |f_e\rangle$  valdrá como máximo  $\nabla_a^2 |f_e\rangle$ . Suponiendo que es éste el límite superior:

$$\frac{\hbar^2}{2M_A} \langle f_e | \nabla_A^2 | f_e \rangle < \frac{m}{M_A} \frac{\hbar^2}{2m} \langle f_e | \nabla_a^2 | f_e \rangle$$

Como puede verse, el segundo miembro consiste en el producto de  $m/M_A$  por uno de los términos de la energía electrónica  $E_e(r_{AS})$  (ver ecuación (II - 9)). De acuerdo con esta última expresión, la mayor aportación energética que puede deberse al término que estamos considerando es del orden de  $m/M_A$  ( $< 10^{-3}$ ) de la energía electrónica, por lo que puede despreciarse, de acuerdo con la hipótesis adiabática.

Con estas simplificaciones, la ecuación (II - 12), para los estados estacionarios  $|f_n\rangle$ , queda reducida a:

$$-\frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 |f_n\rangle + \sum_n \frac{Z_A Z_N e^2}{r_{AN}} |f_n\rangle + E_e(r_{AS}) |f_n\rangle = E_n |f_n\rangle \quad (\text{II - 13})$$

que, de acuerdo con la hipótesis inicial, solo depende de las coordenadas nucleares.

El primer término de esta expresión corresponde a la energía cinética del núcleo del átomo adsorbido, el segundo a la energía potencial del mismo, debido a su situación respecto a los iones del metal y el tercero a la energía potencial, debida al campo creado por los electrones que actúan a través de un potencial efectivo  $E_e(r_{AS})$ .

Así pues, el método de cálculo del problema completo es el siguiente: se forman dos ecuaciones, una para el factor electrónico  $|f_e\rangle$  que es la ecuación (II - 9) y otra para el factor iónico  $|f_n\rangle$  que es la (II - 13). Se resuelve a continuación la ecuación electrónica, como se vió en el Capítulo I, obteniéndose distintas funciones de onda  $|f_e^i\rangle$  y distintas energías  $E_e^i(r_{AS})$ , cada par de las cuales define un estado. Con estos valores de  $E_e^i(r_{AS})$  se resuelve la ecuación (II - 13) obteniéndose para cada  $E_e^i$  un valor al menos de  $E_n$  y  $|f_n\rangle$ . Las curvas de potencial para cada estado  $E_e^i + E_n^i = f^i(r_{AS})$  y el producto  $|f_e^i\rangle|f_n^i\rangle$  se han representado en la figura 31 b) para el estado enlazante (fundamental). Así pues, la aproximación adiabática describe la interacción entre la partícula adsorbida y el sólido suponiendo que el movimiento de los electrones es mucho más rápido que el de los iones, ajustándose la posición de los electrones inmediatamente a cada distancia  $r_{AS}$  y despreciando, además, el término de energía cinética del núcleo A. En estas condiciones cualquier tipo de transición electrónica que se produzca se llevará a cabo según el principio de Franck London. Franck (20) enunció este principio para explicar el espectro de adsorción del vapor de  $I_2$ . Según él, las transiciones (en su caso producidas por fotones) varían la estructura electrónica de la molécula, con lo cual cambian de estado pasando por ejemplo de  $|f_e^1\rangle$  a  $|f_e^2\rangle$ . Pero esto, de acuerdo con la hipótesis adiabática, lo hacen con

gran rapidez, por lo que durante el proceso de excitación electrónica la posición de los núcleos no cambia. Así pues, las transiciones de este tipo están representadas en el diagrama de energía potencial por rectas verticales que unen dos curvas de diferentes estados (Fig. 32).

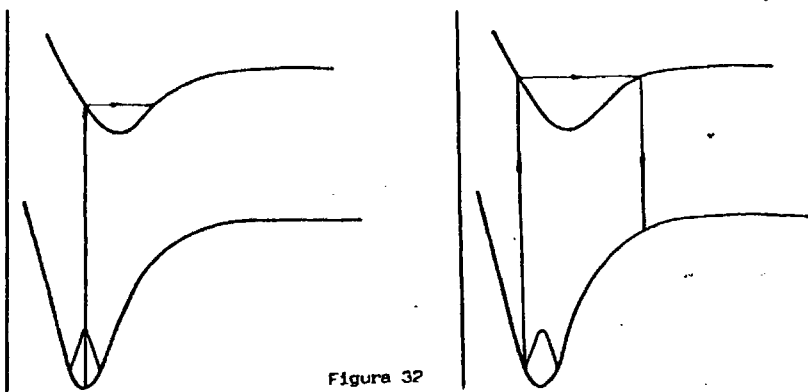


Figura 32

Representación esquemática de una transición electrónica, en el sistema partícula adsorbida-superficie, de acuerdo con el principio de Franck-Condon

Esta idea fue ampliada por Condon (21) para explicar las intensidades relativas de las bandas de un sistema, por medio de un segundo principio:

Las transiciones más favorecidas son aquellas en las que no se produce variación instantánea del momento ni de la posición durante la transición.

Esto equivale a decir que si la probabilidad de la transición en función de  $r$  es  $P(r)$ , la probabilidad de que ocurra en un espacio  $dr$  es

$$P(r) \cdot \frac{dr}{v}$$

siendo  $v$  la velocidad del ión.

### II.3 PROCESO FISICO DE ADSORCION

Cuando una partícula se acerca a una superficie, lo hace a lo largo de una de las curvas de potencial del sistema, obtenidas en la forma descrita en el párrafo anterior. La distancia a la superficie del mínimo de la curva enlazante representada en la figura 33 c) suele estar a unos dos o tres Angstroms y siempre viene precedida por un estado de adsorción física. En la figura este estado está representado por una curva mucho más suave, de menos de 1 eV de profundidad a la distancia de mínimo, que suele estar situado a unos cuatro o cinco Angstroms de la superficie.

La adsorción física ha sido estudiada ampliamente tanto en forma teórica como experimental (22) (23) (24) (25) y como resumen puede decirse que las fuerzas responsables (Van der Waal) de la interacción entre una superficie lisa y una molécula gaseosa no son muy diferentes de las que existen entre esa molécula y su propio líquido (Redhead).

Una vez adsorbida la molécula físicamente o en un estado precursor de adsorción química débil ( $M + A_2$ ) en la figuras 33 a) y 33 b), y en equilibrio térmico con el sólido, puede ocurrir uno de los siguientes procesos:

- a) Que se desorba volviendo a la fase gas.
- b) Que quede adsorbida físicamente durante tiempo indefinido. Esto ocurre cuando la capa de adsorción química se ha completado y la temperatura es suficientemente baja.
- c) Que pase a adsorberse químicamente en la superficie y permanezca en este estado
- d) Que pase a adsorberse químicamente de forma disociada.
- e) que una vez adsorbida químicamente ya sea en la forma c) o d) se desorba, volviendo de nuevo a la fase gas. (Es muy poco probable que

pueda quedar físicamente adsorbida viniendo de adsorción química, por ser la profundidad del pozo químico mayor siempre que el de adsorción física).

Los procesos que nos interesan en este apartado son el c) y el d). El proceso e) se tratará en el siguiente al hablar de desorción térmica. Tratamos a continuación los citados procesos desde el punto de vista de las curvas de potencial.

### II.3-1 Curvas efectivas de interacción partícula-superficie

En la Figura 33 se han representado tres casos diferentes de adsorción de una molécula diatómica,  $A_2$ , formada por dos átomos iguales, A, en una superficie metálica. En los tres casos interviene un estado precursor que puede ser de fisisorción o un estado débil de quimisorción.

La figura 33 a) se refiere al caso de adsorción no disociativa y las figuras 33 b) y 33 c) a casos de adsorción con disociación. Como es fácil comprobar, el hecho de que tenga lugar uno u otro proceso es debido a razones energéticas. Si nos fijamos en las curvas 33 b) y 33 c) vemos que la energía perdida por la molécula al adsorberse en forma disociada es:

$$\Delta E^b = 2 (E_d^b - E_a^a) - E_D$$

siendo  $E_D$  la empleada en disociarse.

Y en la figura 33 a) se observa que la que pierde la molécula al adsorberse sin disociación es

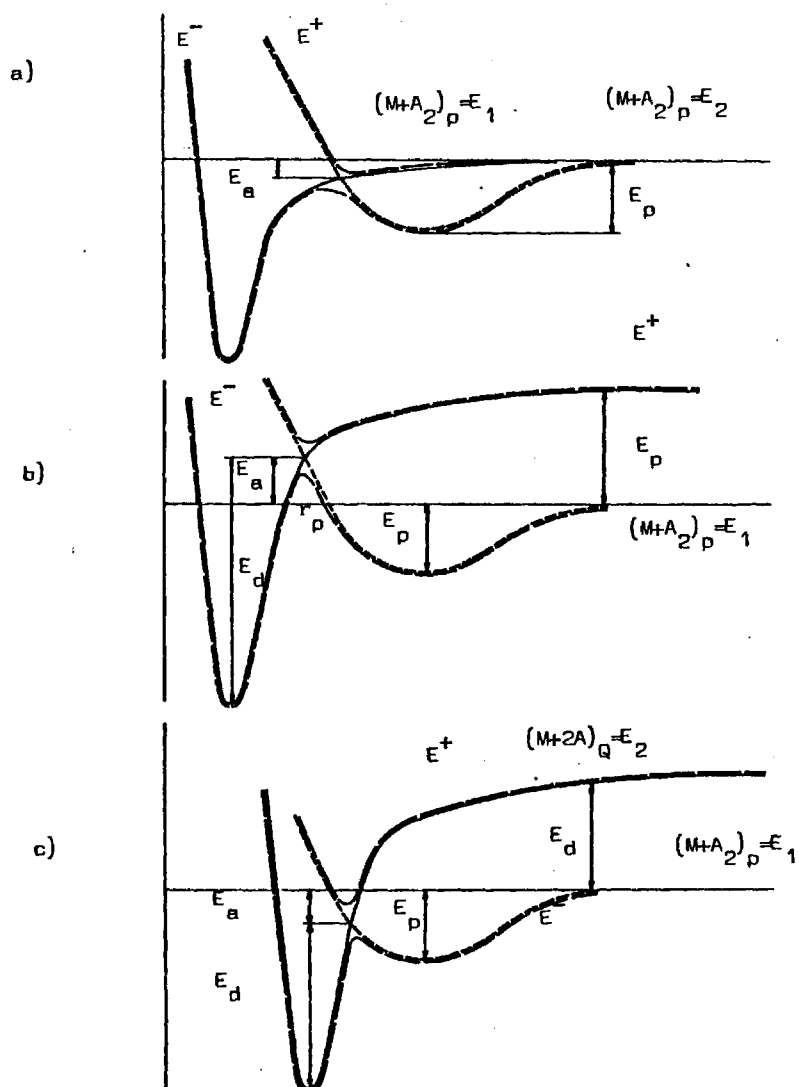


Figure 33

Curvas de energía potencial en función de la distancia partícula-superficie del proceso de adsorción de una molécula diatómica en los casos de:

- a) adsorción sin disociación
- b) adsorción con disociación activada
- c) adsorción con disociación no activada

$$\Delta E^a = 2 (E_d^b - E_a^a)$$

Si  $\Delta E^b > \Delta E^a$  la molécula se adsorberá con disociación y si no lo hará sin disociarse.

Volviendo a la figura 33 vemos que las curvas originales  $(M + A_2)_P - (M + A_2)_Q$  en el caso a) y  $(M + A_2)_P - (M + 2A)_Q$  en el b) y el c) se han mezclado dando lugar a las nuevas curvas  $E_1$  y  $E_2$  que presentan una parte de estado precursor y otra de estado de adsorción química "definitivo".

Este fenómeno de cruce es de gran importancia pues junto con las transiciones de Franck-Condon forman la base de las únicas teorías existentes de adsorción-desorción y de desorción electrónica inducida, por ello se describe brevemente cómo se produce la separación de ambas curvas en el punto  $r_p$  doblemente degenerado.

Por representar las dos curvas iniciales dos estados del mismo sistema, deben corresponder a autofunciones distintas  $|e_1\rangle$  y  $|e_2\rangle$  del mismo Hamiltoniano adiabático  $H_0$ :

$$\begin{aligned} H_0 |e_1\rangle &= E_1(r_{AS}) |e_1\rangle \\ H_0 |e_2\rangle &= E_2(r_{AS}) |e_2\rangle \end{aligned} \tag{II - 14}$$

y de acuerdo con las curvas de la figura  $E_1(r_p) = E_2(r_p)$ .

En esta situación no es posible el paso de un estado a otro, pues la probabilidad de ese paso es:

$$P_{12} = \langle e_1 | H_0 | e_2 \rangle = 0 \tag{II - 15}$$

por ser  $|e_1\rangle$  y  $|e_2\rangle$  funciones propias del mismo Hamiltoniano. Es evidente que esta doble degeneración se puede evitar (así  $P_{12} \neq 0$ ) introduciendo en el Hamiltoniano  $H_0$  una perturbación  $V$ . Si empleamos como perturbación el término no adiabático despreciado en el apartado anterior, es decir:

$$-\frac{\hbar^2}{2M_A} \langle e | \Delta_A^2 | e \rangle$$

tendremos un nuevo Hamiltoniano para el que no se cumplirá ya la relación (II - 15), y los nuevos estados de  $H$  se pueden desarrollar como combinación lineal de  $|e_1\rangle$  y  $|e_2\rangle$

$$\begin{aligned} |e\rangle &= C_1 |e_1\rangle + C_2 |e_2\rangle \\ H |e\rangle &= (H_0 + V)(C_1 |e_1\rangle + C_2 |e_2\rangle) = \\ &= E(r_{AS}) (C_1 |e_1\rangle + C_2 |e_2\rangle) \end{aligned} \quad (\text{II - 16})$$

de donde

$$C_1 (E_1(r_{AS}) + V - E(r_{AS})) |e_1\rangle + C_2 (E_2(r_{AS}) + V - E(r_{AS})) |e_2\rangle = 0 \quad (\text{II - 17})$$

y cerrando por  $\langle e_1|$  y  $|e_2\rangle$  se obtienen las dos ecuaciones siguientes:

$$\begin{aligned} C_1 (E_1(r_{AS}) + V_{11} - E(r_{AS})) + C_2 V_{12} &= 0 \\ C_1 V_{12} + C_2 (E_2(r_{AS}) + V_{22} - E(r_{AS})) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{II - 18})$$

siendo  $V_{ij} = \langle e_i | V | e_j \rangle \quad i, j = 1, 2$

Resolviendo este sistema se obtienen las dos nuevas curvas de energía total  $E^+(r_{AS})$  y  $E^-(r_{AS})$ :

$$E^{\pm}(r_{AS}) = \frac{E_1(r_{AS}) + E_2(r_{AS}) + V_{11} + V_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_1(r_{AS}) - E_2(r_{AS}) + V_{11} - V_{22}}{2}\right)^2 + |V_{12}|^2} \quad (\text{II} - 19)$$

Vamos a estudiar a continuación en que puntos se diferencian estas curvas  $E^+$  y  $E^-$  obtenidas añadiendo el término perturbativo al hamiltoniano adiabático de las  $E_1$  y  $E_2$  obtenidas a partir del Hamiltoniano no adiabático: Lejos del punto de cruce todos los  $V_{ij}$  son pequeños comparados con  $E_1 - E_2$  por lo que se puede decir que las curvas  $E^+$  y  $E^-$  coinciden con las  $E_1$  y  $E_2$ . Sin embargo, cerca del punto de cruce esto no es cierto y en  $r_p$  se produce una separación de niveles cuya magnitud viene fijada por la expresión  $2 \sqrt{\left(\frac{V_{11} - V_{22}}{2}\right)^2 + |V_{12}|^2}$ . A partir de este punto de cruce y al irnos alejando de él los valores de  $V_{11}$  vuelven a ser despreciables frente a  $E_1 - E_2$  y las curvas quedan de nuevo sin perturbar. La nueva situación se entiende fácilmente viendo que las gráficas de las funciones  $E^+(r_{AS})$  y  $E^-(r_{AS})$  conservan siempre la misma posición relativa,  $E^+$  siempre por encima de  $E^-$ , como indica la expresión (II - 19).  $E^+(r_{AS})$  coincide con  $E_1$  desde  $r_{AS} = 0$  hasta  $r_{AS} = r_p$  y con  $E_2$  desde  $r_{AS} = r_p$  hasta  $r_{AS} = \infty$  y  $E^-(r_{AS})$  con  $E_2$  desde 0 a  $r_p$  y con  $E_1$  desde  $r_p$  a  $\infty$ , luego podemos decir de las curvas que, efectivamente, se han "mezclado". Así tanto las moléculas adsorbidas como tales, como las adsorbidas en forma disociada, desorben en forma molecular.

En un estudio debido a Landau (25) sobre las curvas de potencial Born Oppenheimer en moléculas diatómicas, es decir, tomando  $r_A$  como parámetro y no como operador, demuestra que únicamente se cruzan las curvas que corresponden a estados con simetría diferente, mezclándose, aún dentro de la aproximación adiabática, las correspondientes a estados de la misma simetría, sin necesidad de perturbar el Hamiltoniano con los términos no adiabáticos. Pero en este caso particular del fenómeno de la adsorción, se ha considerado más sencilla la discusión anterior que la demostración de que ambos estados enlazantes son de la misma simetría.

A continuación, y una vez caracterizado el fenómeno de adsorción por medio de las curvas "no adiabáticas" de la figura 33 se pasa a estudiar el coeficiente de captura en el proceso de quimisorción.

### II.3-2 Velocidad de adsorción química

De las muchas teorías existentes para el cálculo del coeficiente de captura (27) (28) (29) (30) (31) se ha elegido una variación sobre el método de Gavriiliuk (31) (32) que postula que la molécula incidente se equilibra térmicamente con el sólido en un estado de adsorción previo llamado precursor (que puede ser de naturaleza física en algunos casos). Suponemos una superficie de área unidad expuesta a una presión  $P$  de un gas.  $\nu P$  será el número de moléculas que inciden sobre la unidad de área por unidad de tiempo ( $\nu = \frac{3.5 \times 10^{22}}{(MT)^{1/2}} \text{ moléculas cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) y  $c \nu P$  el número de moléculas que se adsorben físicamente, siendo  $c$  el coeficiente de condensación.

Si tenemos  $N_F$  moléculas adsorbidas físicamente, el número de ellas que se desorbe por unidad de tiempo, será:

$$\frac{dN}{dt} = N_F \frac{1}{\tau_F} e^{-E_F/kT} \quad (\text{II} - 20)$$

donde  $1/\tau_F$  es el factor de frecuencia o factor entrópico de la reacción.

El número de ellas que en las mismas condiciones pasa a adsorberse químicamente es:

$$\frac{dN_q}{dt} = N_F \frac{1}{\tau_F} e^{-(E_F + E_a)/kT} f(\theta_q) \quad (\text{II} - 21)$$

donde  $f(\theta_q)$  es un factor que expresa la probabilidad de que la partícula proveniente del pozo previo encuentre un lugar en la capa química. Si la molécula se adsorbe sin disociación,  $f(\theta_q)$  será proporcional al número de sitios libres:

$$f(\theta_q) = K(1 - \theta_q) \quad (\text{II} - 22)$$

siendo  $\theta_q = N_q/N_q^M$  la relación entre el número de moléculas adsorbidas en la capa química y el número máximo que tendría la capa saturada.

Si el proceso se realiza con disociación, la función será, si ambos átomos son iguales:

$$f(\theta_q) = K(1 - \theta_q)^2 \quad K < 1 \quad (\text{II} - 23)$$

y

$$f(\theta_q) = K'(1 - \theta_q^1)(1 - \theta_q^2) \quad K' < 1 \quad (\text{II} - 24)$$

si la molécula es heteroatómica y sus átomos van a adsorberse, como es evidente, en dos capas diferentes. (Se puede encontrar una discusión extensa de la forma de  $f(\theta)$  en el libro de Hayward and Trapnell (1)). Según esto la velocidad de crecimiento del estado químico para el caso de adsorción sin disociación, es:

$$\frac{dN_q}{dt} = N_F \frac{1}{\tau_F} e^{-(E_F+E_a)/kT} K(1 - \theta_q) - N_q \frac{1}{\tau_q} e^{-E_q/kT} \quad (\text{II - 25})$$

Sumando el número de moléculas que se desorben y el número de moléculas que pasan el estado químico, que será el número de partículas adsorbidas físicamente, obtenemos:

$$c \nu P = \frac{N_F}{\tau_F} \left( e^{-E_F/kT} + e^{-(E_F+E_a)/kT} \right) \quad (\text{II - 26})$$

Definimos a continuación el coeficiente de captura  $S$  como la relación entre las partículas adsorbidas y las incidentes por unidad de tiempo:

$$S = d N_q / dt / \nu P \quad (\text{II - 27})$$

y teniendo en cuenta la ecuación (II - 26):

$$S = \frac{c K(1 - \theta_q)}{e^{E_a/kT} + 1} - N_q / \tau_q e^{E_q/kT} \times c / \nu P \quad (\text{II - 28})$$

Según esta expresión,  $S$  puede tomar valores positivos o negativos; los primeros corresponderán a procesos de cubrimiento y los segundos a procesos de desorción. No obstante el término "coeficiente de captura" solo suele emplearse en los procesos de adsorción o aumento de la población, es decir, cuando es positivo.

De acuerdo con la expresión (II - 28), para valores bajos de la temperatura, el valor de  $S$  es función del cubrimiento, de acuerdo con  $f(\theta)$  ( $S = A f(\theta)$ ) hasta que comienza a ser importante el efecto de la desorción; en este punto  $S$  deja de seguir a  $f(\theta)$  y disminuye más rápidamente. El máximo valor corresponde a cubrimientos muy bajos y, como se deduce de (II - 28), no puede ser mayor que el coeficiente de acomodación  $c$ .

Cuando existe energía de activación,  $E_a$ , el comportamiento de  $S$  con la temperatura depende fuertemente del valor de  $E_a$ . De la forma de esta dependencia se puede obtener el valor de la energía de activación por cálculo numérico, a partir de la ecuación (II - 28).

De las expresiones (II - 25) y (II - 26) se deduce que el cubrimiento nunca llega a valer la unidad, salvo a muy alta presión. Esto se puede ver explícitamente anulando (II - 25) que es equivalente a estudiar un estado estacionario; tomando el  $N_q$  que nos da esta condición y el  $N_F$  de la ecuación (II - 26) se llega a la expresión:

$$\theta_q = \frac{N_q}{N_q^M} = c \nu p \tau_q \frac{e^{E_q/kT}}{1 + e^{E_a/kT}} \frac{f(\theta)}{N_q^M} \quad (\text{II - 29})$$

y si se toma para  $f(\theta)$  el valor (II - 22) correspondiente a una adsorción sin disociación  $f(\theta) = K(1 - \theta)$ , la expresión anterior se transforma en:

$$q = \frac{c \nu \rho \tau_q e^{E_a/kT}}{1 + \frac{c \nu \rho \tau_q e^{E_a/kT}}{1 + e^{E_a/kT}}} \quad (\text{II} - 30)$$

En el caso especial en que la fase adsorbida se encuentre en equilibrio con el gas, es decir cuando la capa quimisorbida está completa, la ecuación que marca el equilibrio es la siguiente:

$$c p = N_f \tau_f \quad (\text{II} - 31)$$

y midiendo  $N_f$  se puede obtener el valor de  $c/\tau_f$ , lo que, como se verá en la sección siguiente, es muy importante, pues nos indica si es aplicable o no la teoría de desorción.

#### II.4 DESORCIÓN TÉRMICA

Una molécula adsorbida en una superficie se puede representar, en forma monodimensional, como unida a ella por la acción de un potencial  $V(x)$  asimétrico, atractivo, del tipo representado en la figura 31 b), en el caso en que no exista energía de activación.

Desde el punto de vista clásico, la interacción gas-superficie se puede describir de la forma siguiente:

- a) La partícula incidente de masa  $m$  se acerca a la superficie a lo largo de la curva  $V(x)$  de la figura 31 b) con una energía  $E$  positiva. Al llegar a la región del pozo interactúa con él de forma disipati

va (por algún mecanismo de intercambio energético del tipo de fricción) y se sigue acercando a la superficie hasta el punto en que la energía cinética sea nula. Después, según el modelo mecánico de oscilaciones forzadas, retornará de nuevo hacia el vacío. La frecuencia de oscilación  $\nu(E)$  se obtiene fácilmente, conocidas  $V(x)$  y  $m$ , en los casos en que la partícula adsorbida sea mucho mayor que los átomos de la red (33). Cuando la partícula se acerca el límite exterior del pozo, puede ocurrir que la energía cedida en esta primera oscilación sea suficiente para que quede enlazada, con lo cual seguirá oscilando y perdiendo energía hasta quedar en equilibrio térmico con el sólido, diciendo entonces que la partícula está adsorbida.

- b) Si se eleva ahora la temperatura del sólido, transfiere energía de éste a la partícula adsorbida. Según el modelo de Slater para la disociación de moléculas, esta energía se invierte en excitar los modos normales de vibración del complejo, lo cual se traduce en un aumento de la distancia de enlace por superposición de las amplitudes características de los citados modos. Cuando esta distancia se hace superior a una distancia crítica (en nuestro caso  $r_p$ ) el complejo se disocia produciéndose la desorción de la partícula. Para estudiar este último proceso, consideremos la situación en que la molécula se encuentra en equilibrio térmico con el sólido.

La situación se puede representar por una barrera de potencial como la de la figura 34, en la que las partículas adsorbidas se encuentran en la región  $x < x_c$ , con  $E = E_d$  en el estado fundamental y  $E = E_1$ ,  $E_1 \leq 0$  en los estados excitados. A la derecha de  $x_c$  se encuentra el nivel de vacío.

En un proceso experimental de desorción térmica como los que se utilizan en este trabajo, la presión durante el tiempo que du

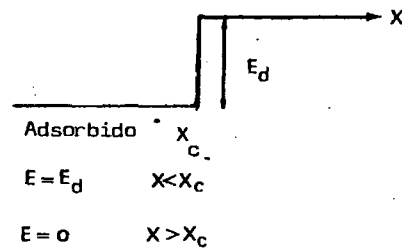


Figura 34.- Variación de la energía potencial en el proceso de adsorción

ra el experimento se mantiene lo suficientemente baja como para que no tengan lugar fenómenos de readsorción. Por este motivo la reacción solo tiene lugar en un sentido, de izquierda a derecha de la figura 34, es decir, de la fase adsorbida a la fase gas o región de vacío.

Una vez definida así la situación, la probabilidad de ocupación del nivel  $i$  del estado adsorbido, de energía  $E_i$  es

$$P(E_i) = \frac{e^{-E_i/kT}}{Z} \quad (\text{II} - 32)$$

siendo  $Z$  la función de partición  $Z = \sum_i P(E_i)$

Consideremos ahora un región del valle de adsorción lejana de la situación de la barrera. Si suponemos que las partículas se acercan al punto de la barrera con una velocidad media  $v$ , el número de las que llegan por unidad de tiempo es  $v$ , siendo la densidad por unidad de longitud  $x$ . De éstas, el número de las que reaccionan, suponiendo  $\rho = 1$ , es:

$$\frac{dn}{dt} = \int_0^{\infty} v \frac{e^{-E/kT}}{Z} dE = \frac{kT}{nZ} \quad (\text{II} - 33)$$

El número así obtenido debe ser el que resulta de multiplicar la población de las moléculas adsorbidas,  $n(T)$ , por la velocidad de desorción  $u$

$$\frac{dn}{dt} = n(T) u \quad (\text{II} - 34)$$

Siendo  $n(T)$  el número de partículas que se encuentran adsorbidas, es decir, aquellas que tienen una energía inferior a  $E_d$

$$n(T) = \int_{-E_d}^0 \rho(E) P(E) dE \quad (\text{II} - 35)$$

siendo  $\rho(E)$  la densidad de estados,  $\rho(E) = 1/h\nu$  y  $E_d$  la profundidad del pozo de adsorción.

En el método, ya clásico, seguido por Eyring (34), se supone que la temperatura a la que se produce la desorción es tal que:

$$kT \ll E_d$$

En esta situación prácticamente toda la población se encuentra en torno al nivel situado en  $E = kT$ , y se puede sustituir la integral (II - 35) por la población del nivel citada, de frecuencia  $\nu_0$ , con lo que se obtiene

$$n(T) = \frac{kT}{h\nu_0} \frac{e^{-E_d/kT}}{Z} \quad (\text{II} - 36)$$

Sustituyendo esta expresión en (II - 34) y teniendo en cuenta el valor de  $dn/dt$  dado por (II - 33) se obtiene para la velocidad de reacción la relación siguiente

$$u = \nu_0 e^{-E_d/kT} \quad (\text{II - 37.a})$$

o bien

$$u = \frac{1}{\tau_0} e^{-E_d/kT} \quad (\text{II - 37.b})$$

donde  $\nu = 1/\tau_0$  es la frecuencia de vibración de la partícula adsorbida en el pozo de la quimisorción, en el nivel de energía  $kT$  (35).

Si traducimos las condiciones de Eyring a valores del factor de frecuencia  $\nu$ , suponiendo que  $E_d \gg kT$  se cumple para  $E_d \geq 15 kT$ , se llega a la conclusión de que las expresiones (II - 37) son aplicables cuando  $\nu_0 \geq 3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  o, lo que es equivalente, cuando  $\tau_0 \leq 3 \times 10^{-7} \text{ s}$ .

Las expresiones (II - 37 a) o (II - 37.b), que son del tipo Arrhenius, concuerdan, como es fácil observar, con la publicada por Frenkel (14):

$$\tau = \tau_0 e^{-E/kT}$$

Los primeros trabajos sobre la desorción térmica desde un punto de vista mecanocuántico aparecen en los años treinta (36) (37). En los últimos años se han revisado los primeros trabajos (38) y se han publicado algunos nuevos sobre el tema (39) (40) (41) en los que se utili

za un modelo monodimensional, obteniendo una expresión del tipo de la de Frenkel y unos valores del orden de  $10^{-5}$  para el parámetro  $\tau_0$  de la expresión (II - 37.b). Si este valor fuese correcto, no podría aplicarse la teoría expuesta o, lo que es lo mismo, las expresiones del tipo de la Fórmula de Frenkel que se aplica con hipótesis del tipo de las expuestas en la descripción de la teoría de Eyring y que son las siguientes:

La energía del nivel más ocupado se supone del orden de  $kT$  por lo que la frecuencia  $\nu_0$  será aproximadamente:

$$\nu_0 \approx \frac{k T_m}{h} \approx 2,08 \times 10^{10} T_m \text{ s}^{-1}$$

siendo  $T_m$  la temperatura del máximo de desorción. Como este máximo ocurre a temperaturas comprendidas entre  $10^2$  a  $10^3$ ,  $\nu_0$  queda del orden de  $10^{-12}$  a  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ .

Recientemente (42) se han rehecho estos cálculos utilizando un modelo tridimensional y se ha llegado a valores esperados de  $\tau \approx 10^{-12} \text{ s}$  de acuerdo con los resultados experimentales.

Según se puede deducir de lo expuesto anteriormente sobre la desorción térmica, las fórmulas (II - 37) se pueden utilizar siempre que la separación energética entre niveles sea despreciable frente a la profundidad del pozo y si a la temperatura de desorción  $T_m$  la población se encuentra concentrada en un nivel lo suficientemente alejado del borde superior como para considerarla de energía  $kT$ .

En caso contrario hay que plantear el problema de forma mucho más complicada (35).

#### II.4-1 Desorción de primer orden

En el caso de desorción de primer orden (la entidad desorbida es estequiométricamente igual a la adsorbida) se pasa de forma inmediata de la expresión (II - 37) a la expresión del número de partículas desorbidas de una superficie con una población  $N$  por unidad de área:

$$\frac{dN}{dt} = N \nu_0 e^{-E/kT} \quad (\text{II} - 38)$$

En la Figura 35 se representan algunas curvas obtenidas por integración numérica de esta expresión.

En el apartado anterior hemos visto que esta expresión solo es válida si la energía de desorción es mucho mayor que  $kT$ , por esto se hace a continuación un estudio cualitativo de sus límites de aplicación práctica.

Si se fija el límite de aplicabilidad de la teoría en un valor de la profundidad del pozo del orden de  $10 kT$  o mayor, hay que considerar los valores del factor de frecuencia  $\nu_0$  para ver a que condiciones reales corresponde este límite. En el capítulo siguiente se verá que un máximo de desorción se detecta cuando la velocidad de desorción de las moléculas ( $u$  en la expresión II - 37) toma un valor próximo a la unidad, es decir, cuando:

$$\frac{1}{\nu_0} = \tau_0 \approx e^{-E_d/kT_m} \quad (\text{II} - 39)$$

Este sistema será el empleado para comprobar la validez de la expresión (II - 38) en los resultados experimentales, de la manera siguiente:

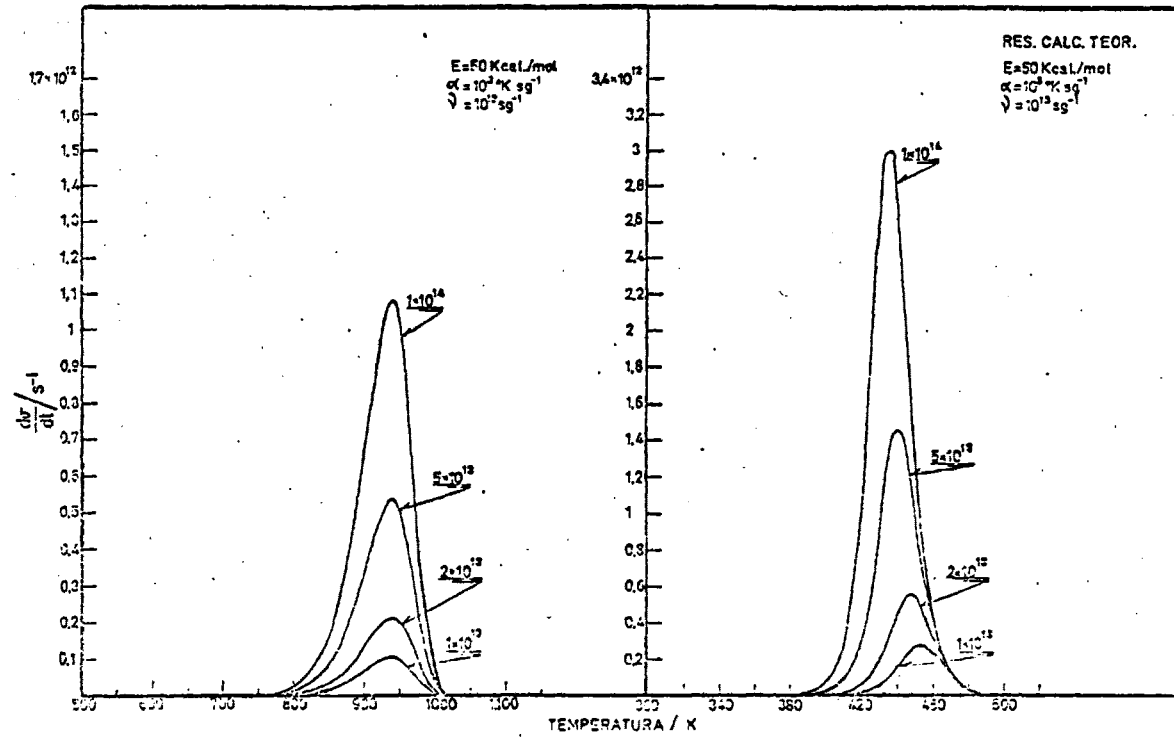


Figura 35.- Curvas teóricas de la velocidad de desorción para procesos de primer y segunda orden utilizando el cubrimiento inicial como parámetro

111

BIBLIOTECA



- 1ª. Se obtienen  $\nu_0$  y  $E_d$  a partir de la ecuación (II - 38)
- 2ª. Se comprueba si ambas magnitudes se sitúan dentro de los límites de validez de la expresión utilizada. Con el límite que hemos fijado de  $E = 15 kT$  se obtienen unos factores de frecuencia (de acuerdo con II - 39)

$$\nu_0 \geq 3 \times 10^6 \longleftrightarrow \tau_0 \leq 3 \times 10^{-7} \text{ s.}$$

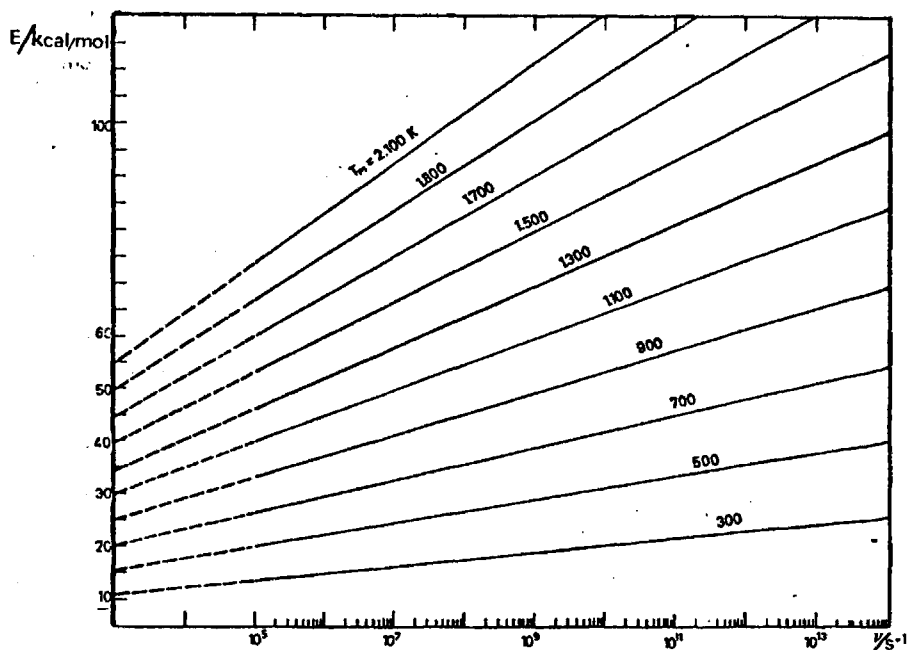


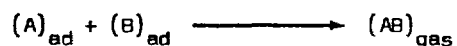
Figura 36.- Curvas características de la temperatura de máximo, obtenidas por cálculo numérico a partir de la teoría clásica, para distintos valores de la energía y del factor preexponencial. Se ha señalado la región de aplicación de la citada teoría

En la figura 36 se han expresado las curvas características de desorción obtenidas por cálculo numérico a partir de la expresión (II - 38). (La energía en ordenadas y el factor preexponencial en abscisas). El parámetro de la familia de rectas es la temperatura de máximo. En la figura se señala la zona de validez de la expresión citada.

#### II.4-2 Desorción de segundo orden

Cuando la adsorción de las moléculas poliatómicas se lleva a cabo disociativamente, la desorción térmica de las capas resultantes puede producirse por procesos de orden superior al estudiado, aunque és to no ocurre siempre.

Consideremos la reacción de desorción:



Para que este proceso se lleve a cabo habrá que proporcionarles una energía de activación de desorción correspondiente a la de desorción de la molécula  $E_d^A + E_d^B$  con lo que ambos átomos pueden desplazarse por la superficie con tal de que la energía de difusión  $E_m$  (fig. 37) sea inferior a la de desorción (lo que ocurre siempre), además para que se produzca la desorción tiene que llevarse a cabo una colisión entre las dos partículas; si se supone que la sección eficaz para la colisión es  $\sigma(T)$ , la expresión de la velocidad de desorción de un proceso de se dundo orden es, de acuerdo con (II - 38):

$$\frac{d N_{AB}}{dt} = N_A N_B v_0 \sigma(T) e^{-E_d/kT} \quad (II - 40)$$

donde:

$N_A$  y  $N_B$  son las poblaciones en superficie de las especies adsorbidas A y B.

$\nu_n$  el factor de la frecuencia para esta reacción

$E_d$  la energía de desorción efectiva, que es, según Redhead (25):

$E_d^A + E_d^B - E_D$  siendo  $E_d^A$  y  $E_d^B$  las energías de activación de desorción de A y B y  $E_D$  la energía de disociación de la molécula que se cede a la superficie cuando se produce la síntesis.

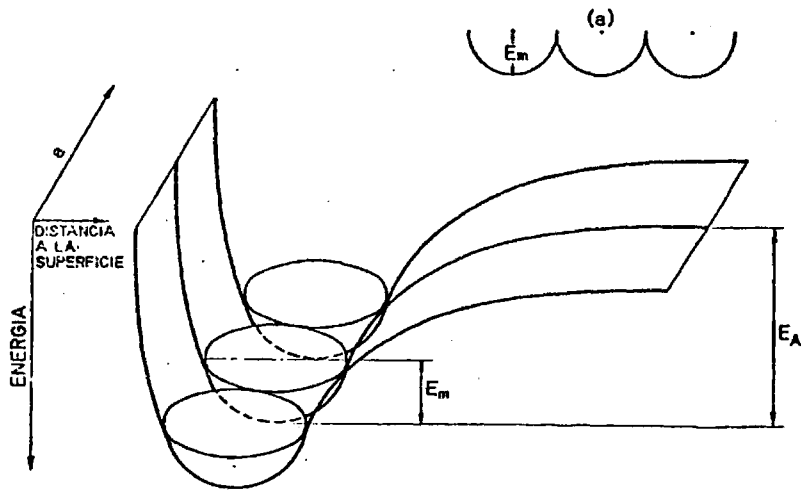


Figura 37.- Superficies de energía potencial de una molécula adsorbida en función de su distancia a la superficie donde se puede observar  $E_m$

En el caso de una molécula formada por dos átomos iguales, la expresión (II - 40) toma la forma:

$$\frac{d N_{A_2}}{dt} = N_A^2 \nu_{\sigma} \sigma(T) e^{-E_d/kT} \quad (\text{II - 41})$$

En la desorción de segundo orden se produce una variación de la temperatura de máximo de desorción  $T_m$  con el cubrimiento, lo que distingue este proceso de uno de desorción de primer orden.

En la figura 35 (43) a la que ya nos hemos referido, se observa como la  $T_m$  es independiente del cubrimiento inicial en una desorción de primer orden mientras que en una de segundo orden  $T_m$  se desplaza hacia las altas temperaturas al disminuir la población inicial de la capa.

## II.5 DESORCIÓN ELECTRONICA INDUCIDA

Cuando se bombardea una superficie de un sólido, que está cubierta de gases adsorbidos, con electrones de energías comprendidas entre unos pocos eV y 1000 eV, se desorben iones y partículas neutras. Este proceso recibe el nombre de desorción estimulada por electrones o desorción electrónica inducida y suele representarse por E.S.D. (Electron Stimulated Desorption) o por E.I.D. (Electron Impact Desorption).

La transferencia de energía entre electrón y metal no se produce por un proceso elástico (17) (18), sino por procesos que incluyen rotura del enlace por excitación electrónica. El primer modelo de este proceso se debe a Menzel y Gomer (18) y a Redhead (17) que lo propusieron independientemente. El mecanismo del modelo está basado en la caracterización del complejo metal-partícula adsorbida, por medio de

curvas de potencial del tipo Born-Oppenheimer, estudiadas en el apartado II.2 de este Capítulo. Estas curvas, como se ha visto, se obtienen calculando la energía del complejo metal adsorbato en función de la distancia internuclear que se toma como parámetro. En la Figura 38 se han representado las curvas que intervienen en este proceso correspondientes a distintos estados electrónicos del complejo.

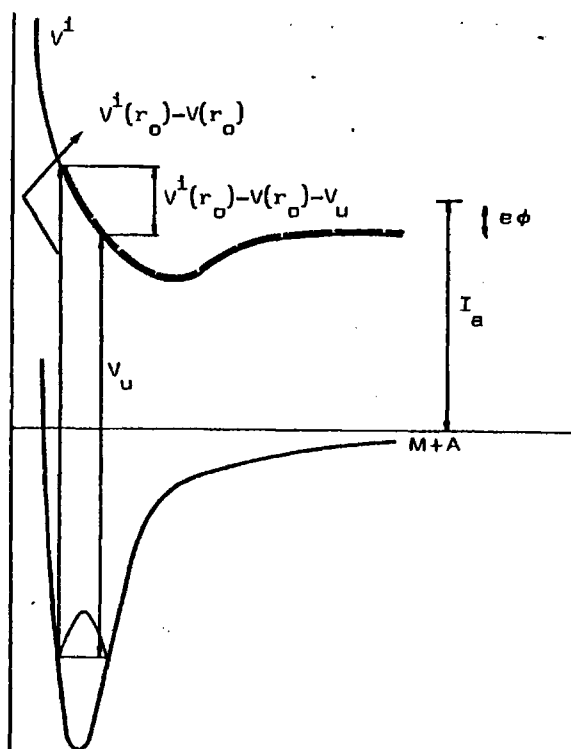


Figura 38.- Producción y desorción de un ión por ionización superficial (modelo Redhead-Menzel-Gomer)

Una vez caracterizado el sistema físico por medio de las curvas de potencial, se puede explicar el mecanismo del proceso (44)

en dos etapas:

- 1º. El impacto electrónico produce una transición del tipo Franck-Condon (ver apartado II.2) desde la curva M+A, de menor energía a un estado excitado repulsivo (cualquiera de las curvas superiores de la figura 38). Se supone que esta transición ocurre a una distancia  $x_0$  entre la partícula y la superficie. Si la transición ha finalizado en alguna parte repulsiva de la curva, único caso que puede conducir a desorción, la partícula comienza a separarse de la superficie con velocidad creciente  $v(x) = \sqrt{\frac{2(V(x_0) - V(x))}{m}}$ .

Se hace la hipótesis de que las probabilidades de estos procesos son aproximadamente las mismas que las de las transiciones semejantes en moléculas en fase gas ya que toman parte en ellos numerosos electrones del metal.

- 2º. La partícula, cuando se aleja de la superficie, describe una trayectoria deslizándose por las curvas Born-Oppenheimer, en la que puede desexcitarse o neutralizarse cayendo de nuevo en el estado de mínima energía de donde partió (figura 39) (o en otro estado, si existe más de uno, como se verá al estudiar los resultados de CO/W).

Si la partícula que abandona la superficie está en estado iónico, el proceso de desexcitación ocurre al atravesar la barrera de potencial que separa el ión de la superficie uno de los electrones de la banda del metal. Este proceso puede ocurrir por resonancia o por neutralización Auger dependiendo de que el nivel ensanchado del átomo se encuentre en la banda o por debajo de ella y cediendo la energía correspondiente  $V^*$  al metal (figura 40). Este proceso, no radiativo, debe ocurrir con una gran probabilidad ( $n^{\circ}$  de iones no neutralizados/ $n^{\circ}$  de iones neutralizados  $\approx 10^{-3}$  a  $10^{-6}$ ) muy superior a la que se observa en procesos semejantes que ocurren

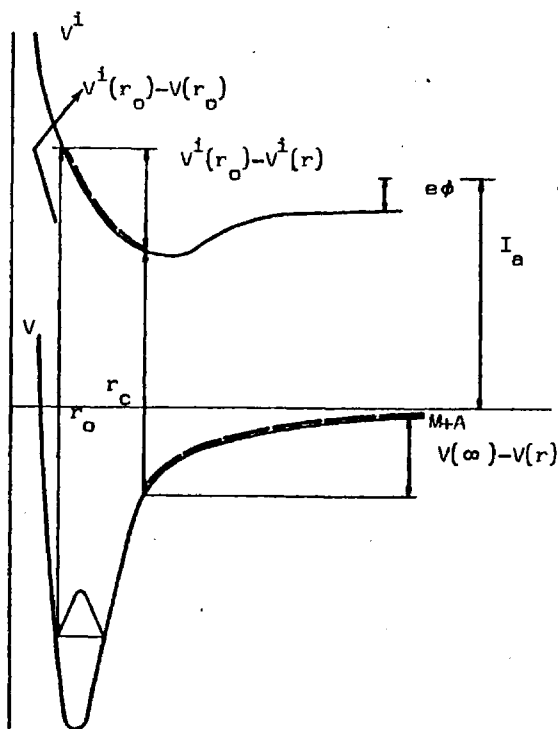


Figura 39.- Proceso de desorción de una partícula neutra por desorción electrónica inducida (modelo Redhead-Menzel-Gomer)

en moléculas aisladas.

En este punto y para obtener conclusiones, Menzel (44) supuso que la probabilidad de que ocurra la neutralización del ión por unidad de tiempo, en una longitud  $dx$  de su trayectoria, a una distancia  $x$  de la superficie, es:

$$R(x) = A \exp(-ax)$$

de acuerdo con la ley Born Mayer de probabilidad de túnel (45).

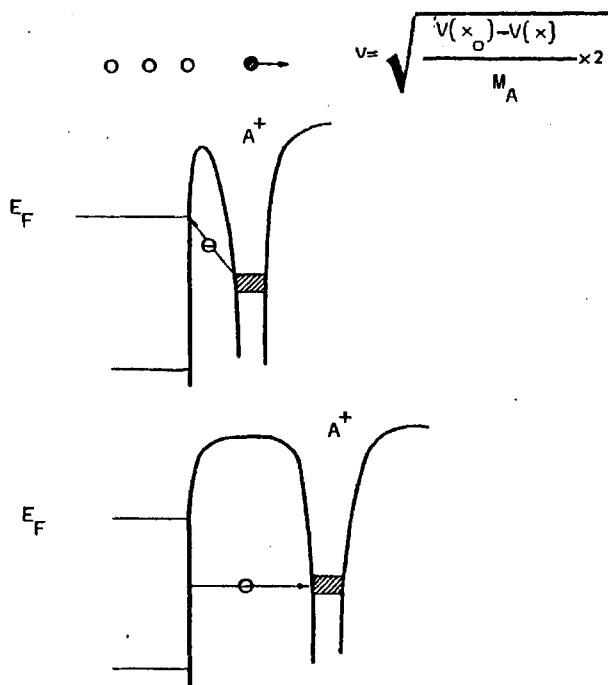


Figura 40.- Imagen electrónica del proceso representado en la figura 39

Con esta expresión, el modelo conduce a las siguientes conclusiones:

- a) La probabilidad de neutralización depende del tiempo que permanezca el ión cerca de la superficie. Por ésto la sección eficaz de ionización es:

$$\begin{aligned}
 P_I &= \exp \left\{ - \int_{t_0}^{\infty} dt R(x) \right\} = \exp \left\{ - \int_{x_0}^{\infty} \frac{dx}{v_x} R(x) \right\} = \\
 &= \exp \left\{ - \int_{x_0}^{\infty} dx R(x) \frac{1}{\sqrt{\frac{2(V(x_0) - V(x))}{m}}} \right\} \quad (\text{II - 42})
 \end{aligned}$$

siendo  $x$  la distancia partícula-superficie,  $x_0$  el punto en que tiene lugar la primera transición,  $t_0$  el instante en que ésta ocurre,  $V(x)$  es el potencial (repulsivo) de la curva por la que se desliza la partícula al alejarse del sólido.

b) La probabilidad de que la partícula se desorba como neutro es:

$$P_N = \exp \left\{ - \int_{x_0}^{x_c} dx R(x) \frac{1}{\sqrt{\frac{2(V(x_0) - V(x))}{m}}} \right\} \quad (\text{II} - 43)$$

siendo  $x_c$  la distancia a la cual la energía cinética ganada por el ión es igual o mayor que la energía de desorción como neutro:

$$E_c = V(x_0) - V(x_c) \geq E_d \quad (\text{II} - 44)$$

Las transiciones a distancia inferior a  $x_c$  conducen, como es evidente a capturas.

- c) Tanto en el caso en que la partícula abandone la superficie como ión como en el caso de desorción como neutro, la sección eficaz del proceso debe mostrar una fuerte dependencia de la masa de la partícula, que según la teoría expuesta debe ser lineal con  $e^{m^{-1/2}}$ . Este efecto se investigó experimentalmente en  $^{16}\text{O}$  y  $^{18}\text{O}$  (46) y encontraron una relación entre las secciones eficaces de 1.5 en lugar de 1.60 que es la exacta, lo que fue tomado por los autores del modelo como buen acuerdo entre su teoría y los resultados experimentales.
- d) Si la transición inicial es la misma en el caso de desorción iónica que en el de desorción neutra (que es la única situación que da resultados calculables) la energía umbral de ambos procesos debe ser

la misma. Así la energía umbral de producción de un ión de energía cinética nula, es de acuerdo con (II - 44) la distancia vertical entre las curvas  $M+A$  y  $M^- + A^+$  en el punto de abscisa  $X_0$  (que es justamente la diferencia de energías en  $X_0$ ) dependiendo de procesos posteriores el que desorba como ión o como neutro.

En contra de esta previsión están los resultados de Menzel (47) (obtiene 14.6 eV para el  $CO^+$  y 5 eV para CO) y los de López Sancho (48) (15.2 eV para  $CO^+$  y 5 eV para CO) entre otros, lo que indica de forma positiva que, aunque el modelo propuesto por Redhead, Menzel y Gomer pueda ser cierto, tiene que existir necesariamente otra vía energéticamente más económica para la formación de neutros.

e) Las curvas de sección eficaz de ionización y de neutralización deben depender, según (II - 42) y (II - 43), muy fuertemente de la energía de los iones producidos, pues al ser la velocidad de alejamiento mayor, el tiempo de estancia cerca de la superficie es menor y la probabilidad de neutralización disminuye exponencialmente. Esto debería producir una derivada positiva en las curvas de sección eficaz de producción de iones respecto de la energía de los electrones incidentes, y una derivada negativa en las de producción de neutros, al contrario de lo observado ya que esta última curva presenta un máximo a 130 V de energía de los electrones ionizantes, según resultados de Menzel y Gomer (18), Redhead (16), López Sancho (48) y los obtenidos en este trabajo.

De lo expuesto se deduce que a pesar de las predicciones correctas, esta teoría no explica todos los resultados experimentales. Estas insuficiencias eran de esperar ya que se intenta explicar fenómenos pertenecientes a la Física microscópica por medio de un modelo clásico. A pesar de todo esto, fué la única teoría en vigor hasta 1976 ya que el

modelo propuesto por Y.P. Zingerman y V.A. Schuk (49) (50) no llega a explicar los puntos en que es válido el de Redhead y Menzel-Gomer.

En 1976, Brenig publicó dos trabajos (51) (52) en los que expone una nueva teoría de desorción electrónica inducida bajo el punto de vista de la teoría cuántica de "scattering".

En el primer trabajo, Brenig estudia la probabilidad de transición entre las curvas  $M^- + A^+$  y  $M^* + A$ , transición que es responsable de la desorción de partículas neutras (más del 99% de las especies adsorbidas salen como neutros), llegando a la conclusión de que aunque desde el punto de vista energético la transición es posible, la sección eficaz es muy baja. Las razones de esto son las siguientes:

- 1º. Las curvas Born-Oppenheimer se obtienen "congelando" la posición de los núcleos en el Hamiltoniano del sistema y tomando como términos energéticos únicamente los debidos a los electrones y a los iones. En estas condiciones no hay probabilidad de transición de una curva a otra ya que esta probabilidad depende del término de perturbación  $V_{ij}$  (i estado inicial, j estado final) y éste no se tiene en cuenta en la aproximación adiabática. Así pues, según Brenig, no puede emplearse el modelo de curvas Born-Oppenheimer para este tipo de procesos.
- 2º. Si se calcula la probabilidad de transición en una aproximación superior a la adiabática, incluyendo en el Hamiltoniano términos del tipo citado que contengan  $V_{ij}$ , éstos van asociados a movimientos nucleares (masa M) causados por el movimiento electrónico (masa m) que es responsable de la transición. Este efecto se materializa en que la probabilidad de esta transición es del orden de  $m/M$  lo que le reduce a un efecto de segundo orden y nunca responsable de la transición de una cantidad superior al 99% de los iones, efecto claramente de primer orden.

Por ésto, en vez del modelo de Redhead, Brenig propone otro en el que los procesos de emisión de iones y de partículas neutras siguen vías diferentes: el primero la de excitación de la curva  $M^- + A^+$  y el segundo a la curva antienlazante del complejo metal átomo (Fig. 3). Estas curvas las calcula Brenig mediante teoría de 'scattering', obteniendo potenciales complejos con los que calcula la vida media de la transición.

A estos artículos de Brenig siguió una contestación (53) de Gomer y otros en la que se vuelve a exponer el modelo de Redhead y Menzel-Gomer insistiendo en su validez. Como únicas aportaciones señalan:

- a) Que "el acuerdo entre la espectroscopía de neutralización de iones (I.N.S.) (54) y otras espectroscopías de superficie constituye una prueba de que las transiciones de estados  $M^- + A^*$  a estados  $M^* + A$  ocurren con muy alta probabilidad".

La técnica I.N.S. consiste en bombardear una superficie con iones  $He^+$  y llevar a cabo un análisis de energía de los electrones Auger producidos en el proceso de neutralización de los iones  $He^+$ . Del resultado del análisis se obtiene la densidad de estados en superficie llegándose a los mismos resultados que por emisión de campo y U.P.S.

- b) Que aunque es cierto que las transiciones entre curvas del tipo Born-Oppenheimer, que son resultado de considerar en el Hamiltoniano el operador energía cinética del núcleo de la partícula adsorbida que conlleva elementos de matriz del orden de  $m/M$ , las probabilidades de transición también presentan denominadores de la forma  $E_1 - (E_2 + \Delta E) + i\eta$  que en el punto de transición ( $E_1 = E_2 + \Delta E$ ) tienden a cero, haciendo que las citadas transiciones sean posibles.

A este artículo contestó Brenig (55) señalando que nunca había negado la posibilidad de transición ión-neutro sino que solo había afirmado que el proceso es de segundo orden, ratificándose en sus argumentos sin llegar a ningún tipo de acuerdo.

Siguiendo un razonamiento teórico distinto a los anteriores hemos llegado a resultados cualitativamente semejantes a los de Brenig y Redhead, a partir de un modelo bastante sencillo, pensado para servir de base en estudios sobre fenómenos de adsorción de moléculas poliatómicas y heteroatómicas con vistas a tratar procesos catalíticos.

El modelo, que se presenta en forma muy simplificada y se trata únicamente en forma semicuantitativa, aplicándolo al caso de una adsorción atómica, es el siguiente:

Se considera el complejo formado por el átomo adsorbido A y el átomo del sólido B que está en interacción con él (Figura 41) separándolo del resto del sólido y estudiándolo en forma aislada.

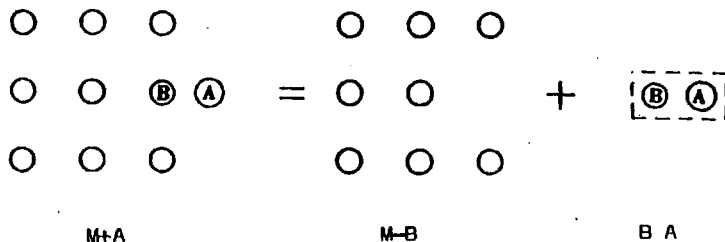


Figura 41.- Modelo teórico, propuesto para el estudio del proceso de desorción electrónica inducida de una partícula A adsorbida sobre una superficie metálica

Se supone, para mayor sencillez, que tanto el átomo adsorbido A como el átomo del sólido B, presentan cada uno un solo nivel energético, correspondientes a estados con funciones de onda  $\psi >$

y  $|b\rangle$  y energías  $I_A$  e  $I_B$  (energías de ionización de los átomos A y B respectivamente). En el Capítulo I se llevó a cabo un estudio, por medio de la función de Green, de un sistema formado por dos especies con un solo nivel cada una, y se llegó a que después de la interacción existían dos estados llamados enlazante y antienlazante con funciones de onda:

$$\begin{aligned} \text{enlazante} & \quad |a\rangle + |b\rangle \\ \text{antienlazante} & \quad |a\rangle - |b\rangle \end{aligned}$$

Si se resuelve la función de Green de este sistema dejando la distancia intermolecular  $x$  como parámetro:

$$G(x) = \frac{C^1}{w - E_1(x)} + \frac{C^2}{w - E_2(x)}$$

se obtienen las curvas enlazante y antienlazante de la figura 42 correspondientes a la casi molécula AB situada a distancia infinita de la superficie.

Otro estado del complejo AB que nos interesa es el que corresponde al estado iónico  $B^- A^+$  ya que será el que de lugar al estado  $M^- A^+$ , responsable de la desorción electrónica. En esta situación ambos electrones se encuentran en el átomo B pero en este caso la aproximación de un solo electrón no es válida pues sabemos que ambos electrones no se pueden colocar en el orbital  $\phi_B$  de energía  $I_B$  debido a la repulsión coulombiana  $V_0$  entre dos electrones, situados en el mismo nivel de ionización. Por ésto el segundo electrón se sitúa en el nivel de afinidad F. Si en el estado enlazante la energía electrónica era aproximadamente

$$E_e = I_A + I_B$$

en este estado será

$$E = I_B + F_B$$

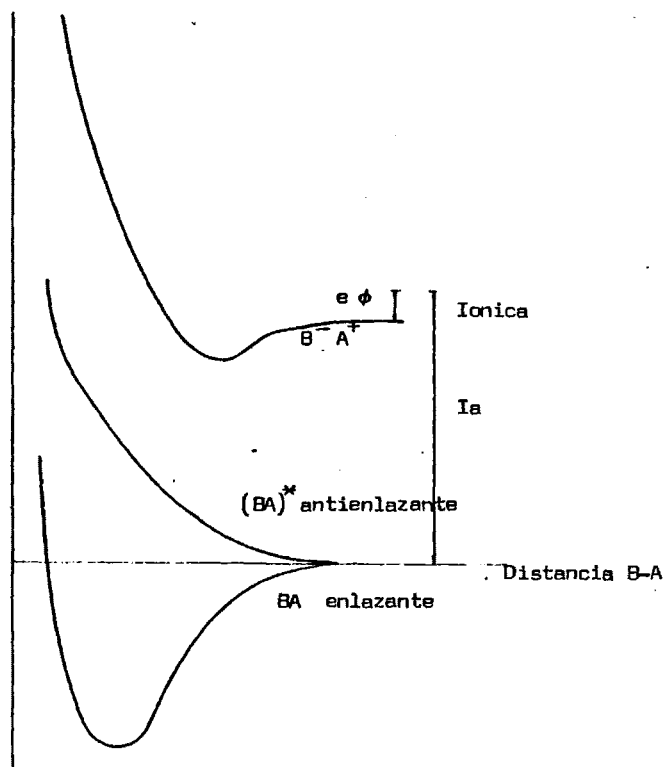


Figura 42.- Curvas de energía potencial (aproximación adiabática) para el complejo AB cuando se encuentra a distancia infinita de la superficie del metal M-B

con lo que hay un aumento de energía  $E = F_B - I_A$ . En el caso del Hidrógeno  $I = -13.6$  eV y  $F = -0.7$  eV luego si se suponen niveles parecidos en B y A, el  $\Delta E$  es del orden de  $V_0$  (12.9 eV). Por esta razón la curva correspondiente a  $B^- A^+$  está situada muy por encima de la curva enlazante en la figura 42. Si B es un átomo de un metal y el enlace se produce a través de un estado no localizado, los niveles de afinidad y de ionización del átomo coinciden con el nivel de Fermi del metal completo. En la Figura 43, para no perder generalidad, se han representado los niveles F e I del átomo B separados.

Por medio de las tres curvas estudiadas hemos caracterizado el complejo AB a distancia infinita de la superficie. A continuación llevamos este complejo al punto adecuado del sistema M-B (Fig. 41) para obtener el sistema real M + A.

Al llevar a cabo este acercamiento hasta sus distancias de equilibrio el Hamiltoniano  $H^0(x)$  del complejo AB queda perturbado para todos los valores de la distancia AB por el potencial  $V_H$  debido a la presencia del sólido M-B. Esta perturbación nos conduce a un nuevo Hamiltoniano de AB:  $H = H_0 + V_M$  cuya función de Green  $G = (w-H)^{-1}$  proporciona los nuevos polos.

Ahora podemos tomar el complejo AB no como una cuasimolécula perturbada, sino como parte del sistema M + A, obteniéndose una función de Green:

$$\bar{G}(x) = \begin{pmatrix} G_{Metal}^{-1}(x) & -V_{MA}(x) \\ -V_{AM}(x) & G_A^{-1}(x) \end{pmatrix}$$

donde  $G_{\text{Metal}}$  lo supondremos diagonal

$$G_{\text{Metal}}(x) = \begin{pmatrix} w - H_1 & & \\ & w - H_2 & \\ & & \ddots \\ & & & w - H_n \end{pmatrix}^{-1}$$

y  $G_A$  tiene los elementos correspondientes a los tres estados estudiados:

$$G_A(x) = \begin{pmatrix} w - H_e & V_{ea} & V_{ei} \\ V_{ae} & w - H_a & V_{ai} \\ V_{ie} & V_{ia} & w - H_i \end{pmatrix}^{-1}$$

donde los subíndices e, a, i corresponden a enlazante, antienlazante e iónico respectivamente y todos los elementos son función de la distancia entre los elementos A y B.

Si desarrollamos los elementos de  $G_A$  para obtener la variación de los estados del sistema AB al perturbar obtenemos:

$$\begin{aligned} G_{ee}^{-1} &= w - E_e - \Sigma_e(w) \\ G_{aa}^{-1} &= w - E_a - \Sigma_a(w) \\ G_{ii}^{-1} &= w - E_i - \Sigma_i(w) \end{aligned}$$

donde los  $\Sigma$  son los valores de las variaciones de los polos que en general serán complejos. Como en los casos estudiados en el Capítulo 1 la parte real  $\Delta(E)$  corresponde a la variación de la energía y la parte imaginaria  $\Gamma$  al inverso del tiempo de estancia en ese estado o probabilidad de transición a otros estados, es decir a la anchura de la línea.

Como es evidente, si el complejo AB se encuentra en un estado cualquiera una vez excitado por el bombardeo electrónico, las únicas transiciones posibles son a estados de menor energía, cediendo la diferencia de energía al sólido M. Pero la única forma en que puede ceder energía la cuasimolécula AB al sólido es a través de excitaciones electrónicas de éste, es decir, a través de la creación de pares electrón hueco (Figura 43). Si suponemos para mayor sencillez que la interacción del complejo AB con M se realiza únicamente vía el nivel

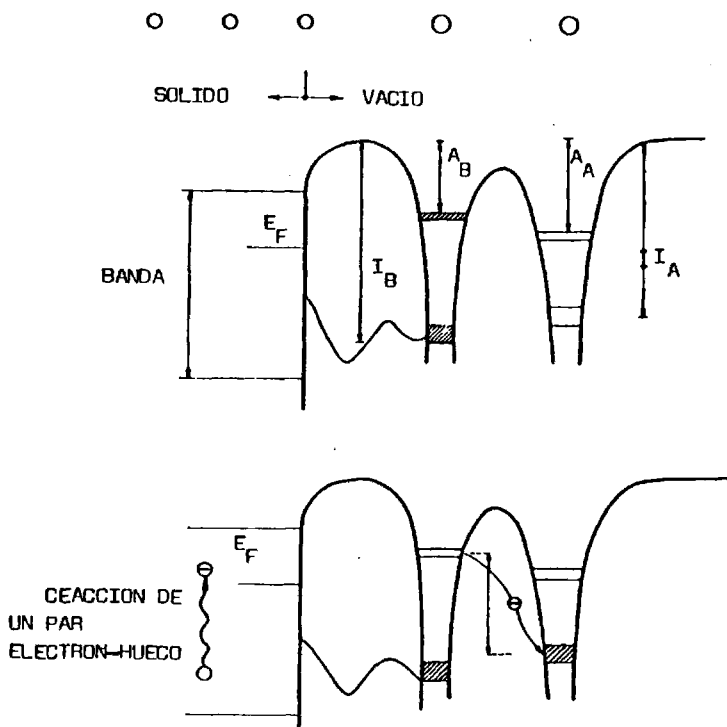


Figura 43.- Representación, en el modelo electrónico, de la transición del complejo AB, desde el estado iónico  $B^- A^+$  a uno neutro, suponiendo, para mayor sencillez, que la interacción del complejo AB con el metal M-B se realiza únicamente a través del nivel  $I_B$

$I_B$  (estado  $j$ ) la probabilidad de un proceso de este tipo es de la forma:

$$\Gamma_1 = \sum_m |V_{1m}|^2 \left\{ \sum_k \text{Banda} |V_{jk}|^2 \delta(E_j - E_k) N(E_j + \Delta E) (1 - f(E_j + \Delta E)) \right\} \quad (\text{II} - 45)$$

donde  $l$  y  $m$  son el estado inicial y el final de la transición respectivamente,  $j$  el estado electrónico del complejo  $AB$  a través del cual se cede energía al metal.

Los  $V_{1m}$  son del orden de la unidad si tenemos en cuenta (53) que estos elementos aunque lleven en el numerador  $m/M$  presentan denominadores  $E_1 - (E_2 + \Delta E) + i\eta$  que en el punto de transición tienden a cero, como ya se ha dicho anteriormente en este apartado. Los  $V_{jk}$  son la interacción entre el estado electrónico  $|j\rangle$  (nivel  $I_B$ ) y el estado electrónico  $|k\rangle$  del metal (creación del par electrón hueco),  $V_{jk}$  es de la forma  $Ae^{-\alpha x}$  siendo  $x$  la distancia  $B-A$ ,  $\Delta E$  es la energía transmitida al metal,  $N(E_j + \Delta E)$  es la densidad de estados del metal para una energía,  $E_j + \Delta E$ , nivel al que va a pasar el electrón creado;  $f(E_j + \Delta E)$  es la función de ocupación de ese nivel.

Por medio de la expresión (II - 45) de  $\Gamma$  podemos estudiar las anchuras de cada una de las curvas de potencial de la figura 42. Nos centramos en el caso de un metal  $M$  de transición, por ejemplo el  $W(100)$  y en una partícula  $A$  sencilla como el Hidrógeno. En este caso parece muy probado (56) (57), que solo los electrones  $d$  del metal interactúan con el átomo. La banda del volframio tiene una anchura de unos 10 eV y está centrada en 5.5 eV. El nivel de Fermi está a  $E_F = -4.6$  eV (estos valores se han tomado como orientación en las figuras 42, 43 y 44).

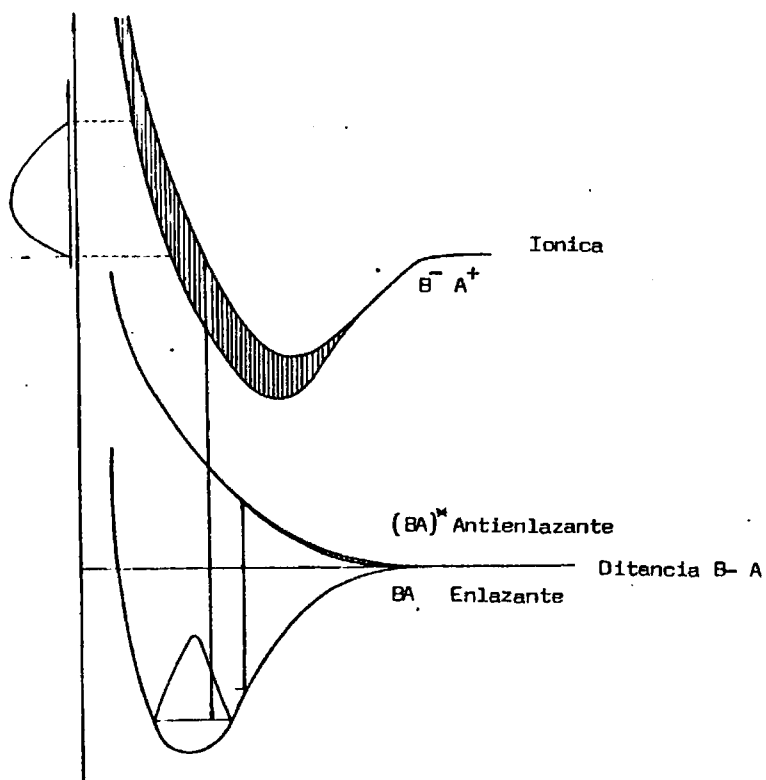


Figura 44.- Variación producida en las curvas de la figura 42, donde se muestra la anchura de línea producida por la perturbación debida al metal

A continuación estudiamos las anchuras de las curvas representadas en la Fig. 44 para el caso citado:

19. Estado iónico  $M^- + A^+$

Cuando el sistema  $M + A$  está en este estado, puede desexcitarse efectuando transiciones a los estados de menor energía, es decir, al enlazante y al antienlazante. Estas transiciones tiene unas pro

babilidades  $|V_{ia}|^2$  y  $|V_{is}|^2$  que como se ha dicho son del orden de la unidad.

En el caso de la transición de  $M^- + A^+$  al estado enlazante  $M + A$ , la energía  $\Delta E$  que tiene que pasar al metal es del orden de los 12 eV ya que la energía de desorción del Hidrógeno es de unos 3.5 eV. Como la banda  $d$  tiene una anchura de solo 10 eV, es evidente que  $N(E + 12 \text{ eV}) = 0$ , por lo que esta transición está energéticamente prohibida (en primer orden). Cuando la partícula adsorbida se encuentra a una cierta distancia de la superficie, la diferencia de energía va disminuyendo hasta hacerse  $I_A - \Phi$  es decir,  $13.6 - 4.6 = 9 \text{ eV}$ , valor que permite la transición desde el punto de vista energético. Pero a estas distancias  $|V_{jk}|^2$  es muy pequeño (según hemos visto, disminuye exponencialmente con la distancia  $M - A$ ) por lo que la transición modulada ya por  $|V_{is}|^2$  ocurre con una probabilidad despreciable.

El caso del paso de la curva iónica a la antienlazante es distinto. La diferencia de energía entre la antienlazante y la enlazante (tomando los valores de los orbitales moleculares  $^1\Sigma$  y  $^3\Sigma$  de la molécula de  $H$ ) es del orden de los 8 eV a la distancia de equilibrio (y menos a menor distancia) lo que hace que  $\Delta E$  para el paso  $M^- + A^-$   $(M+A)_A$  sea de unos 4 eV. Para este valor  $N(E_j + \Delta E)$  es muy elevada y  $|V_{ik}|^2$  suficientemente alto por lo cual se hace posible la transición en la parte de la curva cercana a la superficie, pues al alejarse de ella  $\Delta E$  aumenta muy rápidamente.

Resumiendo se puede decir que cuando la partícula adsorbida se encuentra en estado iónico, presenta una curva con una anchura  $\Gamma_1$  no nula. Esto explica los resultados citados por Gomer (53) referentes al proceso de neutralización de iones en superficie.

2º.- Estado antienlazante  $M^* + A$

Este estado solo puede decaer mediante transiciones a la curva enlazante. Estas transiciones son solo posibles por consideraciones análogas a las del apartado anterior para la región más separada de la superficie, cuando la diferencia de energías entre ambas curvas sean inferiores a los 10 eV que constituyen la anchura de la banda d del volframio. Pero en esta región la probabilidad de transición es muy baja debido al factor exponencial de  $|V_{jk}|^2$  rebajado aún más por el término  $|V_{ee}|^2$  por lo que la anchura de línea es prácticamente nula.

3º.- Estado enlazante  $M + A$

Cuando la partícula se encuentra en el estado enlazante no existen posibles transiciones.

De esta discusión se desprenden las siguientes conclusiones:

1º. La energía umbral del proceso de desorción de neutros es menor de 8 eV, distancia que separa las curvas enlazante y antienlazante a la distancia de equilibrio, (medida experimental 6.2 eV) no existiendo apenas transiciones que disminuyan la sección eficaz de este proceso. Un hecho que parece corroborar este resultado es el que las secciones eficaces de excitación en átomo sea del mismo orden ( $10^{-17} \text{ cm}^2$ ) (58) que la sección eficaz de desorción de partículas neutras. Este hecho apoya también la hipótesis de que el valor de  $|V_{jk}|^2$  es  $\approx 1$  en contra de lo que propone Brenig.

2º. La energía umbral para el proceso de ionización superficial es superior al de desorción de partículas neutras en 4 eV aproximadamente (véase apartado anterior), es decir que su valor debe ser de unos 12 eV aproximadamente. El valor experimental obtenido es de 14.6 eV, debiéndose se

guramente esta discrepancia a que aunque se producen iones con 12 eV de energía umbral esto sucede muy cerca de la superficie por lo que su fren transiciones al estado antienlazante, desorbiendo como neutros.

La sección eficaz de ionización en un átomo de hidrógeno es de  $7 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  y de  $9.7 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  para la molécula (58) ambos en fase gas. Como la sección eficaz de ionización del hidrógeno adsorbido sobre volframio es de unos  $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$  (estado  $\beta_2$  de máxima sección eficaz) (59) la relación entre este valor y el anterior es del orden de  $10^{-5}$ , lo que implica:

- a) Solo uno de cada  $10^5$  iones creados escapa de la superficie sin neutralizarse.
- b) La sección eficaz del salto del estado fundamental al iónico es menor que en el caso de una molécula aislada.

El modelo que estamos describiendo, como se vió en el Capítulo anterior, conduce a partes imaginarias de la energía inferiores al 10% de la parte real (polos cercanos al eje real), luego la probabilidad de transición de la curva  $M^- + A_{(1)}^+$  a la  $M^* + A_{(a)}$  es:

$$P_{1a} = e^{-\Gamma_i \tau}$$

siendo  $\Gamma_i$  la parte imaginaria de la energía iónica  $V_1$  y  $\tau$  el tiempo de tránsito por la región de anchura no nula ( $\approx 1 \text{ \AA}$ ). Como la energía de salida de iones es de unos 5 eV (60), su velocidad será  $v = 7 \times 10^5 \text{ cm s}^{-1}$  y  $\tau = 1 \times 10^{-14} \text{ s}$ . Con estos valores la hipótesis a) conduce al valor de  $\Gamma_i$  de  $10^{15}$  ergios lo que es inadmisibile en este modelo. Por ésto nos inclinamos con Brenig a la 2ª hipótesis.

Aparte de esta contradicción, es fácil comprobar que la hi-

pótesis a) no es correcta. En efecto, cuando se ioniza la cuasimolécula BA convirtiéndola en  $(BA)^-$ , se extrae un electrón que va a parar al áno do del tubo experimental y que no puede reponerse. En cambio, cuando ionizamos el átomo A en el complejo MA, el electrón arrancado del nivel  $I_A$  (que va a parar al nivel de Fermi del metal) puede ser sustituido inmediatamente por otro proveniente de la banda del metal. Esta banda es una reserva de electrones que no posee la molécula aislada. Así, la casi totalidad de los impactos que causarían ionización en la fase gas, en fase adsorbida solo producen un bombeo de un electrón del nivel del enlace al nivel de Fermi, rebajando enormemente la sección eficaz de ionización.

Aunque podría parecer que el proceso descrito corresponde a un fenómeno de neutralización Auger, como se dice en la teoría de Redhead, a la vista de nuestros resultados, creemos que no es correcto tratarlo como tal pues la probabilidad del paso del electrón a través de la barrera que existe entre metal y átomo no se debe a neutralización con probabilidad  $A e^{-Bx}$  sino que está producido por la formación de un orbital molecular debido al solape del orbital  $1s$  del átomo con los orbitales  $d$  del metal, no pudiéndose hablar de secciones eficaces ni de probabilidades del proceso como se hace en el modelo de Redhead.

En los capítulos siguientes se empleará este modelo para explicar los resultados experimentales sobre transiciones interestado de adsorción producidos por bombardeo electrónico.

### CAPITULO III

#### SISTEMA EXPERIMENTAL Y METODOS DE TRABAJO

##### III.1 INTRODUCCION

En los trabajos de Física de Superficies es de fundamental importancia disponer de un sistema de vacío capaz de alcanzar una presión lo suficientemente baja como para no contaminar la muestra en el tiempo que duran los experimentos. Es conveniente, sin embargo, que el sistema no tenga una velocidad de bombeo demasiado elevada ya que entonces disminuiría su sensibilidad a los cambios de la presión provocados por las desorciones.

Con estos requisitos; se diseñó el sistema experimental, que se describe a continuación, al que se ha dotado de dos técnicas de estudio de la fase adsorbida: la desorción térmica programada y la desorción electrónica inducida.

La separación de los distintos estados de superficie se lleva a cabo, dentro del procedimiento de desorción térmica controlada, por el estudio de la estructura del espectro de desorción. Esto presupone que los estados de desorción que se obtienen, corresponden a los estados presentes en la capa adsorbida a la temperatura de adsorción, es decir, que no tiene lugar ningún tipo de interconversión durante el proceso de desorción. Esta hipótesis no siempre es válida, por lo que es conveniente que la técnica de desorción térmica vaya acompañada por alguna otra que no implique transformación interestado.

En este trabajo se ha elegido como técnica complementaria la desorción electrónica inducida. Con esta técnica la separación de los estados se realiza en base a las diferentes secciones eficaces de ioniza

ción y desorción total, energías umbrales y distribuciones de energía, y, en algunos casos, estudiando las distintas especies adsorbidas.

### III.2 SISTEMA DE VACIO

La parte experimental de este trabajo se ha realizado en un sistema totalmente metálico, salvo las entradas de gases puros que están construidas en vidrio, representado en la Figura 45.

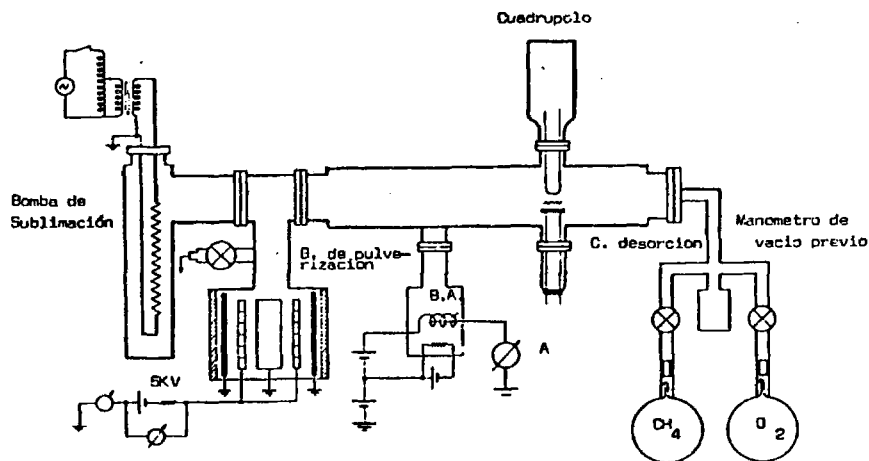


Figura 45.- Esquema del sistema experimental

El sistema está provisto de una bomba de pulverización catódica de  $30 \text{ l s}^{-1}$  de velocidad de bombeo y otra de sublimación de titanio (sumergible en nitrógeno líquido). Una vez horneado a  $300^\circ\text{C}$ , el sistema alcanza una presión del orden de los  $10^{-10}$  torr. El vacío residual del sistema, en su presión última, está representado en la Fig. 46.

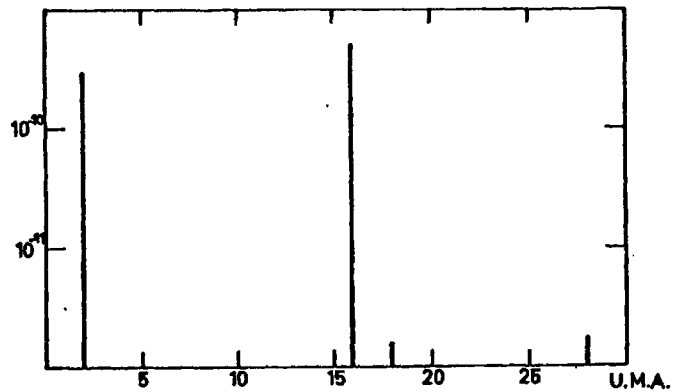


Figura 46.- Espectro de masas del vacío residual

Debido a la importancia que, como ya se ha dicho, tiene la relación entre la presión última y la velocidad de bombeo en la sensibilidad del sistema a la desorción térmica, se hace a continuación un breve estudio sobre esta relación:

Se supone un recinto de volumen  $V$ , a una temperatura  $T$  y con una presión inicial  $P_0$  suficientemente baja para que el gas se comporte como perfecto:

$$PV = N k T \quad (\text{III} - 1)$$

Se conecta el recinto a un sistema de vacío con una velocidad de bombeo  $S$

$$S = \frac{dV}{dt} \quad (\text{III} - 2)$$

Derivando la ecuación (III - 1) y teniendo en cuenta (III - 2), se obtiene:

$$\frac{dP}{dt} V + PS = \frac{dN}{dt} kT \quad (\text{III} - 3)$$

Si no hay aporte de gas, el segundo miembro de esta ecuación será nulo ( $\frac{dN}{dt} = 0$ ) y (III - 3) podrá integrarse, obteniéndose así la variación de la presión durante el proceso de bombeo:

$$P = P_0 e^{-V/St}$$

La cantidad  $V/S$  recibe el nombre de tiempo característico del sistema y es distinto para cada gas.

Al no ser el recinto perfecto, tendrán lugar en él pequeños aportes de gas (fugas desde el exterior, procesos de desorción térmica, de difusión, etc.) que producirán una entrada  $\frac{dN_e}{dt} \neq 0$ . Llamando  $F$  a la cantidad de gas que entra en el sistema por unidad de tiempo:

$$F = \frac{dN_e}{dt} kT \quad \text{torr litro s}^{-1} \quad (\text{III} - 4)$$

y substituyendo en (III - 3) se obtiene que, para condiciones estacionarias ( $dP/dt = 0$ ) la presión última es:

$$P_u = \frac{F}{S} \quad (\text{III} - 5)$$

La expresión (III - 5) indica, como es sabido, que la presión última es tanto más baja cuanto mayor sea la velocidad de bombeo del sistema.

III.2-1 Medida de presiones y errores en las medidas.

Se describe aquí este sistema con cierto detalle, debido a la gran incidencia que tiene la exactitud en la medida de presiones sobre los errores cometidos en la determinación de las magnitudes que gobiernan los procesos de desorción.

En la figura 45 se puede ver que en el recinto de vacío se han situado un manómetro del tipo Bayard-Alpert y un espectrómetro de masas del tipo cuadrupolo, provisto de un multiplicador de electrones del tipo "Channeltron".

Si las sensibilidades del manómetro y del espectrómetro para el gas  $i$  son  $S_m^i$  y  $S_q^i$ , la corriente iónica producida por una emisión  $I^-$  es

$$I^+ = \sum_i S_m^i I^- P_i \quad (\text{III - 6})$$

para el caso del manómetro, y

$$I^+ = S_q^i I^- P_i \quad (\text{III - 7})$$

para el caso del cuadrupolo.

En la práctica, la corriente medida no corresponde exactamente a los iones producidos, sino que depende de la eficiencia de colección, y suele ser menor de la unidad en los dispositivos pasivos y bastante mayor en aquellos que utilizan multiplicadores de electrones. En general depende de las tensiones de polarización de rejillas, electrodos de enfoque, alimentación del fotomultiplicador, etc.

En el caso del espectrómetro de masas, la sensibilidad pue-

de variar por cambios de las características de la superficie del multiplicador de electrones, por lo cual es conveniente medir la ganancia de éste antes de cada experimento. Como método alternativo de control de la sensibilidad, puede determinarse su valor,  $S^i$ , para un gas determinado sin más que aumentar la presión del mismo en el recinto dos o tres órdenes de magnitud por encima del valor del vacío residual. Una vez realizada esta operación y conocido el valor de la presión total (que en este caso se debe solo a un gas) por medio de la medida del manómetro, se puede determinar la sensibilidad  $S^i$  del espectrómetro aplicando la relación (III - 7). Este valor, como se ha dicho, engloba el valor de la ganancia.

De este modo, se calibra la sensibilidad del cuadrupolo antes de cada experimento. Si se supone que ésta no varía durante el proceso, la única fuente importante de error en la medida de presiones radica en la determinación de las corrientes electrónica,  $I^-$ , e iónica,  $I^+$ , que aparecen en las expresiones (III - 6) y (III - 7) (61). La corriente electrónica se estabiliza mediante un circuito cuyo esquema de principio se ha representado en la figura 55. Como se desprende de este esquema, el error total en la determinación de  $I^-$  es del orden del 1%, pues la resistencia de medida,  $R_m$ , se conoce con una exactitud mayor del 1% y es de una gran estabilidad térmica (de óxidos de metal con  $\pm 100$  PPM de TCR).

La determinación de la corriente iónica se lleva a cabo por medio de un circuito transductor corriente tensión, típico en este tipo de medida. Como es sabido, el error en ese tipo de medidas se debe, como en el caso anterior, al error en la resistencia de medida, del orden del 1%. Si sumamos a este error el cometido por el registrador, también del 1%, y el citado para la corriente electrónica, del mismo valor,

llegamos a la conclusión de que la medida de presiones está afectada de un error total del orden del 3%.

### III.3 TECNICA DE LA DESORCION TERMICA PROGRAMADA

La técnica de la desorción térmica programada ("flash"), desde su aparición (62) (63), ha sido ampliamente utilizada en el estudio de la interacción gas-superficie.

En el Capítulo II se ha estudiado el proceso físico de la desorción térmica y ahora se trata este proceso como técnica experimental para obtención de datos. La técnica, consiste en exponer una muestra limpia de un metal a una presión del gas que se desea estudiar durante un cierto intervalo de tiempo (tiempo de adsorción). Transcurrido ese tiempo, se cierra la entrada de gas y se bombea el sistema hasta que alcanza su presión última; a continuación se aumenta la temperatura de la muestra, lo que produce una desorción de gases que se manifiesta en un aumento de la presión en el sistema.

#### III.3-1 Desorción térmica de primer orden

Consideramos un sistema de vacío de volumen  $V$ , y velocidad de bombeo  $S$ , que está en equilibrio a una presión  $P_u$ . La ecuación de evolución de este sistema será:

$$\frac{dP}{dt} V + PS = F + \frac{dN}{dt} kT \quad (\text{III - 8})$$

donde  $dN/dt$  es el número de moléculas que pasan a la fase gas en un segundo y  $P$  la presión parcial del gas que se desorbe.

Si se supone que en el sistema hay una superficie metálica inicialmente cubierta y cuya temperatura se eleva provocando una desor-

ción de primer orden de los gases adsorbidos, éstos pasarán a fase gas a una velocidad  $dN/dt$  que, como se recordará, es:

$$\frac{dN}{dt} = N \frac{1}{\tau} e^{-E_d/kT} \quad (\text{III} - 9)$$

Sustituyendo en la ecuación (III - 8)  $F$  por su valor, obtenido en (III - 5) siendo  $F$  y  $P_u$  las correspondientes al gas en estudio y despejando  $dN/dt$  de la ecuación (III - 8) se obtiene la expresión:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{kT} \left[ \frac{dP}{dt} V + (P - P_u) S \right] \quad (\text{III} - 10)$$

que permite calcular en todo momento la cantidad de gas que entra en el recinto, debido al proceso de desorción térmica, a partir de un registro continuo de la presión en función del tiempo.

En los primeros tiempos de la aplicación de la técnica del "flash", era norma común aislar el recinto donde se producía la desorción del sistema de bombeo, en el momento en que ésta tenía lugar. En estas condiciones la velocidad de bombeo  $S$  se anula y la expresión (III - 10) se simplifica quedando de la forma

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{kT} \frac{dP}{dt} V \quad (\text{III} - 11)$$

Esto tiene la ventaja de poder obtener el número total de moléculas desorbidas  $N$  por simple integración de la presión parcial  $P$ , lo que a veces se llevaba a efecto por medio de un circuito analógico y de forma simultánea a la medida.

Por el contrario, si las desorciones son suficientemente lentas y la velocidad de bombeo del sistema muy elevada, es el término

en  $S$  el que predomina, reduciéndose (III - 10) a

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{kT} (P - P_U) S \quad (\text{III} - 12)$$

Esta última forma de trabajo es mucho más conveniente que la anterior, ya que al aumentar poco la presión sobre  $P_U$  no puede, a penas, ocurrir readsorción como en el caso anterior. A pesar de ello, no conviene extremar estas condiciones que pueden llevar a situaciones en que la diferencia entre  $P$  y  $P_U$  sea tan pequeña que se haga del orden del error de medida de  $P$ .

En nuestro caso, aunque se ha trabajado en condiciones próximas a las correspondientes a la expresión (III - 12), el cálculo de  $dN/dt$  se ha llevado a cabo sin desprestigiar ningún término, integrando numéricamente la expresión (III - 10).

Una vez conocido  $dN/dt$ , es indispensable relacionar la temperatura con el tiempo, que es el parámetro que se registra ( $Pxt$ ). Para conseguir esto es necesario un sistema de subida de temperatura que siga un programa previo, de acuerdo con una función establecida  $T=f(t)$ .

El procedimiento que se utiliza depende del sistema de medida de la temperatura. En nuestro caso, ésta se determina a partir de la medida de la resistencia del substrato, que es una cinta del volframio policristalino<sup>(\*)</sup> de  $5 \times 10^{-1}$  cm de anchura,  $2 \times 10^{-3}$  cm de espesor y 2 cm

(\*) Tiene una orientación muy preferente en la dirección (100), detectada por rayos X, observándose que desaparece la figura de difracción al modificar la dirección de incidencia en un ángulo igual al de indeterminación del haz. Se puede, por tanto, considerar este cristal como una epitaxia (100).

de longitud, donde se han insertado dos hilos de wolframio a una distancia de  $7 \times 10^{-3}$  cm (que recogen su parte central) a través de los cuales se mide la caída de tensión producida en el sustrato por la corriente de calefacción (Figura 47).

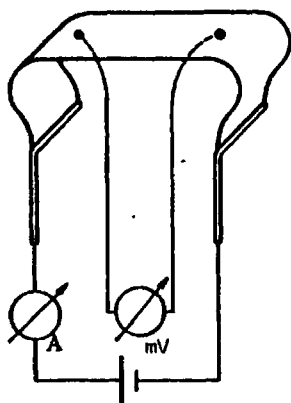


Figura 47.- Sistema de medida de la temperatura del sustrato

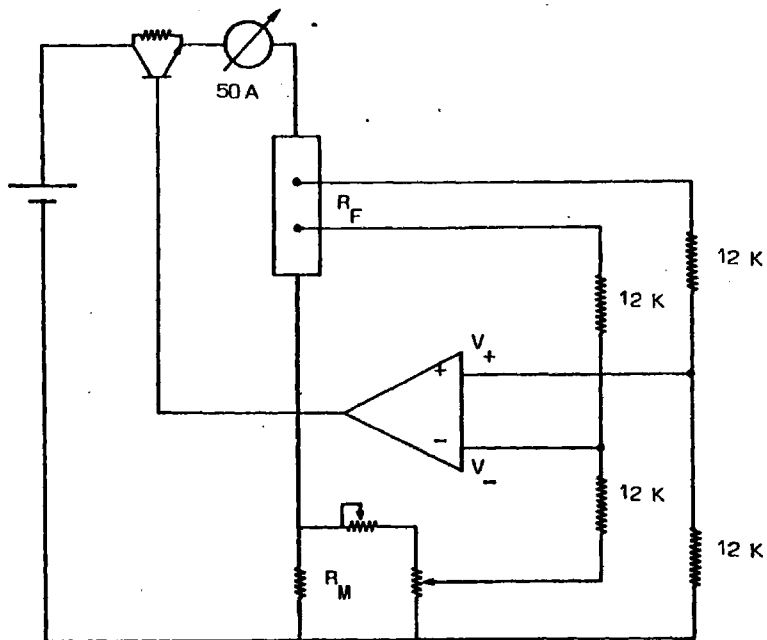
De estas medidas se obtiene la resistencia de la muestra, que a una temperatura de 295 K es de  $4.052 \times 10^{-3} \Omega$ . Con este dato y con la curva de resistividad de wolframio (64) (65) se calcula la resistencia a cualquier temperatura y viceversa.

Para elevar la temperatura del sustrato de forma controlada, se ha empleado un puente Kelvin, en uno de cuyos brazos se ha colocado una resistencia de mando que varía entre la resistencia mínima del filamento hasta la que corresponde a 2500 K, temperatura más que suficiente para que la superficie de la muestra quede limpia de gases adsorbidos.

La tensión de equilibrio del puente se realimenta negativamente al mando de corriente de la fuente de alimentación, con lo que se consigue tener las dos ramas, resistencia de mando y sustrato, con el mismo valor de resistencia (dentro del 2%).

En la Figura 48 se ha representado el esquema de principio de la unidad descrita, cuya fuente de alimentación suministra 50 A a 10V.

Para producir la desorción programada, se aumenta linealmente la resistencia de mando, con lo que se consigue una variación lineal



$$V_+ - V_- = 0,5 I (R_M - R_P) ; \text{ EN EQUILIBRIO } R_M = R_P$$

Figura 48.- Esquema de principio de la unidad de control de temperatura del sustrato de adsorción

de la resistencia con el tiempo

$$R = R_0 + \gamma t$$

(III - 13)

Es evidente que, como la resistencia no varía de forma lineal con la temperatura, la función que se consigue de  $T = f(t)$  no es exactamente una recta. No obstante, en torno al pico de desorción (temperatura de máximo) que es una región muy estrecha de temperatura (unos

150 grados) siempre se puede suponer que la temperatura varía linealmente con la velocidad de incremento  $dT/dt \approx \alpha$  que presenta en el pico. Esta simplificación introduce un error del orden del 0,5%, como se ha comprobado comparando el resultado del cálculo simplificado con el obtenido a partir de integración numérica de la función de  $T = f(t)$ , aproximada por una curva de tercer grado.

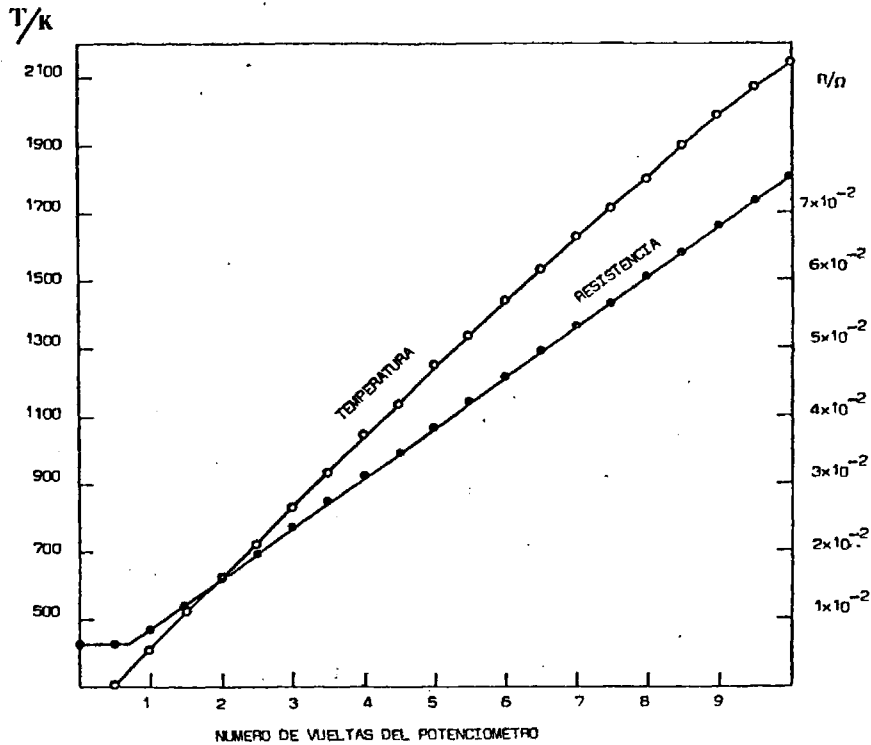


Figura 49.- Curvas características temperatura-resistencia del sustrato de adsorción

Así pues, con la anterior justificación, la función de la temperatura, cerca de un pico de desorción, es

$$T = T_0 + \alpha t \quad (\text{III} - 14)$$

relación que se puede obtener de la gráfica temperatura-resistencia de la Figura 49, una vez conocida la velocidad de variación de la resistencia de mando. Los valores utilizados para  $\alpha$  varían entre 5 y 20 grados Kelvin por segundo. Si se sustituye en (III - 9)  $dt = 1/\alpha dT$ , se obtiene:

$$\frac{dN}{dT} = N \frac{1}{\alpha \tau} e^{-E_d/kT} \quad (\text{III} - 15)$$

La velocidad de desorción,  $dN/dT$ , se obtiene, como ya se ha dicho, a partir de las medidas de presión, aplicando la ecuación (III - 10);  $N$  se obtiene por integración de  $dN/dT$  y, conocidas  $dN/dT$  y  $N(T)$ , (II-15) se puede transformar en:

$$\ln \left( \frac{dN}{dT} / N \right) = \ln \frac{1}{\alpha \tau} - \frac{E_d}{k} \left[ \frac{1}{T} \right] \quad (\text{III} - 16)$$

Representando  $\ln \left( \frac{dN}{dT} / N \right)$  frente a  $1/T$  (representación de Arrhenius) se obtiene una recta cuya pendiente,  $E_d/k$ , proporciona el valor de la energía de desorción y de cuya ordenada en el origen (extrapolando para  $T \rightarrow \infty$ ) se deduce el término preexponencial  $1/\alpha \tau$ . En la Figura 50 a) se ha representado el resultado experimental obtenido en el registrador del espectrómetro durante la desorción de  $H_2$  proveniente de una capa de  $CH_4$ . En la Figura 50 b) se representa la velocidad de

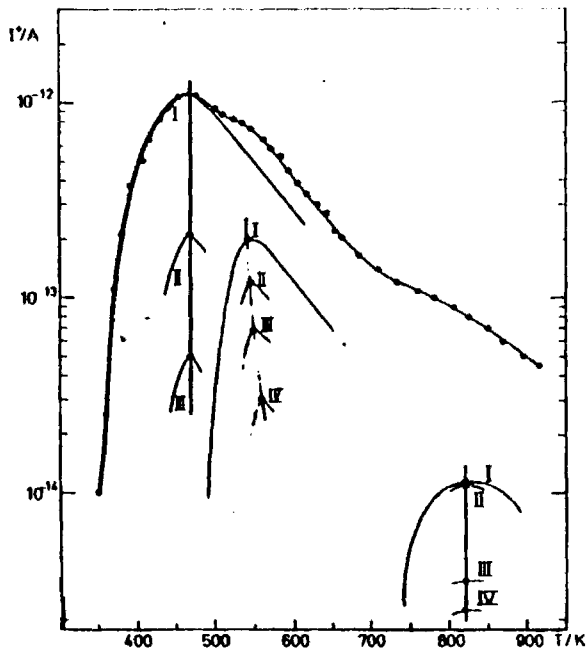


Figura 50.- a) Desorción de  $H_2$  de una monocapa de  $CH_4$  adsorbida en W policristalino

desorción a cada temperatura,  $dN/dt$ , para cada uno de los tres estados en que se descompone la curva experimental (66).

Se puede hacer también una estimación de la energía de desorción a partir del valor de la temperatura a que se encuentra el máximo de desorción,  $T_m$ , que corresponderá a las condiciones de máximo de  $(dN/dT)$ , es decir, a las condiciones en que se anula  $d/dT (dN/dT)$ ; en este punto, como se deduce de (III - 9),  $E_d$  y  $T_m$  están relacionados en la forma siguiente:

$$\frac{E_d}{k} T_m = \frac{1}{\alpha \tau} e^{-E_d/kT_m} \quad (\text{III} - 17)$$

y, para valores de  $\alpha \tau$  menores de  $10^{-8}$  (57) se cumple, con un error menor del 2%, la relación:

$$E_d = R T_m \left[ \ln \left( \frac{T_m}{\alpha \tau} \right) - 3.65 \right] \quad (\text{III} - 18)$$

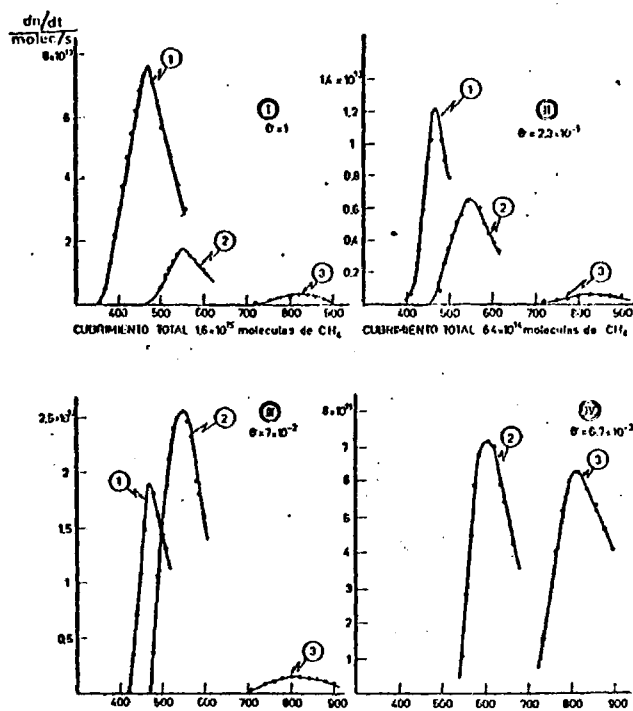


Figura 50.- b) Curvas de velocidad de desorción en función de la temperatura, obtenidas integrando numéricamente los resultados representados en a)

que se ha representado en la Figura 51 para valores de  $1/\alpha \tau$  comprendidos entre  $10^{-4}$  y  $10^{-12} \text{ K}^{-1}$ , señalándose, además, su zona de validez.

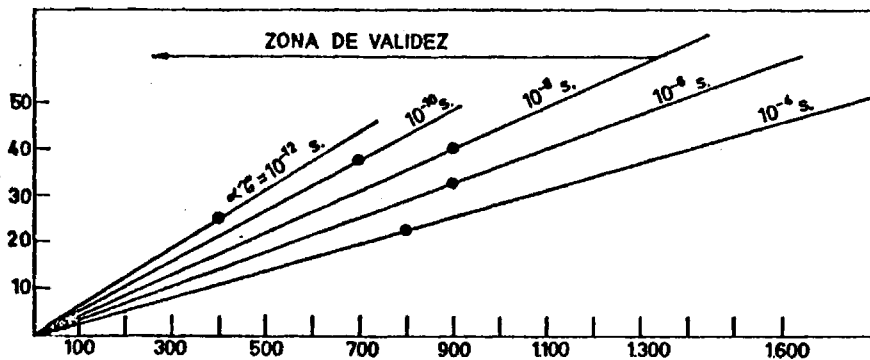


Figura 51.- Relación entre la energía de desorción y la temperatura de máximo para un proceso de primer orden, señalándose la zona de validez de la expresión (III-18)

### III.3-2 Desorción térmica de segundo orden

En el capítulo anterior se vio la expresión de la velocidad de desorción en un proceso de segundo orden. Sustituyendo en esta expresión, (II - 40),  $dt$  por  $1/\alpha dT$ , se obtiene:

$$\frac{dN}{dT} = \frac{1}{\alpha} \nu N^2 e^{-E_d/kT} \quad (\text{III} - 19)$$

y, anulando su derivada, obtendremos el máximo de esta expresión:

$$E_d = k T_m^2 N_0 \frac{1}{\alpha} \nu e^{-E_d/kT_m} \quad (\text{III} - 20)$$

donde  $T_m$  es la temperatura de máximo. Esta ecuación fija la dependencia entre la energía de desorción,  $E_d$ , y la población inicial de la superficie. La variación de la temperatura de máximo  $T_m$  en función del

cubrimiento inicial, para la misma energía y el mismo factor  $\frac{1}{\alpha} \nu$ , es:

$$T_m = \left( \frac{\alpha E e^{E_d/kT_m}}{k N_o \nu} \right)^{1/2} \quad (\text{III} - 21)$$

y resuelta por autoconsistencia lleva a los resultados representados en la Figura 52, en la que se aprecia que  $T_m$  aumenta cuando disminuye el cubrimiento inicial, de acuerdo con lo que se vió al estudiar este proceso físico (figura 35).

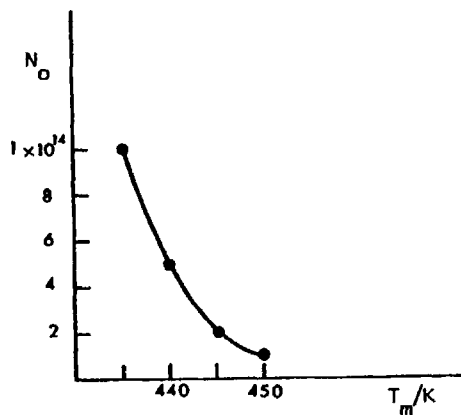


Figura 52

Relación entre la temperatura de máximo y el cubrimiento inicial, para un proceso de segundo orden

Aunque se dé esta dependencia entre  $T_m$  y  $N_o$ , esto no es suficiente para asegurar que la desorción es de segundo orden, ya que podría tratarse de un proceso de primer orden con energía dependiente del cubrimiento. Existe un método gráfico, más riguroso, para comprobar el orden de la desorción, debido a Redhead (67) que consiste en tomar logaritmos en la expresión (III-20), lo que conduce a la relación:

$$\ln N_o T_m^2 = \ln \left( \frac{E_d \alpha}{k \nu} \right) + \frac{E_d}{k T_m} \quad (\text{III} - 22)$$

y representar  $\ln N_o T_m^2$  en función de  $1/T_m$ . Esta representación da como resultado, en el caso en que el proceso sea realmente de segundo orden,

una línea recta; de la pendiente de esta recta se deduce el valor de la energía de desorción y de su ordenada en el origen el término preexponencial. En la Figura 53, se puede ver una representación de este tipo, correspondiente al estado 2, de segundo orden, del proceso de desorción representado en la Figura 50.

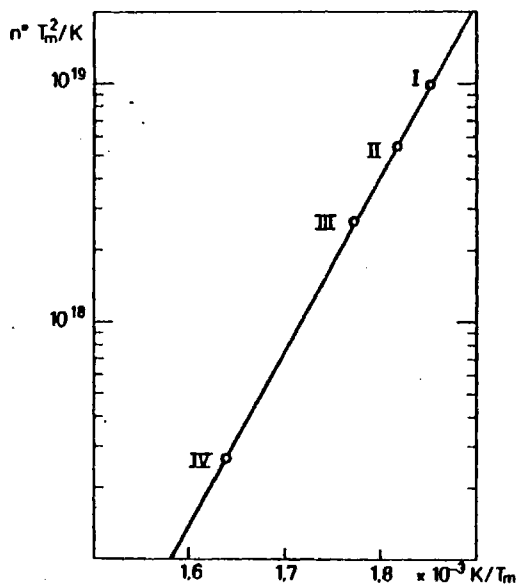


Figura 53.- Representación de  $n_0 T_m^2$  en función de  $1/T_m$  para el estado 2 del proceso de desorción representado en la figura 50.

#### III.4 TECNICA DE LA DESORCION ELECTRONICA INDUCIDA

El proceso de desorción electrónica inducida fué descubierta al estudiar el límite de medida en los manómetros de ionización del tipo Bayard Alpert (68). Se vió, en esos estudios, que parte de la co-

rriente medida se debía a iones provenientes de la rejilla (emitidos con una energía inicial de algunos electrón-voltios) producidos por bombardeo electrónico de la capa de gas adsorbida en la superficie del citado electrodo. Como se dijo en el Capítulo II, además de desorción de iones se provocaba asimismo la desorción de partículas neutras y ambos procesos con secciones eficaces, energías umbrales, etc. se pueden emplear para caracterizar los distintos estados que pueden producirse en el proceso de adsorción.

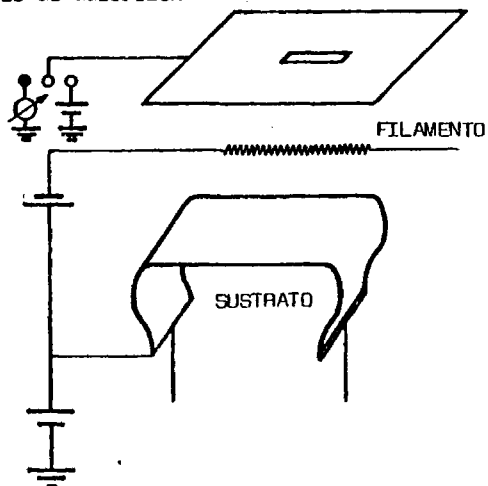


Figura 54

Esquema de la célula de desorción electrónica

El dispositivo empleado en la práctica para utilizar este fenómeno en el estudio de la interacción gas-superficie es el indicado, en forma esquemática, en la Figura 54, y que recibe el nombre de célula de desorción. Sobre el sustrato se ha situado un filamento de wolframio puro de 0.1 mm de diámetro, alimentándose ambos elementos en la forma en que se indica en el

esquema de principio de la Figura 55; como puede verse, este montaje suministra las tensiones de polarización del sustrato (energía de iones superficiales) y la tensión de éste respecto al filamento (energía de los electrones); además estabiliza la emisión del filamento,  $I^-$ , dentro de un error del 1% y con una estabilidad del orden del 0,1%. El conjunto filamento-sustrato se encuentra situado "en la línea de visión" del detector de iones del cuadrupolo, a través de la cámara de ionización del mismo (a la que tienen acceso los iones superficiales por la rendi-

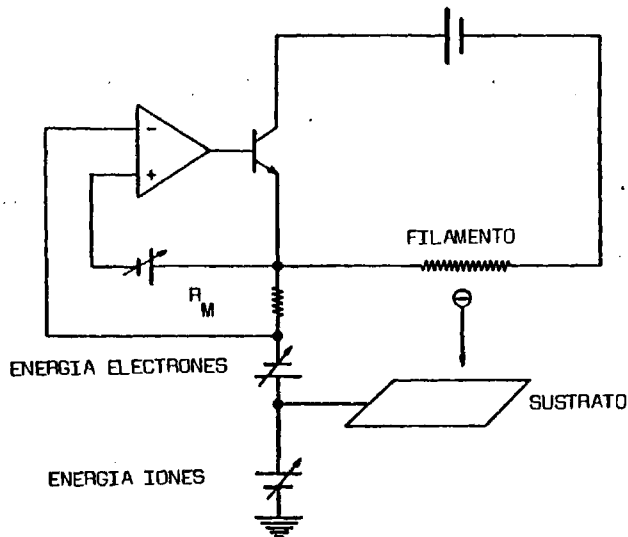


Figura 55.- Esquema de principio de la unidad de alimentación de la célula de desorción electrónica

ja practicada en la parte inferior de ésta). De esta manera los iones provenientes de la superficie del substrato siguen la misma trayectoria que los iones originados en fase gas. Como se indica en la Figura 54 la cámara de ionización del espectrómetro puede polarizarse de forma independiente de los demás electrodos y aunque esta disposición no es la más conveniente, permite determinar, de forma muy aproximada, la energía inicial de los iones. En la Figura 56 se ha representado el esquema completo del espectrómetro y célula, donde pueden verse ambos modos de funcionamiento: a) detección de iones producidos en la fase gas y b) producidos en la fase adsorbida.

De acuerdo con lo expuesto en el capítulo anterior, si consideramos una superficie de área unidad, con  $N$  moléculas adsorbidas (número que se puede determinar por desorción térmica, a posteriori),

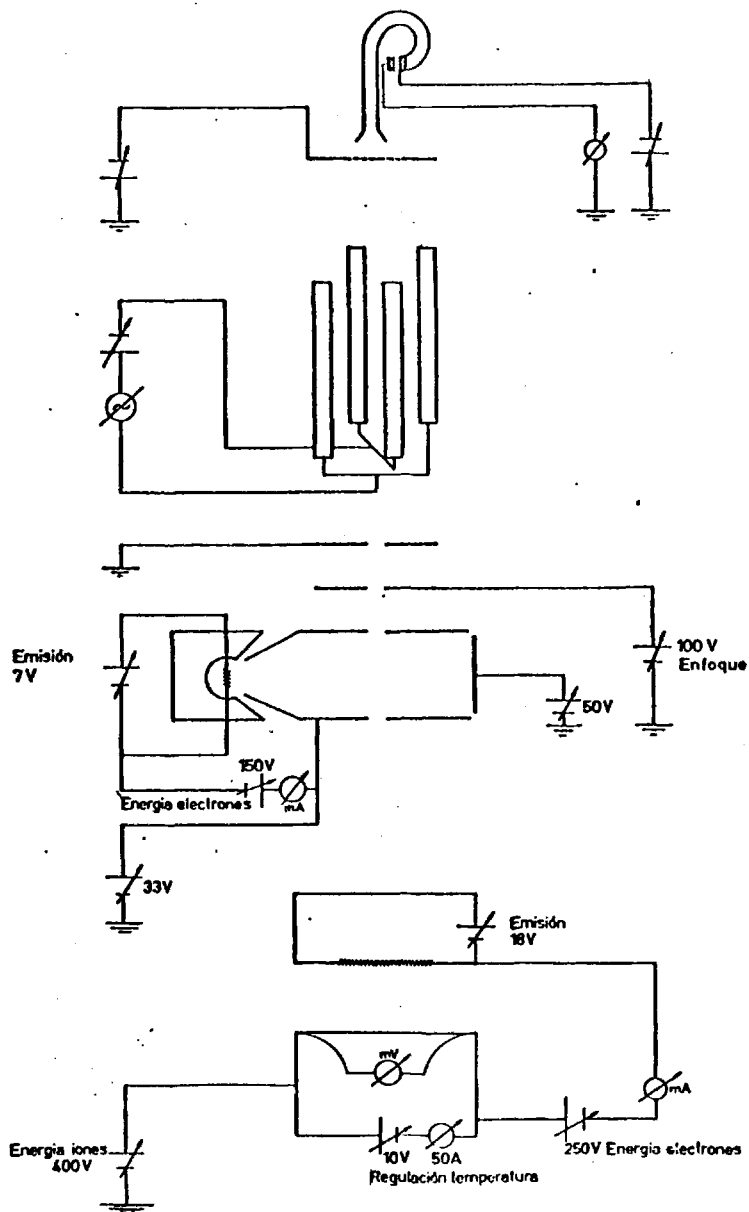


Figura 56.- Esquema de la célula de desorción electrónica y del espectrómetro de masas, donde se indican las tensiones de alimentación de los distintos elementos

al bombardearla con una corriente electrónica,  $I^-$ , se desorben iones, de acuerdo con la expresión

$$n^{\circ} \text{ de iones} = \frac{I^-}{e} q^+ N \quad I_S^+ = I^- q^+ N \quad (\text{III} - 23)$$

desorbiéndose esimismo partículas neutras.

Refiriéndose al número total de partículas, puede escribirse la relación siguiente:

$$\begin{aligned} n^{\circ} \text{ de neutros} + n^{\circ} \text{ de iones} &= \frac{I^-}{e} q N \\ \Rightarrow \frac{dN}{dt} &= - \frac{I^-}{e} q N \quad (\text{III} - 24) \end{aligned}$$

siendo  $q^+$  y  $q$  las secciones eficaces para desorción de iones y desorción total, respectivamente.

Si se despeja  $N$  de (III - 23) y se sustituye el valor obtenido en la expresión (III - 24) se obtiene

$$\frac{d I_S^+}{dt} = \frac{I^-}{e} q I^+ \quad (\text{III} - 25)$$

expresión de donde puede obtenerse el valor de la sección eficaz de desorción total,  $q$ , (véase Figura 57).

Con objeto de emplear al máximo las características de la célula de desorción descrita en este apartado, se han determinado las curvas características del instrumento, representadas en las figuras 58 a) y 58 b). El objeto de este estudio es el encontrar los valores de

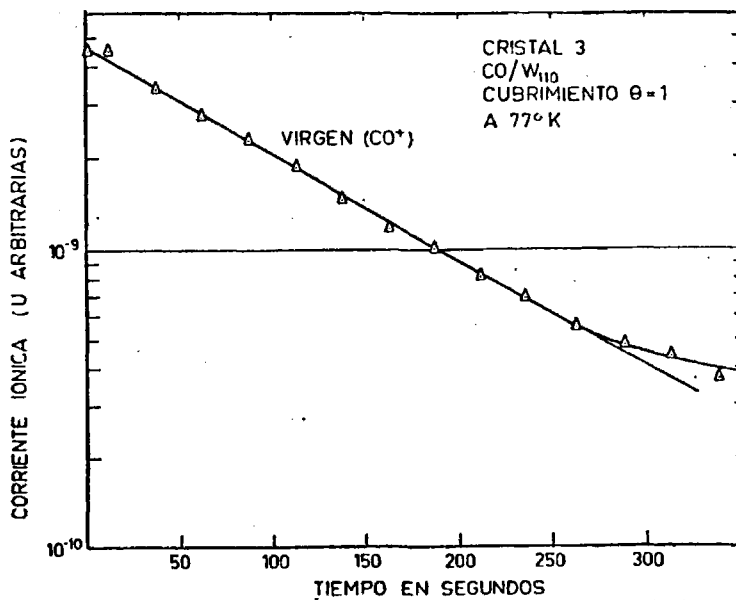


Figura 57.- Determinación de la sección eficaz de desorción total del estado "virgen" del CO adsorbido en W<sub>110</sub>

las tensiones de polarización que proporciona la mejor relación entre el valor de  $q^+$  (79) y la eficiencia de colección; este punto de trabajo es el que corresponde a la mayor sensibilidad y, por lo tanto, permite trabajar con la menor corriente electrónica,  $I^-$ , con lo que se produce la mínima perturbación de la capa adsorbida.

En las curvas de la figura 58 a) se observa que el máximo de corriente iónica para una corriente electrónica dada (producto de la sección eficaz de ionización y la eficiencia de colección, como hemos dicho, ambas funciones de las tensiones de polarización), se produce para una energía electrónica de 70 V, punto elegido para trabajar.

En estas curvas se puede ver que la tensión  $V^-$  de aceleración de electrones no puede superar a la de polarización de la muestra pues en ese caso los electrones irían a parar a las paredes metálicas, polarizadas a tensión cero. En la Figura 58 b) se representa la corrien

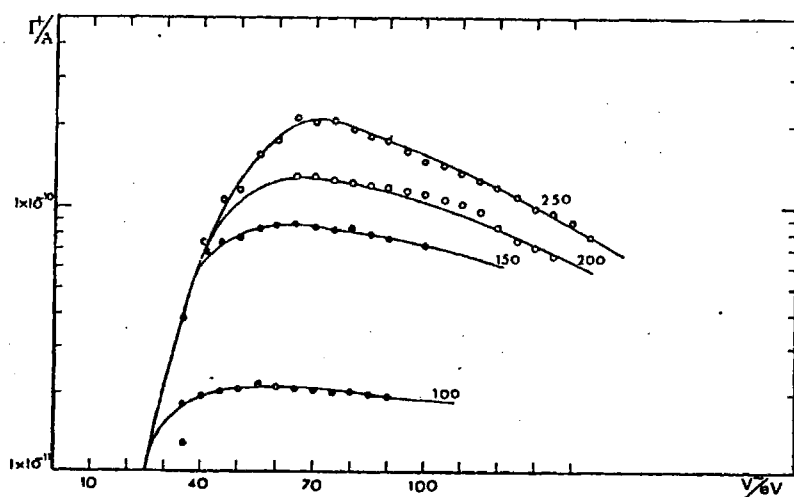
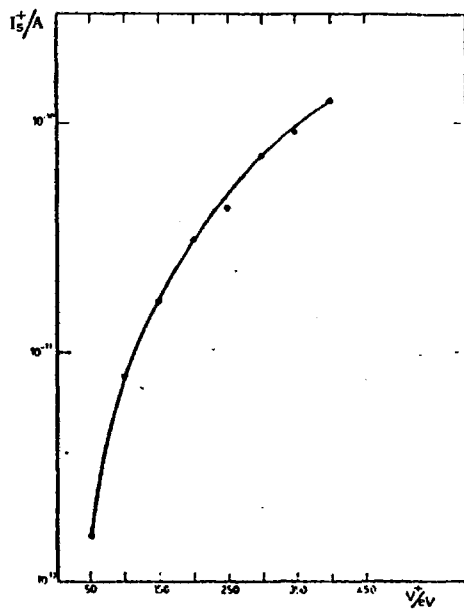


Figura 58.- a) Curvas experimentales de la variación de la corriente iónica de superficie  $I_{16}^+$  con la energía de los electrones incidentes, para distintas polarizaciones del sustrato

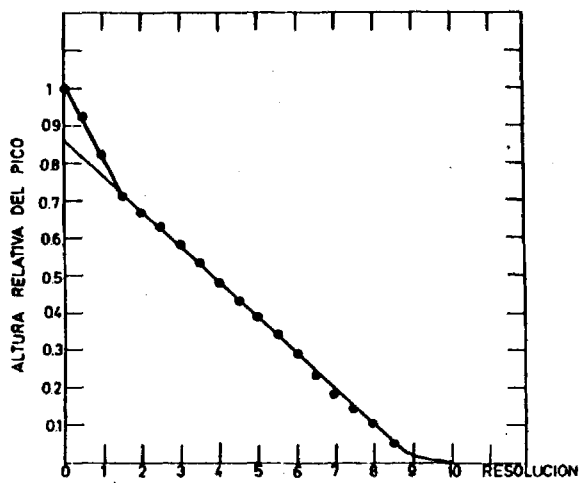
te iónica en función de la tensión de aceleración de iones  $V^+$ . En ella se observa que la sensibilidad mejora apreciablemente al aumentar  $V^+$ . Sin embargo el poder separador del espectrómetro se debilita al aumentar la energía de los iones. Por ésto, como punto de trabajo se ha fijado un valor de compromiso entre ambas características con  $V^+ = 100$  V y un poder separador de una unidad atómica de masa en 100, para una resolución del 5.5 en el espectrómetro (Figura 58 c).

Para terminar, nos referimos rápidamente al error producido en la medida de iones superficiales,  $I_S^+$ . Como el proceso de medida es semejante en todo el caso en que se detectan iones producidos en la fase gas, y la corriente de emisión está, en ambos procesos, estabilizada



b) Variación de la corriente iónica de superficie  $I_s^+$  en función de la tensión de aceleración de iones

de la misma forma, el error con que se determina  $I_s^+$  es, también, del orden del 3%.



c) Relación entre la sensibilidad y la resolución del espectrómetro de masas

## CAPITULO IV

### PROCESOS DE ADSORCION-DESORCION DE CO Y O<sub>2</sub> SOBRE VOLFRAMIO

#### IV.1 INTRODUCCION

Este trabajo, como ya se ha dicho, intenta cubrir el estudio de los procesos de adsorción-desorción y los de reacción catalítica en fase adsorbida. Este objetivo es doble; en primer lugar se trata de presentar los procesos de adsorción bajo un modelo molecular sencillo, pero suficientemente exacto para que puedan realizarse algunas previsiones cuantitativas, lo que se consigue con los resultados experimentales del CO/W. En segundo lugar, se intenta relacionar los procesos de catálisis heterogénea con los de adsorción, por lo que es necesario estudiar, al menos, un caso de adsorción disociativa, con este fin se ha elegido el sistema oxígeno-volframio. Además, los gases elegidos, CO y O<sub>2</sub>, son los que toman parte en el proceso catalítico de formación  $C + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO$  que se estudia en el Capítulo VI.

#### IV.2 PROCESOS DE ADSORCION DESORCION DE CO EN VOLFRAMIO

El estudio de la interacción del CO con los metales de transición ha sido objeto de un gran número de trabajos (69). En particular la adsorción de este gas sobre volframio se ha estudiado empleando todas las herramientas disponibles: Microscopía de Emisión de Campo (70), adsorción de isótopos (71) (72), desorción térmica (73-78), desorción electrónica estimulada (79) (80), distribución de energía en emisión de campo (81), etc. También ha recaído sobre este sistema el interés de los teóricos (82).

Las razones por las que el proceso de adsorción de CO en volframio ha sido tan estudiado se pueden cifrar en los siguientes puntos:

- 1.- El espectro de desorción del CO muestra una gran multiplicidad de estados y al estudiar el proceso de desorción térmica se plantea la pregunta de si estos estados existen verdaderamente en el momento de la adsorción o son un producto de la desorción térmica. Para responder a esta pregunta se utiliza la técnica de desorción electrónica inducida.
- 2.- La capa adsorbida de CO, bajo el efecto del bombardeo electrónico, produce la desorción de dos tipos de iones  $\text{CO}^+$  y  $\text{O}^+$ , cada uno de los cuales proviene, como se verá, de un estado de adsorción. Este hecho facilita el estudio de la cuestión planteada en el punto anterior.
- 3.- A pesar de que el monóxido de carbono produce una gran cantidad de estados de desorción en volframio, en todos ellos desorbe como CO (en el caso de desorción térmica). Este hecho parece indicar que el proceso de adsorción se produce sin disociación (este punto se discute en profundidad más adelante), lo que simplifica su interpretación.
- 4.- Como se ha dicho en el punto 2, uno de los productos de desorción electrónica inducida está compuesto por oxígeno atómico ionizado, lo que implica un proceso de disociación por bombardeo electrónico, de gran interés en si mismo.

Se presentan a continuación los resultados del estudio de la ad-desorción del CO en volframio por las técnicas de desorción térmica y desorción inducida.

#### IV.2-1 Proceso de adsorción

Una vez que el sistema de vacío ha alcanzado su presión última, y después de descarbonizar el substrato (83) (84) por los medios habituales<sup>(\*)</sup>, se procede a la adsorción del CO sobre la muestra. Para ello se realizan las siguientes operaciones:

- 1.- Se eleva la temperatura del filamento hasta unos 2.700 K, durante unos pocos segundos ("Flash"), repitiéndose la operación hasta que ésta no produzca elevación perceptible de la presión en el sistema.
- 2.- Una vez limpio el substrato, se deja enfriar hasta la temperatura de adsorción.
- 3.- Se establece una corriente de unos 5 a 50  $\mu$ A en el diodo formado por el filamento de bombardeo y el substrato, observando la corriente iónica de superficie (que debe ser nula en este punto del proceso).
- 4.- Se abre la válvula de CO, estableciéndose de esta forma una fuga constante que produce, a su vez, una presión constante, a la que se lleva a cabo la adsorción.
- 5.- Durante el proceso de adsorción, que suele durar de 100 a 20.000 segundos, dependiendo de la presión en el sistema, se bombardea el substrato en la forma descrita en el punto 3, pero durante cortos intervalos de tiempo (de 5 a 10 segundos) con objeto de no modificar la capa que se está formando.

---

(\*) Se mantiene el substrato a una temperatura de unos 2000 K en atmósfera de oxígeno de  $10^{-6}$  torr durante 16 horas, estando encendidos todos los filamentos del sistema.

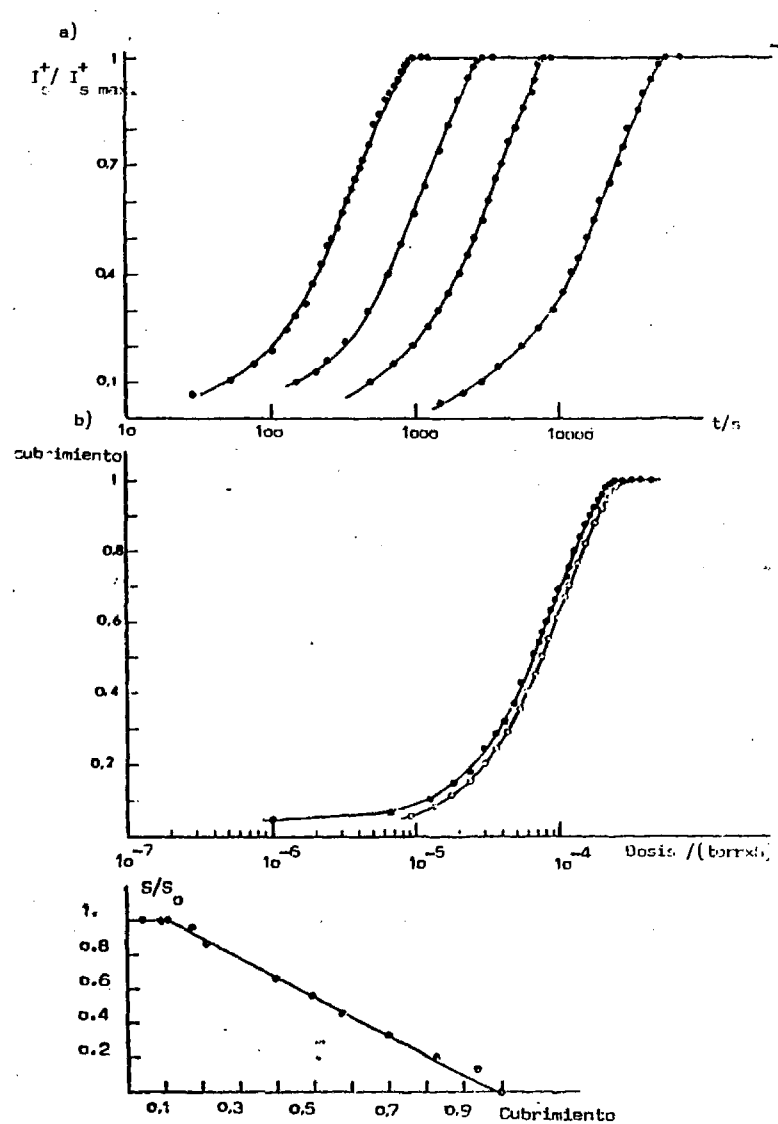


Figura 59.- a) Curvas de adsorción de  $\beta$ -CO en volframio. En ordenadas se han representado las corrientes iónicas normalizadas,  $I_{16}^+$ , y en abscisas el tiempo de adsorción en segundos.  
b) Curvas límites de los resultados representados en a) expresados en función de las dosis de adsorción en torrsegundo  
c) Coeficiente de captura para el estado  $\beta$ -CO obtenido a partir de los resultados anteriores.

En la Figura 59-a se presentan los resultados correspondientes a cuatro experimentos distintos de adsorción, a presiones que van desde  $5 \times 10^{-4}$  torr a  $3 \times 10^{-7}$  torr. En ordenadas se han representado las corrientes iónicas normalizadas que se detectan sintonizando la masa 16 y en abcisas el tiempo de adsorción en segundos. En la Figura 59-b se representan las curvas límites de los mismos resultados expresados en función de las dosis de adsorción en torr x segundos, y en la Figura 59-c se presenta el coeficiente de captura que se deduce de los resultados anteriores.

Al irse formando la monocapa de CO manteniendo la temperatura del sustrato a 310 K, además de la señal de oxígeno atómico ionizado (masa 16) se detecta una corriente iónica correspondiente al CO (masa 28), ambas corrientes iónicas crecen en función del tiempo de una forma semejante aunque sus valores se encuentran en una relación próxima a 10  $\left[ I_S^+ (O^+) \approx 10 I_S^+ (CO^+) \right]$ . El resultado completo de una adsorción en la que se han registrado ambas corrientes puede observarse en la Figura 60.

En resumen, puede decirse, que como resultado del bombardeo electrónico de una capa de CO adsorbida sobre una superficie de volframio limpia, se producen dos tipos de iones  $CO^+$  y  $O^+$ . Con el fin de caracterizar mejor los posibles distintos estados que dan lugar a ambas especies, se llevaron a cabo experimentos de análisis de energía inicial aprovechando la posibilidad que nos ofrecía la disposición experimental mostrada en la Figura 54. El resultado de estas medidas fue el conocer que ambas especies iónicas se desorbían con una energía cuya distribución era aproximadamente una lorentziana, con un máximo alrededor de los 6.5 eV en el caso del oxígeno ( $O^+$ ) y de 1.8 eV en el caso del monóxido de carbono presentando la curva en este último caso mayor asimetría.

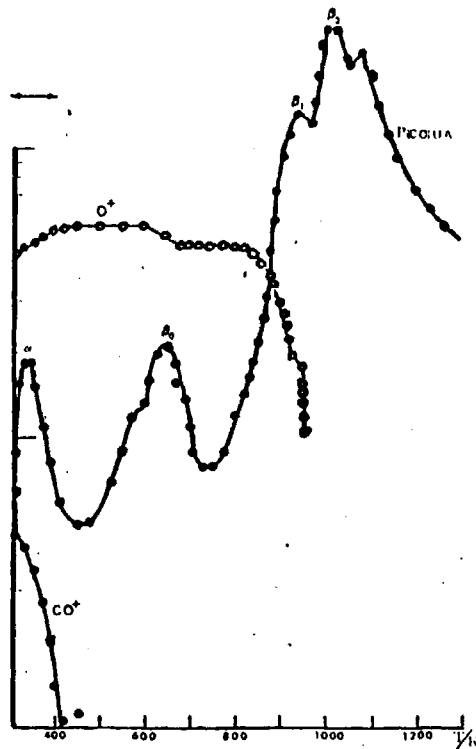
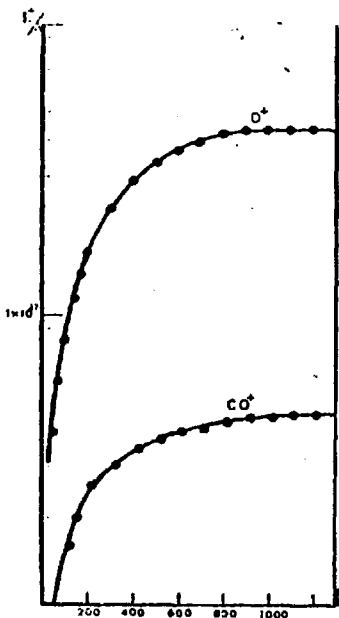
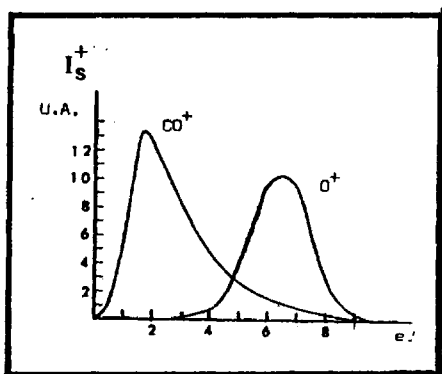


Figura 60.- Resultados experimentales de un proceso de adsorción de una monocapa de CO en W seguido de su desorción térmica

#### IV.2.2 Desorción térmica

Una vez formada la capa de CO sobre volframio y a la vez que se miden las corrientes iónicas de superficie  $I_S^+(\text{CO})$  e  $I_S^+(\text{O})$ , se eleva la temperatura de la muestra (en la forma descrita en el apartado III.3-1) registrando simultáneamente el aumento de presión en el sistema, que corresponde únicamente a la desorción de CO. El resultado de todas las medidas se ha representado en la Figura 60. En esta figura se observan hasta cinco picos diferentes de desorción. Siguiendo la terminología general (85) se llaman estados  $\alpha$  a los que desorben a temperatura menor de 500 K y  $\beta$  a aquellos que desorben a temperatura superior. Con esta nomenclatura es fácil establecer a partir de los resultados de la Figura 60, los siguientes hechos:

- 1.- El estado  $\alpha$  produce bajo la acción del bombardeo electrónico iones  $\text{CO}^+$ . Parte de este estado desorbe a una temperatura de 330 K con una energía de activación de 0.81 eV (18.75 Kcal/mol) y parte desaparece sin desorber, a una temperatura ligeramente superior, 390 K, y con una energía de 0.96 eV (22.29 Kcal/mol).
- 2.- Parte de la señal de  $\text{O}^+$ , proviene del estado  $\beta_0$ . Este estado desorbe a 640 K con una energía de activación de 1.65 eV (38.25 Kcal/mol) produciendo una ligera disminución en la corriente iónica de superficie como puede apreciarse en la figura 60.
- 3.- El resto de la señal de  $\text{O}^+$  desaparece a unos 900 K. El hecho de que esta desaparición tenga lugar sin provocar aumento de presión en el sistema, implica que esta señal proviene de un estado (al que llamaremos  $\beta_1$ ) que no desorbe, sino que se transforma, presumiblemente, en los estados  $\beta_2$  y  $\beta_3$ . La energía de activación para este proceso de transformación de estados es de 2.31 eV (54.40 Kcal/mol) y el preexponencial del orden de  $10^{12}$  Hz.

- 4.- Al elevar aún más la temperatura, se observa que se desorbe la parte del estado  $\beta_1$  que no se ha transformado en  $\beta_2 + \beta_3$ ; ésto implica:
- a) que la energía de activación de la desorción del  $\beta_1$   $E_{d1}$  es mayor que la energía de activación de la transformación  $E_{T1}$ . Esta situación está representada en la Figura 61. b) La energía de activación de la desorción del estado  $\beta_1$  es de 2.45 eV (56.55 Kcal/mol) y el tiempo de oscilación  $9.2 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$ .
- 5.- A temperaturas superiores a los 950 K no queda en la superficie ningún estado que produzca corrientes iónicas al ser bombardeado con electrones. No obstante, el CO que permanece absorbido en la superficie desorbe parte a 1025 K ( $\beta_2$ ) con una energía de 2.73 eV (63.05 Kcal/mol) y parte a los 1100 K ( $\beta_3$ ) con una energía de 2.94 eV (67.8 Kcal/mol).

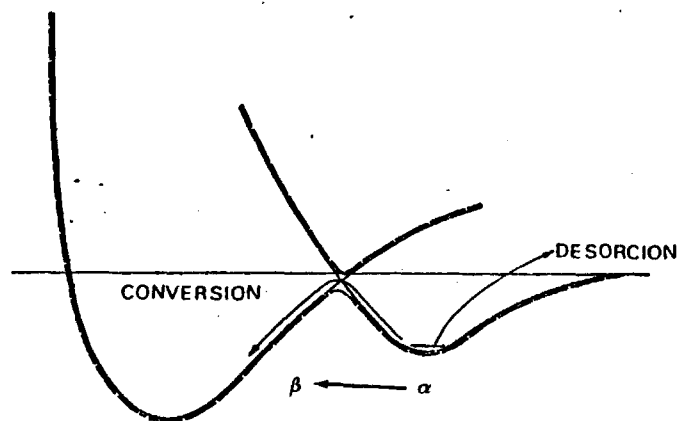


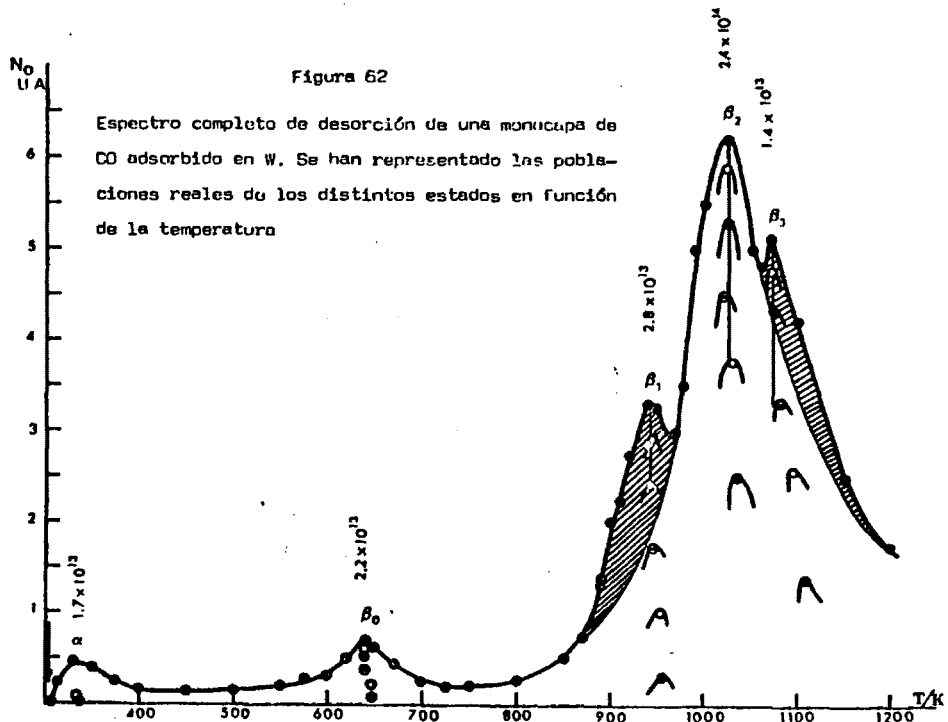
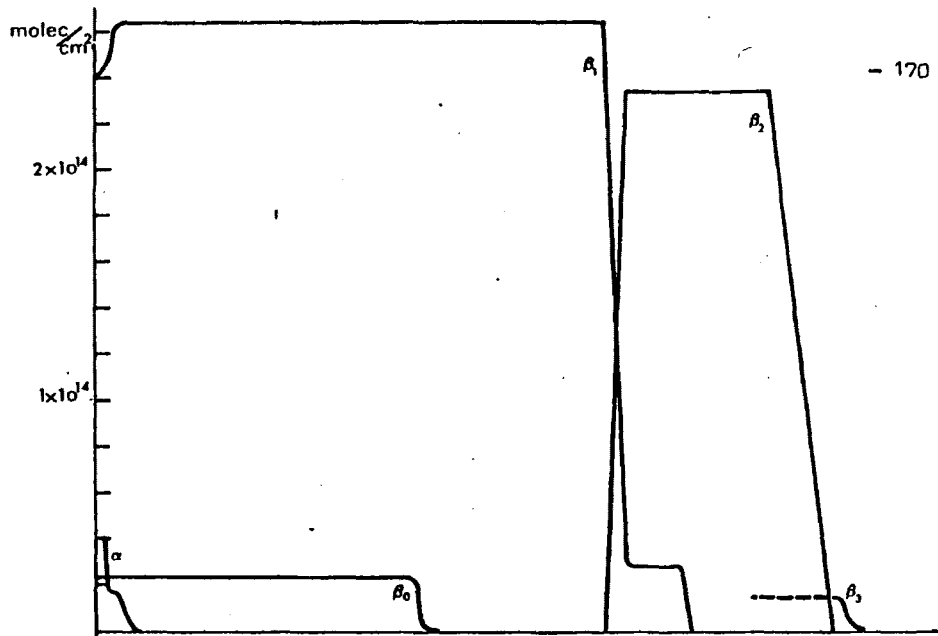
Figura 61.- Transformación interestado en un diagrama de pozos de potencial

De estos cinco puntos se deduce una consecuencia importante, que responde a la pregunta planteada en la Introducción, concerniente a la interpretación de los resultados obtenidos por medio de la técnica de la desorción térmica programada, ya que conocemos las siguientes características de los estados de desorción del CO:

- a) La parte del estado  $\alpha$  que desorbe es muy inferior a la que existe cuando se crea la capa.
- b) Los estados  $\beta$  sufren un aumento de población durante el proceso de desorción.
- c) El estado  $\beta_1$ , durante el proceso de elevación de temperatura, se transforma, desorbiéndose solamente el 36% de su población.
- d) De las poblaciones de  $\beta_2$  y  $\beta_3$  desorbidas, solo podemos decir que la mayor parte de ellas ha aparecido durante el proceso mismo de desorción.

Como resumen de estos resultados de la desorción térmica y de la discusión sobre los mismos hecha en base a los datos obtenidos por medio de la desorción electrónica, se ha representado en la Figura 62 el espectro de desorción completo, obtenido por desorción térmica, señalando la situación de los máximos de cada pico para distintos cubrimientos iniciales. De la situación de estos máximos, según se vió en el apartado II.4-1, se deduce que todos los estados del CO desorben con cinéticas de primer orden.

En la Figura 63 se presenta el resultado experimental de una adsorción de CO realizada manteniendo el sustrato a una temperatura de 400 K. Se puede observar que la capa adsorbida es en todo semejante a la obtenida adsorbiendo a 310 K (4B) y elevando luego la temperatura de la muestra a 400 K.



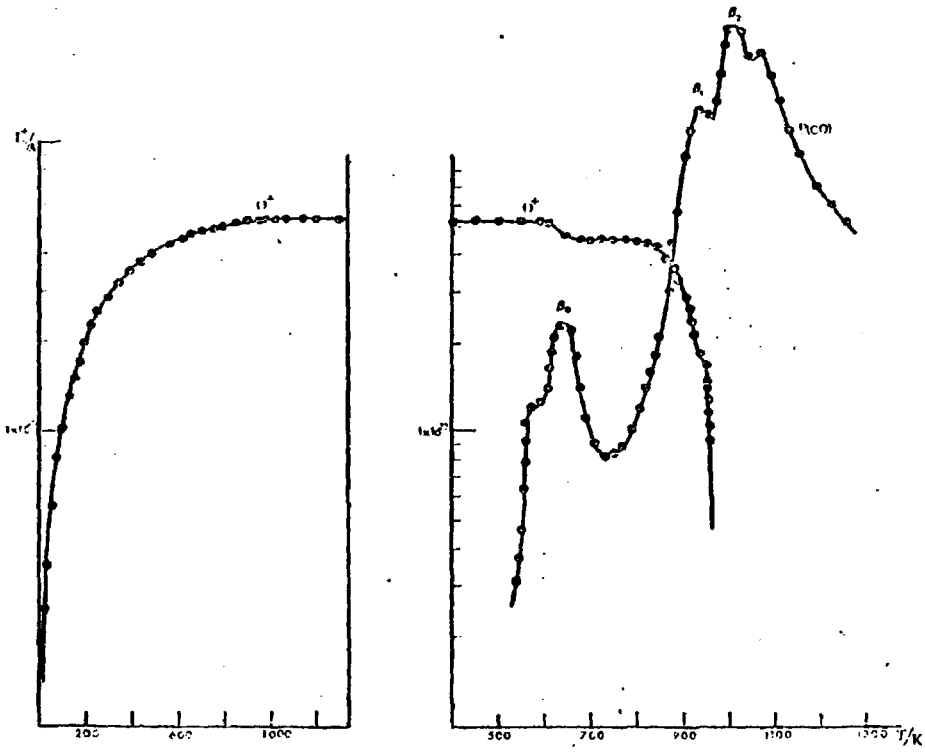


Figura 63.- Resultados experimentales de un proceso de adsorción del estado  $\beta$ -CO en W, seguido de su desorción térmica

IV.2-3 Cambios inducidos por bombardeo electrónico en una capa de CO sobre volframio

En el Capítulo II se explicaron las formas de excitación térmica de las moléculas adsorbidas en una superficie. De acuerdo con los fenómenos físicos allí estudiados, tanto el proceso de desorción como el de conversión de un estado en otro, se realizan, en el caso de procesos que comportan elevación de temperatura, a través de la energía de vibración de la molécula. Se estudian a continuación los cambios que produce el bombardeo electrónico en el CO adsorbido sobre volframio:

a) Capa  $\alpha$

En la Figura 60 se representó la conversión del estado  $\alpha$  al  $\beta$  ( $E = 0.96$  eV) y de la desorción del  $\alpha$  ( $E = 0.81$  eV) correspondiente al rango de temperaturas 300 - 450 K; la Figura 64 a presenta aisladamente el proceso completo de desorción de la figura 60. Pero el elevar la temperatura del substrato no es el único medio de inducir estos cambios, ya que si se mantiene la superficie a la misma temperatura de adsorción (310 K) y se somete el substrato a un bombardeo de alta intensidad (1 mA sobre  $0.637$  cm<sup>2</sup> de área de muestra) se observa en las corrientes de superficie  $I_S^+(O)$  e  $I_S^+(CO)$  la evolución representada en la Figura 64 b. En la sección a de esta figura, como se ha dicho anteriormente, se ha representado la evolución obtenida con las mismas condiciones iniciales pero suministrando al sistema energía térmica. Estos resultados se resumen en las siguientes observaciones:

- 1.- La corriente iónica proveniente del estado  $\alpha$ , sometido a bombardeo de alta intensidad, disminuye con el tiempo, detectándose simultáneamente la desorción de moléculas de CO. Esta desorción de neutros se trató al hablar del proceso físico de desorción electró

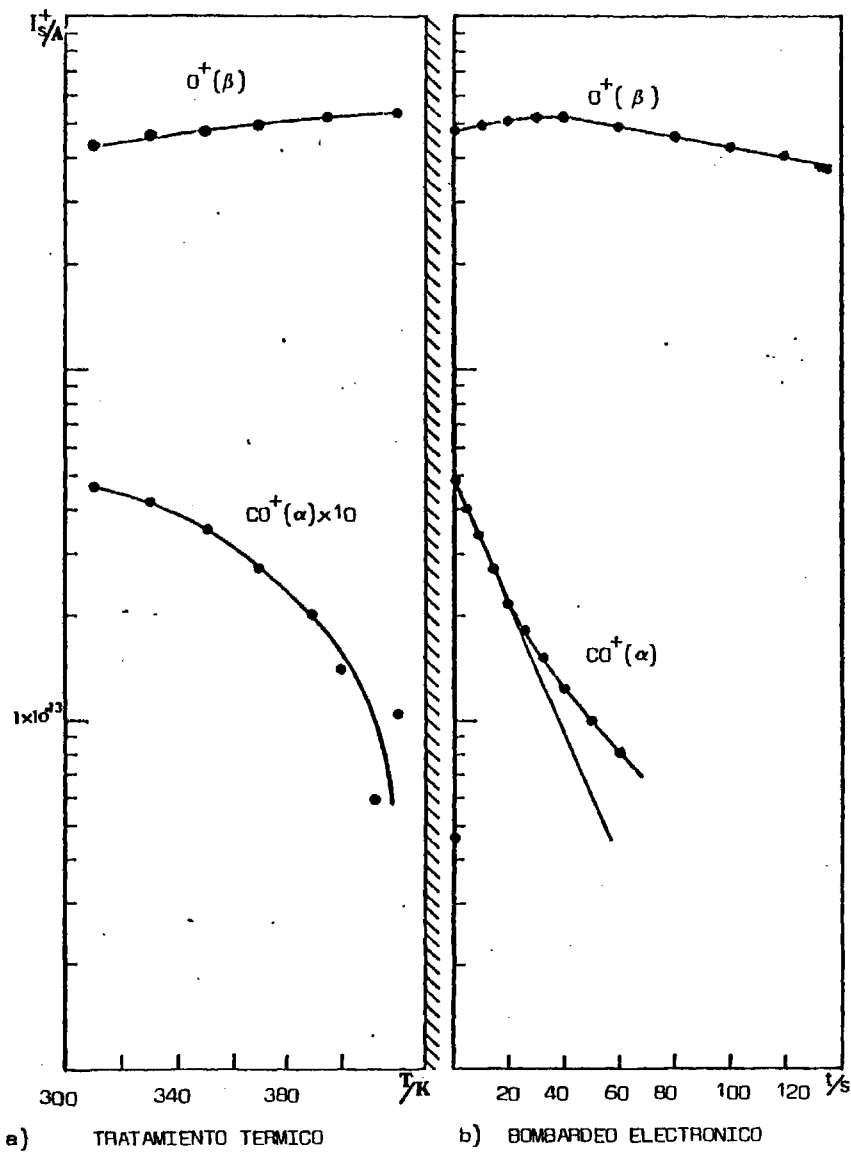


Figura 64.- Variación de las corrientes iónicas superficiales de una capa de CO/W,  $I_{28}^+$  ( $\alpha$ -CO) e  $I_{16}^+$  ( $\beta$ -CO)  
a) por tratamiento térmico  
b) por bombardeo electrónico

nica inducida donde se explicó por medio de desexcitaciones vía procesos Franck-Condon, desde la curva iónica  $M + A^+$  a curvas neutras repulsivas (Figura 44)

2.- Durante el proceso de bombardeo se produce también un aumento de la población de los estados  $\beta$ , detectado por el incremento de la señal  $I_S^+(0)$ , lo que implica una interconversión  $\alpha \rightarrow \beta$  provocada por el bombardeo electrónico. Este proceso se puede explicar como el de desorción de neutros, a través de desexcitaciones de Franck-Condon con origen en curvas iónicas o antienlazantes, correspondientes al estado  $\alpha$  y que descargan a curvas enlazantes del estado  $\beta$ . Uno de estos procesos se ha representado en la Figura 65.

3.- De la pendiente de la curva  $I_S^+(CO)$ , que resulta de someter a bombardeo electrónico una capa  $\alpha$ , como la representada en la Figura 64b se pueden deducir, en principio, secciones eficaces de desorción total y de conversión. Para obtener la primera se aplica la expresión (III - 25), llegándose al resultado:

$$q = 5.1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$$

La sección eficaz de transformación es más difícil de obtener.

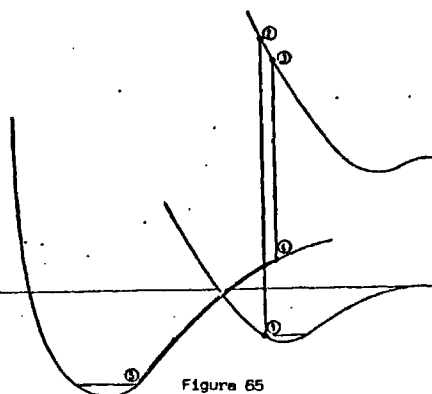


Figura 65

Representación de un proceso de interconversión  $\alpha \rightarrow \beta$  por medio de transiciones Franck Condon

El número de átomos que se transforman del estado  $\alpha$  al  $\beta$  debe ser proporcional al número de electrones con que se bombardea, a la sección eficaz de conversión  $q_c$ , a la población del estado origen,  $\alpha$ , y al número de sitios libres del estado final,

. Como las poblaciones de ambos estados cambian durante el experimento es difícil obtener un valor de  $q_c$ , no obstante, con los valores de población que se desprenden de las corrientes de superficie, se ha llegado a un valor aproximado de  $q_c$  del orden de  $7,4 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ .

#### b) Capa $\beta$

Para estudiar únicamente el comportamiento de la capa  $\beta$  sin aporte de los estados  $\alpha$ , se somete a bombardeo electrónico de alta intensidad a una capa formada a 400 K (que solo presenta estados  $\beta$ ), en vez de llevarlo a cabo sobre una superficie cubierta a 310 K (que contiene también estados  $\alpha$ ). Los resultados experimentales obtenidos de este modo están representados en la Figura 66; aplicando a estos resultados la expresión (III - 25) se obtiene la sección eficaz de desorción de partículas neutras, que resulta ser  $5,2 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ .

Con el fin de conocer la composición de la capa después de cada proceso de bombardeo, de duración  $t_1$  distinto cada vez, se provoca una desorción térmica. De esta manera, de la altura de los máximos, se deduce la población final de cada estado, teniendo en cuenta las conversiones a que da lugar el propio proceso de desorción térmica. Las conclusiones a las que se ha llegado a través de estos resultados son las siguientes:

1.- La corriente iónica proveniente de los estados  $\beta_0 + \beta_1$  dismi-

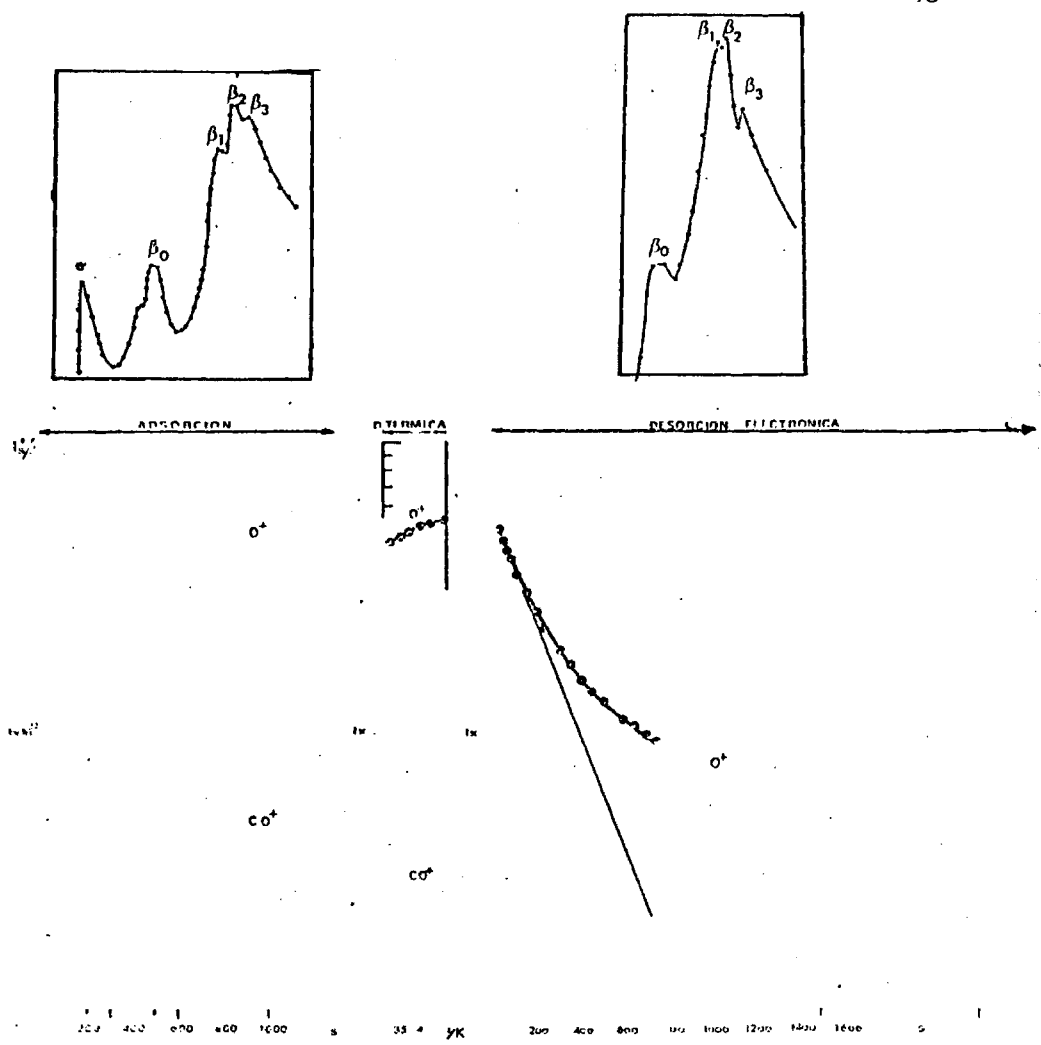


Figura 66.- Resultados experimentales de un proceso de adsorción de CO a 310 K, seguida de la desorción térmica del  $\alpha$ -CO, elevando la temperatura a 400 K y desorción electrónica de la capa  $\beta$ -CO restante. Se puede observar un espectro completo de desorción térmica, con estado  $\alpha$ , y otro perteneciente solo a la capa  $\beta$ -CO después de haberla bombardeado con una corriente de 1 mA

nuye detectándose desorción de moléculas neutras CO.

- 2.- Las poblaciones de los estados  $\beta_2$  y  $\beta_3$  aumentan con el tiempo de bombardeo, llegando a un máximo en el que se saturan.
- 3.- En la situación de saturación, la población del estado  $\beta_3$  alcanzada por bombardeo es ligeramente superior a la alcanzada por elevación de la temperatura.

Los resultados completos de este tipo de procesos se encuentran en la Figura 66 donde, para mayor claridad, solo se ha representado el espectro de desorción que corresponde a tres situaciones del proceso.

#### IV.2-4 Estudio específico del proceso de ionización superficial

Todos los experimentos descritos en este apartado, consisten en uno o más procesos en los que se suministra energía al complejo molécula-superficie, llegando en algunos casos, como en el de desorción de  $O^+$  ( $\beta$ ), a romper la molécula adsorbida, liberando oxígeno atómico. Esta energía suministrada al complejo, es cedida por los electrones incidentes, por lo que es fácilmente medible y es de gran interés determinar los valores umbrales correspondientes a los distintos procesos. Con este objeto se obtuvieron las curvas de las secciones eficaces de ionización superficial y de desorción de neutros (CO) para el estado  $\alpha$ , y la que corresponde a la desorción iónica de átomos de oxígeno provenientes de los estados  $\beta$ .

Las curvas correspondientes a las desorciones iónicas se obtienen en la forma habitual, es decir, registrando la corriente  $I_S^+$  en función de la tensión de polarización.

La sección eficaz de desorción de neutros, en cambio, es más difícil de obtener. El método seguido en este trabajo ha sido el siguiente:

- 1) Se polariza el substrato de la célula de desorción a una tensión tal que los iones producidos en la superficie no puedan entrar en el cuadrupolo.
- 2) Se establece en la cámara de ionización del espectrómetro una corriente electrónica que permite detectar la masa que se espera de sorber (por ejemplo CO) con lo cual se mide la presión parcial correspondiente a esa especie química.
- 3) Se establece en la célula de desorción una corriente de emisión pulsante; con ella se producen aumentos aparentes en la presión parcial medida que corresponden a las moléculas neutras desorbidas por bombardeo electrónico.

Desafortunadamente este método experimental es muy poco sensible, debido a que la óptica del cuadrupolo permite la entrada únicamente a una parte muy reducida de neutros. A causa de esta limitación solo se ha podido obtener la primera parte de la curva de desorción de  $\alpha$  (CO), porque para obtener la otra parte es necesario utilizar altas densidades de corriente y a mayor energía se producen transiciones del tipo estudiado en el párrafo anterior. Los neutros desorbidos de una capa  $\beta$  no se han podido detectar por debajo del umbral de ionización del  $O^+$  por lo que no se presentan estos resultados.

Las curvas experimentales obtenidas de esta manera se corrigen de los errores debidos a la componente térmica de energía de los electrones ionizantes y de los debidos a los potenciales de contacto por los métodos descritos en el Apéndice C. Los resultados experimental

les, así corregidos, se han presentado en la Figura 67, y se tratan a continuación por separado.

#### IV.2-4.1 Sección eficaz de ionización en superficie del estado $\alpha$ ( $\text{CO}^+$ )

La forma de esta curva se asemeja de manera señalada a la correspondiente al mismo proceso de ionización en fase gas, lo que está de acuerdo con las ideas que se expusieron en el Capítulo II al presentar el modelo Menzel-Gomer-Redhead de este proceso. El valor umbral obtenido para la fase adsorbida es de 14 eV, de acuerdo con otras determinaciones, debe corresponder a la suma de las energías mínimas necesarias para que se produzcan los procesos de desorción del estado  $\alpha$  del CO y de ionización de esta molécula. Si se estudia este doble proceso basándose en el modelo Menzel-Gomer-Redhead, el proceso ocurre en la forma siguiente:

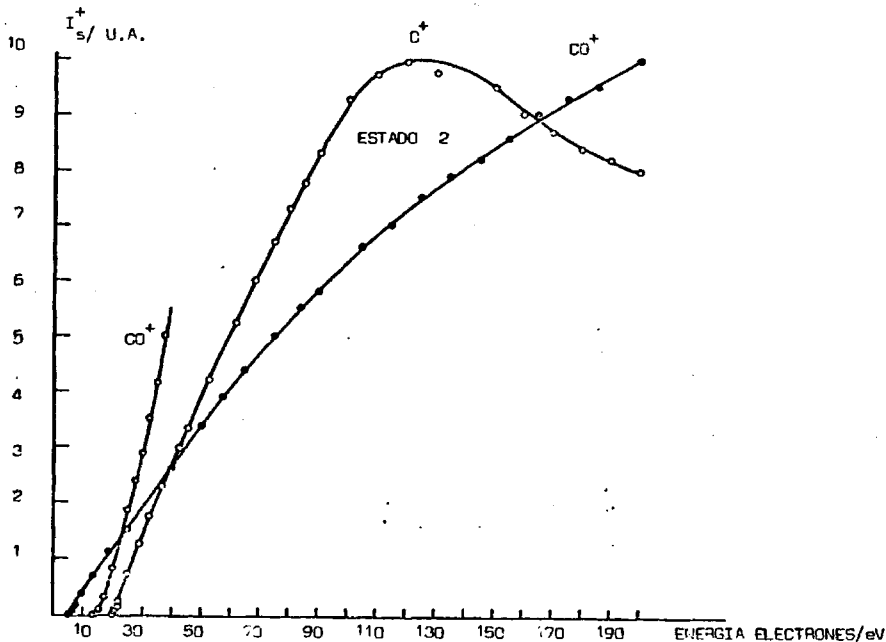


Figura 67.- Sección eficaz de desorción de neutros y de ionización para los estados  $\alpha$ -CO,  $\beta$ -CO

1.- El primer efecto que tiene lugar en la molécula adsorbida es la transición al estado ionizado, que ocurre pasando el electrón desde el nivel de ionización del CO a la banda de conducción (a la altura del nivel de Fermi) del volframio.

La energía de ionización del CO es  $14 \pm 0.2$  eV (86) y el nivel de Fermi del metal de  $5 \pm 0.5$  eV, luego la energía necesaria para este proceso resulta ser de  $9 \pm 0.7$  eV.

2.- A la energía de ionización estudiada hay que añadir la necesaria para separar la partícula de la superficie, es decir, la energía de desorción del estado  $\alpha$ . Como se ha expuesto en el apartado IV.2-2 esta energía, obtenida por desorción térmica, es de 1 eV.

Sumando ambas energías, resulta un valor para la energía umbral de 10 eV, muy inferior a la obtenida experimentalmente. Esta discrepancia de unos 4 eV, es decir, de 100 Kcal/mol, entre el resultado experimental y la predicción teórica del modelo Menzel-Gomer-Redhead no tiene explicación dentro de este modelo, pues es imposible suponer que la transición electrónica que provoca la ionización del átomo adsorbido sea diferente de la que predicen Menzel y Gomer, es decir, del nivel de ionización del CO al nivel de Fermi del volframio. Por esto se presenta a continuación un modelo de tres niveles con el que se evita esta discrepancia.

De acuerdo con la división del conjunto metal + átomo presentado en el Capítulo II (Figura 41), se puede representar este conjunto, antes de la adsorción, por el esquema de la Figura 68, que consta de los siguientes elementos:

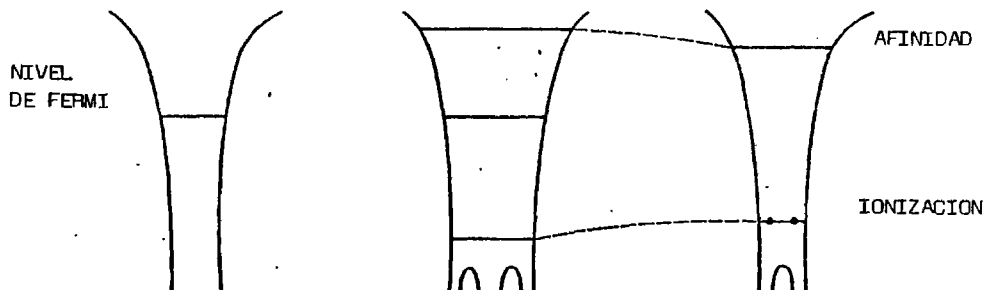


Figura 68.- Representación esquemática de la adsorción de la molécula de CO en volframio

- 1) Una molécula de CO en fase gas, caracterizada por su nivel de ionización, I, (último nivel ocupado, con una energía de  $-14$  eV y con una población de dos electrones que lo llena completamente) y por el primer nivel desocupado, L, que es un nivel "efectivo" debido a los niveles de afinidad del Carbono ( $-2.1$  eV) y del Oxígeno ( $-1.4$  eV) situado a  $-1.5$  eV aproximadamente (que en este caso corresponde también al nivel de afinidad). La situación de este nivel se obtiene así mismo (como se verá) del espectro de pérdidas características de la molécula adsorbida.
- 2) Un átomo "efectivo" de metal, con un orbital a la altura del nivel de Fermi ( $\approx 5$  eV) ocupado con una población  $N(E_F)$  del metal.
- 3) El metal en sí, con una banda plana de unos  $10$  eV, banda d como se dijo en II.5, y centrada en unos  $5.5$  eV por debajo del nivel de vacío.

Se forma a continuación la molécula "efectiva" WCO acercando la molécula de CO al átomo efectivo de volframio. Si se supone que los niveles I, de ionización y L, de afinidad, interaccionan con el nivel de Fermi, F, de forma independiente, se puede aplicar al proceso de

formación del complejo triatómico, el razonamiento seguido y los resultados obtenidos en el apartado I.3. Según estos resultados, llamando  $V$  a la perturbación, es decir, al potencial que "siente" la molécula de CO, debido a la proximidad del átomo efectivo de metal, se formarán dos nuevos niveles  $I'$  y  $L'$  desplazados respecto a los anteriores  $I$  y  $L$ . Las nuevas posiciones de estos niveles están relacionadas con las anteriores a través de la expresión (I - 88):

$$I' = I + \Delta I + i\Gamma(I') \quad (\text{IV} - 1)$$

$$L' = L + \Delta L + i\Gamma(L') \quad (\text{IV} - 2)$$

donde  $\Delta I$ ,  $\Delta L$  representan los desplazamientos de nivel fijados por la expresión (I - 84) y  $\Gamma(I')$ ,  $\Gamma(L')$  representan las anchuras de línea dadas por la expresión (I - 86).

Empleando la expresión (I - 130) y suponiendo que el nivel  $F$  no varía en la interacción:

$$I' - F = -2 \sqrt{\left(\frac{I-F}{2}\right)^2 + B \langle V \rangle^2 N(E_F)} \quad (\text{IV} - 3)$$

$$L' - F = 2 \sqrt{\left(\frac{L-F}{2}\right)^2 + B \langle V \rangle^2 N(E_F)} \quad (\text{IV} - 4)$$

de donde se desprende que el nivel de ionización del CO, situado por debajo del nivel de Fermi,  $F$ , baja aún más en tanto que el primer nivel desocupado,  $L$ , situado por encima de  $F$  aumenta su distancia colocándose más arriba, como se observa en la Figura 68.

En este proceso de acercamiento, la energía del sistema habrá variado, dando como resultado una disminución de la misma en el caso en que se produzca quimisorción. En el modelo que aquí se presenta, únicamente se desplaza un nivel ocupado, el de ionización del CO, en una cantidad  $\Delta I$ . Como en este nivel se encuentran situados dos electrones, la variación de energía total del sistema será  $2\Delta I$  en electrónvoltios, valor que tiene que coincidir con la energía de quimisorción, que en este caso (estado  $\alpha$  del CO) es de 1 eV aproximadamente.

Así, pues, la variación del nivel de ionización viene dada por

$$\Delta I = \frac{E_d}{N(E_I)} = \frac{1}{2} = 0.5 \text{ eV} \quad (\text{IV - 5})$$

Con este valor, y teniendo en cuenta que la distancia entre los niveles de ionización  $I$  del CO y de Fermi,  $F$ , del metal, es de unos 9 eV, puede obtenerse un valor para  $P^2$ :

$$B \langle V_{ij} \rangle^2 N(E_F) = P^2 \quad (\text{IV - 6})$$

que representa la energía de la interacción de la molécula de CO con el átomo "efectivo" de volframio. Este valor es de:

$$P = 1.52 \text{ eV} \quad (\text{IV - 7})$$

Conocida la energía de interacción se puede calcular la variación del nivel superior, primer nivel desocupado de la molécula de CO,  $L$ , mediante la aplicación de la expresión (IV - 4), que, con  $L - F = 3.5 \text{ eV}$ , es:

$$L' - F = 4,6$$

lo que indica que el nuevo nivel se encuentra a 0.4 eV por debajo del nivel de vacío como indica la Figura 68.

Del razonamiento anterior se desprende que la energía de la interacción depende fuertemente del término  $P^2$  (expresión IV - 6) que depende de ciertas constantes,  $B$ ,  $N(E_F)$  y del elemento de matriz al cuadrado:

$$|\langle \text{función de onda del metal} | V | \text{función de onda del átomo} \rangle|^2 \quad (\text{IV} - 8)$$

De acuerdo con las expresiones (IV - 3) y (IV - 4), al ir disminuyendo la distancia metal - átomo, el término (IV - 8) y, por tanto,  $P$ , aumentarán de valor, produciendo una disminución en la energía. Este efecto es el que produce la parte descendente de las curvas de energía potencial en función de la distancia, en la región que va desde el infinito hasta el mínimo. A partir de este punto, la energía de repulsión nuclear, fundamentalmente, empieza a anular el efecto enlazante de la interacción  $P^2$ , dando como resultado el aumento de energía reflejado por la parte ascendente de las curvas de energía - distancia. De todo esto se desprende que la profundidad de los mínimos depende de forma muy acusada de la distancia entre el átomo que se adsorbe y las posiciones de los núcleos del metal, es decir, de la configuración de la superficie, por lo que la energía de adsorción será diferente para cada orientación cristalina, y, para una misma orientación, de la situación de la partícula que se adsorbe en la red. Esto es causa de que en la mayoría de los casos, no exista solamente una forma de adsorción que produzca

un mínimo en la energía, sino que se presenten varios pozos separados por energías de activación (figuras 61 y 65).

Otra causa de los diferentes estados de adsorción se desprende de la expresión (IV - 8), donde se puede observar la fuerte dependencia que presenta el término  $P^2$  respecto de la función de onda de los electrones del metal, función a su vez no solo de la orientación de la superficie, sino de los estados superficiales (véase apartado I.4-3). Como estos aparecen asociados a defectos y a impurezas, se comprende la importancia que en el fenómeno macroscópico de la adsorción tiene la pureza geométrica y de composición de la superficie.

En el razonamiento anterior, se ha descrito el cálculo del valor del pozo de adsorción del sistema CO/W en el estado fundamental, que corresponde a la situación de los dos electrones en el nivel de ionización (orbital  $5\sigma^2$ ) (87), con una función de onda  $\Phi_I$ . En esta situación el valor de la interacción,  $P^2$ , viene dado por la expresión (IV - 6):

$$8 \langle \Phi_M | V | \Phi_I \rangle N(E_F) = P^2 \quad (\text{IV} - 9)$$

Para calcular, ahora, la curva de interacción de la figura 69 correspondiente al estado excitado, con un electrón en el nivel de ionización I y otro en el primer nivel desocupado L, se procederá de la misma manera pero teniendo en cuenta la energía de ambos electrones. Si la interacción es del mismo tipo y la situación del mínimo de la curva no varía, la energía de quimisorción en este estado (referida al nivel correspondiente a metal y partícula a distancia infinita) es:

$$E = -0.5 + 0.4 = -0.1 \text{ eV}$$

siendo los  $-0.5$  eV debidos a la bajada del nivel I y los  $0.4$  eV el aumento de nivel de L. Por otra parte a distancia infinita de la superficie la energía del sistema es  $L - I$  es decir,  $12.5$  eV más elevada que la del átomo en su estado fundamental, pudiéndose, con estos datos, fijar la posición de la curva de potencial de adsorción correspondiente a este estado excitado.

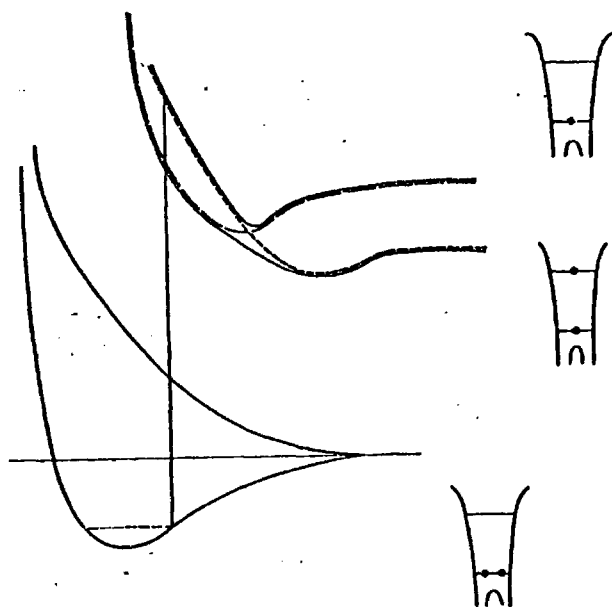


Figura 69.- Curvas de energía potencial en función de la distancia molécula-superficie, en el caso de la adsorción de la molécula de CO en volframio

Por último, siguiendo el mismo procedimiento, se puede calcular la energía de la interacción del metal con la molécula de CO ionizada. Para ello solo es preciso tener en cuenta el efecto de disminución de energía debido a la variación del nivel I (ocupado en este caso con

un solo electrón), es decir,  $-0.5$  eV respecto a la situación del ión aislado. Como en esta situación el ión presenta una energía de ionización ( $14$  eV) respecto al nivel de vacío, se puede trazar la curva de potencial correspondiente a este caso de adsorción en la Figura 69.

El complejo WCO así formado, presenta, pues, tres niveles electrónicos muy claros, entre los cuales pueden tener lugar transiciones del tipo de las de Frank-Condon.

Estos niveles son los que caracterizan el sistema partícula superficie tanto desde el punto de vista teórico como experimental. Así, si se estudia por medio de espectroscopía de pérdidas (88) (89), se observan las transiciones  $I' \rightarrow L'$  de  $14.5$  eV y  $F \rightarrow L'$ , de  $4.5$  eV, la transición  $I' \rightarrow F$ , de  $10$  eV no se observa, probablemente debido a la alta población del nivel  $F$ . Cuando se llevan a cabo experimentos de distribución de energía de electrones emitidos por emisión de campo (90) (91), las probabilidades máximas de túnel se encuentran a los niveles  $I'$  y  $L'$  y el máximo de la población en  $F$ . Desafortunadamente, la sensibilidad del método disminuye mucho a energías del orden de la de  $I'$  debido a la anchura de la barrera. Si se estudia el complejo partícula-superficie por espectroscopía ultravioleta, se obtendrá una curva de densidad de estados que será la suma de las correspondientes a las capas de átomos del sólido que se encuentran a poca profundidad, superpuestas a las densidades de estados de los tres niveles de la Figura 68.

Como resumen se puede decir que el modelo de los tres niveles que aquí se ha presentado, es una simplificación del caso más completo estudiado en el Capítulo I. Así, las distribuciones de electrones del sólido, calculadas en la sección I.4-3 y representadas en la figura 28 para varias distancias a la superficie, se ha sustituido por la banda plana  $d$ , de  $10$  eV de anchura y centrada en  $5.5$  eV y el nivel  $F$  del

átomo superficial. De la misma manera las densidades de estados de las partículas adsorbidas, calculadas en el apartado I.5 han sido sustituidas por los niveles  $I'$  y  $A'$  de la molécula.

De acuerdo con la situación reflejada en la Figura 68, el proceso de ionización en superficie podría ocurrir por dos mecanismos:

- a) Paso del electrón de  $I'$  a  $L'$ , o
- b) paso del electrón de  $I'$  al nivel de vacío.

El primero, que corresponde a la transición que se desprende del modelo Menzel-Gomer-Redhead, según los experimentos de espectroscopía de pérdidas, no ocurre con probabilidad finita (no es observable), además conduce a valores de la energía umbral que no coinciden con los medidos. El segundo mecanismo (92) conduce a valores que concuerdan mejor con los resultados experimentales, pero:

- a) Es difícil pensar que el electrón, situado en el nivel de vacío a solo algunos Angstroms del metal, no cayera en él devolviendo por tanto la energía correspondiente a la función de trabajo
- b) existe otra transición, la  $I' \longrightarrow A'$  que no conduce directamente a un ión pero que produce un complejo activado ( $WCO^*$ ) con suficiente energía para que se ionice. Explicaremos este proceso en pasos sucesivos:

- 1) En la Figura 69 se han representado las curvas de potencial obtenidas perturbando con los términos no adiabáticos las aproximaciones Born-Oppenheimer (sección II.3-1) correspondientes a los estados iónico, excitado, enlazante y anti-enlazante.
- 2) La curva "excitada" ( $WCO^*$ ) y la curva iónica se cruzan dando lugar a las mezclas de estados que se han representado en

la Figura 69.

- 3) La curva híbrida superior ( $WCO^* - W^- CO^+$ ) puede tratarse de la misma forma que la curva  $M^- A^+$  de la figura 44, dando lugar a las mismas transiciones de desexcitación.
- 4) Con este planteamiento de la situación, el proceso de la ionización superficial en el caso del  $\alpha$  CO/W es el siguiente: a) el complejo WCO se excita como consecuencia de una transición  $I' \rightarrow L'$ , lo que implica una transferencia de unos 14.5 eV a la molécula de CO más la energía necesaria para ionizar a esta molécula aislada del metal<sup>(\*)</sup>, b) el CO al alejarse del metal, adquiere una energía de vibración y, si no se desexcita cayendo a la curva antienlazante (de acuerdo con la expresión II - 43) al llegar al punto c pasará a la curva iónica y "saldrá" por ella. La energía necesaria para este proceso es la energía de ionización 14 eV, más la energía de desorción, 1 eV, lo que suma 15 eV, que es del mismo orden que la energía de la transición  $I' \rightarrow L'$ . Así se explica que el electrón que sale de  $I'$  no se transfiere al nivel de Fermi, ya que el proceso de ionización ocurre en un punto bastante alejado de la superficie.

---

(\*) Siempre que se cumpla que el desplazamiento del nivel  $L$ ,  $\Delta(L)$ , calculado en el apartado IV.2-4.1 sea superior al valor de  $\Delta I = -E_d/N(I)$ , siendo  $E_d$  la energía de desorción y  $N(I)$  la ocupación del nivel  $I$ .

#### IV.2-4.2 Sección eficaz de desorción de neutros

La energía umbral de emisión de neutros se puede explicar mediante un proceso semejante, pero que ocurre a través de transiciones de menor energía de activación.

De acuerdo con el modelo de la Figura 70, la desorción de  $\alpha$ -CO se puede explicar de la forma siguiente (referida a las curvas de la Figura 44):

- 1) La molécula de CO pasa de la curva enlazante a la curva  $M^+ CO^-$  lo que implica una transición electrónica del nivel F del metal al nivel  $L^*$  de la molécula de CO, con una energía de activación de unos 4.5 eV, de acuerdo con los resultados de espectroscopia de pérdidas (88) (89).

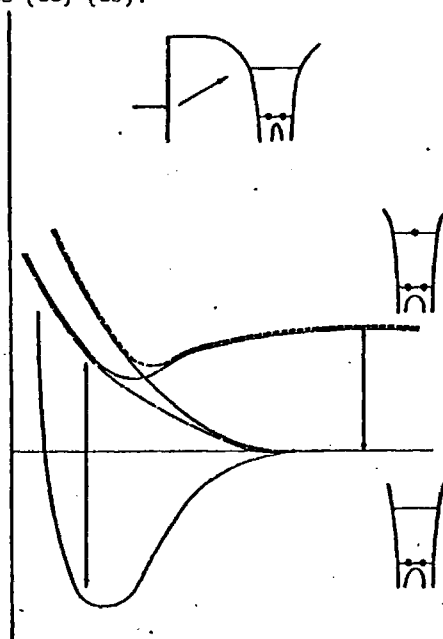


Figura 70.- Representación esquemática de la desorción del  $\alpha$ -CO por medio de curvas de energía potencial

- 2) El estado  $W^+ CO^-$  es muy inestable (no se ha detectado desorción de iones negativos de la superficie) por lo que rápidamente se desexcita a un estado neutro (o pasa a la curva antienlazante) desorbiendo como neutro; el proceso completo se lleva a cabo con una energía de activación del orden de los 5 eV, de acuerdo con los resultados experimentales expuestos en la Figura 67.

#### IV.2-4.3 Sección eficaz de ionización del estado $\beta_1$

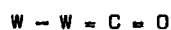
En la Figura 67 se representa la sección eficaz de ionización del estado  $\beta_1$  que, como se indica, produce iones de oxígeno atómico con una energía umbral de 20 eV.

De acuerdo con el modelo de la Figura 68, el último nivel ocupado en la molécula de CO, cuando se encuentra alejada del metal, está situado a unos 14 eV (86) por debajo del nivel de vacío. Conocido este valor, puede calcularse, por medio de las expresiones (IV - 1) y (IV-2), el valor del desplazamiento del nivel  $L'$ , que resulta situarse a 1.3 eV por encima del nivel de vacío. Con estos valores de  $I'$  y  $L'$  la transición Frank-Condon entre ellos requiere una energía umbral de  $L' - I' = 16.7$  eV, muy inferior al resultado experimental obtenido de unos 20 eV.

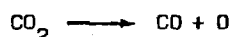
Los resultados de estos experimentos y los valores obtenidos en el cálculo efectuado, nos colocan en una situación completamente distinta a la desorción de iones  $\alpha - CO/W$ , pues las transiciones que tienen lugar en este nuevo proceso envían electrones desde el nivel de ionización a niveles situados por encima del vacío. Puede argumentarse en este caso que la energía umbral es la energía mínima necesaria para desorber y para ionizar un átomo de oxígeno de la capa  $\beta_1$  de CO/W, suponiendo que por encima del nivel de vacío exista un continuo de estados

que permitan cualquier transición. Para comprobar si esta situación es cierta, suponemos que el proceso completo de desorción de un ión consta de:

- 1) Ruptura del enlace WC - O , supuesta esta disposición (CO unido al metal por el carbono por medio de un doble enlace) (47) (76) (93). En este caso, representado esquemáticamente como:



La ruptura implicaría el aporte de la misma energía aproximadamente que para el proceso:



es decir, unos 5,5 eV (127 Kcal/mol) (86).

- 2) Una vez desorbido el átomo, o simultáneamente, se le debe ionizar lo que implica una cesión de 11 eV (86).

Así pues, como el proceso completo necesita una energía mínima de unos 16 eV, muy inferior a los 20 eV medidos experimentalmente, luego tampoco es válida la hipótesis de que la transición Franck-Condon responsable de la ionización, se realiza a un nivel de ese continuo (109) (110).

De esta discusión se desprende que la energía umbral de la transición responsable del proceso de ionización superficial no está determinada por las necesidades energéticas del proceso, sino por las transiciones permitidas entre niveles del complejo W-CO. La transición siguiente a la estudiada para el caso de la ionización superficial del  $\alpha$  - CO es la que ocurre entre el nivel de ionización (orbital  $5 \sigma$ ) y el nivel correspondiente al orbital  $2 \pi$  , situado a 5,96 eV por encima del ni

vel de vacío. Si se toma en cuenta que en el caso de la adsorción  $\beta_1$  CO que nos ocupa el nivel  $5\sigma$  se encuentra a 14.5 eV por debajo del nivel de vacío (como se ha obtenido en este mismo apartado) y que por efecto de la adsorción el nivel  $2\pi$  varía en 1.3 eV aproximadamente, resulta que la transición a que nos referimos  $(5\sigma) \longrightarrow (2\pi)$  requiere 21.75 eV, que prácticamente coincide, dentro del error experimental con el valor medido de unos 20 eV. Si se llevan a cabo correcciones de niveles por efecto de la carga imagen (que disminuye las variaciones de nivel (94), la coincidencia entre el valor teórico y experimental es aún mayor.

De todo lo expuesto se deduce:

- 1.- Las transiciones Franck-Condon que conducen a desorciones iónicas del estado  $\beta_2$  CO, nunca terminan en estados iónicos, sino en estados excitados de la molécula.
- 2.- Estos estados pueden estar situados por encima del nivel de vacío.

La razón de estos dos hechos es la misma: probablemente no existen estados iónicos de la molécula cuando ésta se encuentra quimisorbida, porque a la distancia de quimisorción el solape entre orbitales del sólido y de la molécula es muy fuerte, por lo que no debe ser posible mantener vacío ninguno de los orbitales de la partícula que deban estar ocupados, en situación de neutralidad. Por esta razón, el electrón no es enviado al nivel de Fermi para producir un ión (modelo Redhead), ya que, en ese nivel, no permanecería aislado de la molécula. Tampoco puede enviarse ese electrón al nivel de vacío, como se ha visto experimentalmente, porque los únicos niveles permitidos en la molécula son los correspondientes a los orbitales formados como combinaciones lineales de los orbitales atómicos, cuyas energías estén por encima del nivel de vacío. Aunque se podría esperar que al combinarse los dos átomos los niveles del continuo que presentan aislados, darían un continuo de energía en la mo-

lécua, ésto no ocurre (109), pero esos niveles del continuo tienen un efecto sobre los orbitales moleculares parecido al que produce una banda plana de un metal sobre el orbital de la partícula adsorbida (véase apartado I.3-5), es decir, les da una anchura de línea.

Otro modelo que puede establecerse en la adsorción del  $\beta$  - CO en W es el de molécula disociada (70). Según este modelo, la energía mínima para el umbral de disociación es la correspondiente a la suma de la energía de ionización del átomo de oxígeno, 11,1 eV, y de la energía de desorción del oxígeno en forma atómica, que como veremos más adelante es de unos 7 eV. El umbral en este caso es de 18.1 eV, también por debajo de los 20 eV medidos experimentalmente.

En las Tablas 1 y 2 se ha hecho un resumen de los datos más importantes obtenidos de los resultados experimentales del sistema CO/W.

#### IV.3 PROCESOS DE ADSORCION DESORCION DE OXIGENO EN VOLFRAMIO

El caso de la interacción del CO con el volframio que acabamos de presentar, es un caso típico de adsorción reversible (en el caso de desorción térmica), en el que una vez desorbida la capa, se obtiene de nuevo CO gas y una superficie limpia, sin reestructurar, como antes de comenzar el proceso. El fenómeno de adsorción de oxígeno en volframio, por el contrario, es un ejemplo típico de proceso irreversible; los primeros estudios que se llevaron a cabo con este sistema gas-superficie, efectuados por Langmuir en 1915 (95) consistieron en ver como el oxígeno era "bombeado" por un filamento incandescente de volframio. El "bombeo", como veremos más adelante, no consiste en otra cosa que en la formación de óxidos de metal ( $W_n O_n$ ) que se depositan en las paredes, produciendo una disminución de la presión de oxígeno en el recinto. Esto unido a que este gas produce "reestructuración" de la superficie y a su aplica-

TABLA 1

ESTADO	$\alpha$	$\beta_0$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$
ESPECIES DESORBIDAS POR E.I.D.	CO CO <sup>+</sup>	CO O <sup>+</sup>	CO O <sup>+</sup>	CO	CO
SECCION EFICAZ (cm <sup>2</sup> )	$5.1 \times 10^{-18}$ $3 \times 10^{-20}$	$6.9 \times 10^{-20}$	$5.6 \times 10^{-19}$ $4.3 \times 10^{-20}$	— —	— —
ENERGIA UMBRAL DE IONIZACION	5 eV 14 eV	— —	— 21 eV	— —	— —
ESPECIES DESORBIDAS POR D. TERMICA	CO	CO	CO	CO	CO
CUBRIMIENTO (300 K) (moléculas/cm <sup>2</sup> )	$4 \times 10^{13}$	$2.2 \times 10^{13}$	$2.63 \times 10^{14}$	0	—
PARTICULAS DESORBIDAS (moléculas/cm <sup>2</sup> )	$1.7 \times 10^{13}$	$2.25 \times 10^{13}$	$2.82 \times 10^{13}$	$2.35 \times 10^{14}$	$1.41 \times 10^{13}$
ORDEN DE DESORCION	1	1	1	1	1
TEMPERATURA DE MAXIMO (K)	330	640	925	1025	1100
FACTOR PREEXPONENCIAL (s <sup>-1</sup> )	$3 \times 10^{12}$	$6.7 \times 10^{12}$	$9.2 \times 10^{12}$	$1 \times 10^{13}$	$1 \times 10^{13}$
ENERGIA DE DESORCION (eV) (Kcal/mol)	0.81 18.75	1.65 38.25	2.45 56.55	2.73 63.05	2.94 67.82

TABLA 2

CONVERSIONES	TEMPERATURA (K)	FACTOR PREEXPONENCIAL	ENERGIA (eV) (Kcal/mol)	SECCION EFICAZ DE CONVERSION
$\alpha \rightarrow \beta_0$	390	$3 \times 10^{12}$	0.96 22.29	$7.4 \times 10^{19}$
$\beta_1 \rightarrow \beta_2 + \beta_3$	900	$6.7 \times 10^{12}$	2.3 54.4	$4.1 \times 10^{19}$

ción en el campo de la catálisis, hace del sistema  $O_2/W$  uno de los más estudiados en la actualidad (96 - 107); últimamente se han hecho algunas revisiones sobre este tema (108). A continuación se exponen los resultados experimentales obtenidos en este trabajo.

#### IV.3-1 Proceso de adsorción de $O_2$ en volframio limpio a 310 K

Una vez limpio y descarbonizado el sustrato, se lleva a cabo la adsorción del gas, de acuerdo con el esquema siguiente:

- 1) Se provoca la desorción de los gases adsorbidos por medio de una elevación de temperatura rápida y de corta duración (2-3 segundos), repitiendo la operación hasta que no se produzca aumento de presión en el sistema.
- 2) Una vez limpia la superficie, y a la temperatura de adsorción, 310 K, se abre la válvula de entrada de  $O_2$ , actuando sobre ella de forma que la presión se mantenga constante.
- 3) Simultáneamente se establece en el diodo de la célula de desorción una corriente de unos microamperios, de forma intermitente, registrándose la corriente iónica de superficie por medio del espectrómetro de masas. Esta corriente es debida únicamente a iones  $O^+$ .

El resultado de estas medidas se ha representado en la Figura 71, donde también se puede observar la distribución inicial de los iones.

Estos resultados se pueden resumir en los siguientes puntos:

- 1) Durante la primera parte de la adsorción no se detecta ningún tipo de corriente iónica de superficie.

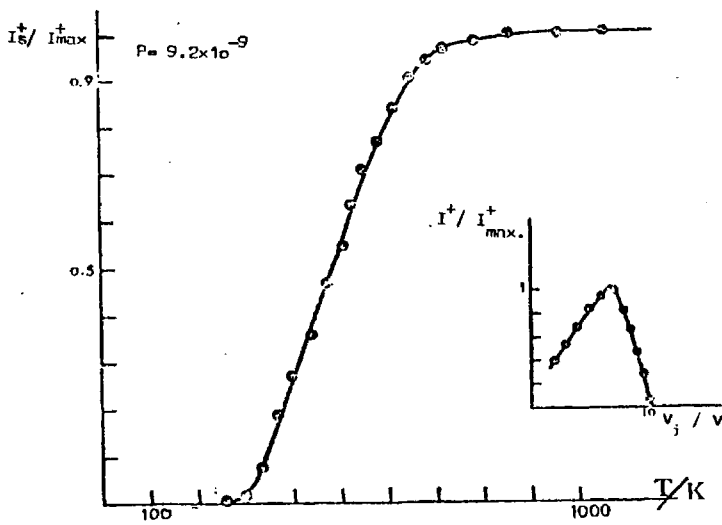


Figura 71.- Proceso de adsorción de  $O_2$  en volframio. Curva de la corriente iónica de superficie  $I_s^+$  en función del tiempo de adsorción. Asimismo se ha representado la función de distribución de energía inicial de los iones producidos.

- 2) A partir de que la superficie ha recibido una dosis superior a los  $2 \times 10^{-6}$  torr segundo, comienza a detectarse una corriente debida a la desorción de iones de oxígeno atómico.
- 3) La corriente iónica  $I_s^+(0)$  citada se estabiliza cuando el sustrato ha recibido una dosis del orden de los  $10^{-5}$  torr segundo de oxígeno.

De estos hechos experimentales se deduce:

- a) La existencia de un estado cuya sección eficaz de ionización es inferior al límite detectable en el cuadrupolo ( $\sim 10^{-24} \text{ cm}^2$ ). Este es estado, que recibe el nombre de  $\beta_1$ , debe presentar una energía de adsorción mayor que el detectable, por lo que su adsorción tiene lugar con preferencia.
- b) La existencia de un estado de adsorción fácilmente ionizable, llama

do  $\beta_2$ , que se adsorbe una vez que el estado  $\beta_1$  se ha completado.

A la vista de estos hechos, se llega a la conclusión de que el proceso de desorción electrónica es insuficiente para estudiar el sistema  $O_2/W$ , ya que no da información sobre la forma en que se adsorbe el estado  $\beta_1$  ni sobre la posible existencia de otros modos de adsorción que ocurrieran después de llenarse el estado  $\beta_2$ .

Con el fin de responder a estas preguntas se llevaron a cabo experimentos de desorción térmica, tanto rápida ("flash") como lenta; por medio de estos experimentos se llegó a establecer el número total de moléculas de oxígeno desorbidas ( $9.1 \text{ moléculas/cm}^2$ ) así como la forma en la que desorben (oxígeno atómico el estado  $\beta_1$  y óxidos de volframio el  $\beta_2$ ).

Combinando los resultados de la desorción térmica con los de la desorción electrónica inducida se llega a la conclusión de que existen únicamente dos estados de adsorción  $\beta_1$  y  $\beta_2$ , y sus poblaciones son de  $5.7 \times 10^{14}$  y  $3.4 \times 10^{14}$  moléculas/cm<sup>2</sup>, respectivamente.

Estos resultados experimentales se presentan en la Figura 72. De acuerdo con estos datos se pueden formular diversos modelos de superficie que expliquen la forma en que se llevan a cabo los procesos de adsorción. En primer lugar supondremos que la superficie presenta  $9.1 \times 10^{14}$  pozos de potencial o lugares de adsorción con un diámetro aproximado de  $3.7 \text{ \AA}$ , de los cuales  $5.7 \times 10^{14}$  corresponden a "sitios  $\beta_1$ " y  $3.4 \times 10^{14}$  a "sitios  $\beta_2$ ". (Estos valores están de acuerdo con los resultados obtenidos recientemente por Wang y Gomer (111), que encuentran un diámetro efectivo de  $3.6 \text{ \AA}$  para el estado "precursor" que coincide exactamente con el diámetro de van der Waals que se obtiene para el  $O_2$  a partir de medidas de viscosidad o difusión del gas).

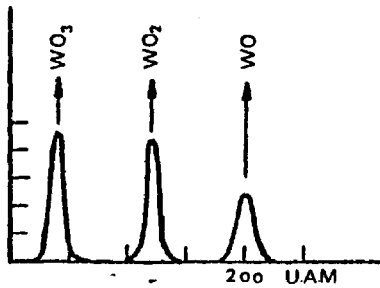
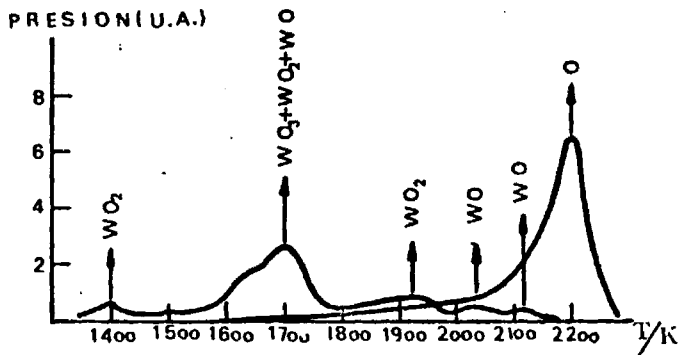
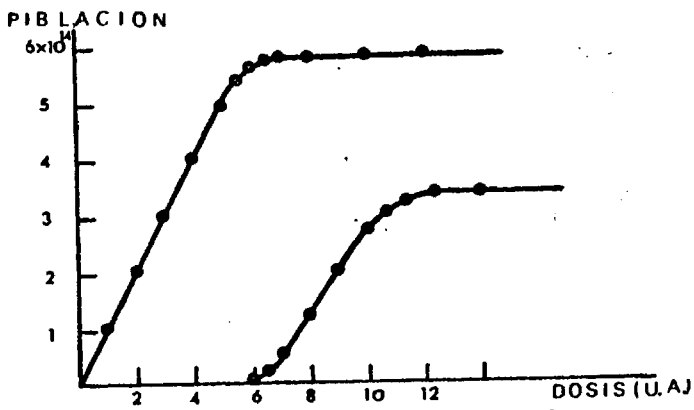


Figura 72.- a) Evolución de las poblaciones de los estados  $\beta_1 - O_2$  y  $\beta_2 - O_2$  durante el proceso de adsorción de  $O_2$  en volframio  
 b) Espectro de desorción térmica de una capa completa de  $O_2/W$   
 c) Especies desorbidas del estado  $\beta_2 - O_2$

Al incidir en esta superficie una molécula de oxígeno, ésta se "difunde" por la superficie, es decir, recorre una cierta distancia antes de adsorberse. Esta distancia que, de acuerdo con los resultados de Engels y otros (112) es de 30 a 60 Å a 300 K, es más que suficiente para que la molécula pase por las inmediaciones de varios "sitios de adsorción", quedando atrapada en uno de ellos. En este caso, aunque se suponga que el "tamaño" de los "sitios  $\beta_1$ " es mayor que el de los  $\beta_2$ , es imposible explicar que hasta que no se completa la capa  $\beta_1$  no se adsorba ninguna molécula en los "sitios  $\beta_2$ ". También podremos suponer que no existen lugares del tipo  $\beta_2$ , sino que éstos se forman sobre la capa  $\beta_1$ , pero este modelo tampoco explica el porqué no se adsorbe ninguna molécula de oxígeno en el segundo estado al irse cubriendo el primero, con una probabilidad que fuese proporcional al cubrimiento de éste. Por ello, nos vemos obligados a aceptar que los "sitios  $\beta_2$ " se forman en las últimas etapas de adsorción del estado  $\beta_1$ , y son debidos, fundamentalmente, a una reconstrucción de la superficie del volframio, que ocurre incluso a temperatura ambiente (113).

De los resultados presentados en la Figura 72 se puede obtener fácilmente el valor de la sección eficaz de ionización del estado  $\beta_2$  por medio de la expresión (III - 25), y se obtiene para  $q^+(\beta_2)$  un valor de  $5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ .

En la Figura 73 se han representado las curvas del coeficiente de captura relativo  $S/S_0$  para los dos estados del oxígeno.

#### IV.3-2 Readsorción de oxígeno sobre una capa tratada térmicamente

Con objeto de comprobar la veracidad de la hipótesis sobre la existencia de los dos estados de adsorción, se procedió a repetir el experimento de adsorción descrito en el apartado anterior, pero, esta

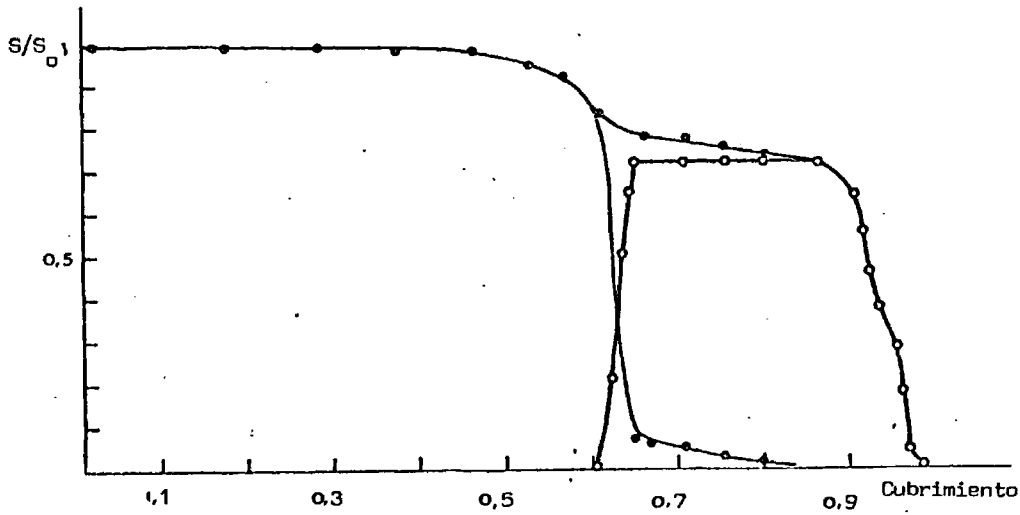


Figura 73.- Curvas del coeficiente de captura relativo ( $S/S_0$ ) para los dos estados  $\beta_1$  y  $\beta_2$  del oxígeno

vez, no sobre una superficie limpia, sino sobre una capa de oxígeno  $\beta_1$ . El experimento completo se lleva a cabo de la siguiente manera:

- 1.- Se adsorbe una capa de oxígeno sobre la superficie limpia del sustrato.
- 2.- Se eleva la temperatura del sustrato hasta los 1900 K, temperatura a la que desorbe el estado  $\beta_2$  o sus productos.
- 3.- Se deja enfriar el cristal hasta temperatura ambiente y se procede de nuevo a adsorber oxígeno, midiendo simultáneamente la corriente de ionización superficial.

El resultado de este experimento se ha representado en la Figura 74, donde, además, se ha añadido la situación de la curva  $I_S^+$  obtenida en el experimento de adsorción sobre la superficie limpia.

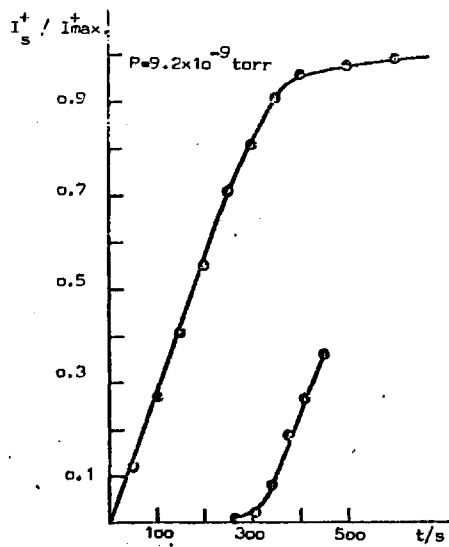


Figura 74.- Curvas de adsorción de oxígeno. a) Sobre una superficie limpia de volframio. b) Sobre una superficie de volframio cubierta con oxígeno  $\beta_1$ .

La nueva capa, formada por readsorción en la forma indicada, es casi exactamente igual a la capa  $\beta_2$  formada sobre superficie limpia, no pudiéndose distinguir una de otra por los valores de desorción iónica o total ni por el número o naturaleza de los productos de desorción. Únicamente se observa una ligera variación en la curva de distribución de energía de los iones emitidos (108).

Estos resultados confirman la hipótesis de que el estado  $\beta_2$  únicamente se adsorbe sobre volframio previamente cubierto con oxígeno  $\beta_1$ .

#### IV.3-3 Tratamiento térmico de la capa adsorbida

##### a) Resultados experimentales

Si se eleva la temperatura del sustrato cubierto con una capa  $\beta_1 + \beta_2$ , a la vez que se registra la corriente superficial

$I_S^+$  (i), se observan los siguientes hechos, de acuerdo con los resultados experimentales representados en la Figura 75.

- 1) La corriente de superficie debida al estado  $\beta_2$ , comienza a disminuir a partir de los 600 K, reduciéndose casi a cero a los 1.200 K.
- 2) Los primeros productos de desorción, de acuerdo con los resultados presentados en la Figura 72, comienzan a aparecer a los 1.400 K, es decir, después de haber desaparecido el estado  $\beta_2$  que da lugar a productos iónicos bajo el bombardeo electrónico.

De estos resultados se deduce que entre los 600 y 1200 K se produce una transformación del estado  $\beta_2$  en otro estado. Para conocer cual es la naturaleza de este otro estado se han realizado experimentos de "flash" con capas en las que no se había comenzado a formar el estado  $\beta_2$ , es decir, capas con menos dosis de  $2 \times 10^{-6}$  torrsegundo. Al desorber estas capas se comprobó que no presentaban prácticamente óxidos de wolframio entre los productos de desorción, por lo que se deduce claramente que el estado  $\beta_2$  se transforma en un nuevo estado  $\beta_2'$ , que es el que desorbe en forma de óxidos de wolframio.

Así pues, los resultados experimentales llevan a admitir que el proceso de adsorción seguido de tratamiento térmico se produce de la forma indicada a continuación:

- 1.- El oxígeno se adsorbe sobre una superficie limpia de wolframio en dos estados; al ser bombardeados con electrones lentos el segundo estado  $\beta_2$  desorbe átomos de oxígeno ionizados.
- 2.- Al elevar la temperatura por encima de los 600 K comienza a desaparecer la capa  $\beta_2$ , formándose por medio de un mecanismo que se estudiará más adelante, un tercer estado que llamaremos  $\beta_2'$ ; este estado no desorbe iones superficiales ni neutros, dentro de la sensibilidad de nuestros instrumentos.

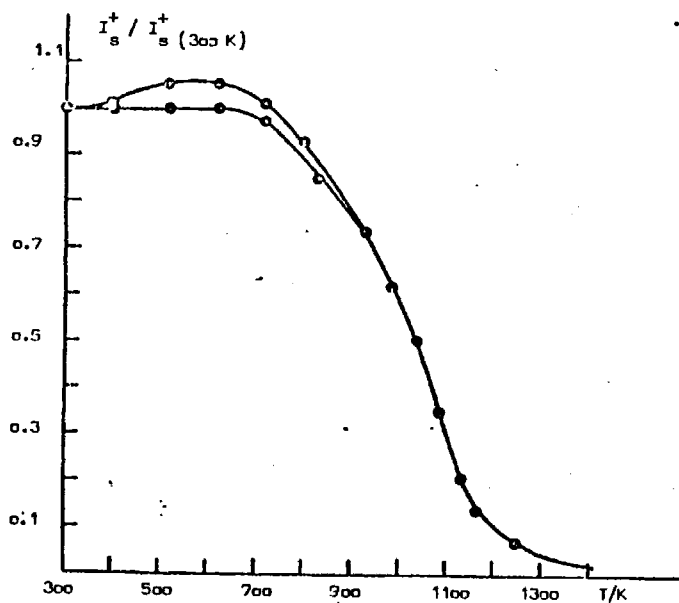


Figura 75.- Desorción térmica de una capa completa de oxígeno adsorbido en volframo.

- 3.- Al elevar aún más la temperatura, se provoca la desorción del estado  $\beta_2'$ , en forma de óxidos de volframo que presentan estequiometrías conocidas ( $WO$ ,  $WO_2$ ,  $WO_3$ ). Este proceso, representado en la Figura 72 ocurre entre 1200 y 2000 K.
- 4.- De forma simultánea a la desorción del estado  $\beta_2'$  y a partir de los 1700 K, comienza a detectarse la desorción térmica de oxígeno atómico, con un máximo en la velocidad de desorción a los 2200 K.

Estos resultados se han representado en forma esquemática en la Figura 76. A ellos se puede agregar uno más que ya se ha visto en el apartado anterior.

- 5.- Una vez desorbido el estado  $\beta_2'$ , si se enfría el cristal a temperatura ambiente y se somete a una atmósfera de oxígeno, se vuelve a formar una capa  $\beta_2$ . Esto indica que el oxígeno  $\beta_2$  se adsorbe en los mismos sitios que el oxígeno  $\beta_2'$ .

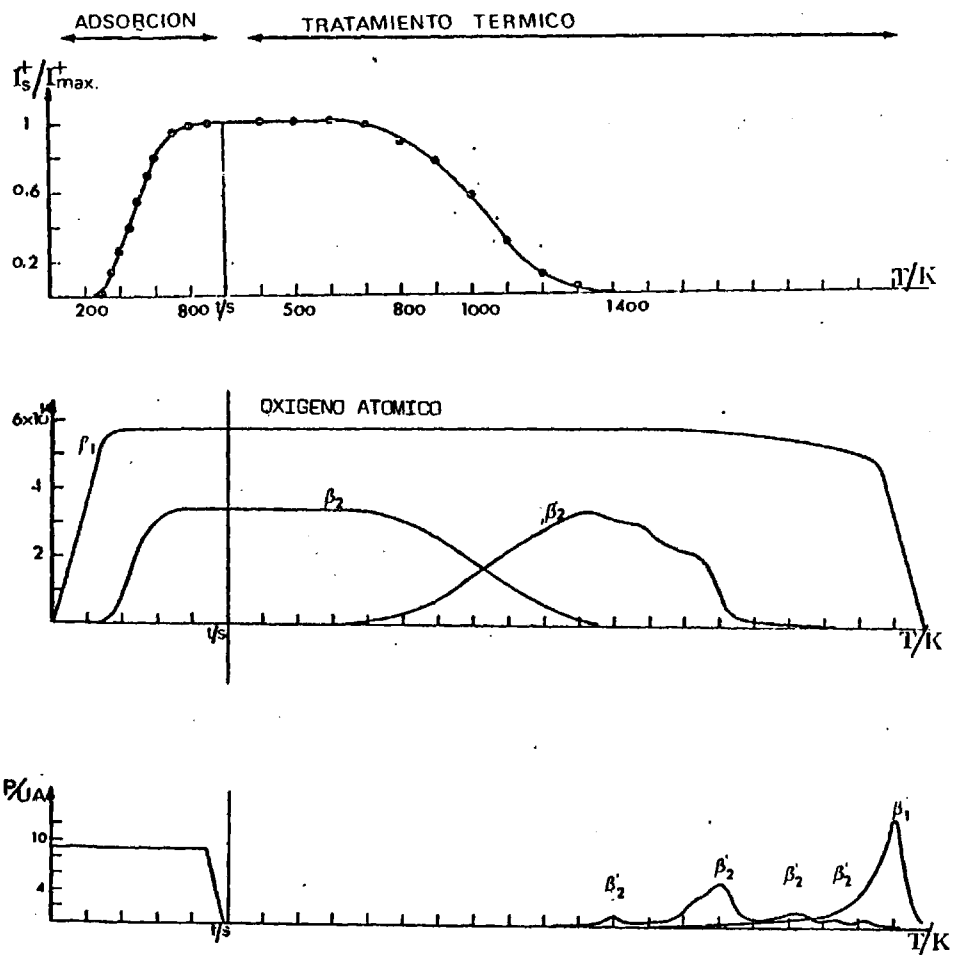
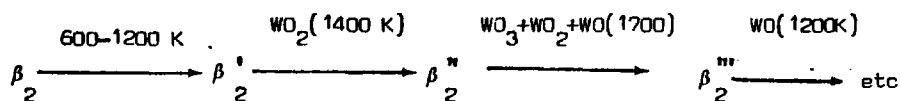


Figura 76.- Resultados de un proceso completo de adsorción seguido de la desorción térmica de una monocapa de  $O_2$  sobre una superficie limpia de wolframio, donde se muestra a) la evolución de la corriente iónica de superficie, b) la variación de las poblaciones de los distintos estados con la temperatura y e) la variación de las presiones parciales durante el proceso de desorción

b) Mecanismo de interconversión  $\beta_2 \longrightarrow \beta_2'$

El estado  $\beta_2'$ , como se deduce del espectro de desorción presentado en la Figura 76, no es un estado puro, pues presenta al menos tres picos importantes de desorción a 1400, 1700 y 1900 K. Estos tres picos del estado  $\beta_2'$  pueden formarse a partir del estado  $\beta_2$  por tratamiento térmico entre 600 y 1200 K, o bien autogenerarse de la forma:



Cualquiera de los dos modelos explica igualmente los resultados, por lo que no hay razón para aceptar uno u otro. De todas formas, para simplificar la exposición del proceso que se presenta a continuación se ha elegido el modelo de un solo estado  $\beta_2'$  inicial, aunque el razonamiento que sigue no varía en el caso en que existan más de uno simultáneamente.

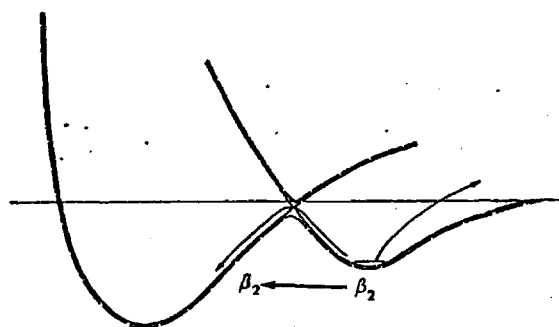


Figura 77.-

Conversión del estado  $\beta_2 \longrightarrow \beta_2'$  del oxígeno en un diagrama de pozos de potencial

De acuerdo con los resultados experimentales, entre 600 y 1200 K y con una velocidad que es máxima a los 1150 K, se produce una conversión del estado  $\beta_2$  al estado  $\beta_2'$ . Esta conversión, que tiene lugar con una energía  $E_c$  de 3.3 eV por molécula, debe ocurrir por un proceso como el indicado en la Figura 77.

La conversión de un estado en otro, según la figura, tiene lugar con una energía:

$$E_c = 3.3 \text{ eV} = E_d(\beta_2) - E_a$$

siendo  $E_d(\beta_2)$  la energía de desorción del estado  $\beta_2$  y  $E_a$  la energía de activación para el paso  $\beta_2 \longrightarrow \beta_2'$ . De acuerdo con el valor que tenga  $E_a$ , puede ocurrir:

- 1) Si la energía  $E_a$  es positiva, se provoca térmicamente la desorción de la partícula con una probabilidad mayor que la transición  $\beta_2 \longrightarrow \beta_2'$  de acuerdo con la expresión

$$\frac{\text{Probabilidad de desorción}}{\text{Probabilidad de transición}} = e^{E_a/kT}$$

Este resultado contradice abiertamente los resultados experimentales pues no se detecta durante la transformación ningún producto de desorción.

- 2) Si la energía  $E_a$  es negativa, desde el primer momento, durante la adsorción a 300 K, las partículas adsorbidas pasarían directamente al estado  $\beta_2'$ , lo que tampoco ocurre, ya que este estado no produce emisión de iones.
- 3) Solo queda suponer que: a) el valor de la energía de activación,  $E_a$ , cambia durante el tratamiento térmico, o b) que durante este tratamiento térmico el pozo  $\beta_2$  varía de profundidad, dando lugar a otro pozo más profundo. Uno y otro modelo son equivalentes desde el punto de vista de la cinética de la transformación e implican reestructuración de la superficie. A este mismo resultado han llegado varios autores (108) (114 - 116).

La reestructuración de la superficie equivale a la formación de enlaces distintos entre el volframio y el oxígeno, con lo cual varía tanto la estequiometría de la capa adsorbida (Prigge y otros (108) observan un paso de  $P(4 \times 1)$  a  $P(2 \times 1)$  detectable por L.E.E.D.) como de la densidad de ésta, detectable, por ejemplo, por U.P.S. Ya se verá más adelante que la energía necesaria para activar esta reestructuración puede proporcionarse de formas distintas.

#### IV.3-4 Desorción de una capa $\beta_1 + \beta_2$ de oxígeno por bombardeo electrónico

Como se vio en la sección IV.2-3 correspondiente al CO, las transiciones tipo Franck-Condon entre estados pueden inducirse suministrando la energía necesaria tanto térmicamente como por medio de impacto electrónico. Por este motivo se sometió una capa de oxígeno  $\beta_2$  a la acción de un haz electrónico de alta densidad. Los resultados de este experimento se han representado en la Figura 78 a y de ellos se deduce el valor de la sección eficaz de transformación y no de desorción (como suele denominarse), ya que no provoca emisión de neutros sino paso del estado  $\beta_2$  al  $\beta_2'$ .

En las Figuras 78b y 78c se han representado los dos posibles mecanismos de paso de uno a otro estado. Si se admite el modelo de dos pozos diferentes, ya discutido, para producirse la transformación a temperatura ambiente, la partícula deberá pasar sobre la barrera que existe a esta temperatura. En cambio, si se admite el modelo de cambio de profundidad de pozo, el diagrama del proceso será el representado en la Figura 78c.

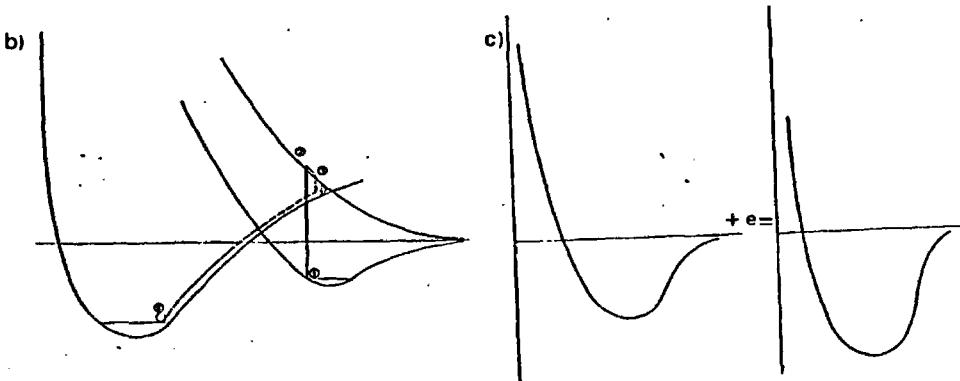
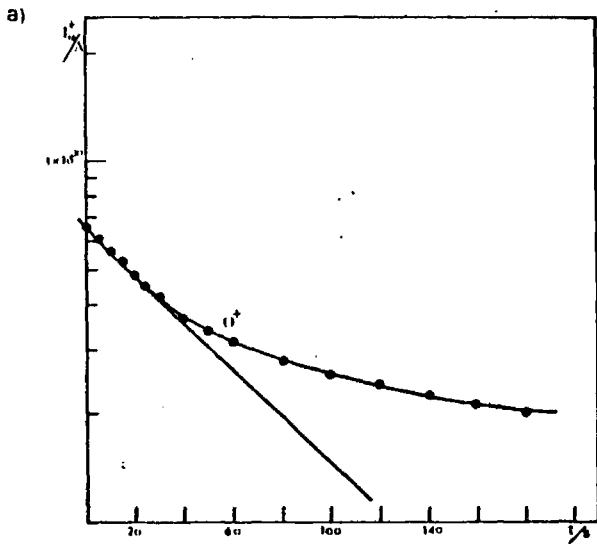


Figura 78.- a) Proceso de bombardeo electrónico de una capa de  $\beta_2 - O_2$  de donde se deduce el valor de la sección eficaz de transformación  
b) Transformación interestado  $\beta_2 \rightarrow \beta_2^1$  en el caso de dos pozos de potencial  
c) Transformación interestado  $\beta_2 \rightarrow \beta_2^1$  en el caso de cambio de profundidad de pozo

IV.3-5 Resultados de adsorciones a temperaturas superiores a 300 K

Cuando se adsorbe oxígeno sobre la superficie limpia del sustrato, manteniendo su temperatura constante durante la adsorción y con valores superiores a la temperatura ambiente, se obtienen curvas similares a la representada en la Figura 71, correspondiente a  $T = 310\text{K}$  por lo que no se presentan aquí, pero el valor de las distintas asíntotas muestra una fuerte dependencia de la temperatura del sustrato.

En la Figura 79 se han representado los valores de los máximos de  $I_S^+(0)$  a distintas temperaturas de adsorción relativos al máximo de  $I_S^+(0)$  a  $310\text{K}$ . El aumento de la cantidad de gas adsorbida a temperaturas mayores a la ambiente se explica:

- a) Suponiendo estados de adsorción  $\beta_1$  con energía de activación, los cuales solo se cubren a temperaturas superiores a la ambiente.
- b) Por reconstrucción de la superficie, lo que crea nuevos lugares de adsorción por aumento geométrico de área. Ambas hipótesis pueden coxistir y no hay ninguna razón que apoye una u otra hipótesis.

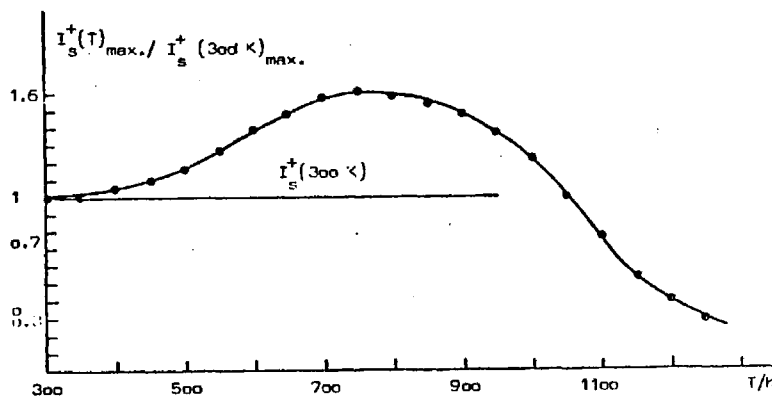


Figura 79.- Curva de los máximos  $I_S^+(0)$  a distintas temperaturas de adsorción, relativos al máximo de  $I_S^+(0)$  a  $310\text{K}$

#### IV.3-6 Energía umbral del proceso de ionización superficial

El caso de la molécula de oxígeno es ligeramente distinto del de la molécula de CO, ya estudiada. En tanto el CO tiene su último orbital  $\sigma^5$  (87) completamente ocupado con dos electrones (por lo que el primer orbital libre, el  $2\pi$ , marca el nivel de afinidad), la molécula de oxígeno tiene su último orbital,  $1\pi$ , enlazante (situado 12.2 eV por debajo del nivel de vacío) ocupado solo con la mitad de los cuatro electrones que caben en él. Por esta razón es obligatorio considerar no solo el nivel de afinidad, situado a 0.87 eV por debajo del nivel de vacío, sino el primer nivel desocupado, el  $3\sigma$  antienlazante (87) situado a 9.2 eV por encima del nivel de vacío. La situación de la molécula de  $O_2$  se ha representado esquemáticamente en la Figura 80.

Si se calcula el valor de la energía de interacción entre el metal y la molécula de oxígeno  $\beta_2(O_2)$ , obtenida a partir de la expresión (IV - 3) y del valor de la energía de enlace de 3.3 eV para este estado (lo que hace descender 1.65 eV el nivel de ionización cuando se adsorbe la molécula), se encuentra el valor de  $P^2 = 6.62$ , de donde:

$$P = 2.6 \text{ eV}$$

habiéndose tomado los valores siguientes:  $I' - F = 8.85 \text{ eV}$ ;  $I - F = 7.2 \text{ eV}$ . Con el valor de  $P^2$  obtenido se calcula la nueva posición de L (pues el nivel de afinidad no interviene en este caso) con ayuda de la expresión (IV - 4) obteniéndose (para  $L - F = 14.2 \text{ eV}$ ),  $L' = 10.1 \text{ eV}$  por encima del nivel de vacío, como se indica en la Figura 80 c.

Se deduce de estos cálculos que la primera transición posible en el complejo  $W - O_2$  es la que va del nivel de ionización  $I' (-13.75 \text{ eV})$ , al primer nivel libre perturbado  $L' (+10.1 \text{ eV})$ , que requiere una

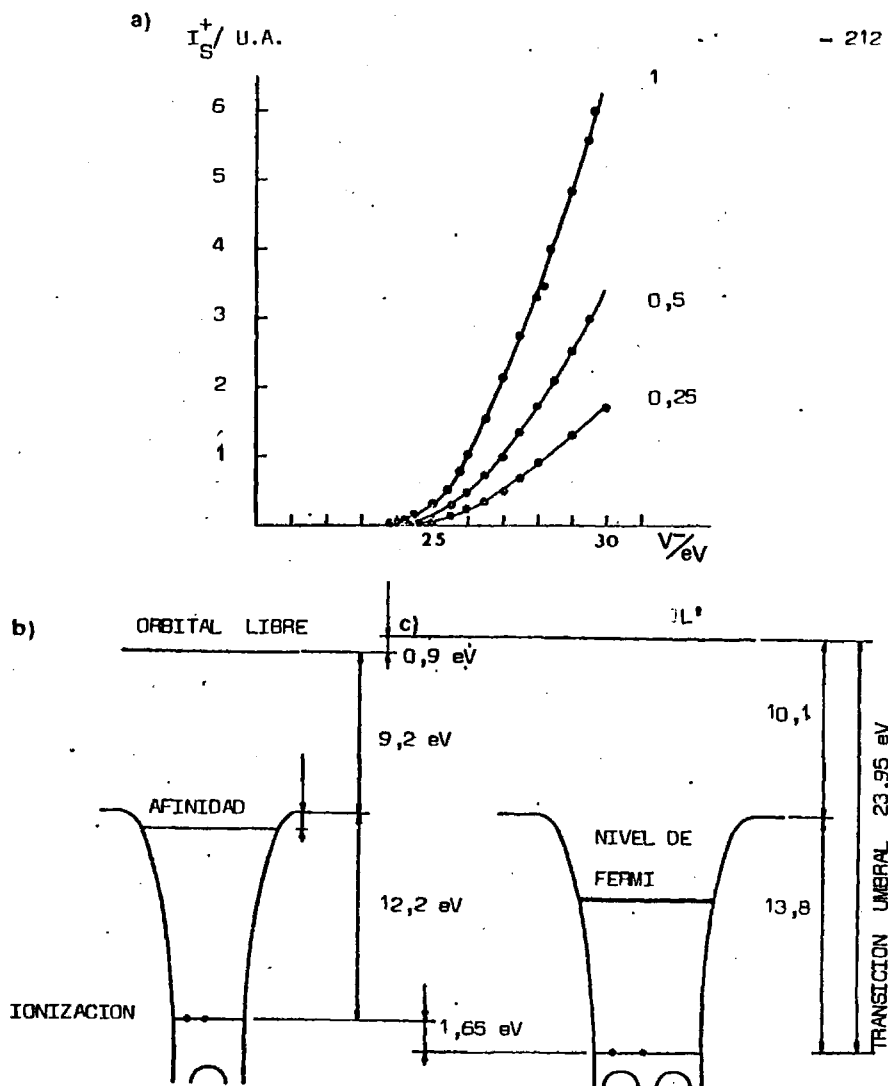


Figura 60.- a) Curvas de sección eficaz de ionización superficial de  $O_2$  a distintos cubrimientos, donde puede verse la energía umbral del proceso  
 b) y c) Representación esquemática de la variación de los niveles electrónicos de la molécula de  $O_2$  que tienen lugar durante el proceso de adsorción

energía de 23.8 eV, y que, dentro de los errores experimentales, coincide con el valor medido (24 eV).

Resumiendo, se puede decir que el proceso completo de desorción de iones  $O^+$  de una capa  $\beta_2 - O/W$  es semejante al ya estudiado de desorción de iones  $CO^+$  de una capa  $\alpha - CO/W$ . La energía mínima requerida para la emisión de un átomo de oxígeno ionizado del estado  $\beta_2$  es el resultado de sumar la energía de desorción del átomo y su energía de ionización; siendo esta última de 13.6 eV, quedan otros 10 eV para el proceso de ruptura del enlace  $W - O$ , que son más que suficientes, como puede deducirse de los valores de la Tabla 3, ya que según estos datos la reacción  $(WO)_{\text{adsorbido}} \rightarrow W + O_{\text{gas}}$  requiere 5.47 eV. Este proceso se ha representado, de acuerdo con este esquema, en el diagrama de curvas de la Figura 81.

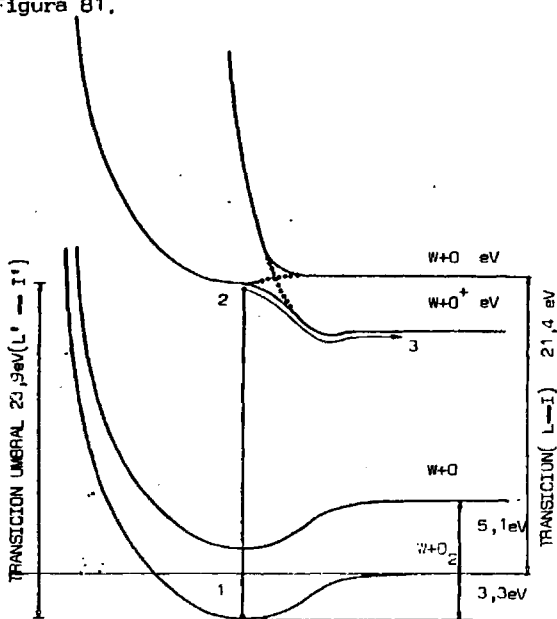


Figura 81.- Representación del proceso de la desorción de una capa de oxígeno  $\beta_2$ , en el diagrama de curvas de energía potencial

La razón para suponer que la transición Franck-Condon responsable de la producción de un ión se realiza desde el nivel de ionización hasta un estado neutro y no a un estado ionizado es la siguiente: un estado iónico presenta una configuración con un solo electrón en el orbital I; para ello el otro electrón debe haber pasado al nivel F de ionización del metal, pues el nivel de vacío no es permitido (véase apartado IV.2-4.3). En este caso la energía umbral para la transición sería la correspondiente a la suma de la energía de adsorción (3.3 eV) más la energía de ionización, teniendo en cuenta que el electrón va al nivel de Fermi ( $12,2 - 5 = 7,2$  eV), lo que arroja un total de 10.5 eV muy por debajo de los 24 eV obtenidos experimentalmente.

El hecho de que no se realice esta transición, implica que la energía de esta curva es superior a los 24 eV a la distancia del mínimo de adsorción, como se ha representado en la Figura 81.

También existe la probabilidad de que la molécula de oxígeno se disocie al adsorberse en el estado  $\beta_1$ , pero esto no cambia en absoluto el razonamiento, pues por estar la transición fijada por el primer nivel de vacío la energía de activación sigue siendo la misma aunque las partes asintóticas de las curvas restantes se desplacen hacia abajo 2.3 eV.

En la Tabla 3 se presentan de forma resumida los valores de los parámetros más importantes de la interacción oxígeno-volframio.

TABLA 3

ESPECIES DESORVIDAS	WO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub> +WO <sub>2</sub> +WO <sub>3</sub>	WO <sub>2</sub>	WO	O
TEMPERATURAS (K)	1400	1700	1900	2040	2200
ESTADO ORIGEN	A <sub>2</sub> <sup>1</sup>	θ <sub>2</sub> <sup>1</sup>	θ <sub>2</sub> <sup>1</sup>	θ <sub>2</sub> <sup>1</sup>	θ <sub>1</sub>
FACTOR PREEXPONENCIAL (s <sup>-1</sup> )	2.917x10 <sup>13</sup>	3.54x10 <sup>13</sup>	3.96x10 <sup>13</sup>	4.25x10 <sup>13</sup>	4.56x10 <sup>13</sup>
(eV)	3.9	4.79	5.39	5.82	6.3
ENERGIA DE DESORCIÓN (Kcal/mol)	89.9	110.59	124.2	134.2	145.39

## CAPITULO V

### PROCESOS DE ADSORCION Y DESORCION CON DISOCIACION DE CH<sub>4</sub> EN VOLFRAMIO

#### V.1 INTRODUCCION

Los primeros trabajos sobre la reacción catalítica de disociación de hidrocarburos con una superficie de volframio incandescente, fueron llevados a cabo por Langmuir y sus colaboradores en 1912 (117), por un procedimiento que básicamente se ha seguido empleando hasta los últimos años de la década de los sesenta (118). El método, mejorado posteriormente por Andrews y Dushman (119 - 121), consiste en exponer un filamento, cuya temperatura se eleva por calentamiento óhmico, a la atmósfera del hidrocarburo cuyo comportamiento se desea estudiar. El gas se adsorbe disociativamente sobre la superficie y, si la temperatura es suficientemente elevada, se desorbe el hidrógeno resultante de la disociación. El carbono restante se difunde hacia el interior formando carburo de divolframio (W<sub>2</sub>C), que va aumentando en concentración "de fuera a dentro" del filamento, produciendo una variación de la resistencia del mismo. Este efecto es tan acusado que, cuando el filamento se satura de carbón por este procedimiento, la conductancia llega a presentar valores tan bajos como el 7% del valor de la del volframio puro.

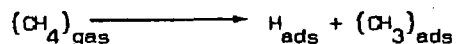
Los inconvenientes del método son básicamente dos:

- 1) Al ser debido el proceso de aumento de resistencia del filamento a un mecanismo de difusión hacia el interior, la superficie debe presentar una concentración elevada de carbono, variable con la presión del gas y con la temperatura del substrato (que marca la velocidad de difusión). Por este motivo, los experimentos no son todo lo reproducibles que deberían ser.

2) La sensibilidad del método es muy baja pues por ser el efecto que se mide (variación de la resistividad) un efecto de volumen, es necesario adsorber un gran número de monocapas de  $\text{CH}_4$  para que pueda detectarse algún efecto.

Por estos motivos el método no puede competir con aquellos que son sensibles a un efecto de superficie, como la espectroscopía Auger o la desorción electrónica estimulada.

En la década de los años 50 comenzaron a realizarse experimentos de desorción térmica en láminas de wolframio, y se llegó a la conclusión de que el metano se adsorbe muy rápidamente para presiones elevadas ( $10^{-3}$  torr), a temperaturas comprendidas entre 195 y 333 K (122) (123). Asimismo, se llevaron a cabo experimentos de desorción dotados con detectores de presiones parciales, por los que se estudió el intercambio de deuterio con metano adsorbido, observándose sustituciones entre ambas moléculas que indicaban claramente adsorción disociativa. En 1969, Aye y Hensen (124), realizaron experimentos de desorción térmica controlada, adsorbiendo  $\text{CH}_4$  a una temperatura de 95 K. Según estos autores el proceso de adsorción a esta temperatura es disociativo, siguiendo el esquema



llegando a disociarse completamente a unos 700 K.

Continuando con la técnica de la desorción térmica controlada, ya en los años setenta Madey y Yates (125) (126) estudiaron la adsorción del metano a temperaturas que iban de 110 K a ambiente, centrándose en un pico de metano adsorbido físicamente y que desorbía a unos 132 K con una energía de 0.3 eV (7 Kcal/mol) y un valor del factor preexponen-

cial de  $3 \times 10^{-13}$  s.; elevando la temperatura a una velocidad de 19 K/s. Las dosis que recibió la muestra en estos experimentos fueron de  $6 \times 10^{-8}$  a  $2.5 \times 10^{-5}$  torr x segundo. Contrariamente a los resultados de Aye y Hensen (124), Madey y Yates demostraron que el metano se adsorbe en este estado sin disociación, pues coadsorbieron  $\text{CH}_4$  y  $\text{CD}_4$  sin observar ningún intercambio  $\text{H} = \text{D}$ .

En el mismo trabajo (125) Madey y Yates señalan que no observaron adsorción de metano en volframio a temperatura ambiente, apuntando la hipótesis de que como el  $\text{CH}_4$  se disocia en presencia de filamentos calientes, bien pudiera ser que lo que se adsorbiera (en el caso de los trabajos publicados anteriormente) fuese hidrógeno, proveniente de esa disociación. También apuntan posibilidades de errores por parte de los autores cuyos resultados conducían a una adsorción a temperatura ambiente, como, por ejemplo, contaminación de la muestra con oxígeno (126).

A estos mismos resultados llegaron Hopking y Shah (127) que encontraron que incluso llegando a dosis de  $10^{-2}$  torr x segundo el metano no se adsorbe a temperatura ambiente, pero sí a 120 K disociándose a los 300 K.

Empleando procedimientos como la microscopía de emisión de campo, los resultados obtenidos son igualmente contradictorios. Así, mientras Madey y Yates (125) no observaron cambio en la imagen ni en la función de trabajo del microscopio cuando se expone la punta del mismo a presiones de  $\text{CH}_4$  de hasta  $2 \times 10^{-5}$  torr x segundo, Hellming y Block (128) observaron adsorción de  $\text{CH}_4$  en volframio a 300 K, con una dosis de  $10^{-5}$  torr x segundo ( $\Delta \phi = + 0.17$  eV) aumentando la cantidad adsorbida hasta los  $10^{-4}$  torr x segundo ( $\Delta \phi = + 0.48$  eV).

A partir de 1974 comienzan a aparecer resultados que concuerdan con las dos tendencias. Winters (129 - 131) llega a la conclusión (aunque no por experimento directo sino por extrapolación) de que el  $\text{CH}_4$  se adsorbe a temperatura ambiente con un coeficiente de captura de un valor muy bajo: del orden de  $10^{-5}$ . Según este valor, la dosis mínima necesaria para detectar adsorción debe ser del orden de  $10^{-2}$  a  $10^{-1}$  torr x segundo y para formación de una monocapa de 1 torr x segundo, muy superior, por tanto, a las dosis empleadas por la mayoría de los autores, como se puede ver en la exposición que se ha hecho. Este mismo autor lleva a cabo experimentos de reacción superficial de donde deduce un coeficiente de captura variable con la temperatura y que aumenta con ella llegando a valer  $10^{-3}$  a 1450 K.

En la misma línea, se encuentran los resultados publicados por Shigishi (132) (133), que llega a la conclusión de que el metano se adsorbe sobre volframio "muy rápidamente a 78 K y con un coeficiente de captura de  $5 \times 10^{-4}$  a temperatura ambiente".

Posteriormente, con dosis del orden de  $10^{-2}$  torr x segundo, y superiores, López Sancho y López Sancho (134) obtuvieron resultados de adsorción de  $\text{CH}_4$  en volframio a temperatura ambiente, explicando los resultados de Winters (129) y Shigeishi (132) referentes al coeficiente de captura a alta temperatura en función de una reacción de disociación del metano que tiene lugar por dos vías, dependiendo de la temperatura, una en fase gas y otra en fase adsorbida, con dos energías de activación diferentes.

Otro punto importante de la adsorción del metano es su fuerte dependencia del estado de la superficie. Por ejemplo, una pequeña contaminación de oxígeno aumenta la energía de enlace (126), de la misma forma la existencia de nitrógeno en la muestra disminuye la cantidad de

metano que puede adsorberse, y con un cubrimiento de  $6 \times 10^{14}$  moléculas/cm<sup>2</sup> (132) de este gas se impide completamente la adsorción.

En el mismo orden de cosas es importante controlar la posible existencia de carbón en la superficie de la muestra. Winters (129) empleó espectroscopía Auger para medir la contaminación de la superficie, llegando a la conclusión de que el carbón desaparecía por debajo de valores significativos, después de calentar a 2.500 K durante cinco minutos (en contra de lo establecido por Shigeishi (132) con emisión de campo). Esto se comprobó viendo que el nitrógeno se adsorbía perfectamente sobre la muestra, lo que implica que no existe contaminación de carbón, de acuerdo con lo observado por Rigby (135).

Resumiendo lo expuesto, se puede decir que, a finales de 1978 se había llegado a las siguientes conclusiones respecto del sistema CH<sub>4</sub>/W:

- 1.- El CH<sub>4</sub> se adsorbe físicamente con un alto coeficiente de captura (125) en un estado que desorbe a unos 135 K, con una energía de enlace de 0.3 eV (7 Kcal/mol) y un tiempo de oscilación de  $3.3 \times 10^{-13}$  s.
- 2.- A temperatura ambiente se adsorbe con un coeficiente de captura, no muy bien determinado, del orden de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$ , desorbiendo como hidrógeno, pero ignorándose la forma en que se adsorbe y cuando se descompone.

Con objeto de aclarar el segundo punto se han realizado los experimentos de bombardeo electrónico de la capa adsorbida, para determinar la naturaleza de ésta a partir de los productos de desorción. Este procedimiento permite, también, seguir la creación de la capa, obteniéndose de este resultado el valor del coeficiente de captura.

Se exponen a continuación los resultados de estos experimentos.

## V.2 ADSORCION DE METANO SOBRE VOLFRAMIO

Una vez descarbonizado el sustrato en atmósfera de oxígeno y a alta temperatura, se procedió a calibrar el ángulo de apertura de la válvula Granville Phillips en función de la presión de  $\text{CH}_4$  del sistema (134), midiendo ésta con el espectrómetro de masas y teniendo en cuenta los productos a que da lugar por bombardeo electrónico la molécula de  $\text{CH}_4$  en fase gas (136) (137). Esto se hace con el fin de poder dosificar el sustrato durante el proceso de adsorción con todos los filamentos del sistema experimental apagados (incluido el del manómetro) para evitar que el  $\text{CH}_4$  se descomponga por el bombardeo electrónico. Por esta razón, únicamente se conectaba el filamento de la célula de desorción durante periodos muy breves (dos o tres segundos), controlando de esta forma el cubrimiento sin modificar la pureza del gas, ya que la velocidad de bombeo del sistema es bastante alta ( $\sim 30$  litros/s).

La contaminación del sistema debida a la remisión de gases que se produce en las bombas iónicas constituye otro inconveniente, bastante importante, sobre la pureza del gas. La presión última del sistema es del orden de  $1 \times 10^{-10}$  torr y, debido al bajo valor del coeficiente de captura del volframio para el metano ( $\sim 10^{-4}$ ), la presión de este gas debe aumentar al menos cuatro órdenes de magnitud sobre el valor del vacío residual. Este aumento de presión del metano (llega a  $10^{-6}$  torr) ocasiona un aumento de bombardeo iónico en las placas del cátodo de la bomba, cuyo resultado es la reemisión de gases, lo que ocasiona un aumento de la presión de los gases residuales (principalmente CO). Con el fin de determinar este efecto de reemisión, se realizó una serie de experimentos previos, estableciéndose un valor para la presión del  $\text{CH}_4$  ( $3 \times 10^{-8}$  torr) por debajo del cual la presión del CO se mantenía dentro de lo tolerable ( $8 \times 10^{-11}$  torr). De esta forma, al ser la presión de adsorción

baja, se disminuye de forma importante el error producido por la variación de ésta al comienzo del proceso. Con estas precauciones se llevaron a cabo los experimentos de adsorción de la forma siguiente:

- 1) Se descarboniza el sustrato en atmósfera de oxígeno a  $10^{-6}$  torr y a 2000 K después de cada desorción térmica de  $\text{CH}_4$ , pues como se ha visto forma  $\text{W}_2\text{C}$  en la superficie.
- 2) Se evapora una capa virgen de titanio en la bomba de sublimación, sumergida en nitrógeno líquido. Debido a la poca reactividad del metano, ésta no reacciona apreciablemente con el "getter", en tanto que el CO y el  $\text{H}_2$ , principales componentes del vacío residual son bombeados con gran eficiencia.
- 3) Se limpia el sustrato por "flashes" repetidos, hasta que éstos no produzcan aumento de presión en el sistema.
- 4) Cuando el filamento alcanza la temperatura de adsorción (300 K) se apagan todos los filamentos del sistema y se abre la válvula del metatano, un ángulo prefijado, y así se establece una presión de  $3 \times 10^{-8}$  torr, con un error típico del 10 %.
- 5) A partir del momento en que se abre la válvula, se establece una corriente de bombardeo en la célula que, como se ha dicho, trabaja de forma intermitente (se enciende tres segundos cada trescientos), registrándose a la vez la corriente iónica, que resulta ser debida a iones de masa 16, por medio del espectrómetro de masas. Algunos resultados así obtenidos se han representado en la Figura 82. En ella se puede observar que todas las curvas presentan una característica común: se pueden descomponer en la suma de una recta de distinta pendiente en cada caso y de una curva del tipo de crecimiento de una población durante la adsorción.

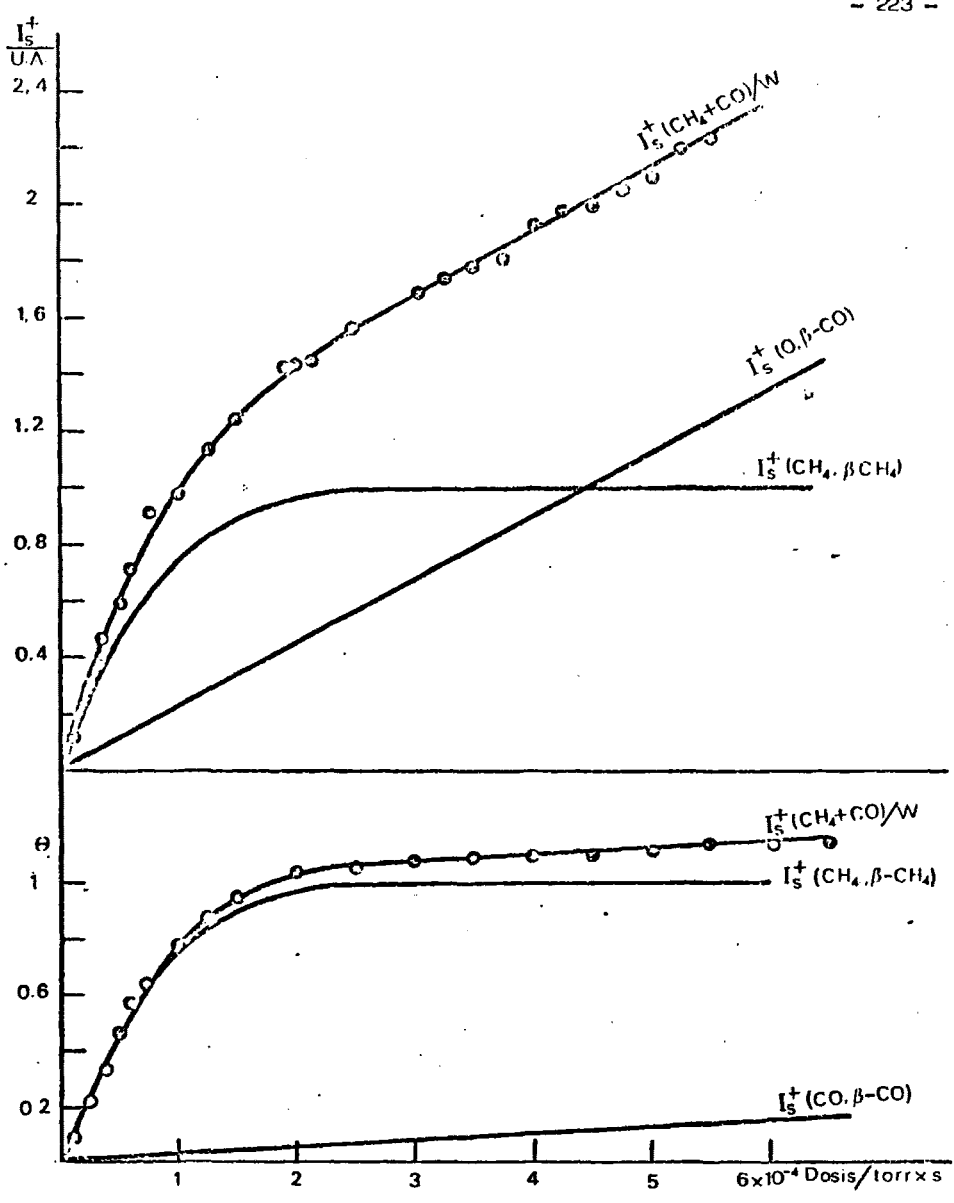


Figura 82.- Curvas de adsorción de  $CH_4$ . En ordenadas se ha representado la corriente iónica de superficie y en abscisas la dosis recibida en torr x segundo. Se observa que las curvas se pueden descomponer en suma de una recta y de otra curva

De estos resultados se pueden deducir los siguientes puntos:

- 1.- Durante la adsorción del metano se crea una capa adsorbida que, sometida a bombardeo electrónico, produce iones de masa 16.
- 2.- Superpuesta a esta capa se crea otra que también produce masa 16 pero que, aparentemente, no se satura.
- 3.- En tanto que la forma de la curva del primer estado es reproducible y no es afectada por la pendiente de la recta del segundo estado, ésta varía de unos experimentos a otros.

En este punto surge la duda de si los iones obtenidos por bombardeo electrónico de la capa adsorbida son  $\text{CH}_4^+$  o son  $\text{O}^+$ , ambos de la misma masa. Aunque, en principio, ambos iones son diferenciables cuando se crean en la fase gas debido a las masas satélites producidas por rompimiento típico de la molécula de  $\text{CH}_4$  (134) (136) (137), no sucede así con iones superficiales. Por esta razón se recurrió a la técnica de la desorción térmica programada para estudiar el espectro de desorción.

Como era de esperar, de acuerdo con resultados previos (134) el espectro de desorción presenta principalmente dos máximos debidos a la desorción de hidrógeno molecular. Con el fin de ver la relación existente entre la cantidad total de hidrógeno desorbido (obtenida integrando la curva de desorción correspondiente a la presión parcial del hidrógeno, de acuerdo con lo expuesto en el apartado III.3) con la cantidad de metano adsorbido, se procedió a buscar la correlación entre la cantidad de hidrógeno desorbido y la dosis de metano recibida, obteniéndose la curva que se muestra en la Figura 83.

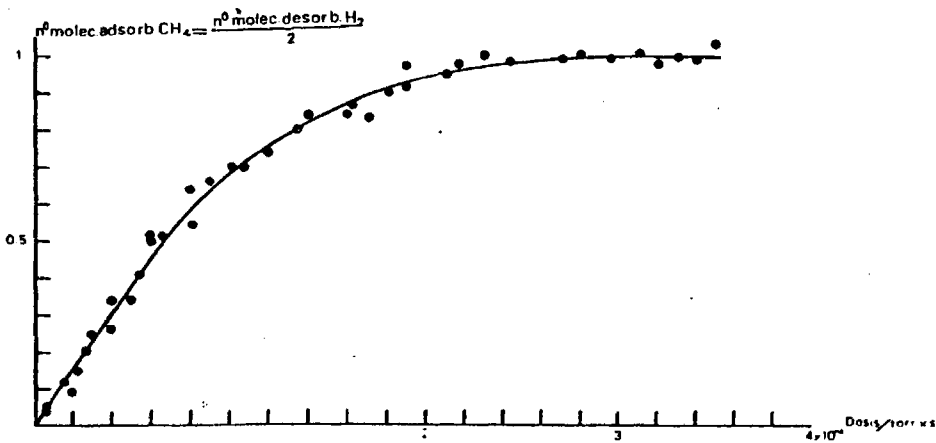


Figura 83.- Curva de adsorción de metano obtenida a partir de la cantidad de hidrógeno molecular desorbido térmicamente de una capa de metano adsorbido en volframio

Se puede comprobar que la curva de la Figura 83 coincide exactamente (dentro de los errores experimentales), con la curva obtenida de la descomposición de los resultados experimentales presentados en la Figura 82, de donde se deduce que ésta pertenece a la adsorción de  $\text{CH}_4$ , el cual, al aumentar la temperatura desorbe en forma de hidrógeno.

En el espectro de desorción de las capas obtenidas de la misma forma que las de la Figura 82, además de los máximos correspondientes al hidrógeno, se observa un pico de desorción situado a unos 900 K formado por moléculas de masa 28, sin duda de CO. La cantidad de monóxido de carbono desorbido en este pico se compara, dentro de los errores experimentales, con la altura de la recta obtenida descomponiendo las curvas experimentales de la Figura 82.

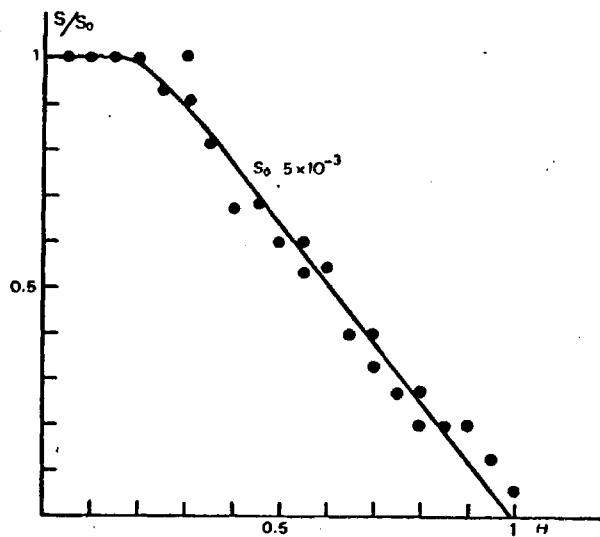


Figura 84.- Coeficiente de captura relativo,  $S/S_0$ , para el  $CH_4$

Una vez obtenida la curva de crecimiento del metano en superficie en función del tiempo, se calcula el coeficiente de captura de este proceso por derivación numérica de la citada curva. Este resultado se ha representado en la Figura 84.

Como el valor del coeficiente de captura del  $CH_4$  para la superficie limpia ( $2 \times 10^{-3}$ ) es muy bajo, es de esperar que el proceso de adsorción necesite aporte de energía, presentando por lo tanto una energía de activación positiva.

Teniendo en cuenta el modelo del proceso de adsorción, que se presentó en el Capítulo II, y el valor de la energía de enlace (0.3 eV) del estado adsorbido físicamente al que nos hemos referido en la introducción de este capítulo, se puede obtener el valor de la energía de activación. El modelo completo del proceso se ha representado esquemáticamente en la Figura 85 y el valor obtenido para la energía de activación, aplicando la expresión (II - 28), es  $E_a = 0.17$  eV.

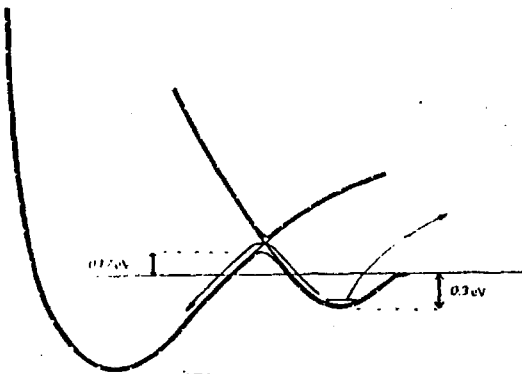


Figura 85.-

Representación esquemática de la adsorción activada del  $\text{CH}_4$  en volframio

Dado que el coeficiente de captura inicial para el metano es de  $2 \times 10^{-3}$  y para el CO de  $3.5 \times 10^{-1}$  (Capítulo IV), la contaminación de CO a una presión de  $\text{CH}_4$  de  $3 \times 10^{-8}$  torr y una presión de CO de  $1 \times 10^{-11}$  torr (valor residual), sería del orden de:  $\frac{P(\text{CO}) S_0(\text{CO})}{P(\text{CH}_4) S_0(\text{CH}_4)} = 6 \times 10^{-2}$  de monocapa, correspondiente a  $1.7 \times 10^{13}$  moléculas/cm<sup>2</sup> de CO. El valor obtenido experimentalmente es de  $1.3 \times 10^{12}$  moléculas/cm<sup>2</sup>, es decir,  $5 \times 10^{-13}$  de monocapa de CO: Este desacuerdo entre el valor calculado y el medido se debe a la inhibición que produce el metano sobre la adsorción de algunos estados del CO, como se verá más adelante.

El valor de la contaminación en una capa de  $\text{CH}_4$  también se puede deducir de los valores de las secciones eficaces de ambos gases y de la relación entre sus corrientes iónicas. La sección eficaz de ionización del metano se puede obtener, teniendo en cuenta el valor de la sección eficaz de ionización para el estado  $\text{q}^+$  del CO ( $q^+ = 4.3 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>) y el número máximo de moléculas desorbido de una capa de metano. El valor así obtenido es

$$q^+(\text{CH}_4) = 3.05 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$$

De todos estos resultados se deducen las siguientes conclusiones:

- 1) El metano, en las condiciones experimentales en que se ha realizado este trabajo, se adsorbe junto con el monóxido de carbono residual del sistema.
- 2) El metano se adsorbe en un solo estado, con un coeficiente de captura inicial de  $2 \times 10^{-3}$  y una sección eficaz de ionización de  $3.05 \times 10^{-21}$  cm<sup>2</sup>.
- 3) El CO que se adsorbe en el sustrato junto con el CH<sub>4</sub>, lo hace únicamente en el estado  $\beta_1$ , pues los únicos iones que se desorben por bombardeo electrónico son los de masa 16, O<sup>+</sup>, característicos de este estado.
- 4) Las capas más puras que se han obtenido de CH<sub>4</sub>/W contienen una proporción de CO de  $8 \times 10^{-3}$ .

### V.3 DESORCIÓN TÉRMICA DE UNA CAPA DE CH<sub>4</sub>/W CON BAJA CONTAMINACIÓN DE CO

En este punto se ha creído conveniente presentar un resumen de los resultados obtenidos para la desorción de hidrógeno adsorbido sobre volframio (una revisión moderna se puede encontrar en la referencia (138) ) con el fin de compararlos con los obtenidos en este trabajo para la desorción del hidrógeno proveniente de una capa adsorbida de metano. Estos datos, junto con algunos relativos al metano y al hidrógeno que son de interés en el proceso que nos ocupa, se encuentran en la Tabla 4.

A continuación se expondrán los resultados obtenidos de los experimentos de desorción térmica controlada que se han llevado a cabo de la forma siguiente:

TABLA 4

PLANO (100)						Referencia (139)
ESTADO		1	2			
ORDEN DESORCION	1	1	2			
TIPO DE DESORCION	FISICA	QUIMICA	QUIMICA			
POBLACION (molec/cm <sup>2</sup> )		5x10 <sup>14</sup>	1x10 <sup>15</sup>			
TEMPERATURA (K)	125	420	550			
FACTOR PREEXPONENCIAL		10 <sup>13</sup> s <sup>-1</sup>	0,04 cm <sup>2</sup> /molec			
ENERGIA DE DESORCION		1,14 eV	1,4 eV			
PLANO (110)						Referencia (139)
ESTADO		1	2			
ORDEN DESORCION	1	2	2			
TIPO DE DESORCION	FISICA	QUIMICA	QUIMICA			
POBLACION (molec/cm <sup>2</sup> )		7,1x10 <sup>14</sup>	7,1x10 <sup>14</sup>			
TEMPERATURA (K)						
FACTOR PREEXPONENCIAL		0,01 cm <sup>2</sup> /molec	0,014cm <sup>2</sup> /molec			
ENERGIA DE DESORCION		1,17 eV	1,42 eV			
PLANO (111)						Referencia (140)
ESTADO		1	2	3	4	
ORDEN DESORCION	1	2	2	2	2	
TIPO DE DESORCION	FISICA	QUIMICA	QUIMICA	QUIMICA	QUIMICA	
POBLACION (molec/cm <sup>2</sup> )		1,6x10 <sup>14</sup>	1,6x10 <sup>14</sup>	1,6x10 <sup>14</sup>	1,1x10 <sup>14</sup>	
TEMPERATURA (K)	125	220	330	450	550	
FACTOR PREEXPONENCIAL	3x10 <sup>12</sup> s <sup>-1</sup>	0,01cm <sup>2</sup> /molec	0,01cm <sup>2</sup> /molec	0,01cm <sup>2</sup> /molec	0,01cm <sup>2</sup> /molec	
ENERGIA DE DESORCION	0,32 eV	0,52 eV	0,82 eV	1,08 eV	1,34 eV	
ENERGIAS DE ENLACE						Referencia (86)
ENLACE	CH <sub>3</sub> - H	CH <sub>2</sub> - H	CH - H	C - H	H - H	
ENERGIA (eV)	4,3	3,6	5,5	3,4	4,5	
ENERGIA (Kcal/mol)	101	85	128	80	104	

- 1) Se obtiene una capa, saturada o no saturada, de metano adsorbido en la muestra, de la forma indicada en el apartado V.2, con la mínima contaminación posible.
- 2) Se provoca un aumento de la temperatura del substrato a una velocidad de unos 12 K/s a la vez que se registran las evoluciones de las presiones parciales de hidrógeno y de monóxido de carbono. Simultáneamente se mide también la corriente iónica de superficie.

Los resultados obtenidos en este tipo de experimentos son de la forma del que se representa en la Figura 86, correspondiente al caso de cubrimiento unidad.

Como puede verse en la Figura 86a, a la vez que disminuye el contenido de metano en la superficie, se produce la desorción del hidrógeno, lo que parece indicar que la disociación de la molécula de  $\text{CH}_4$  no se produce durante la adsorción, sino en el momento de la desorción.

Con el fin de comprobar que la cantidad de hidrógeno detectada en la fase gas provenía exclusivamente de la capa de metano, cuyo cubrimiento se mide por medio de la corriente superficial  $I_{\text{S}}^+(\text{CH}_4)$ , se derivó numéricamente la curva de la corriente iónica, respecto de la temperatura. El resultado obtenido  $(-\frac{dI^+(\text{CH}_4)}{dT})$  se ha representado en la Figura 87 y, como se puede observar, es una reproducción exacta (dentro de los errores experimentales) de la representación del aumento de presión parcial de hidrógeno en función de la temperatura de desorción.

Todos estos resultados expuestos indican que el proceso de adsorción-desorción del metano sobre wolframio, ocurre de la forma siguiente:

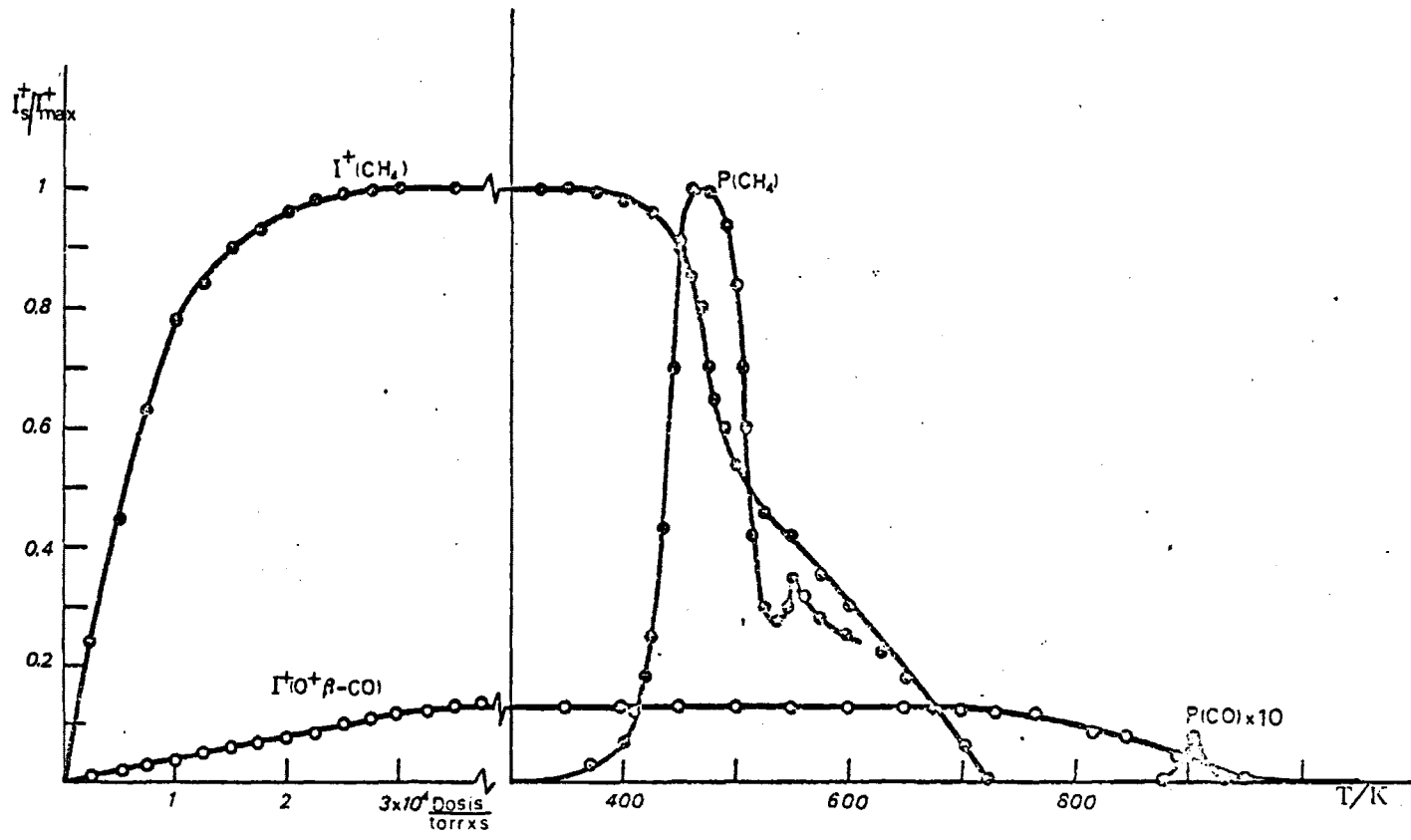


Figura 86.- Resultados experimentales del proceso de adsorción de  $\text{CH}_4$  sobre volframio, seguido del proceso de desorción térmica; se ha representado el incremento de presión de hidrógeno en el sistema y la variación de la corriente iónica de superficie

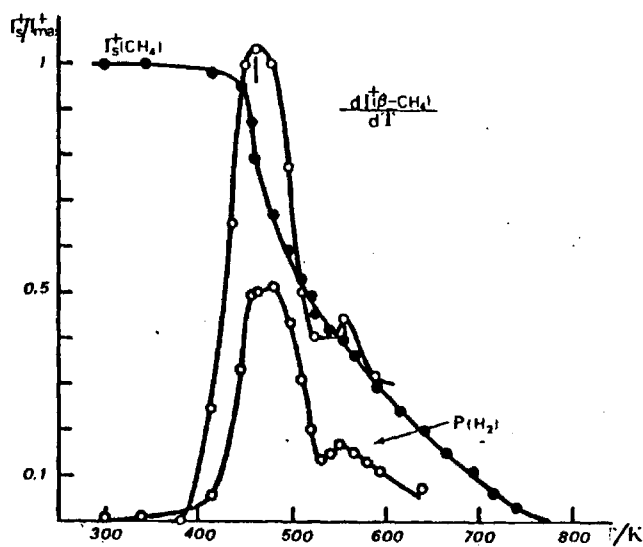


Figura 87.- Desorción térmica de  $\text{CH}_4$ . Se han registrado la corriente iónica de superficie y el incremento de la presión de hidrógeno en el sistema. Se puede observar que la curva obtenida por derivación numérica de la corriente iónica es proporcional a la del aumento de presión de  $\text{H}_2$ .

- 1.- El metano se adsorbe a 300 K, en un solo estado, al que llamaremos  $\beta$ , caracterizado por producir, al ser bombardeado con electrones, iones  $\text{CH}_4^+$  con una sección eficaz de ionización de  $3 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ .
- 2.- Al aumentar la temperatura y a la vez que disminuye la población del estado  $\beta$ , se produce la desorción de hidrógeno, correspondiendo la cantidad de hidrógeno desorbido a la cantidad de metano que desaparece de la capa  $\beta$ ; de este hecho se deduce que los máximos que presenta el espectro de desorción no corresponden a estados de adsorción sino a fenómenos que ocurren durante el proceso de desorción térmica.

Si se estudia con más detalle la evolución de los dos máximos existentes en el espectro de desorción cuando se varía el cubrimiento inicial, se obtienen los resultados presentados en la Figura 88. En

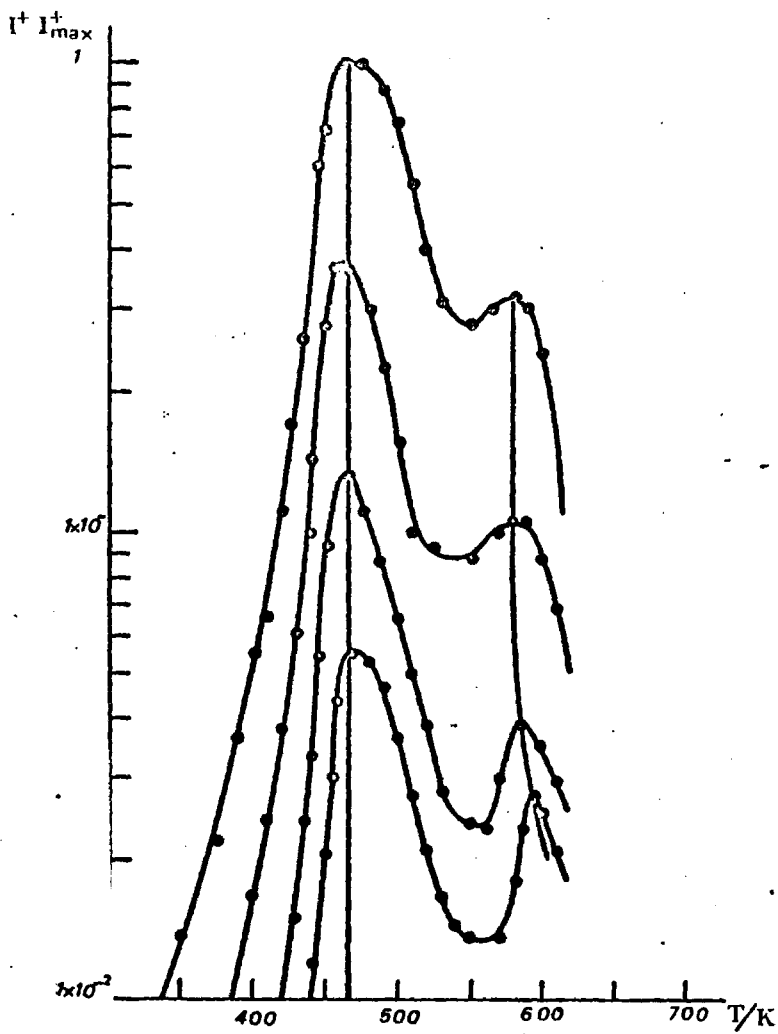


Figura 88.- Espectros de desorción de  $CH_4$  adsorbido sobre volframo para distintos cubrimientos. Se puede observar que mientras la temperatura de máximo de primer pico es independiente del cubrimiento, la del segundo pico presenta un desplazamiento hacia altas temperaturas al disminuir el cubrimiento

esta Figura se puede ver que la posición del máximo del primer pico (465 K), al que llamaremos  $\beta_1$ , no varía al disminuir el cubrimiento, lo que indica que el proceso de desorción se lleva a cabo con una cinética de primer orden (ver apartado II.4-1). Integrando la curva experimental de la presión parcial de hidrógeno correspondiente a este pico, según la expresión (II - 10), se obtiene el número de moléculas desorbidas que resulta ser de  $1.2 \times 10^{14}$  moléculas/cm<sup>2</sup>. De estos resultados experimentales también se obtiene la energía de desorción de este estado y el valor de su tiempo de oscilación:

$$E_d (\beta_1, H_2) = 1.2 \text{ eV}$$

$$\tau (\beta_1, H_2) = 1.03 \times 10^{-13} \text{ s}$$

El segundo máximo del espectro de desorción del CH<sub>4</sub>, al que llamaremos  $\beta_2$ , presenta como puede verse en la Figura 88, un comportamiento ligeramente diferente al primero, pues la temperatura del pico se desplaza desde los 540 K, que corresponden a cubrimiento completo, hacia temperaturas más altas cuando disminuye la cantidad de gas adsorbido. Este comportamiento indica, en principio y de acuerdo con las razones expuestas en el apartado II.4-2, que el proceso de desorción es de segundo orden. Desafortunadamente al ir a pruebas más específicas, como la representación a que se alude en el apartado II.4-2, se observa que se puede tratar igualmente de una cinética de primer orden de energía de desorción variable de 1.47 eV (33.9 Kcal/mol) a 1.5 eV (34.8 Kcal/mol), o de una cinética de segundo orden con una energía de desorción de 1.2 eV (29 Kcal/mol) y factor preexponencial  $8 \times 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/molec.

Integrando la curva experimental de este pico, como se hizo en el caso del pico  $\beta_1$ , se obtiene el número de moléculas desorbi-

das, que tiene un valor de  $3,8 \times 10^{13}$  moléculas/cm<sup>2</sup>.

A la vista de estos resultados se puede intentar relacionar el proceso de desorción del hidrógeno proveniente de una capa de CH<sub>4</sub> en volframio, con los resultados obtenidos en la desorción de hidrógeno proveniente de una capa de hidrógeno adsorbido asimismo sobre volframio. Como se dijo en el apartado III.3-1, el sustrato empleado en este trabajo está formado por un conjunto de microcristales orientados todos de tal manera que presentan al plano 100 dentro de un error del orden de 5 grados (correspondiente al diámetro del haz de Rayos X) y el resultado de desorción (dos picos de hidrógeno) coincide con los resultados obtenidos de la desorción de hidrógeno adsorbido en volframio (100). En un trabajo anterior (134) realizado con un sustrato de volframio muy policristalino se encontraron tres picos de desorción de hidrógeno, que coincide con el resultado obtenido de la desorción de hidrógeno adsorbido sobre volframio policristalino.

Estos resultados se pueden resumir en los siguientes puntos:

- 1.- El metano se adsorbe sin disociarse en un proceso activado cuya energía  $E_a$  es de 0.17 eV.
- 2.- Una vez adsorbido, al elevar la temperatura, una parte del metano ( $1,2 \times 10^{14}$  moléculas/cm<sup>2</sup>) se disocia en hidrógeno  $\beta_1$  y en carbón de acuerdo con el diagrama de la Figura 89.
- 3.- La parte de CH<sub>4</sub> que se ha transformado en hidrógeno  $\beta_1$ , lo que ocurre a unos 465 K, desorbe inmediatamente, siendo la energía de desorción del H<sub>2</sub>  $\beta_1$ , 1.2 eV (27.82 Kcal/mol).
- 4.- Después de la desorción del estado  $\beta_1$  (CH<sub>4</sub>) como hidrógeno  $\beta_1$ , que dan todavía  $3,8 \times 10^{13}$  moléculas/cm<sup>2</sup> adsorbidas en la muestra en forma de metano; estas moléculas se disocian a los 540 K desorbiendo a la

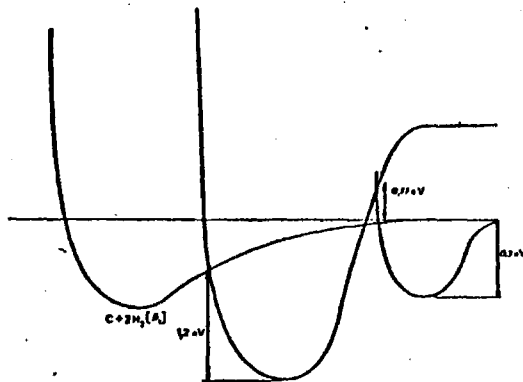


Figura 89.

Diagrama de la disociación del  $\text{CH}_4$  adsorbido en un diagrama de pozos de potencial

misma temperatura, que coincide con la temperatura de desorción del estado  $\beta_2$  del hidrógeno.

Para explicar la disociación del metano en fase adsorbida se puede aplicar el mecanismo propuesto por Slater para este mismo proceso en fase gas; según este modelo, la disociación ocurre por rotura de un enlace cuando éste se hace más largo

que una cierta distancia crítica, lo que ocurre por superposición de las amplitudes de los modos normales, es decir, de amplitudes de vibración, por lo que este proceso depende fuertemente de la temperatura.

#### V.4 DESORCIÓN ELECTRONICA DE UNA CAPA DE $\text{CH}_4/\text{W}$

Como en casos anteriores, la desorción del metano puede llevarse a cabo, no solo por medios térmicos, sino también por impacto electrónico. Con el propósito de estudiar este proceso y medir la sección eficaz de desorción total se llevaron a cabo experimentos de bombardeo electrónico de alta intensidad, obteniéndose los resultados que se presentan en la Figura 90. De acuerdo con estos resultados se deduce que el valor de la sección eficaz de desorción total es:

$$q(\text{CH}_4) = 6.2 \times 10^{-19}$$

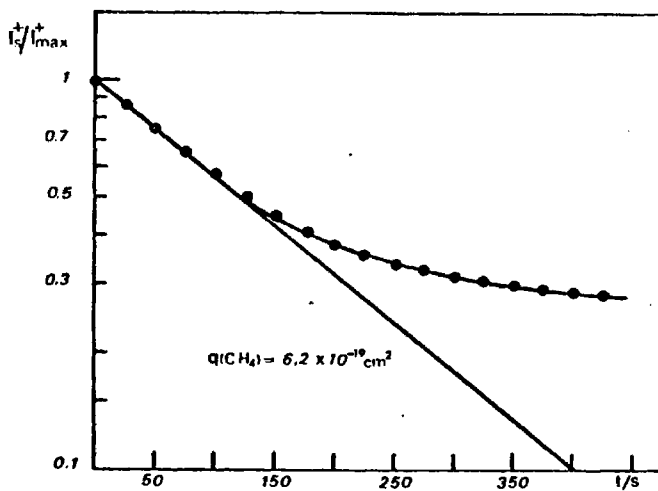


Figura 90.- Sección eficaz de desorción total para el  $CH_4$  adsorbido sobre volframio

Es conveniente señalar que el proceso de desorción electrónica no es equivalente, en este caso, al de desorción térmica, pues el  $CH_4$  no se desorbe vía los  $\beta_1$  y  $\beta_2$  del hidrógeno. Estos estados no existen más que cuando se crean, al aumentar la temperatura, durante el proceso de desorción térmica, por lo que el  $CH_4$  se desorbe por bombardeo, directamente, sin pasar por ningún estado intermedio.

También es importante señalar que, al someter una capa de  $CH_4$  a bombardeo electrónico, este gas presenta una sección eficaz de desorción total 1.5 veces mayor que la del CO. Por esta razón, al cabo de un tiempo corto de bombardeo el  $CH_4$  ha sido totalmente eliminado de la superficie, quedando únicamente el CO que contamina la capa.

#### V.5 DESORCIÓN TÉRMICA DE CAPAS OBTENIDAS POR COADSORCIÓN DE CH<sub>4</sub> Y CO

Uno de los inconvenientes que presenta el método de la desorción electrónica inducida en el estudio del proceso de coadsorción de CH<sub>4</sub> y CO es que ambos gases producen iones de la misma masa (CH<sub>4</sub><sup>+</sup> y O<sup>+</sup>) por lo que no pueden distinguirse por medios espectrométricos. Afortunadamente, las temperaturas de desorción de ambos gases son muy distintas, pudiéndose, por tanto, separar sus poblaciones por procedimientos térmicos.

En la Figura 91 se presentan los resultados de dos procesos de desorción térmica controlada de dos de las capas a que hacemos referencia (con una relación distinta de poblaciones CH<sub>4</sub>/CO), controlando simultáneamente la población de CH<sub>4</sub> y CO por medio de la corriente iónica de superficie I<sub>S</sub><sup>+</sup> (16). Como se puede observar, hasta una temperatura de unos 600 K se produce la desorción del metano ya disociado presentando los dos máximos característicos β<sub>1</sub> y β<sub>2</sub> de H<sub>2</sub> cuando el cubrimiento de CO es bajo, y presentando solo el máximo β<sub>1</sub> de H<sub>2</sub> a altos cubrimientos de CO. Se observa, también, la desorción de una pequeña cantidad del estado α del CO. A temperaturas superiores a los 600 K solo queda β - CO en la superficie, y es el responsable de la corriente iónica (O<sup>+</sup>) que todavía se observa por bombardeo electrónico.

Si se eleva aún más la temperatura, el monóxido de carbono β<sub>1</sub> desaparece como en el caso de una capa de CO puro, transformándose en β<sub>2</sub> y se desorbe de la forma estudiada en el capítulo anterior.

Es interesante el hecho de que se produzca una pequeña desorción de CO (indudablemente α-CO) a unos 420 K, como indica la Figura 91, es decir, a una temperatura ligeramente superior a la que desorbe el α-CO proveniente de una capa pura de CO. Este desplazamiento apunta la posibilidad de que tanto el estado α-CO como el β-CH<sub>4</sub>, se adsorben en los

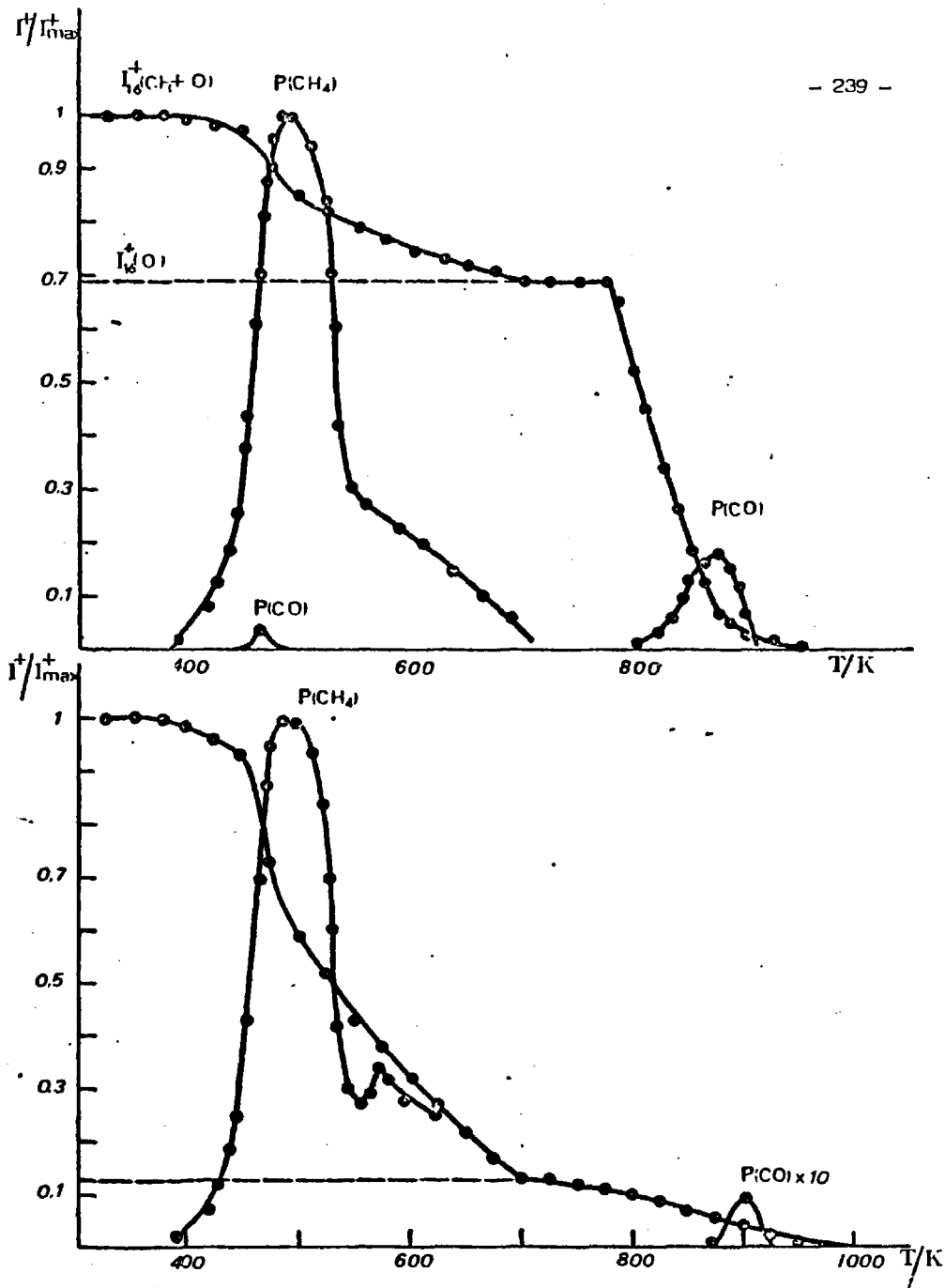


Figura 91.- Resultados experimentales de dos procesos de desorción térmica controlada de dos capas de  $CH_4$  y  $CO$  coadsorbidos en wolframio, con una relación distinta de poblaciones  $CH_4/CO$

mismos sitios, ejerciéndose efectos laterales entre una y otra especie cuyo efecto es el aumentar ligeramente la energía de adsorción del estado  $\alpha$ -CO.

Como resumen de estos procesos se puede indicar:

- 1.- El  $\text{CH}_4$  se adsorbe sobre volframio limpio sin disociar desorbiendo térmicamente en forma de hidrógeno por los estados  $\beta_1$  y  $\beta_2$  de  $\text{H}_2/\text{W}$ .
- 2.- Cuando se coadsorbe metano con monóxido de carbono, lo hace sin disociar, detectándose una disminución de su población máxima al aumentar la contaminación de CO.
- 3.- En una capa coadsorbida de  $\text{CH}_4$  y CO se observa una disminución drástica en la cantidad máxima del estado  $\alpha$ -CO (pasa de  $4 \times 10^{13}$  a  $4.6 \times 10^{11}$  moléculas/cm<sup>2</sup>) por lo que no se detecta ningún ión de masa 28, típicos de este estado.
- 4.- Al desorber térmicamente la capa  $(\text{CH}_4 + \text{CO})/\text{W}$  se observa un cambio en el mecanismo de desorción del metano, ya que la cantidad de hidrógeno desorbido por el estado  $\beta_2 - \text{H}_2$  disminuye al aumentar la concentración de CO, llegando a desaparecer completamente cuando el cubrimiento de CO llega a  $2.4 \times 10^{13}$  moléculas/cm<sup>2</sup>, lo que parece indicar que el  $\beta$ -CO se adsorbe en los "sitios"  $\beta_2 - \text{H}_2$  compitiendo con el metano.

#### V.6 REDOSIFICACION DE UNA CAPA DE $\text{CH}_4/\text{W}$ CON CO

Esta serie de experimentos está destinada a investigar la forma en que el metano y el monóxido de carbono compiten durante el proceso de adsorción. Con este objeto se provocaron desorciones térmicas de una capa de metano, en un vacío en el que la presión de CO se variaba

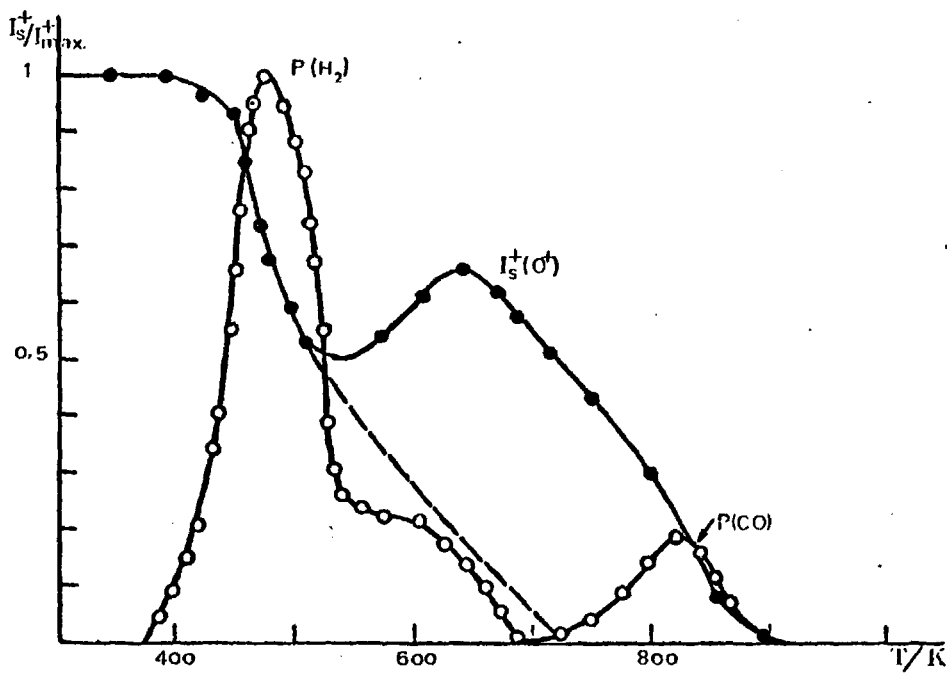


Figura 92.- Resultados experimentales obtenidos de la desorción de una capa de  $CH_4$  adsorbida en volframio, con contaminación de CO. Se puede observar la competencia entre  $CO_2$  y  $CH_4$  por los "sitios" de adsorción, pues la población de CO aumenta drásticamente cuando se ha desorbido el  $CH_4$ .

desde su valor residual  $1 \times 10^{-11}$  torr hasta  $5 \times 10^{-9}$  torr. Uno de estos resultados se ha representado en la Figura 92. Como se puede ver en esta figura, a pesar de existir en el recinto presión suficiente para formar una capa de CO, en tanto no es desorbido el  $\text{CH}_4$  no se produce ningún aumento en la población de CO, lo que indica claramente que este gas no desplaza, o desplaza débilmente, al metano previamente adsorbido (a temperaturas bajas).

Estos experimentos se han realizado a distintas presiones parciales de CO, y sus resultados se han representado en la Figura 93.

Aparte del efecto de competencia, entre el  $\text{CH}_4$  y el CO, existe otro mecanismo inhibitorio de la adsorción del CO, que es la contaminación por el carburo de wolframio que forma el carbón sobrante de la disociación del  $\text{CH}_4$ . Únicamente elevando la temperatura del sustrato se consigue que la superficie quede libre de  $\text{CW}_2$ , por difusión al interior, permitiendo de esta forma el aumento de la cantidad de CO adsorbida, que solo así llega al valor obtenido para una capa completa de CO en wolframio limpio. Este efecto se pone de manifiesto en el experimento presentado en la Figura 94, que se ha realizado de la forma siguiente:

- 1) Se forma una capa de  $\text{CH}_4/\text{W}$  con la contaminación mínima de CO posible.
- 2) Se establece una presión de CO en el sistema del orden de  $10^{-8}$  torr.
- 3) Se provoca una desorción térmica de la capa  $\text{CH}_4/\text{W}$  elevando la temperatura de la muestra a una velocidad de 1? grados Kelvin por segundo.
- 4) Se registra simultáneamente la corriente iónica de superficie  $I_S^+(\text{CH}_4) + I_S^+(0)$  y el aumento de presión parcial de  $\text{H}_2$  y de CO en el sistema.
- 5) Al llegar a los 620 K, es decir, cuando ha desorbido todo el hidrógeno proveniente de la disociación en superficie del metano, se deja fija la temperatura observándose solo un ligero aumento de la corriente de

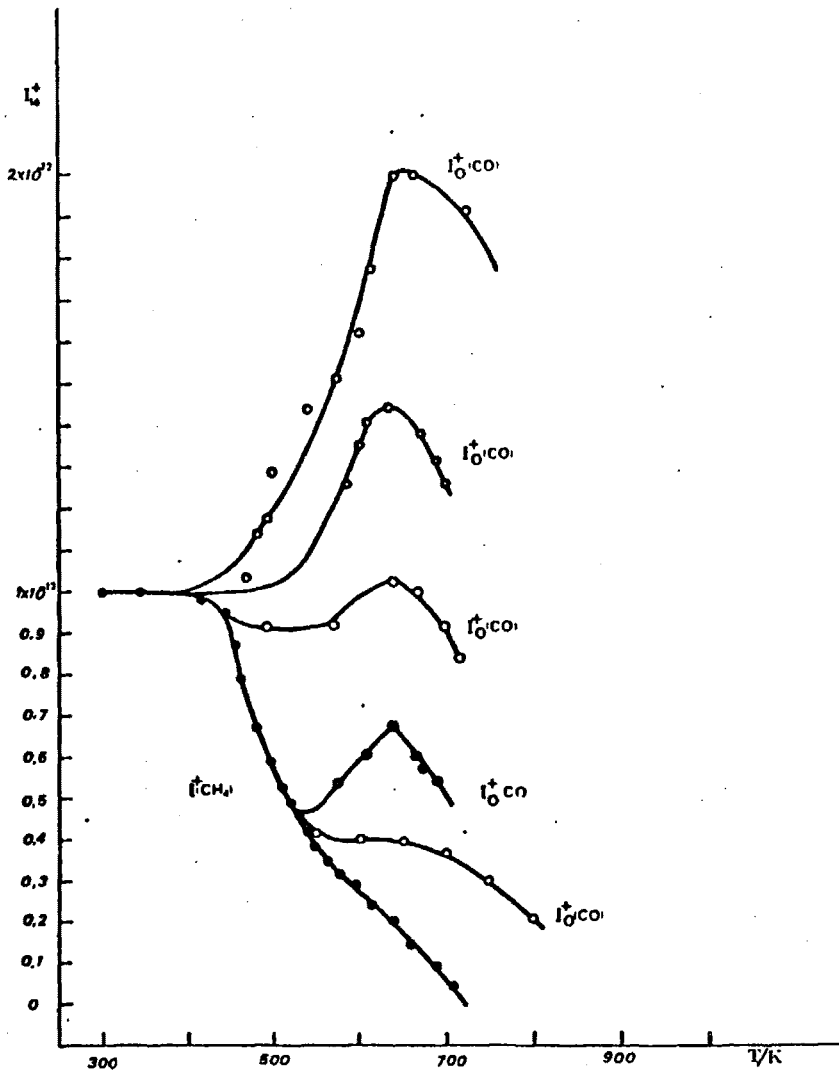


Figura 93.- Corrientes superficiales  $I_0^+(\text{CO})$  para diferentes cantidades de CO readsorbido, en función de la temperatura

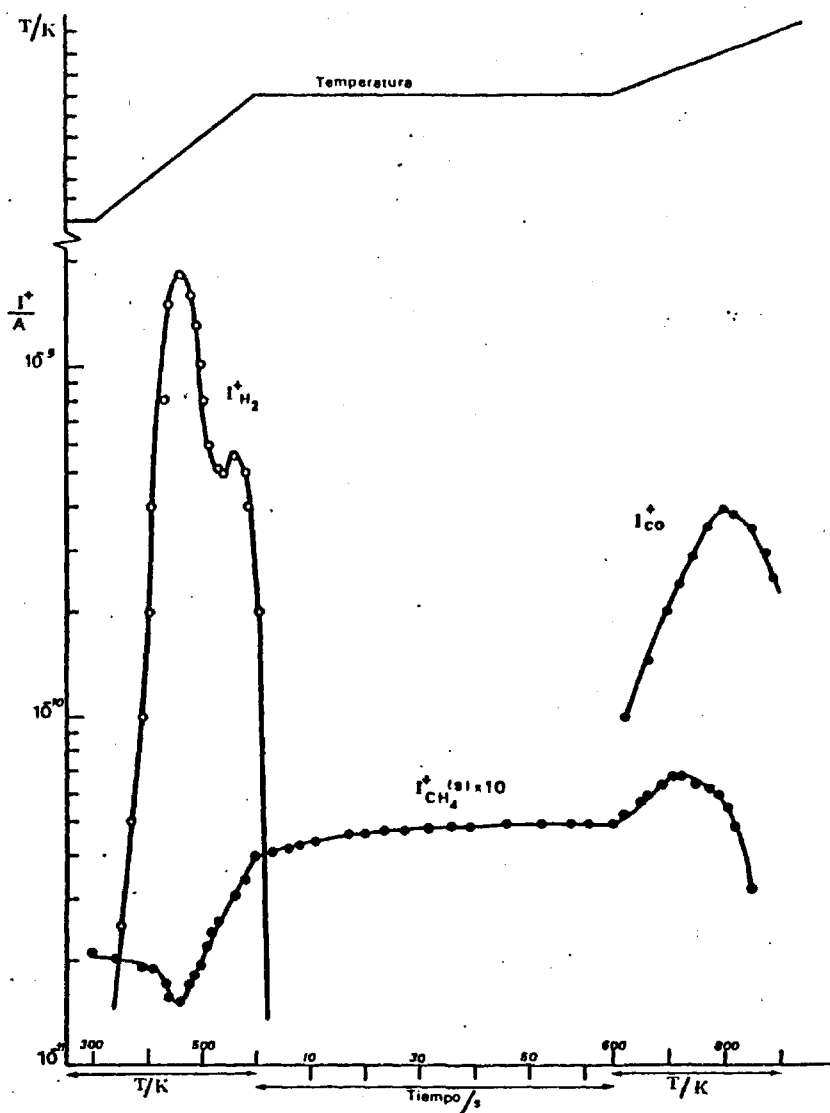


Figura 94.- Resultados experimentales de desorción térmica de una capa de  $CH_4$  adsorbido en volframio, con contaminación de CO. A los 600 K se estabiliza la temperatura durante 60 segundos, volviendo luego a elevar la temperatura

superficie  $I_S^+$  (CO) que se estabiliza al cabo de 45 segundos.

- 6) Una vez estabilizada esta corriente,  $I_S^+$  (0), (por haberse adsorbido todo el CO posible en los sitios libres del carbón, única especie que además del CO existe en superficie en ese momento) se aumenta de nuevo la temperatura a la misma velocidad. Esto provoca una mayor difusión del carbón hacia el interior, dejando más "sitios" li bres donde puede adsorberse el monóxido de carbono hasta completar casi la cantidad máxima de los estados  $\beta$ -CO. La razón para que no llegue a completarse la capa readsorbida  $\beta$ -CO es que a las temperaturas a que la superficie empieza a estar libre de carbono, comienza a desorberse el mismo CO (a una temperatura unos 100 K más baja que la correspondiente a la superficie limpia), como se puede observar en la Figura 94, por lo que la superficie no puede cubrirse completamente.

La disminución del coeficiente de captura del volframio en la adsorción de CO al aumentar el carbón en superficie, se ha comprobado en un experimento aparte. Este experimento consiste en adsorber CO en el sustrato, sin descarbonizar éste, inmediatamente después de un experimento de disociación de  $CH_4$  en fase gas con el sustrato incandescente. El resultado fué una disminución del coeficiente de captura en un factor de  $10^2$  a  $10^3$  (de forma no muy reproducible). Este hecho corrobora la explicación dada sobre los resultados de la Figura 94.

Por último, es conveniente señalar las razones por las que no se presentan resultados sobre la determinación del valor de la energía umbral de ionización. Debido a la inevitable contaminación de la capa de  $CH_4$  con CO, y a que la sección eficaz de ionización del metano es 14 veces menor que la del CO, los resultados están muy influenciados por la corriente  $I_S^+$  (0<sup>+</sup>) procedente del estado  $\beta$ -CO por lo que no se ha

hecho uso de ellos.

En la Tabla 5 se presenta un resumen de los resultados experimentales obtenidos en este Capítulo.

TABLA 5

ESPECIE ADSORBIDA	$D_1$	$D_2$
ESPECIES DESORBIDAS POR D. TERWICA	$H_2$	$H_2$
POBLACION MAXIMA	$1.2 \times 10^{14}$ moléculas/cm <sup>2</sup>	$3.6 \times 10^{13}$ moléculas/cm <sup>2</sup>
TEMPERATURA DE MAXIMO	465 K	580 K 595 K
ORDEN DE DESORCION	1	1 ? 2 ?
FACTOR PREEXPONENCIAL	$9.69 \times 10^{12} s^{-1}$	$1.2 \times 10^{13} s^{-1}$ $16.1 \times 10^{-2} m^2/molec$
ENERGIA DE DESORCION	1.2 eV (27.8 Kcal/mol)	1.5 eV (35 Kcal/mol) 1.47 eV (34 Kcal/mol) 1.57 eV (35.2 Kcal/mol)

## CAPITULO VI

### REACCION CATALITICA DE FORMACION DE CO Y CO<sub>2</sub> EN SUPERFICIE

#### VI.1 INTRODUCCION

Las primeras observaciones sobre la importancia que el contenido de carbón de los filamentos de volframio tiene sobre los procesos de superficie se debe a un trabajo de Schlier (83), desarrollado en 1958. Por esa época se había desarrollado un gran interés por los procesos secundarios que tienen lugar en los manómetros de ionización y que conducen a medidas erróneas en la presión. Entre estos procesos era conocida la discrepancia entre el valor real de la presión de oxígeno en un recinto y la lectura dada por los manómetros del tipo Bayard-Alpert (véase una revisión de este tema en la referencia (141)). Schlier, en el trabajo citado, comparó los resultados de las medidas de un manómetro de presión total con las de un espectrómetro de tipo omegatrón observando que el filamento del manómetro, en presencia de oxígeno, generaba moléculas de CO en cantidades importantes.

Estos resultados, aparte de la importancia que presentaban como aportación al problema de la medida de bajas presiones, despertaron un gran interés en el campo de estudio de los procesos de adsorción. La razón para ello es que hasta entonces, prácticamente la totalidad de los trabajos realizados sobre adsorción de oxígeno en volframio se habían realizado empleando como único instrumento de medida de presión de los gases desorbidos un manómetro de ionización de presión total, no pudiendo, por tanto, detectarse los cambios producidos por el proceso de medida de presiones en la composición de los gases residuales del sistema. El mismo Schlier, en el citado trabajo (83), observó que los productos de desorción de una capa de oxígeno puro adsorbido en volframio estaban

constituidos fundamentalmente por monóxido de carbono. Trabajando con los mismos métodos, Young (142) demostró que al calentar un filamento en presencia de oxígeno, se produce CO y CO<sub>2</sub> por reacción del oxígeno proveniente del filamento de volframio, lo que invalidaba los resultados obtenidos hasta entonces de adsorción de gases en volframio

En 1961, en un trabajo ya clásico (84), Becker, Becker y Brandes estudiaron las reacciones del oxígeno con el carbón contenido en un filamento, llegando a describir el método de descarbonización que se ha seguido desde entonces en los trabajos de adsorción en los que se emplea un sustrato de volframio y oxígeno en el sistema. Llegaron también a la conclusión de que una vez descarbonizado el filamento éste volvía a absorber carbón en los procesos de horneado del sistema o en cualquier proceso durante el cual se elevase la temperatura de las paredes de vidrio del sistema por encima de los 550 K. Estos investigadores emplearon el método de medir las presiones parciales de CO, CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> en el sistema, por medio de un espectrómetro de masas, calculando las velocidades de reacción y energías de activación de algunos procesos.

En 1965, Schisel y Trulson (143), describieron los productos de reacción del oxígeno con un filamento caliente de volframio descarbonizado, que coincidieron, como era de esperar, con los productos resultantes de la desorción de una capa de oxígeno en volframio, descritos en el Capítulo IV.

Posteriormente, en 1970, se llevó a cabo un estudio de la reacción de formación de CO en superficie, a partir de oxígeno adsorbido y carbón difundido desde el interior del sustrato, obteniéndose únicamente resultados cualitativos (48).

VI.2 DESCRIPCION DE LOS PROCESOS DE REACCION  $C + O_2 \longrightarrow CO_2$  Y  
 $2C + O_2 \longrightarrow 2 CO$  EN SUPERFICIE

Con el fin de estudiar las reacciones entre el oxígeno de la fase gas y el carbono contenido en el sustrato de tal manera que fuese posible obtener las velocidades de reacción y se procedió de la manera siguiente:

- 1) Una vez horneado el sistema, se procedió a una descarbonización ligera del sustrato (una hora a 1950 K a una presión del orden de  $10^{-6}$  torr de oxígeno).
- 2) Se abre la válvula de oxígeno del sistema, estableciéndose una presión de este gas constante.
- 3) Sin variar el flujo de gas que entra en el recinto, se eleva la temperatura del sustrato a una velocidad de unos 3 K/s aproximadamente, registrándose las presiones de equilibrio de  $CO_2$ , CO y oxígeno a cada temperatura.

Los resultados experimentales de uno de estos procesos se han representado en la Figura 95 pudiéndose deducir de ellos los siguientes puntos:

- 1) Al elevar la temperatura del sustrato por encima de los 1600 K comienza a producirse CO y  $CO_2$ , provocando el correspondiente aumento en las presiones parciales de estos gases.
- 2) Simultáneamente a la formación de estos gases se produce una disminución en la presión parcial del oxígeno causada por la transformación de este gas en otros productos.
- 3) A temperaturas muy elevadas, por encima de los 2000 K la producción de CO y  $CO_2$  disminuye, aunque la cantidad de  $O_2$  que desaparece sigue aumentando.

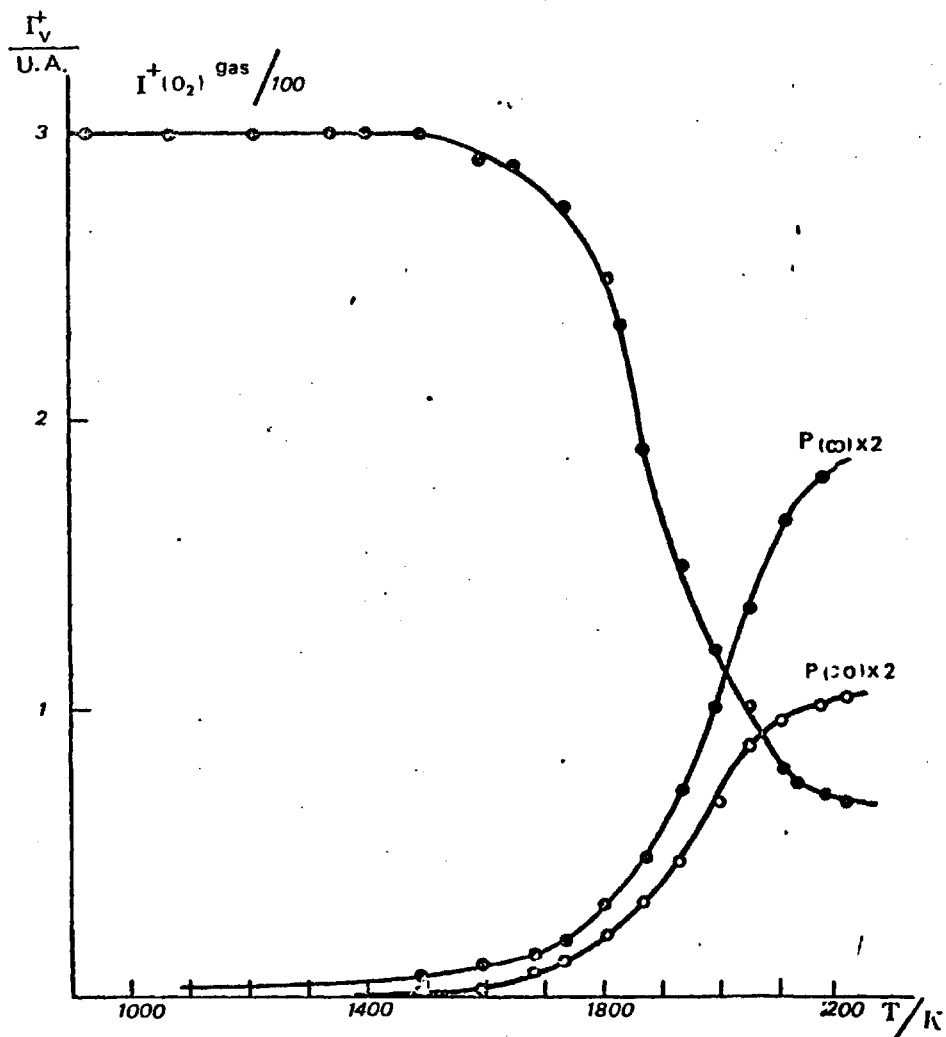
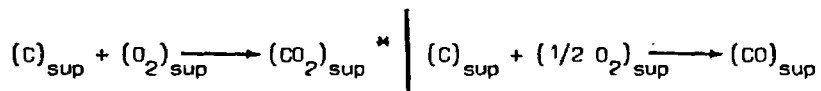


Figura 95

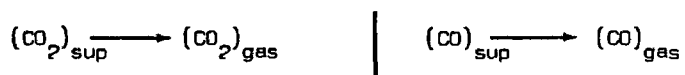
Variación de las presiones parciales de CO, CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> en el sistema, en función de la temperatura del sustrato.

Los procesos que conducen a la producción de los compuestos del carbono, de acuerdo con lo dicho en la introducción, son los siguientes:

- 1.- Adsorción de una molécula de oxígeno, de las que se encuentran en la fase gas, quedando fijada en la superficie  $(O_2)_{\text{gas}} \longrightarrow (O_2)_{\text{sup}}$ .
- 2.- Llegada a la superficie de un átomo de carbón, procedente del interior del substrato por difusión  $(C)_{\text{metal}} \longrightarrow (C)_{\text{sup}}$ .
- 3.- Reacción de formación del  $CO_2$  o del  $CO$  a partir de los elementos que han llegado a la superficie



- 4.- Desorción del producto resultante de la reacción



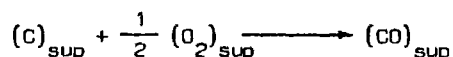
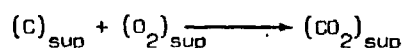
De esta descripción de los diferentes pasos que forman el proceso catalítico se pueden deducir algunas condiciones que deben cumplirse para que este proceso no se interrumpa.

La energía de activación para la desorción de los productos  $CO$  y  $CO_2$  debe ser menor que la energía de activación de desorción de los reactantes,  $O_2$  y  $C$ . Si esta condición no se cumpliera el oxígeno sería desplazado por el  $CO$  y el  $CO_2$ , produciéndose un bloqueo del catalizador.

---

\* Probablemente la reacción  $C + O_2 \longrightarrow CO_2$  procede en dos etapas  
 $C + 1/2 O_2 \longrightarrow CO$  ,  $CO + 1/2 O_2 \longrightarrow CO_2$

La energía de activación de la reacción en superficie



debe ser mayor que la de desorción de los productos CO, CO<sub>2</sub> y menor que la de desorción de los reactantes. De otra forma no se encontrarían en la superficie los sitios libres o los elementos suficientes para que se produjese la reacción.

La temperatura de trabajo debe ser tal que se produzca una fuerte desorción de los productos y una débil o despreciable desorción de los reactantes, C y O<sub>2</sub>, pero esta temperatura debe ser suficiente para que se produzca la reacción con suficiente velocidad. De esta manera al desorberse el CO y el CO<sub>2</sub> apenas se forman, dejan sitios libres para que se adsorba nuevamente el oxígeno y siga produciéndose la reacción de formación.

La diferencia entre la energía de desorción de los productos y la de los reactantes debe ser la mayor posible. De esta forma la velocidad de desorción del CO y CO<sub>2</sub> será mucho mayor que la del O<sub>2</sub>, además éste permite aumentar la temperatura de trabajo hasta el punto más conveniente para la velocidad de la reacción en superficie.

Finalmente hay que señalar que la energía de activación de la reacción total es la más alta de las correspondientes a los procesos descritos (El proceso de mayor energía de activación se dice que controla la velocidad de toda la reacción).

Con el fin de estudiar las velocidades de reacción y energías de activación de los procesos estudiados, se procedió a representar las curvas de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  de la Figura 95 en forma de Arrhenius, así como la variación de la presión de oxígeno durante el experimento. El resultado se muestra en la Figura 96. En ella se puede observar que tanto la formación del monóxido de carbono como la del dióxido presentan la misma pendiente, es decir, la misma energía de activación (1.96 eV), en tanto que la curva correspondiente a la desaparición del oxígeno presenta una mayor energía de activación. Estos hechos indican, de acuerdo con la discusión presentada en este mismo apartado, que los procesos que conducen a la formación de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  tienen en común el mecanismo que marca la velocidad de reacción. Por las mismas razones, pue-

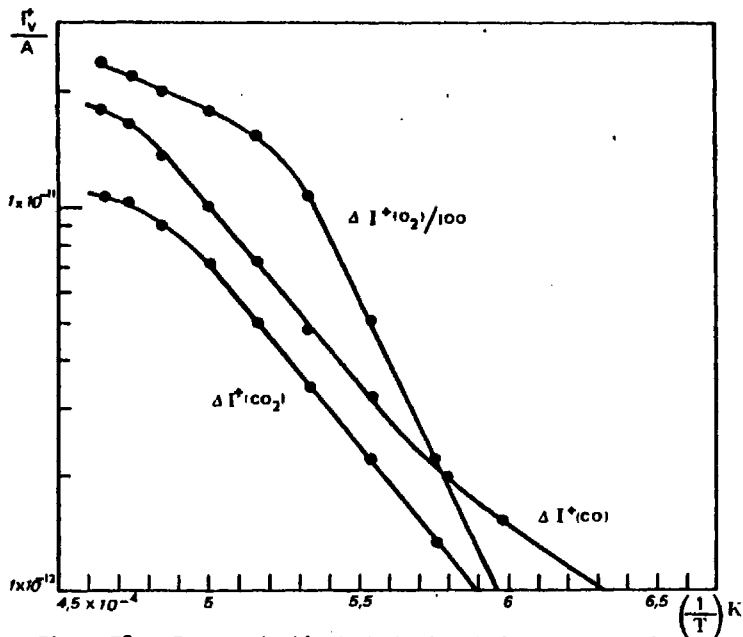


Figura 96.- Representación de Arrhenius de las curvas de la Figura 95.

de verse que el proceso de desaparición del oxígeno se debe a otros fenómenos diferentes de la formación del CO y CO<sub>2</sub> o bien el mecanismo que controla la reacción es distinto.

Volviendo a la formación de CO y CO<sub>2</sub>, tema de este apartado y una vez conocida la energía de activación de las reacciones, 1.96 eV, (45.30 Kcal/mol), se puede investigar cual es el proceso de los enumerados en este apartado, que controla la reacción:

- 1.- Adsorción de una molécula de oxígeno en la superficie: No presenta energía de activación.
- 2.- Difusión de un átomo de carbono a la superficie desde el interior del substrato: Energía de activación desconocida.
- 3.- Reacciones de formación de CO y CO<sub>2</sub> : Dada la enorme estabilidad de estas moléculas, la energía de activación para estas reacciones debe ser muy baja.
- 4.- Desorción de CO y CO<sub>2</sub> adsorbido. El CO desorbe con energías de 0.81, 1.65, 2.45, 2.73 y 2.94 eV y el CO<sub>2</sub> con una energía de menos de 1.2 eV (145).

Se deduce, pues, de estos datos que el proceso que controla la reacción debe ser la llegada de carbón a la superficie, de acuerdo con Becker y otros (84). Por esta razón se expone a continuación este proceso con más detalle.

### VI.3 DIFUSION DEL CARBON DESDE EL INTERIOR DEL SUBSTRATO A LA SUPERFICIE

Supongamos que el substrato, antes de comenzar el experimento cuyos resultados se han representado en la Figura 95, presenta una concentración de carbón de  $n$  partículas por centímetro cúbico. La densidad de corriente de partículas debida a la difusión,  $\bar{J}_n$ , de acuerdo

con la ley de Fick (144) es:

$$\bar{J}_n = - D \text{ grad } n \quad (\text{VI} - 1)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión. Si a esta ecuación se añade la de conservación de partículas

$$\text{div } \bar{J}_n + \frac{\partial n}{\partial t} = 0 \quad (\text{VI} - 2)$$

se llega a la ecuación de difusión que, en una dimensión, es:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (\text{VI} - 3)$$

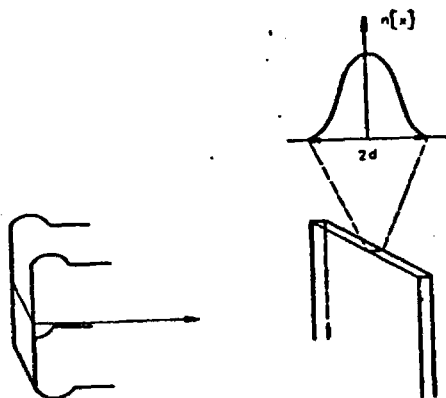


Figura 97.

Distribución de los átomos de carbono en el sustrato.

Las dimensiones del sustrato empleado en este trabajo son:  $2 \times 10^{-3}$  cm de espesor,  $5 \times 10^{-1}$  cm de anchura y 2 cm de longitud, por lo que se le puede considerar que se trata, para mayor sencillez, de una lámina infinita en dos dimensiones, de espesor  $2d = 2 \times 10^{-3}$  cm y cuya distribución inicial de carbono está dada por la función  $n = n(x)$  (Figura 97).

Como se ha supuesto que la llegada de partículas de carbón a la superficie es el mecanismo que controla las reacciones de formación de CO y CO<sub>2</sub>, supondremos que la concentración de átomos en las caras es despreciable; esta suposición equivale a decir que los átomos de carbono reaccionan con el oxígeno adsorbido en el instante mismo en que llegan a la superficie. Así pues, en condiciones estacionarias:

$$n(x = d) = n(x = -d) = 0 \quad (\text{VI} - 4)$$

En cuanto a las condiciones iniciales, es decir, la distribución del carbono  $n(x, t = 0)$ , antes de comenzar el experimento pueden ser cualesquiera; por este motivo el mejor modo de expresarlas de una forma sencilla es desarrollar  $n(x, t = 0)$  en serie de Fourier, tomando como funciones ortogonales las funciones  $\cos n \frac{x}{d} \pi$  que cumplen con la condición (VI - 4). Así:

$$n(x, t = 0) = \sum_n a_n(t) \cos n \frac{x}{d} \pi \quad (\text{VI} - 5)$$

donde la dependencia temporal la llevan los coeficientes; los valores de  $a_n(t = 0)$  pueden obtenerse por los medios usuales, una vez conocido  $n(x, t = 0)$ , y el contenido total de carbono del substrato es:

$$\text{Contenido total en átomos por unidad de volumen} = \frac{1}{d} \int_{-d/2}^{d/2} n(x, t=0) dx \quad (\text{VI} - 6)$$

Con objeto de hallar la solución de (VI - 3) llevamos a esta expresión el desarrollo en serie (VI - 5) obteniéndose:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} \Rightarrow \quad (\text{VI} - 7a)$$

$$\sum_n \cos n \frac{x}{d} \pi \frac{d a_n(t)}{dt} = -D \sum_n a_n(t) \frac{n^2 \pi^2}{d^2} \cos n \frac{x}{d} \pi \quad (\text{VI} - 7b)$$

Si se multiplican ambos miembros de esta expresión por  $\cos n \frac{x}{d} \pi$ , se obtienen las  $n$  ecuaciones siguientes:

$$\frac{d a_n(t)}{dt} = -D a_n(t) \frac{n^2 \pi^2}{d^2} ; n = 1 \dots \infty \quad (\text{VI} - 8)$$

que una vez resueltas, conducen a la expresión de la variación de los coeficientes del desarrollo (VI - 5) con el tiempo:

$$a_n(t) = a_n(t=0) e^{-D \frac{n^2 \pi^2}{d^2} t} \quad n = 1 \dots \infty \quad (\text{VI} - 9)$$

Si se hace:

$$A = \frac{\pi^2 D}{d^2} \quad (\text{VI} - 10)$$

la solución de la ecuación de difusión puede escribirse:

$$\begin{aligned}
 n(x,t) &= \sum_{n=1}^{\infty} ( a_n(t=0) \cos n \frac{x}{d} \pi ) \exp (- n^2 A t) = \\
 &= A_1 e^{-At} + A_2 e^{-4 At} + A_3 e^{-9 At} + A_4 e^{-16At} + \dots
 \end{aligned}
 \tag{VI - 11}$$

donde se ve claramente que para tiempos superiores a  $\frac{1}{2A}$  la expresión (VI - 11) puede escribirse:

$$n(x,t) = a_1(t=0) \cos \frac{x}{d} \pi \exp (D \frac{\pi^2}{d^2} t) \tag{VI - 12}$$

Aplicando a esta expresión la ley de Fick se llega a la conclusión de que la cantidad de carbono que llega a la unidad de superficie en la unidad de tiempo es, de acuerdo con la ecuación (VI - 1):

$$J_n = -D \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} \tag{VI - 13}$$

$$J_n(x) = D a_1(t=0) \frac{1}{d} \operatorname{sen} \frac{x}{d} \pi e^{-D \frac{\pi^2}{d^2} t} \tag{VI - 14}$$

$$J_n(x = \frac{d}{2}) = D a_1(t=0) \frac{1}{d} e^{-D \frac{\pi^2}{d^2} t} \tag{VI - 15}$$

Para  $t = 0$ , es decir, en el momento de comenzar nuestro experimento (con el cristal ya descarbonizado una hora) la densidad de carbón en el substrato y la corriente  $J_n(x)$  de difusión, son las indicadas en la Figura 98.

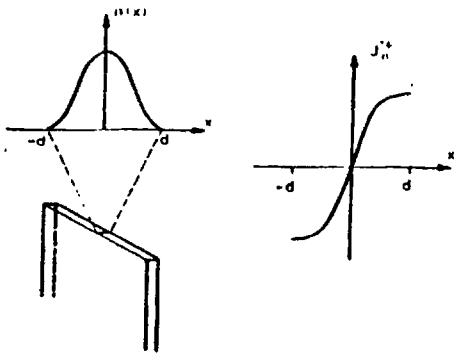


Figura 98.-

Distribución y densidad de corriente de los átomos de carbono en el sustrato.

El contenido de carbón en el sustrato, por unidad de volumen es:

$$\text{concentración: } \frac{2 a_1}{\pi} \quad (\text{VI - 17})$$

y la velocidad de salida de carbón a la superficie, por unidad de área, es:

$$I_n = Da_1(t=0) \frac{1}{d} e^{-(D \pi^2/d^2)t} \quad (\text{VI - 18})$$

#### VI.4 DETERMINACION DEL COEFICIENTE DE DIFUSION Y DE LA CANTIDAD DE CARBON CONTENIDA EN EL SUBSTRATO

Una vez obtenida la expresión de la cantidad de carbón que llega a la superficie, se puede obtener el valor del coeficiente de difusión del proceso a partir de resultados experimentales. Con este fin se llevaron a cabo experimentos de descarbonización, manteniendo el sustrato a una temperatura de 1950 K en una atmósfera de oxígeno de  $2 \times 10^{-5}$  torr. A intervalos de una hora, se cerraba la válvula hasta establecer en el sistema una presión de  $3 \times 10^{-7}$  torr de oxígeno, que permitía mayor exactitud en las medidas, y se determinaban las presiones de CO y CO<sub>2</sub> que se alcanzan en el sistema una vez establecido el equilibrio, a distintas temperaturas. Los resultados de estos experimentos para el CO<sub>2</sub> y para tiempos de descarbonización de 1, 2, 3, 4 y 5 horas se han representado en la Figura 99 en forma de Arrhenius. Como puede verse, la can

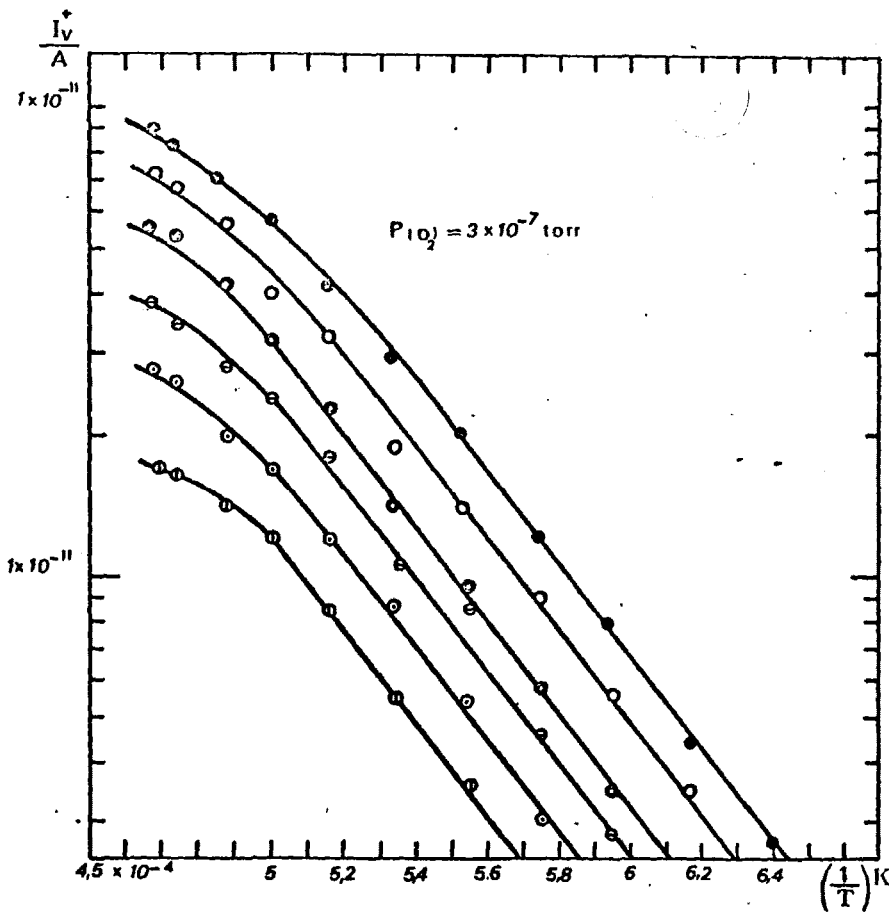


Figura 99.

Representación de Arrhenius de la variación de las presiones parciales de  $CO_2$  para distintos contenidos de carbón en el cristal. Entre dos curvas sucesivas se ha descarbonizado el sustrato durante una hora a 2000 K y en una atmósfera de  $2 \times 10^{-5}$  torr de  $O_2$ .

tividad de carbón que va llegando a la superficie disminuye al aumentar el tiempo de descarbonización, de acuerdo con lo que se esperaba.

La formación de  $\text{CO}_2$  después de sucesivos procesos de descarbonización, presenta la misma energía de activación que antes de este tratamiento (véase la Figura 96), lo que indica que el mecanismo de la formación de este gas no varía al disminuir la concentración de carbón en el substrato. En los experimentos presentados en la Figura 99, la velocidad de llegada de átomos de carbono a la superficie disminuye hasta 5 veces, lo que se logra con cinco horas de descarbonización en las condiciones citadas.

Como resumen de los experimentos citados, se han representado en la Figura 100 la cantidad total de carbono transformado en  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  en función de la temperatura, obtenida de las medidas a que nos estamos refiriendo. Los puntos de la Figura 100 corresponden a las cantidades medidas hasta una temperatura de 2000 K o inferiores. A partir de esta temperatura se observa en la Figura 99 que las curvas experimentales se apartan de las rectas teóricas. Este hecho se ha interpretado

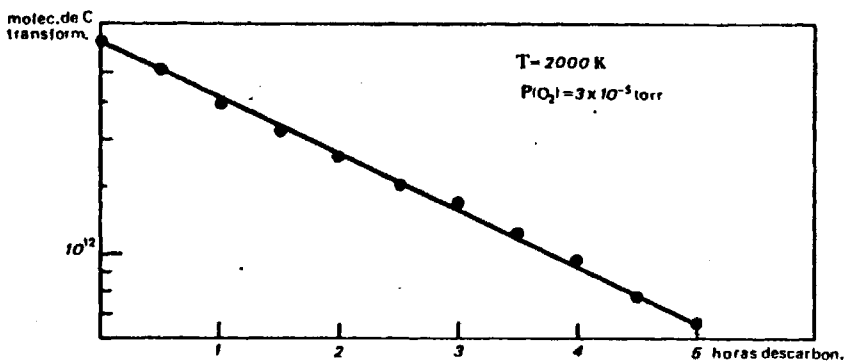


Figura 100.- Moléculas de carbono transformadas en  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  en función del tiempo de descarbonización (llevada a cabo a 2000 K y  $3 \times 10^{-7}$  torr de oxígeno).

como señal de que la cantidad de oxígeno que cubre la superficie a esas temperaturas es insuficiente para reaccionar con el carbón que llega, difundiendo desde el interior, ya sea porque la presión es insuficiente o porque permanezcan un tiempo demasiado corto. Otra alternativa es ver en esta disminución del mismo volframio del sustrato, el cual se deposita en las paredes y hace de "getter".

Aplicando la ecuación (VI - 4) a los resultados experimentales de la Figura 100, se obtiene que el número de moléculas que llegan a la superficie se hace  $e^{(2.718)}$  veces menor al cabo de 3 horas, o  $1.08 \times 10^{14}$  segundos, de acuerdo con este valor, de la ecuación (VI-15) se deduce el valor del coeficiente de difusión D :

$$D = \frac{d^2}{\pi^2 1.08 \times 10^4} = 3.75 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ a } 2000 \text{ K} \quad (\text{VI} - 19)$$

Como en el momento de comenzar el experimento el número de moléculas que alcanzan la superficie es, de acuerdo con los resultados experimentales de la Figura 100,  $3.6 \times 10^{12}$  y el sustrato presenta un área de  $2 \text{ cm}^2$ ,  $J_n = 1.8 \times 10^{12}$  moléculas/cm<sup>2</sup>, de donde se deduce el valor del coeficiente  $a_1$  ( $t = 0$ ), aplicando la expresión (VI - 18):

$$a_1 = \frac{1.8 \times 10^{12} \times 2 \times 10^{-3}}{3.75 \times 10^{-11}} = 9.6 \times 10^{19} \quad (\text{VI} - 20)$$

y el número de átomos de carbón que existen en el sustrato por unidad de volumen, de acuerdo con la expresión (VI - 17), es:

$$\text{concentración} = \frac{2 \times 9.6 \times 10^{19}}{\pi} = 6.11 \times 10^{19}$$

Como  $1 \text{ cm}^3$  de volframio contiene  $6.3 \times 10^{22}$  átomos de volframio, se desprende que la cantidad de carbón contenido en nuestro sustrato es, en este punto, de  $3.2 \times 10^{-5}$ , es decir del 0.097 % de impureza\* ( $\approx 0.1$  %). Esta cantidad de carbón, a pesar de ser tan reducida, ocasiona una contaminación muy importante, como se acaba de ver, no solo en el sustrato, sino también en el gas residual.

#### VI.4-1 Variación del coeficiente de difusión, D, con la temperatura

Si se aplica la expresión (VI - 15) a los resultados de la Figura 99, se observa que la cantidad de moléculas de  $\text{CO}_2$  que se forman varía con la temperatura de forma logarítmica, presentando una energía de activación de 1.96 eV (45.30 Kcal/mol). Esta energía de activación puede corresponder en principio, a la reacción de formación del CO en superficie o a la difusión del carbono en el sólido. Si se supone, de acuerdo con Becker y otros (84), que el proceso que marca la cinética es el de difusión, aplicando la expresión (VI - 15) se obtiene:

$$D = D_0 e^{-45.30/RT} = 3.75 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ para } T = 2000\text{K}$$

$$D_0 = 3.11 \times 10^{-6} \quad (\text{VI - 22})$$

(el valor obtenido por Becker (84) es  $D = 1.6 \times 10^{-6} \times e^{-50.71/RT}$ ), y con estos valores se puede escribir la expresión general del número de átomos de carbono que se difunden hacia la superficie al cabo de un tiempo  $t$  y en un área unidad, aplicando la expresión (VI - 15).

\* La pureza del volframio es inicialmente de 9995 %, según el fabricante.

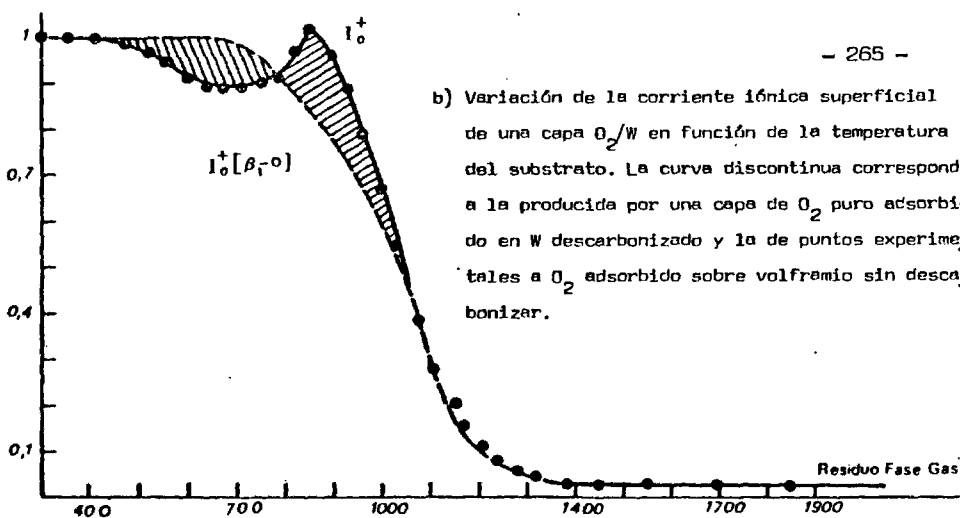
#### VI.5 RELACION ENTRE LOS PROCESOS DE FORMACION DE CO Y CO<sub>2</sub> EN SUPERFICIE Y LOS DE ADSORCION DESORCION

Con objeto de estudiar las conexiones existentes entre ambos procesos, se llevó a cabo el experimento siguiente:

- 1) Con el substrato sin descarbonizar completamente y una vez desorbidos los gases por medio de un "flash" como se ha descrito, se adsorbe una monocapa de oxígeno, sobre la superficie.
- 2) A continuación se procede a desorber capa por medio de un aumento programado de temperatura (13 K/s).
- 3) Simultáneamente se somete el substrato a bombardeo electrónico débil y de superficie y los aumentos de las presiones de los distintos gases en el sistema, en función de la temperatura.

El resultado de estos experimentos se ha representado en la Figura 101 a). La parte superior, línea continua, representa el espectro de desorción de una monocapa de O<sub>2</sub>/W que está compuesto exclusivamente de CO y óxidos de volframio (que no se muestran en la figura). Esta curva presenta dos máximos: el correspondiente a la desorción del estado  $\alpha$ -CO en presencia de carbón a 470 K (véase apartado V.5) y el correspondiente a la desorción del pico  $\beta$ -Co a 920 K. La línea discontinua de esta figura representa la cantidad de CO formado a partir del oxígeno de la fase gas, y no se observa cuando la presión de oxígeno es muy baja durante el proceso de desorción. Ligeramente por debajo de la curva del CO discontinua a que nos referimos, se encuentra la correspondiente a la formación del CO<sub>2</sub>, que no se ha representado, pero que guarda con la anterior la misma relación que en las figuras 95 y 96.

En la Figura 101 b) se ha representado la corriente producida por ionización superficial en la capa O<sub>2</sub>/W. Aunque la totalidad de



b) Variación de la corriente iónica superficial de una capa  $O_2/W$  en función de la temperatura del sustrato. La curva discontinua corresponde a la producida por una capa de  $O_2$  puro adsorbido en W descarbonizado y la de puntos experimentales a  $O_2$  adsorbido sobre volfrámio sin descarbonizar.

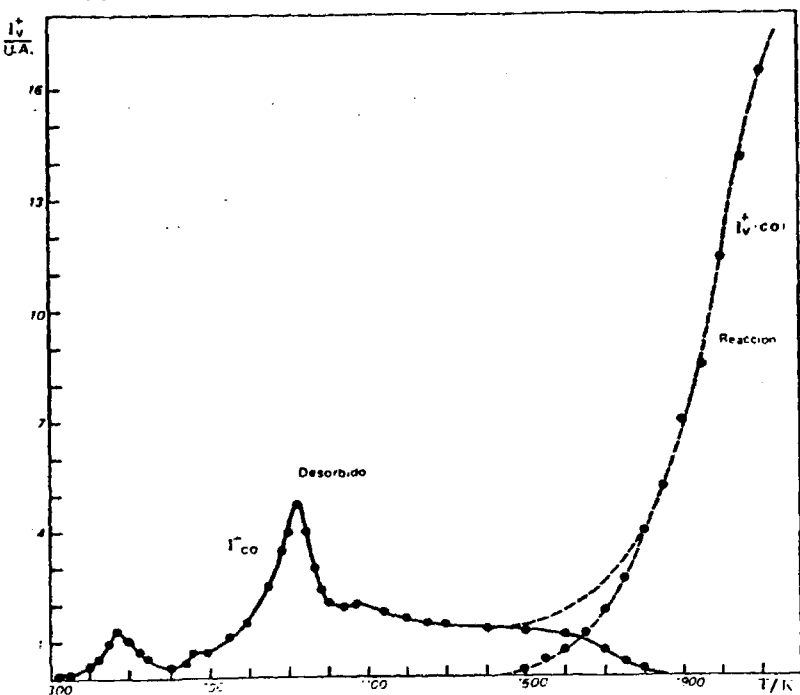


Figura 101.- a) Espectro de desorción de una capa de  $O_2/W$ , compuesto exclusivamente de CO y de óxidos de volfrámio que no se muestran (línea continua). Cantidad de CO formado a partir del oxígeno en la fase gas (línea discontinua).

la corriente medida corresponde a iones de masa 16, se ha llevado a cabo una descomposición de ésta, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los capítulos anteriores. La curva discontinua corresponde a la corriente iónica que produce una capa de oxígeno pura. Como puede verse, la primera desviación del comportamiento correspondiente a una superficie sin carbono, es la que se produce a unos 430 K. A esta temperatura disminuye la población de oxígeno en superficie (y, por tanto, la corriente iónica superficial). La explicación que se da a este hecho es la siguiente:

- 1.- La serie de "flashes" que sufre el filamento para limpiar su superficie (punto 1º de este experimento), provoca una difusión de carbono a las caras del cristal. Este carbono no reacciona para formar CO y CO<sub>2</sub>, ya que el proceso se realiza en alto vacío, por lo que queda en la superficie.
- 2.- Al adsorberse el oxígeno sobre la superficie del wolframio contaminada por carbón, reacciona con éste cuando la temperatura es suficientemente elevada como para adquirir la energía de activación.
- 3.- El resultado de esta reacción es, como era de esperar, la formación de CO<sup>\*</sup>; parte de este CO se forma en el estado  $\alpha$ , pues desorbe a unos 470 K que, como se recordará, es la temperatura a la que desorbe el  $\alpha$ -CO en presencia de carbón (ver apartado V.5).
- 4.- Una vez desorbido el  $\alpha$ -CO sigue disminuyendo el cubrimiento de oxígeno, lo que debe obedecer a la transformación  $(\beta_2 - O_2/W) \longrightarrow (\beta_2^{\cdot} - O_2/W)$ , como se vió que ocurre con oxígeno adsorbido en vol-

\* El CO<sub>2</sub> solo se forma en presencia de oxígeno superabundante, lo que ocurre cuando la presión de oxígeno es elevada durante el proceso.

framio limpio (el carbón que se encontraba en la superficie, como consecuencia del "flash" de limpieza ha sido eliminado y todavía no ha empezado a llegar el difundido).

- 5.- A partir de los 750 K, aproximadamente, comienza a observarse un aumento de corriente iónica superficial debida a la formación de CO. Esta formación se produce por reacción del oxígeno con el carbón que comienza a llegar a la superficie difundido desde el interior del sustrato.
- 6.- El monóxido de carbono formado en esta etapa se desorbe, al seguir aumentando la temperatura a unos 920 K, lo que indica que el CO se ha formado en los estados  $\beta$ .
- 7.- A partir de aquí aumenta la cantidad de carbono difundido a la superficie y, por lo tanto, la cantidad de CO desorbido; a estas temperaturas la formación de CO compite con la de los óxidos de wolframio, de igual manera que en el caso en que existe presión de oxígeno.
- 8.- A partir de los 1500 K, cuando la presión de  $O_2$  es muy baja, la cantidad de CO desorbida disminuye, por carencia de oxígeno en superficie, hasta hacerse prácticamente nula a los 1800 K.
- 9.- En el caso en que el experimento se lleve a cabo a presión de oxígeno elevado, las cantidades de CO y  $CO_2$  formadas siguen aumentando con la temperatura, como se ha estudiado en el apartado anterior.

#### VI.6 REACCIONES DE FORMACION DE OXIDOS DE VOLFRAMIO

Los resultados experimentales mostrados en la Figura 96 permiten comparar la cantidad de oxígeno que desaparece al aumentar la temperatura, con la cantidad de oxígeno que reacciona con el carbón del

substrato para formar CO y CO<sub>2</sub>. Se puede observar que la cantidad de oxígeno que desaparece es del orden de 10 veces superior a la del que reacciona con el carbón; en efecto, a una presión de  $3 \times 10^{-7}$  torr de oxígeno, el substrato recibe en sus  $2 \text{ cm}^2$  de superficie, el impacto de:

$$\nu P A = 5.2 \times 10^{20} \times 2 \times 3 \times 10^{-7} = 3.1 \times 10^{14} \text{ moléculas/s}$$

Si se estudia, por ejemplo, el punto correspondiente a 1875 K ( $\frac{1}{T} = 5.33 \times 10^{-4}$ ) la presión de oxígeno se ha reducido a  $1.9 \times 10^{-7}$  torr, con lo que el número de impactos que recibe el substrato es

$$\nu P A = 2 \times 10^{14} \text{ moléculas/s.}$$

Si todas estas moléculas se convirtiesen en CO y CO<sub>2</sub> la presión alcanzada en el sistema, en equilibrio, sería:

$$P(\text{CO} + P(\text{CO}_2)) \approx 1.2 \times 10^{-7} \text{ torr}$$

correspondiente a la formación de  $2.2 \times 10^{12}$  moléculas de CO y  $1.6 \times 10^{12}$  de CO<sub>2</sub>.

La presión medida es:

$$P(\text{CO}) + P(\text{CO}_2) = 3.9 \times 10^{-9} \text{ torr}$$

que es unas 30 veces menor, lo que indica que a esta temperatura el 98.6 % de las moléculas de O<sub>2</sub> incidentes no encuentran carbono en la superficie para reaccionar con él. Por esta razón a temperaturas bajas en la región en que los puntos experimentales coinciden con las rectas

de Arrhenius ( $< 180$  K), existe una superabundancia de oxígeno que permite que todo el carbono que llega a la superficie se oxide. El resto del oxígeno forma óxidos de volframio, como se vió que ocurría cuando se desorbía una capa de oxígeno puro (véase Capítulo IV).

El mecanismo de formación de estos óxidos de volframio parece claro si se tienen en cuenta los resultados de la desorción de  $O_2/W$ . Como se recordará, la energía menor de formación de óxidos corresponde al  $WO_2$ , que desorbe a unos 1400 K con una energía de 3.9 eV<sup>\*\*</sup>. Este proceso debe ser el mismo que el responsable de la desaparición del oxígeno, en el caso que nos ocupa, pues la energía de activación de este proceso es, como se ve en la Figura 96, de 3.5 eV, muy próxima a la citada; la diferencia puede deberse a la presencia de carbón en la superficie.

Este proceso de oxidación del volframio, con proyección de los óxidos hacia las paredes fué descrito por Langmuir (146) en 1913, al explicar el proceso de ennegrecimiento del vidrio que envuelve el filamento de las lámparas de filamento de volframio.

Se ha visto que los procesos de oxidación de carbón y volframio en superficie tienen lugar de forma simultánea, es decir, compiten. No obstante, como la energía de oxidación del carbón es sensiblemente menor que la de formación de  $W_nO_m$ , solo el oxígeno "sobrante" de la primera reacción será el que pueda entrar a tomar parte en la segunda. Cuando no hay "suficiente" oxígeno en la superficie para que ocurran ambas reacciones, los puntos experimentales se separan de las

---

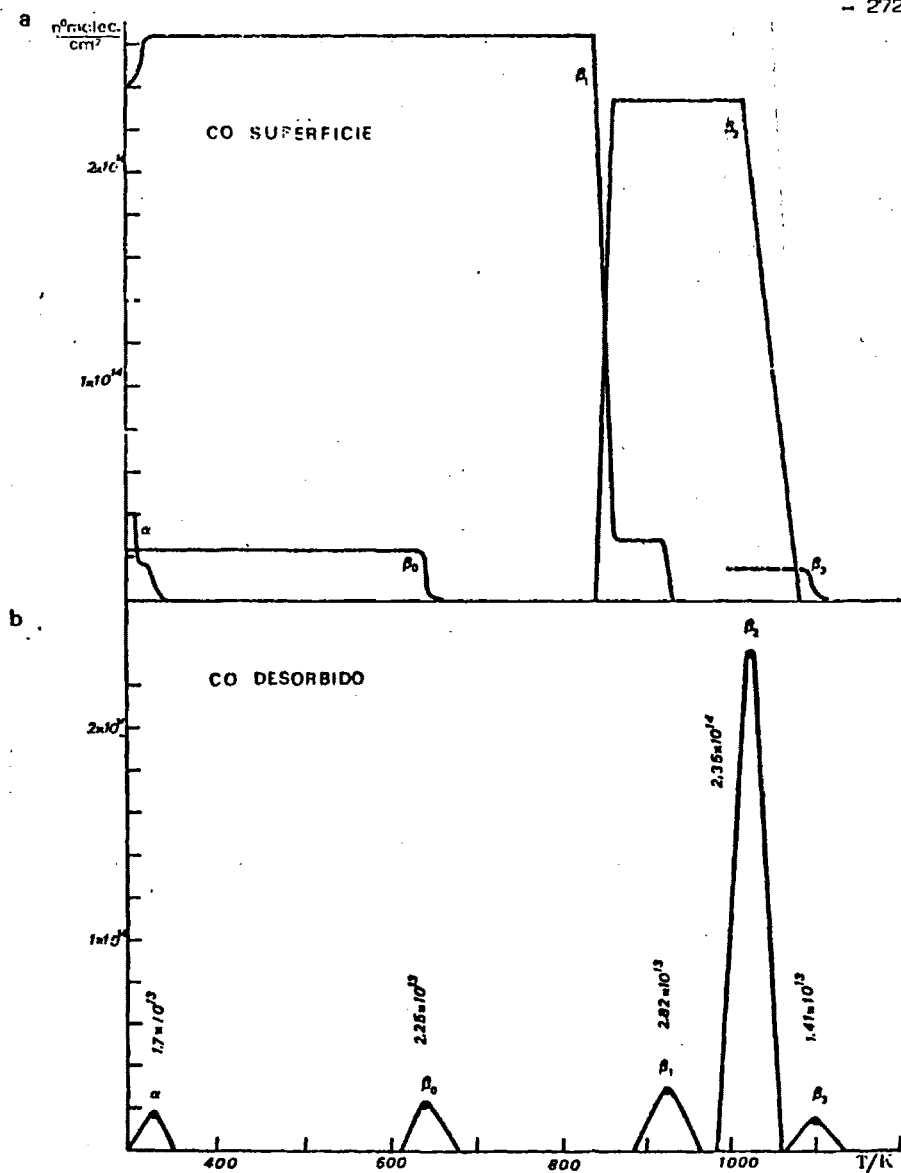
<sup>\*\*</sup> Es evidente que simultáneamente al  $WO_2$ , se forman otros óxidos con otras energías de activación superiores, por esta razón es justamente el proceso de formación del  $WO_2$  el que "controla" la cinética.

rectas de Arrhenius. Esta separación ocurre para el proceso de oxidación del volframio a unos 1800 K, y para el de oxidación del carbono a unos 2000 K. A 2230 K la competencia entre ambos procesos es clara pues de  $7 \times 10^{13}$  moléculas que inciden sobre el sustrato,  $4.2 \times 10^{12}$  se convierten en CO,  $5.17 \times 10^{12}$  en CO<sub>2</sub> y  $6.1 \times 10^{13}$  en óxidos de volframio, es decir, un 8 % frente a un 98.6 % a 1875 K.

## CONCLUSIONES

### 1.- PROCESOS DE ADSORCION-DESORCION DE CO/W

- 1º.- Al adsorberse CO sobre volframio policristalino a temperatura ambiente, se forman dos capas: la capa  $\alpha$ -CO y la capa  $\beta$ -CO.
- 2º.- Por bombardeo electrónico la capa  $\alpha$ -CO produce iones de masa 28 ( $\text{CO}^+$ ), con un máximo para la energía inicial de iones a 1.8 eV. La sección eficaz de ionización calculada para esta capa es  $q^+ = 3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  y la sección eficaz de desorción total es  $q = 5.1 \times 10^{-18}$ .
- 3º.- Por bombardeo electrónico la capa  $\beta$ -CO produce iones de masa 16 ( $\text{O}^+$ ), con un máximo para la energía inicial de iones a unos 6.5 eV. Se han calculado las secciones eficaces de ionización para los estados  $\beta_0$  y  $\beta_1$  obteniéndose  $6.9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  y  $4.3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ .
- 4º.- Por tratamiento térmico, parte de la capa  $\alpha$ -CO desorbe a 330 K con una energía de 0.81 eV, dando CO, y parte se transforma a  $\beta$ -CO a la temperatura de 390 K, con una energía de activación de 0.96 eV (22.29 Kcal/mol).
- 5º.- Por tratamiento térmico, la capa  $\beta$  desorbe dando CO en diferentes estados:
  - a)  $\beta_0$  - CO, este estado desorbe a 640 K con una energía de 1.65 eV (38.25 Kcal/mol).
  - b)  $\beta_1$  - CO, parte de este estado se transforma en estados  $\beta_2$  y  $\beta_3$  a unos 900 K de temperatura, con una energía de activación de 2.31 eV (54.40 Kcal/mol) y el resto desorbe a los 925 K con una energía de desorción de 2.45 eV (56.55 Kcal/mol)



Esquema resumen de la interacción de CO con wolframio, donde se han representado: a) las poblaciones de los distintos estados en superficie; b) el espectro de desorción.

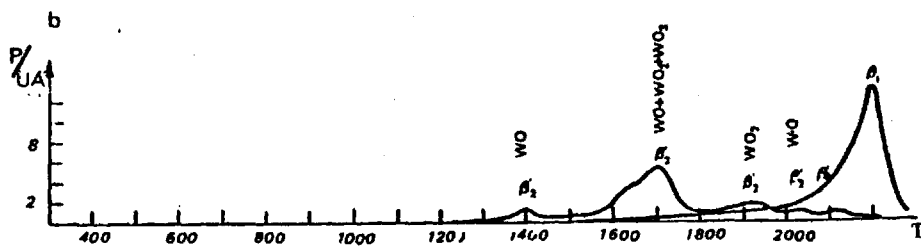
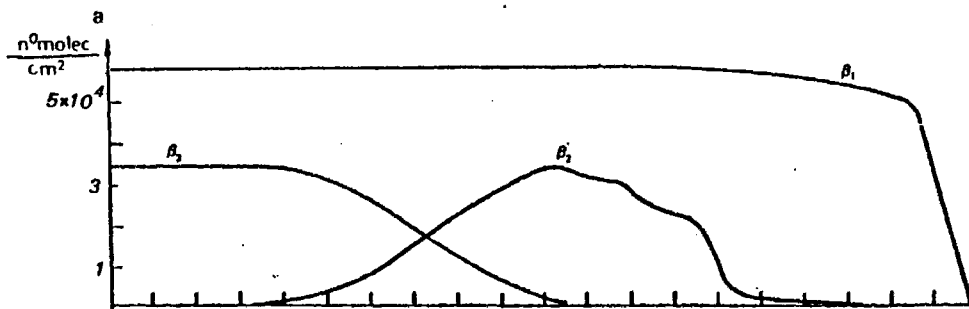
- c)  $\beta_2 - CO$ , este estado (que no produce corrientes iónicas al ser bombardeado) desorbe a 1025 K con una energía de 2.73 eV (63.05 Kcal/mol)
- d)  $\beta_3 - CO$ , desorbe a los 1100 K con una energía de 2.94 eV (67.8 Kcal/mol).

6º.- Las conversiones interestados  $\alpha \longrightarrow \beta_0$  y  $\beta_1 \longrightarrow \beta_2 + \beta_3$  se producen tanto por aumento de temperatura, como se ha dicho, como por bombardeo electrónico. Se han calculado las secciones eficaces para estos procesos obteniéndose  $7.4 \times 10^{19} \text{ cm}^2$  para el primero y  $4.1 \times 10^{19} \text{ cm}^2$  para el segundo.

Estos resultados se han resumido en las tablas 1 y 2.

## 2.- PROCESO DE ADSORCION-DESORCION DE $O_2/W$

- 1º.- Al adsorberse oxígeno en volframio policristalino (descarbonizado previamente) a temperatura ambiente, se forman dos estados diferentes llamados  $\beta_1$  y  $\beta_2$ .
- 2º.- El estado  $\beta_1 - O_2$ , al ser bombardeado con electrones, produce una corriente iónica inferior al límite detectable en el Quadrapolo (presenta una sección eficaz de ionización inferior a los  $10^{-24} \text{ cm}^2$ ).
- 3º.- El estado  $\beta_2 - O_2$ , al ser bombardeado con electrones produce una corriente iónica formada por iones de masa 16 ( $O^+$ ), y presenta una sección eficaz de ionización de  $5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ . Este estado solo se forma al adsorberse oxígeno sobre volframio cubierto por oxígeno  $\beta_1$ .



Esquema resumen de la interacción del oxígeno con volframio, donde se han representado: a) las poblaciones de los distintos estados en función de la temperatura; b) el espectro de desorción.

- 4º.- Al elevar la temperatura por encima de los 600 K, el estado  $\beta_2$  del oxígeno comienza a desaparecer, formándose un nuevo estado,  $\beta_2'$  que, por bombardeo, no desorbe ni iones ni neutros dentro de la sensibilidad de nuestros instrumentos. La energía de esta transformación es de, aproximadamente, 2.2 eV.
- 5º.- El estado  $\beta_2'$  desorbe en forma de óxidos de volframio ( $WO$ ,  $WO_2$ ,  $WO_3$ ), entre 1200 y 2000 K con energías de desorción que van desde 3.9 eV (89.9 Kcal/mol) a 5.82 eV (134.2 Kcal/mol).
- 6º.- El estado  $\beta_1$ , desorbe en forma de oxígeno atómico, a partir de los 1700 K, simultáneamente al estado  $\beta_2'$ , y con una energía de 6.3 eV (145.39 Kcal/mol)

Estos resultados, de forma resumida, se encuentran en la tabla 3.

### 3.- PROCESO DE ADSORCION-DESORCION DE $CH_4$ EN VOLFRAMIO

- 1º.- El metano se adsorbe sobre el sustrato de volframio, a temperatura ambiente, sin disociarse, con un coeficiente de captura de  $2 \times 10^{-3}$  en un solo estado .
- 2º.- El proceso de adsorción del  $CH_4$  presenta una energía de activación positiva de 0.17 eV
- 3º.- Bajo la acción del bombardeo electrónico, este estado presenta una sección eficaz de ionización de  $3 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  y una sección eficaz de desorción total de  $6.2 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ .
- 4º.- Al elevar la temperatura, a unos 465 K, una parte del metano ( $6 \times 10^{13}$  moléculas/cm<sup>2</sup>) se disocia en hidrógeno  $\beta_1$  y en carbono.
- 5º.- El hidrógeno procedente de la disociación citado, desorbe inmediatamente con cinética de primer orden, con una energía de

activación de 1.2 eV/molécula y un factor preexponencial de  $9.7 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ .

6<sup>a</sup>.- Al alcanzarse la temperatura de 540 K se produce la disociación del metano restante en la superficie ( $1.9 \times 10^{13}$  moléculas/cm<sup>2</sup>), desorbiendo inmediatamente a la misma temperatura con una cinética cuyo orden no ha podido determinarse (primer orden y energía de activación de 1.5 eV/molécula o bien segundo orden y energía de activación de 1.57 eV/molécula).

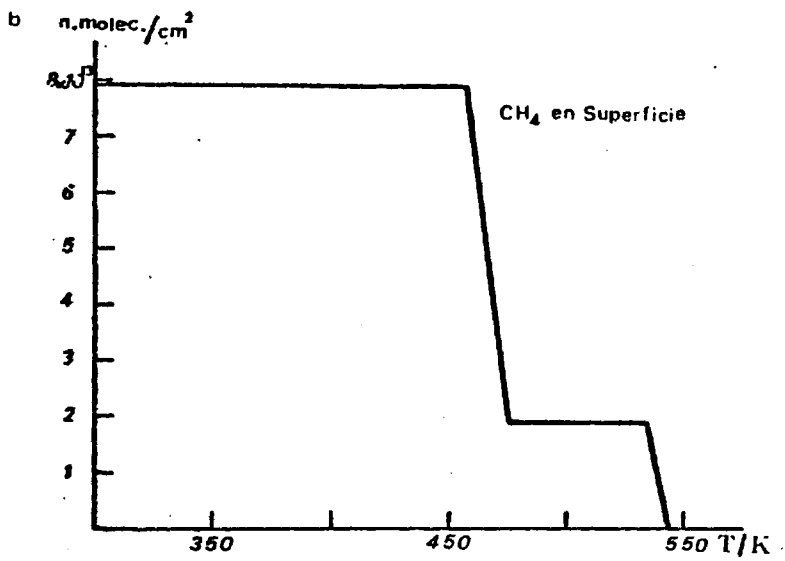
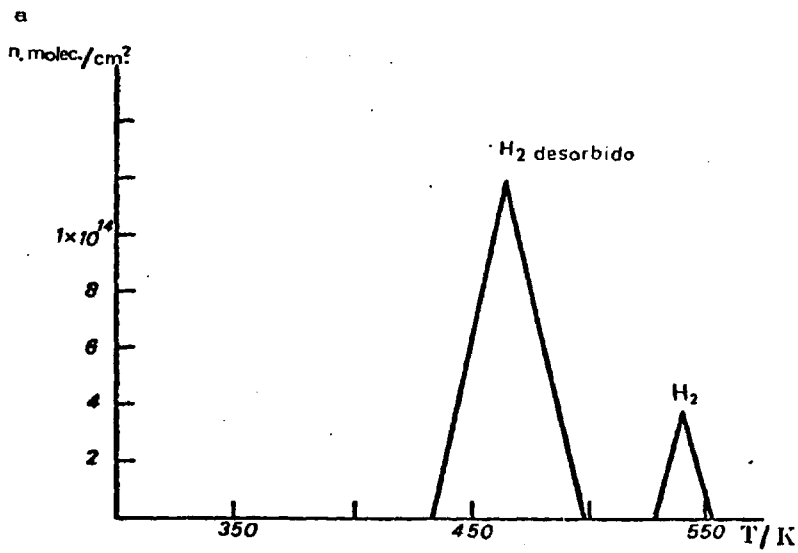
#### 4.- PROCESO DE COADSORCION-DESORCION DE CH<sub>4</sub> - CO/W

1<sup>a</sup>.- El CH<sub>4</sub> se adsorbe sobre volframio limpio, sin disociar y desorbe térmicamente en forma de hidrógeno por los estados  $\beta_1$  y  $\beta_2$  de H<sub>2</sub>/W.

2<sup>a</sup>.- Cuando se coadsorbe CH<sub>4</sub> con CO, lo hace sin disociar, detectándose una disminución de su población máxima al aumentar la contaminación de CO.

3<sup>a</sup>.- En una capa coadsorbida de CH<sub>4</sub> y CO, se observa una gran disminución en la cantidad máxima del estado  $\alpha$ -CO (pasa de  $4 \times 10^{13}$  a  $4.6 \times 10^{11}$  moléculas/cm<sup>2</sup>) por lo que, por bombardeo, no se detecta ningún ión de masa 28, típicos de este estado.

4<sup>a</sup>.- Al desorber térmicamente la capa (CH<sub>4</sub> + CO)/W se observa un cambio en el mecanismo de desorción del metano, ya que la cantidad de hidrógeno desorbido por el estado  $\beta_2$  - H<sub>2</sub> disminuye al aumentar la concentración de CO, llegando a desaparecer completamente cuando el cubrimiento de CO llega a  $2.4 \times 10^{13}$  moléculas/cm<sup>2</sup> lo que parece indicar que el  $\beta$ -CO se adsorbe en los "sitios"  $\beta_2$  - H<sub>2</sub> compitiendo con el metano.



Esquema resumen de la interacción de CH<sub>4</sub> con volframio donde se ha representado: a) espectro de desorción; b) la población de CH<sub>4</sub> en superficie, en función de la temperatura.

5.- REACCION CATALITICA DE FORMACION DE CO Y CO<sub>2</sub> EN SUPERFICIE

- 1º.- La serie de "flashes" que sufre el filamento para limpiar su superficie (punto 1º de este experimento), provoca una difusión de carbono a las caras del cristal. Este carbono no reacciona para formar CO y CO<sub>2</sub>, ya que el proceso se realiza en alto vacío, por lo que queda en la superficie.
- 2º.- Al adsorberse el oxígeno sobre la superficie del wolframio contaminada por carbón, reacciona con éste cuando la temperatura es suficientemente elevada como para adquirir la energía de activación.
- 3º.- El resultado de esta reacción es, como era de esperar, la formación de CO<sup>\*</sup>; parte de este CO se forma en el estado  $\alpha$ , pues desorbe a unos 470 K que, como se recordará, es la temperatura a la que desorbe el  $\alpha$ -CO en presencia de carbón (ver apartado V.5).
- 4º.- Una vez desorbido el  $\alpha$ -CO sigue disminuyendo el cubrimiento de oxígeno, lo que debe obedecer a la transformación  $(\theta_2 - O_2/W) \rightarrow (\theta_2' - O_2/W)$ , como se vió que ocurre con oxígeno adsorbido en wolframio limpio (el carbón que se encontraba en la superficie, como consecuencia del "flash" de limpieza ha sido eliminado y todavía no ha empezado a llegar el difundido).
- 5º.- A partir de los 750 K, aproximadamente, comienza a observarse un aumento de corriente iónica superficial debida a la formación de CO. Esta formación se produce por reacción del oxígeno

---

\* El CO<sub>2</sub> solo se forma en presencia de oxígeno superabundante, lo que ocurre cuando la presión de oxígeno es elevada durante el proceso.

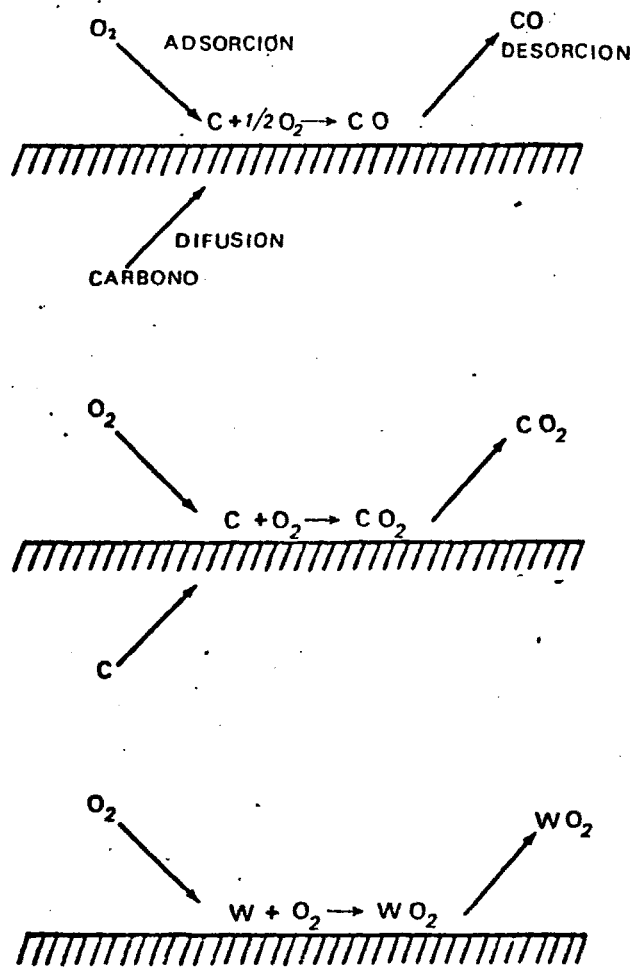
no con el carbón que comienza a llegar a la superficie difundido desde el interior del sustrato, de acuerdo con el siguiente proceso:

- 1) Adsorción de una molécula de oxígeno en la superficie: No presenta energía de activación.
- 2) Difusión de un átomo de carbono a la superficie desde el interior del sustrato: Energía de activación de 1.96 eV, que controla la reacción completa.
- 3) Reacciones de formación de CO y CO<sub>2</sub>: Dada la enorme estabilidad de estas moléculas, la energía de activación para estas reacciones debe ser muy baja.

6º.- El monóxido de carbono formado en esta etapa se desorbe, al seguir aumentando la temperatura, a unos 920 K, lo que indica que el CO se ha formado en los estados .

7º.- A partir de aquí aumenta la cantidad de carbono difundido a la superficie y, por lo tanto, la cantidad de CO desorbido; a estas temperaturas la formación de CO compite con la de los óxidos de wolframio, de igual manera que en el caso en que existe presión de oxígeno.

8º.- A partir de los 1500 K, cuando la presión de O<sub>2</sub> es muy baja, la cantidad de CO desorbida disminuye, por carencia de oxígeno en superficie, hasta hacerse prácticamente nula a los 1800 K.



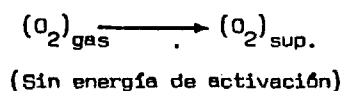
Esquema resumen de las reacciones de formación de CO,  $CO_2$  y  $WO_2$  en superficie.

Reacciones a presión de oxígeno elevada

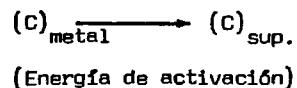
En el caso en que el experimento se lleve a cabo a presión de oxígeno elevada, las cantidades de CO y CO<sub>2</sub> formadas siguen aumentando con la temperatura, ya que no tiene lugar la carencia de oxígeno a que se hace referencia en el punto anterior.

Los pasos que conducen a la producción de los compuestos del carbono, en una reacción de este tipo, forman la siguiente cadena de procesos de adsorción-reacción-desorción:

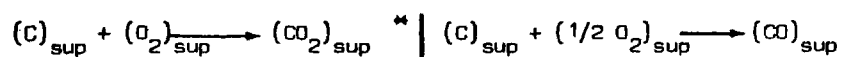
- 1.- Adsorción de una molécula de oxígeno, de las que se encuentran en la fase gas, quedando fijada en la superficie



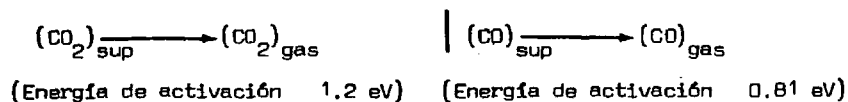
- 2.- Llegada a la superficie de un átomo de carbón, procedente del interior del sustrato por difusión



- 3.- Reacción de formación del CO<sub>2</sub> o del CO a partir de los elementos que han llegado a la superficie



- 4.- Desorción del producto resultante de la reacción



\* Probablemente la reacción  $C + O_2 \longrightarrow CO_2$  procede en dos etapas  
 $C + 1/2 O_2 \longrightarrow CO$  ,     $CO + 1/2 O_2 \longrightarrow CO_2$

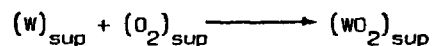
De esta descripción de los diferentes pasos que forman el proceso catalítico se puede deducir que tanto en el caso de la formación del  $\text{CO}_2$  como en la del  $\text{CO}$  el paso que controla la velocidad de reacción es el de difusión del carbono, el cual marca, por lo tanto, la energía de activación de todo el proceso catalítico.

Simultáneamente, se forman óxidos de wolframio que aparecen en fase gas después de seguir los procesos siguientes:

1.- Adsorción de una molécula de oxígeno



2.- Reacción de formación de óxido de wolframio en superficie (paso del estado  $\phi_2 0$  al  $\phi_2^{\cdot} 0$ ) con una energía de activación de 2.2 eV.



3.- Desorción del  $\text{WO}_2$  que, de acuerdo con los resultados obtenidos en los procesos de desorción de oxígeno en wolframio, se lleva a cabo con una energía de activación de 3.9 eV. Este paso resulta ser, pues, el que controla todo el proceso fijando su energía de activación.

APENDICE A

## FUNCION DE GREEN

A.1 DEFINICION

Consideramos la ecuación diferencial homogénea:

$$A |i\rangle = 0 \quad (A - 1)$$

siendo  $A$  un operador lineal que puede expresarse como un polinomio en  $d/dt$ , e  $|i\rangle$  una función del tiempo. Se denomina función de Green correspondiente al operador  $A$  a la función  $g(t)$  solución de la ecuación

$$A \left( \frac{d}{dt} \right) g(t) = \delta(t) \quad (A - 2)$$

Tomando transformadas de Fourier en (A - 2), resulta:

$$A(w) G(w) = I \quad (A - 3)$$

expresión que también puede tomarse como definición de la función de Green.

Si el operador lineal actúa sobre dos variables (en este caso  $|i\rangle$  dependerá de ambas variables), la ecuación diferencial será:

$$A \left( \frac{d}{dr}, \frac{d}{dt} \right) |i(r,t)\rangle = 0 \quad (A - 4)$$

y la correspondiente función de Green  $g(r,t)$  cumplirá:

$$A \left( \frac{d}{dr}, \frac{d}{dt} \right) g(rt) = \delta(r) \delta(t) \quad (A - 5)$$

tomando transformadas en  $r$  y  $t$ , se obtiene:

$$A(k, w) G(k, w) = I \quad (A - 6)$$

que define la función de Green en el espacio  $(k, w)$ .

#### A.2 FUNCIÓN DE GREEN COMO SOLUCIÓN DE UNA ECUACION DE AUTOVALORES

Sea la ecuación

$$H |i\rangle = E_i |i\rangle \iff (E_i - H) |i\rangle = 0 \quad (A - 7)$$

cuyos autovectores suponemos que forman una base completa.

La función de Green correspondiente, según (A - 3), será:

$$(w - H) G(w) = I \quad (A - 8)$$

$$G(w) = \frac{I}{w - H} \quad (A - 9)$$

que es, por definición, el resolvente del operador  $H$ .  $G(w)$  está limitado en todo el plano complejo menos en los valores propios de  $H$ . Es decir,  $G(w)$  es una función analítica de  $w$  cuyos puntos singulares constituyen el espectro de  $H$  (9).

Si en la expresión (A - 9) se sustituye el operador unidad  $I$  por:

$$I = \sum_i |i\rangle\langle i| \quad (A - 10)$$

teniendo en cuenta que:

$$\begin{aligned} (w - H)|i\rangle\langle i| &= w|i\rangle\langle i| - E_1|i\rangle\langle i| = \\ &= (w - E_1)|i\rangle\langle i| \end{aligned} \quad (A - 11)$$

se obtiene:

$$G(w) = \sum_i \frac{|i\rangle\langle i|}{w - H} = \sum_i \frac{|i\rangle\langle i|}{w - E_1} \quad (A - 12)$$

Esta expresión constituye la representación espectral de  $G$ . En ella  $G(w)$  aparece como suma de proyectores sobre los autovectores  $|i\rangle$  de  $H$ , apareciendo cada proyector multiplicado por el inverso de la distancia de  $w$  a cada autovalor. Esta representación espectral muestra explícitamente que, como ya se ha dicho, los polos de  $G(w)$  coinciden con los autovalores  $E_1$  del operador  $H$ .

### A.3 LA FUNCION DE GREEN COMO MEDIO PARA RESOLVER ECUACIONES DIFERENCIALES

Sea la ecuación homogénea:

$$(E_1 - H)|i\rangle = 0$$

cuya función de Green, (A - 12), y cuyos autovectores  $|i\rangle$ , conocemos. Si se supone que el operador  $H$  es modificado por la adición de un nuevo operador  $V$  (la perturbación)

$$H' = H + V \quad (A - 13)$$

la ecuación de autovalores anterior se convierte en una ecuación diferencial no homogénea (ecuación completa)

$$(E_1' - H) |i'\rangle = V |i'\rangle = |e\rangle \quad (A - 14)$$

Como se conoce el conjunto completo de los  $|i\rangle$ , soluciones de la homogénea, se pueden desarrollar  $|i'\rangle$  y  $|e\rangle$  en función de dichos vectores  $|i\rangle$ :

$$|i'\rangle = \sum_i a_i |i\rangle \quad \Rightarrow a_i = \langle i | i'\rangle \quad (A - 15)$$

$$|e\rangle = \sum_i e_i |i\rangle \quad \Rightarrow e_i = \langle i | e\rangle \quad (A - 16)$$

Sustituyendo estas expresiones en (A - 14):

$$(E_1' - H) \sum_i a_i |i\rangle = \sum_i e_i |i\rangle \quad (A - 17)$$

y teniendo en cuenta que los  $|i\rangle$  son autovectores de  $H$ , resulta:

$$\sum_i a_i (E_1' - E_i) |i\rangle = \sum_i e_i |i\rangle \quad (A - 18)$$

de donde, por ser los  $|i\rangle$  linealmente independientes,

$$a_i = \frac{e_i}{E_1' - E_i} \quad \Rightarrow \quad |i'\rangle = \sum_i \frac{e_i}{E_1' - E_i} |i\rangle \quad (A - 19)$$

y sustituyendo (A - 16) en (A - 19):

$$|i'\rangle = \sum_I \frac{\langle i | e \rangle}{E_{i'} - E_i} |i\rangle = \sum_I \frac{|i\rangle \langle i|}{E_{i'} - E_i} |e\rangle = G(E_{i'}) |e\rangle$$

(A - 20)

en virtud de la expresión (A - 12) de  $G(w)$ . Es decir, que una solución particular de la ecuación diferencial completa puede encontrarse una vez conocidas la función de Green y las autofunciones de la ecuación homogénea. Recordando ahora (A - 14), podemos escribir esta solución como

$$|i'\rangle = G(E_{i'}) V |i'\rangle \quad (I - G(E_{i'}) V) |i'\rangle = 0$$

(A - 21)

ecuación homogénea lineal en  $|i'\rangle$  que solamente tendrá una solución no trivial (diferente de la  $|i'\rangle = 0$ ) si su determinante secular se anula, es decir, si

$$\det (I - G(E_{i'}) V) = 0$$

Por tanto, los nuevos autovalores  $E_{i'}$  se obtienen hallando las raíces de la ecuación

$$\det (I - G(w) V) = 0$$

(A - 22)

Ahora hay que distinguir dos casos radicalmente diferentes:

- 1)  $H'$  y  $H$  solamente poseen espectro discreto. Entonces ninguno de los  $E_{i'}$  coincide con ninguno de los  $E_i$  por lo cual la ecuación homogénea  $(E_{i'} - H) |i\rangle = 0$  no tiene solución para ningún  $E_{i'}$ . En

consecuencia (A - 21) es ya la solución general de la ecuación no homogénea con tal que los  $E_{1'}$  verifiquen (A - 22).

- 2)  $H'$  y  $H$  poseen en común un espectro continuo. Entonces  $E_{1'} = E_1$  y para cada valor  $w = E_{1'} = E_1$  hay una solución de la ecuación homogénea (exactamente  $|i\rangle$ ) que habremos de sumar a (A - 21) para obtener la solución completa correspondiente a dicho valor de  $w$  (\*):

$$|i'\rangle = |i\rangle + G(E_{1'}) V |i'\rangle \Rightarrow \quad (A - 23)$$

$$|i'\rangle = \frac{1}{1 - G(E_{1'})V} |i\rangle = M(E_{1'}) |i\rangle \quad (A - 24)$$

que indica que el operador  $M$  transforma los autovectores  $|i\rangle$  en los  $|i'\rangle$ . Nótese que  $M$  es singular precisamente cuando (A - 22) se verifica. La única manera de que  $|i'\rangle$  permanezca finito es que si simultáneamente, también ocurra que  $|i\rangle = 0$ , es decir, que para ese  $E_{1'}$  no haya una solución de la ecuación homogénea. Esto solo puede ocurrir para un conjunto discreto de puntos (estados ligados).

#### A.4 CALCULO DE LA FUNCION DE GREEN DE UNA ECUACION DIFERENCIAL CON SEGUNDO MIEMBRO A PARTIR DE LA FUNCION DE GREEN DE LA CORRESPONDIENTE ECUACION HOMOGENEA

Sean las ecuaciones

$$(E_1 - H) |i\rangle = 0 \quad (w - H)G = I \quad (A - 23)$$

$$(E_{1'} - H) |i'\rangle = 0 \quad (w - H')G' = I \quad (A - 24)$$

(\*) Mientras que en el caso 1)  $G(E_{1'})$  nunca era singular, en este caso  $G(E_{1'}) = (E_{1'} - H)^{-1}$  si lo es y habrá que tomar  $E_{1'} \rightarrow E_1, \neq i$ . (A - 23) se convierte entonces en las ecuaciones de Lippman-Schwinger para ondas salientes y entrantes.

desarrollando (A - 24) y teniendo en cuenta que  $H' = H + V$ , resulta:

$$(w - H) G' = I + V G' \quad (A - 25)$$

y si se resta (A - 23) de (A - 25)

$$(w - H) (G' - G) = V G' \quad (A - 26)$$

$$G' - G = \frac{V G'}{w - H} = G V G'$$

$$G' - G V G' = G \quad G' = \frac{1}{1 - G V} G = M G \quad (A - 27)$$

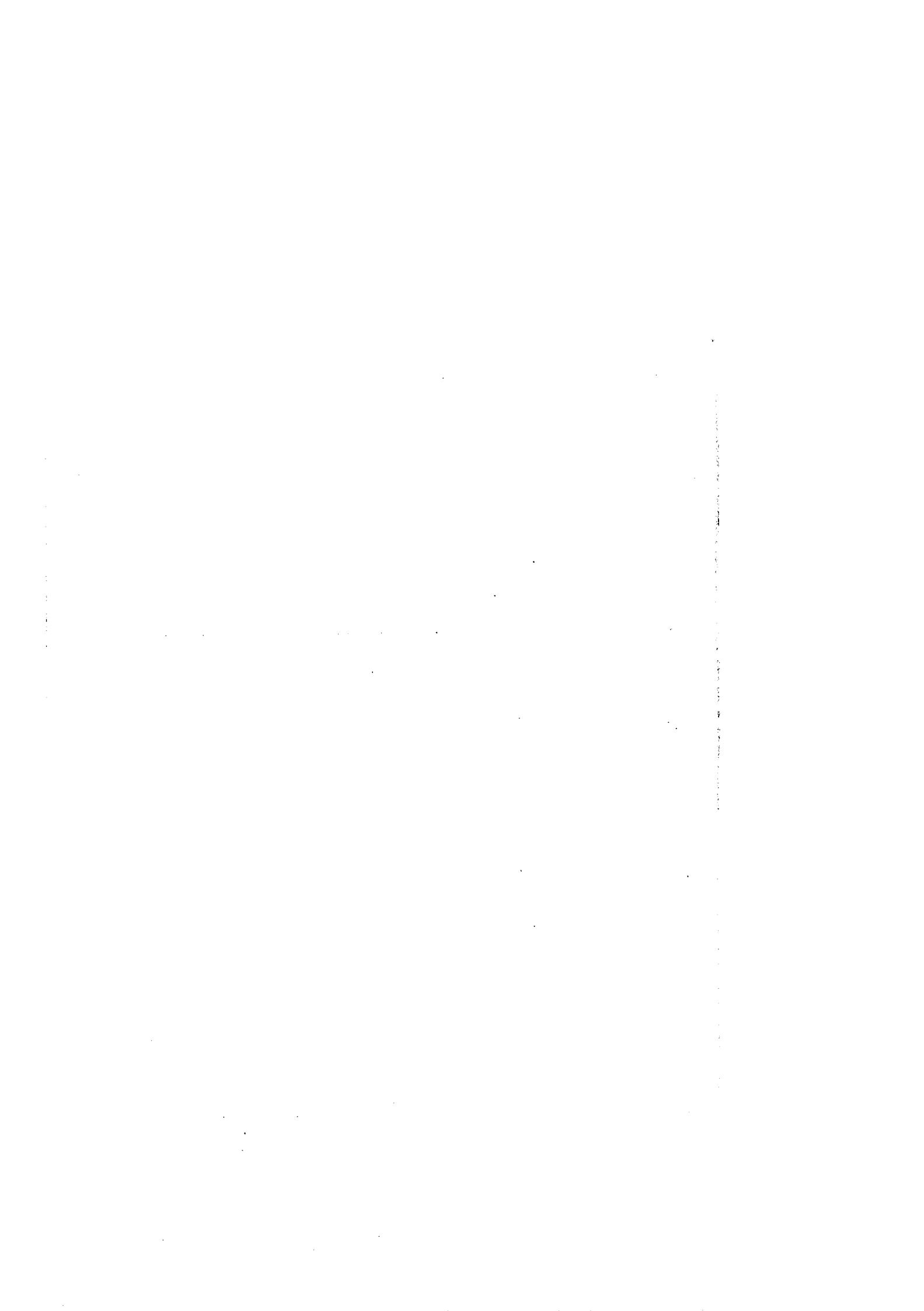
Esta expresión indica que el operador  $M$  también transforma  $G$  en  $G'$ .

La expresión (A - 27) nos dice que los polos del sistema perturbado resultan ser los del sistema sin perturbar más los correspondientes al operador  $M$ . En efecto, despejando  $M$  a partir de (A - 27), se puede escribir de manera simbólica:

$$M = (1 - G V)^{-1} = \frac{G'}{G} = \frac{\frac{\text{ceros de } G'}{\text{polos de } G'}}{\frac{\text{ceros de } G}{\text{polos de } G}} = \frac{\text{ceros de } G'}{\text{ceros de } G} \cdot \frac{\text{polos de } G}{\text{polos de } G'}$$

$$= \frac{\text{ceros aparecidos al pasar de } H \text{ a } H'}{\text{polos aparecidos al pasar de } H \text{ a } H'}$$

Es decir,  $M$  contiene los nuevos polos asociados con los autovalores de  $H' = H + V$ . En el caso 1) éstos nuevos polos constituyen todo el espectro de  $H'$ ;  $M$  simplemente cancela los polos de  $G$  e introduce los de  $G'$ . En el 2º caso, sin embargo,  $M$  solo nos da los polos situados fuera del espectro continuo, es decir, los estados ligados.





$$V(r+a) = V(r) \Rightarrow \sum_n V_n e^{i g_n r} = \sum_n V_n e^{i g_n (r+a)} \quad (B-4)$$

$$e^{i g_n a} = 1 = e^{i 2 \pi n} \Rightarrow g_n = n \frac{2\pi}{a} \quad (B-5)$$

donde los  $g_n$  son los vectores de la red recíproca.

Los estados del metal serán las autofunciones de su hamiltoniano:

$$H = E_c + \sum_n V_n e^{i g_n r} \quad (B-6)$$

que cumplirán las condiciones de Born-von-Kármán

$$f(0) = f(L) \quad (B-7)$$

y serán periódicas de periodo  $a$ , es decir, la carga será la misma en todos los átomos

$$|f(r)|^2 = |f(r+a)|^2 \quad (B-8)$$

Una solución que cumple estas dos condiciones es la función de onda Bloch que es el producto de una función periódica de periodo  $a$  y de un factor de fase que cambia a lo largo del cristal de acuerdo con la condición (B-7)

$$f(r) = e^{i k_n r} \varphi_n(r), \quad \varphi_n(r) = \varphi_n(r+a) \quad (B-9)$$

donde los  $k_n$  son los llamados vectores de onda  $k_n = n \frac{2\pi}{L}$

Estas funciones son periódicas y se propagan sin atenuación por todo el cristal, es decir, son funciones completamente deslocalizadas.

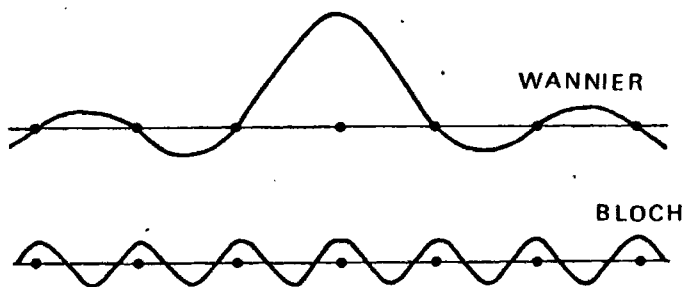
Con objeto de utilizar funciones algo más localizadas, construimos una solución sumando todas las funciones Bloch de una banda:

$$f(r - R_i) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ikR_i} \varphi_k(r) \quad (B - 10)$$

donde  $R_i$  es el vector del átomo  $i$  en la red directa y la suma se efectúa sobre todas las  $k$  de la banda. Estas funciones así obtenidas reciben el nombre de funciones Wannier.

Sus propiedades más importantes son:

- 1.-  $f(r - R_i)$  Está bastante concentrada en torno al átomo de la red situado en  $R_i$



- 2.- Pueden considerarse como una especie de orbitales atómicos efectivos.
- 3.- Si las  $\varphi_k(r)$  de Bloch son ortonormales, las correspondientes  $f(r - R_i)$  también lo son. Sean las funciones Wannier  $f(r - R_i)$  y  $f(r - R_j)$ :

$$f(r - R_i) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ikR_i} \varphi_k(r)$$

$$f(r - R_j) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k'} e^{ik'R_j} \varphi_{k'}(r)$$

Su producto será

$$\begin{aligned} \langle f(r - R_i) | f(r - R_j) \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{kk'} e^{-ikR_i} \langle \varphi_k(r) | \varphi_{k'}(r) \rangle e^{ik'R_j} = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{kk'} e^{-ikR_i} e^{ik'R_j} \delta_{kk'} = \frac{1}{N} \sum_k e^{ik(R_j - R_i)} \end{aligned}$$

La suma sobre todos los  $k$  de una banda se puede calcular como suma de una progresión geométrica de razón  $e^{i \frac{2\pi}{Na} ma}$  ( $k = \frac{2\pi}{L} n$ ,  $L = Na$ ,  $R = ma$ )

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{n=N} e^{ikR} &= \frac{e^{i \frac{2\pi}{Na} (N+1)ma} - e^{i \frac{2\pi}{Na} ma}}{e^{i \frac{2\pi}{Na} ma} - 1} = \\ &= \frac{e^{i2\pi m} - e^{i \frac{2\pi}{N} m}}{e^{i \frac{2\pi}{N} m} - 1} = \begin{cases} 0 & m \neq 0 \\ N & m = 0 \end{cases} \end{aligned}$$

luego  $\langle f(r - R_i) | f(r - R_j) \rangle = \delta_{R_i, R_j}$

es decir, las funciones son ortonormales, como queríamos demostrar.

4.- Existe una transformación inversa para pasar de funciones Wannier a funciones de Bloch

$$f_k(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{-ikR_i} f(r - R_i) \quad (B - 11)$$

Las transformaciones (B - 10) y su inversa (B - 11) recuerdan las transformadas Fourier, de las que son, en realidad, un caso particular para funciones periódicas sobre una red. A veces se denominan transformadas Fourier-Wannier o, simplemente, transformadas Wannier.



APENDICE C

## DETERMINACION DEL VOLTAJE UMBRAL DE IONIZACION SUPERFICIAL

Uno de los problemas más importantes que se presentan al tratar con moléculas, ya en fase gas o en fase adsorbida, es la determinación de su umbral de ionización. El interés de esta medida, radica en que a través de ella se determina el nivel del último orbital molecular ocupado, de gran importancia en el estudio del enlace responsable de la quimisorción.

La principal fuente de indeterminación a partir de la curva de sección eficaz de ionización se debe a la distribución de energía térmica de los electrones que produce la temperatura del filamento emisor. Para descontar el efecto producido por este error se aplicaron varios métodos, que datan de la época en que se medían estos potenciales umbrales en las moléculas y átomos gaseosos. Uno de ellos, que es el seguido en esta memoria, es el debido a Honig (150), que se describe a continuación.

Los electrones emitidos por el filamento de bombardeo llegan a la superficie de la muestra con energía:

$$W = U + eV$$

donde  $U$  representa la energía térmica y  $eV$  la energía debida a la polarización del filamento respecto al substrato. Al ser ambos metálicos, esta tensión se mide desde el nivel de Fermi del filamento hasta el nivel de Fermi del substrato limpio, por lo que se debe tener en cuenta el cambio que producirá la adsorción de gas en la función de trabajo del substrato.

Llamando  $P(W)$  a la probabilidad de que un electrón de energía  $W$  ionice a una de las partículas adsorbidas, el número total de iones producidos por segundo es:

$$N_1(V) = \int_{U=0}^{\infty} N_e(U) P(W) dU = \int N_e(U) P(U+eV) dU \quad (C - 1)$$

donde  $N(U)$ , que es el número de electrones de energía  $U$  emitidos por el filamento, obedece a la distribución modificada de Maxwell:

$$N_e(U) = A U \exp \left( - \frac{U - \phi}{kT} \right) \quad (C - 2)$$

siendo  $A$  una constante,  $\phi$  la función de trabajo del metal y  $T$  la temperatura a la que se encuentra el filamento.

Para integrar la ecuación (C - 1) Honig hizo la hipótesis (comprobada experimentalmente) de que  $P(W)$  cumplía la ecuación

$$P(W) = C_1 (W - e V_u)^2 \quad (C - 3)$$

Con esta expresión, integrando (C - 1), se llega a:

$$\frac{d (\log N_1)}{d V} = \frac{e}{k T} \quad (C - 4)$$

que es la derivada de la curva  $\log I^+$  en función de  $V$  para valores de  $V$  inferiores a  $V_u$ .

Quando  $V = V_u$  la pendiente de la curva es:

$$\frac{d (\log N_{i,u})}{d V} = \frac{2 e}{3 kT} \quad (C - 5)$$

Este valor de la energía umbral hallado en la curva de sección eficaz de ionización en fase adsorbida, se compara con el que se halla con la curva del mismo gas en fase gas, a la misma emisión y en la misma célula (este valor se conoce). La diferencia entre los puntos de pendiente  $2e/3kT$  se toma como la diferencia entre energía umbrales.



APENDICE D

## ESTIMACION DE ERRORES

D.1 ERRORES COMETIDOS EN LAS MEDIDAS EFECTUADAS POR LA TECNICA DE DESORCION TERMICA

En el Capítulo III se ha descrito la forma de determinación de la energía de desorción  $E_d$  y del factor preexponencial en procesos de desorción térmica de primer y segundo orden. Se hace aquí una estimación del error que se puede cometer al determinarlos.

Desorción de primer orden

En estos procesos se ha visto que tanto el valor de la energía como el del término preexponencial se calculan a partir de una representación de:

$$\ln \left( \frac{dN}{dT} / N \right) = \ln \frac{1}{\alpha} - \frac{E_d}{kT} \left[ \frac{1}{T} \right] \quad (D - 1)$$

Para llegar a esta expresión, siguiendo el método experimental, lo primero que se determina es la velocidad de desorción  $dN/dt$  a partir de las medidas de presión, de acuerdo con la expresión:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{kT} \left[ \frac{dP}{dt} V + (P - P_u) S \right] \quad (D - 2)$$

Las medidas de presión se llevan a cabo con un error de aproximadamente el 3 %, según se dijo en el apartado correspondiente, y si suponemos que la determinación del volumen del sistema y de las velocidades de bombeo se ha realizado dentro de ese mismo error y que no se hacen co-

rrecciones de temperatura ambiente, lo que implica un error adicional del 1% en T (para una variación de 3 grados por encima o por debajo de la media del laboratorio), el error relativo de cada uno de los factores de la expresión anterior es:

$$\begin{array}{ll}
 \frac{1}{kT} \longrightarrow 1\% & P - P_U \longrightarrow 3\% \\
 dP \longrightarrow 3\% & S \longrightarrow 1\% \\
 V \longrightarrow 1\% & t, dt \longrightarrow \text{despreciable}
 \end{array}$$

Si se tienen en cuenta estos valores y se toma un valor típico para  $\frac{dP}{dt} V$  y  $(P - P_U)S$  cerca del pico de desorción, donde  $\frac{dP}{dt} \approx (P - P_U)$  (es decir, se supone que el aumento máximo de presión se lleva a cabo en un segundo), se puede suponer que ambos términos son del mismo orden de magnitud y el error relativo de su suma del 4%; de acuerdo con esto el error de  $dN/dt$  obtenido de la ecuación (D - 2) es del 5%.

A continuación, según el método experimental, se hace el cambio de variable  $dT = \alpha dt$ ; como la determinación de T lleva un error inferior al 2% y se supone que los controles dependientes del tiempo son perfectos, el coeficiente  $\alpha$  estará afectado de un error del 2%, por lo que el error de  $\frac{dN}{dT} = \frac{1}{\alpha} \frac{dN}{dt}$  será del 7%.

Una vez conocido  $dN/dT$  se representa la expresión (D - 1)

$$\ln \left( \frac{dN}{dT} / N \right) = \ln \frac{1}{\alpha \tau} - \frac{E_d}{k} \left[ \frac{1}{T} \right]$$

que da una recta.

Para obtener  $E_d$  se restan los valores de  $\ln \left( \frac{dN}{dt} / N \right)$  correspondientes a una diferencia de una década (pues la representación se efectúa en papel logarítmico decimal) con lo que se obtiene:

$$\ln \left[ \left( \frac{dN}{dt} \right) / N \right]_{T_2} - \ln \left[ \left( \frac{dN}{dt} \right) / N \right]_{T_1} = \frac{E_d}{k} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (D - 3)$$

Se ve, de forma inmediata, que  $\left[ \left( \frac{dN}{dt} \right) / N \right]$  está afectado por un error del 14%, suma del 7% que corresponde a  $dN/dT$  y del 7% que corresponde a  $N$ , obtenida por integración de  $dN/dT$  respecto a  $T$ .

De acuerdo con (D - 3),  $E_d$  se obtiene de

$$E_d = \frac{k}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \ln \frac{\left[ \left( \frac{dN}{dt} \right) / N \right]_{T_2}}{\left[ \left( \frac{dN}{dt} \right) / N \right]_{T_1}} \quad (D - 4)$$

y teniendo en cuenta que  $(dN/dT)/N$  lleva un error del 14% y el cociente que aparece en el último factor de (D - 4) es 10, como se ha dicho ya, y el factor  $\frac{k}{1/T_1 - 1/T_2}$  tiene un error del 2%, obtenemos para la energía de desorción un error del 8%. Si en lugar de considerar la recta definida por dos puntos se la considera definida por  $P$  puntos, el error en la ordenada se reduce a  $0.14/\sqrt{P}$ ; con este valor y teniendo en cuenta que las determinaciones que se han llevado a cabo en este trabajo se han realizado con cuatro o más puntos en la década, el error final en la energía de desorción se reduce a un 5%.

Para obtener el término preexponencial, como se recordará, se extrapola (para  $T \rightarrow \infty$ ) la recta de ecuación:

$$\ln \left[ \left( \frac{dN}{dt} \right) / N \right] = \ln \frac{1}{\alpha \tau} - \frac{E_d}{k} \left[ \frac{1}{T} \right]$$

Si se supone que el máximo de  $dN/dT$  se encuentra en  $T_m$ , punto en que se ha determinado  $\left[ \left( \frac{dN}{dt} \right) / N \right]_{T_1}$  con un error del 14%, como en  $\left[ \left( \frac{dN}{dt} \right) / N \right]_{T_2}$  se ha cometido el mismo error, cuando se extrapola se cometerá un error no inferior al 28% por década de  $\left( \frac{dN}{dt} \right) / N$ . En este tipo de experimentos la recta suele venir dada por unos 4 a 6 puntos, por lo que, como se ha dicho antes, el error quedará reducido a  $\frac{0.28}{\sqrt{4}}$  es decir, a un 14%. Pero una década de la coordenada corresponde a un valor

$$E_d = \frac{k}{\left( \frac{1}{T_1} \right) - \left( \frac{1}{T_2} \right)} \ln 10$$

como se deduce de (D - 4), es decir, que el 14% de error en  $\left( \frac{dN}{dt} \right) / N$  se comete en una distancia sobre el eje  $1/T$  de:

$$\left( \frac{1}{T} \right) = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{2.3 K}{E_d}$$

Dado que el mejor valor de las abscisas se obtiene para  $1/T = 1/T_m$ , en  $1/T = 0$  se habrá cometido un error de:

$$\text{Error} = \frac{0.12 \times \frac{1}{T_m} E_d}{2.3 k}$$

Para un caso típico de 50 Kcal/mol y  $\tau = 1 \times 10^{-12}$  con una temperatura de máximo de unos 1000 K, el error cometido en la determinación del factor preexponencial es del orden 160 % sin tener en cuenta ningún otro tipo de efecto que no sea el de error en los aparatos de medida, por lo que este error constituye realmente una cota mínima del mismo.

Si en lugar de emplear el método clásico descrito, para la obtención del factor preexponencial, se emplea la expresión simplificada de Redhead

$$\ln \tau = \ln (T_m - \alpha) - \frac{E_d}{k T_m} - 3.65$$

donde se conocen los siguientes errores

$$\begin{array}{l} E_d \longrightarrow 5\% \\ T_m \longrightarrow 2\% \\ \alpha \longrightarrow 2\% \end{array}$$

el error en el  $\ln \tau$  es del orden de 5%. Esto indica que para valores de  $\tau$  del orden de  $10^{-12}$  (límite inferior), el error produce variaciones que van desde  $2.5 \times 10^{-13}$  a  $3.98 \times 10^{-12}$  ( $\approx 400\%$ ). En el caso en que el valor de  $\tau$  sea del orden  $10^{-8}$  (límite superior), el error en la determinación de  $E_d$  y de  $T_m$  produce una variación en  $\tau$  que cubre desde  $4 \times 10^{-9}$  hasta  $2.5 \times 10^{-8}$  ( $\approx 300\%$ ), lo que nos indica que este método produce aproximadamente el doble de error que el clásico, pero a estos niveles de error la diferencia no es muy importante.

Desorción de segundo orden

La energía de desorción de un proceso de segundo orden, como se dijo en el Capítulo III, se deduce de la pendiente de la recta de ecuación

$$\ln N_0 T_m^2 = \ln \frac{E_d}{\nu k} + E/k T_m \quad (D - 5)$$

Si esta recta solo está determinada por dos puntos, el error en la pendiente será del 11% por década (7% de  $N_0$  y 4% de  $T_m^2$ ). Pero si en lugar de determinar la recta por dos puntos, se determina por seis el error se divide por  $\sqrt{5}$ , es decir, es del 4,5%. A este error hay que sumarle el 2% debido a la medida del intervalo de temperatura, y así el error total obtenido en el cálculo de la energía de desorción de un proceso de segundo orden es inferior al 7%.

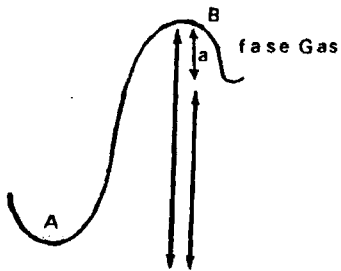
Una vez obtenido el valor de  $E_d$ , se puede calcular el factor  $\nu$  a partir de (D - 5), de donde se obtiene, despreciando los términos que producen errores de orden inferior:

$$\text{Error de } \ln \frac{1}{\nu} \approx \text{error } \frac{E_d}{k T_m} \quad 8 \%$$

con lo cual, para los valores de  $\nu$  comprendidos entre  $10^2$  y  $10^6$  (que son los valores extremos de este parámetro), se obtienen errores del 40% y del 10%.

D.2 ERRORES COMETIDOS EN LOS PROCESOS DE DESORCIÓN POR EFECTO DE UNA PRESIÓN RESIDUAL ELEVADA

En el Capítulo II se estudió el proceso de desorción no reversible, que corresponde a grandes rasgos a la reacción



suponiendo que la reacción contraria no se produce, ya que el producto B se bombea sin dar lugar a un aumento de presión suficiente para producir readsorción. Con esta hipótesis se llegó al siguiente resultado para la velocidad de desorción:

$$\frac{d[B]}{dt} = [A] \frac{1}{\tau_A} e^{-E_d/kT}$$

Si se supone que la presión de la especie B no es despreciable, tendrá lugar la reacción contraria



cuya velocidad vendrá dada por

$$\frac{d[A]}{dt} = [B]_{\text{sup.}} \frac{1}{\tau_B} e^{-E_a/kT}$$

donde  $[B]_{\text{sup}}$  es la concentración de la especie  $[B]$  en superficie.

En condiciones estacionarias, entre esta situación ( $P_B \neq 0$ ) y la situación ideal ( $P_B = 0$ ), existirán las siguientes diferencias:

- 1º.- La población de  $[A]$  no disminuye hasta desaparecer siguiendo la ecuación de desorción, sino que llega a una población estable, dada por las condiciones:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} \quad \frac{[A]}{[B]} = \frac{\tau_A}{\tau_B} e^{(E_d - E_a)/kT}$$

$$[A] = [B] \frac{\tau_A}{\tau_B} e^{(E_d - E_a)/kT}$$

y la variación que se mide es, suponiendo la presión de B fija:

$$\frac{d[A]}{dT} = \frac{(E_d - E_a)}{kT} \frac{\tau_A}{\tau_B} [B] e^{(E_d - E_a)/kT}$$

es decir, que en la determinación de la energía se comete un error del orden de  $E_a$ , y lo que es más importante, se obtiene un factor preexponencial del orden de  $(E_d - E_a)/kT$ , lo que suele servir como señal de alarma de la inexactitud del experimento.

- 2º.- El proceso ocurre por dos vías. Si en vez de existir la especie B existe la especie A en la fase gas del sistema, puede tener lugar la misma reacción



pero no en fase adsorbida, es decir, la molécula pasa por el pozo de adsorción física y "se acomoda" térmicamente en la superficie, produciéndose la reacción con una energía  $E'$  diferente (no catalizada) de la

que tiene lugar en superficie. En este caso la producción de la especie B vendría dada por la expresión:

$$\frac{d[B]}{dT} = \frac{d[B]}{\alpha dt} = [A]_{\text{sup}} \frac{1}{\alpha \tau_A} e^{-E_d/kT} + [A]_{\text{gas}} \frac{1}{\alpha \tau_A} e^{-E'/kT}$$

### D.3 ERRORES EN LAS MEDIDAS EFECTUADAS POR LA TECNICA DE IONIZACION SUPERFICIAL

Es sabido que el método de ionización superficial no puede suministrar valores absolutos de poblaciones, por lo que se emplea, acompañado de desorción térmica para determinarlos, por este procedimiento, de la forma indicada en el apartado D.1.

Una vez obtenidos estos valores de  $N_{\text{max}}$  (con un error, como se dijo, del 7%) se aplica la ecuación

$$I^+ = I^- q^+ N_{\text{max}} \quad (D - 6)$$

con el fin de obtener el valor de  $q^+$ :

$$q^+ (V) = \frac{I^+}{I^- N_{\text{max}}}$$

Como se ha dicho, las medidas de  $I^+$  e  $I^-$  están afectadas de un error del 1% que sumados al error que lleva el cálculo de  $N_{\text{max}}$ , dan un error del 9% en la determinación de  $q^+$ .

Para la estimación del error que afecta a la sección eficaz total  $q$ , se seguirá el proceso experimental de su medida.

A partir de la ecuación de desorción electrónica:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{I^-}{e} q N \quad (D - 7)$$

se llega, por integración, a la expresión que relaciona  $N$  con el tiempo:

$$N = N_0 e^{-\left(\frac{I^-}{e} q\right)t} \quad (D - 8)$$

donde el valor de  $N$  se obtiene a partir de la medida de  $I^+$ , por medio de la ecuación:

$$N(t) = \frac{I^+(t)}{I^- q} \quad (D - 9)$$

y sustituyendo en (D - 8) resulta

$$I^+(t) = I^+(t = 0) e^{-\left(\frac{I^-}{e} q\right)t} \quad (D - 10)$$

Representando  $\ln I^+(t)$  en función del tiempo, de acuerdo con (D - 9), se obtendrá una línea recta de ecuación

$$\ln I^+(t) = \ln I^+(t = 0) - \left(\frac{I^-}{e} q\right)t \quad (D - 11)$$

de cuya pendiente se deduce el valor de  $q$ .

En la práctica, se representa  $I^+(t)$  respecto al tiempo en papel semi-logarítmico decimal y se restan dos valores de  $I^+(t)$  separados por una década. Según esto se obtiene:

$$\ln \frac{I^+(t_2)}{I^+(t_1)} = \frac{I^-}{e} q (t_1 - t_2) \quad (D - 12)$$

donde  $I^+(t_2)/I^+(t_1) = 10$

A partir de los resultados experimentales obtenidos se puede establecer un límite máximo para el error de  $q$ . Si se toma para  $q$  el valor mínimo medido, del orden de  $5 \times 10^{-22} \text{ cm}^{-2}$  obtendremos, para una muestra de  $1 \text{ cm}^2$  y una corriente de bombardeo  $I^-$  de  $10^{-5} \text{ A}$ , una corriente iónica  $I^+$  del orden de  $10^{-12} \text{ A}$  a cubrimiento completo ( $N_0 \approx 10^{15} \text{ moléculas cm}^{-2}$ ). Según esto el error del primer término de (D - 12) será del orden del 9%, con lo cual, suponiendo que no se comete error en la determinación del tiempo, y con un 1% de la medida de  $I^-$ , se obtiene un error del 11% en la determinación de la sección eficaz total  $q$ .

Respecto a la exactitud de las medidas de cubrimiento  $\theta = \frac{N(t)}{N(t=0)}$ , se obtiene fácilmente sin más que sustituir  $N(t)$  por la expresión (D - 9):

$$\theta = \frac{I^+(t)}{I^+(t=0)}$$

de donde se deduce un error del orden del 2% para la medida del cubrimiento

En los errores obtenidos en este Apéndice no se ha tenido en cuenta el efecto producido por el ruido en las medidas, ya que éste depende del valor absoluto de éstas y del montaje experimental. Estas correcciones se tendrán en cuenta en los capítulos que traten de resultados experimentales.

BIBLIOGRAFIA

- (1) O.O. Hayward and B.M.W. Trapnell, Chemisorption, Butterworths Scientific Publications Ltd. London (1964)
- (2) D.M. News. Phys. Rev. 178, 1123 (1969)
- (3) P.W. Anderson. Phys. Rev., 124, 41 (1961)
- (4) T.B. Grimley. J. Phys. C 31.934 (1970)
- (5) J.M. Ziman. Principles of the Theory of Solids, Cambridge University Press (1964)
- (6) C. Kittel. Introduction to Solid State Physics, John Wiley and Sons Inc. N.Y.
- (7) J. Rubio. Comunicación privada
- (8) J. Rubio. Tesis Doctoral. Publicación de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y de la Naturaleza. Madrid (1968)
- (9) A. Messiah. Mecánica Cuántica, Vol. 2, Editorial Tecnos. Madrid (1965)
- (10) D.T. Gillespie. Introducción a la Mecánica Cuántica. Editorial Reverté S.A. (1976)
- (11) R. Gomer. Solid State Physics, Vol. XXX (1975)
- (12) D. Pines. Elementary excitations in solids. W.A. Benjamin Inc. N.Y. (1963)
- (13) G.F. Koster y J.C. Slater. Phys. Rev. 95, 1167 (1954)
- (14) J. Callaway. Energy band theory, Academic Press (1964)
- (15) J. Frenkel. Z. Phys. 26, 117 (1924)

- (16) P.A. Redhead. Can. J. Phys. 42, 886 (1964)
- (17) D. Menzel y R. Gomer, J. Chem. Phys. 40, 1164 (1964)
- (18) D. Menzel y R. Gomer, J. Chem. Phys. 41, 3311 (1964)
- (19) D. Menzel y R. Gomer. J. Chem. Phys. 41, 3329 (1964)
- (20) J. Franck. Trans. Faraday Soc. 21, 536 (1925)
- (21) E.U. Condon. Handbook of Physics, Edited by E.U. Condon and H. Odishaw, Mc Graw Hill 7-103 (1958)
- (22) J.A. Becker. Advances in Catalysis 7, 135 (1955)
- (23) G. Ehrlich. J. Chem. Phys. 50, 1388 (1956)
- (24) P. Kisliuk. J. Phys. Chem. Solid, 395 (1957)
- (25) P. Kisliuk. J. Phys. Chem. Solid, 578 (1958)
- (26) Landau. Física Teórica, Volumen 3, Pa 323, Editorial Reverte S.A. (1978)
- (27) A. Becker. Advances in Catalysis 7, 137 (1955)
- (28) G. Ehrlich. J. Phys. Chem. 50, 1388 (1956)
- (29) P. Kisliuk. J. Phys. Chem. Solids, 3, 95 (1957)
- (30) P. Kisliuk. J. Phys. Chem. Solids 5, 78 (1958)
- (31) V.M. Gavriilyuk. Proc. Acad. Sci. USSR: Phys. Chem. Section 141, 938 (1961)
- (32) P.A. Redhead, J.P. Hobson y E.V. Kornelsen. Ultrahigh Vacuum, Chapman and Hall Ltd. London (1968)
- (33) P. Resibois y J. Lebowitz. J. Phys. Rev. 139, 1101 (1965)
- (34) S. Glasstone, K. Laidler y H. Eyring. The theory of Rate Processes. Mc Graw Hill (1965)

- (35) G. Iche, Ph. Nozieres, *Journal de Physique* 37, 1313 (1965)
- (36) C. Strachan. *Proc. R. Soc. A.* 150, 456 (1935)
- (37) J.E. Lennard-Jones y A.F. Deronshire. *Proc. R. Soc. A.* 156, 6 (1936)
- (38) F.O. Goodman. *Surf. Sci.* 24, 667 (1971)
- (39) B. Bendow y S.C. Ying. *J. Vac. Sci. Technol.* 9, 804 (1972)
- (40) B. Bendow y S.C. Ying. *Phys. Rev.* 7, 622 (1973)
- (41) S.C. Ying y B. Bendow. *Phys. Rev. B* 7, 637 (1973)
- (42) F.O. Goodman y I. Romero. *J. Chem. Phys.* 69 (3) 1086 (1978)
- (43) M.C. Refolio. Tesis Doctoral. Publicación C.S.I.C. (1975)
- (44) D. Menzel. *Interactions on Metal Surfaces*. Springer Verlag, Edited by R. Gomer (1975)
- (45) H.D. Hagstrom. *Phys. Rev.* 96, 336 (1954)
- (46) T.E. Madey, J.T. Yates Jr., D.A. King y C.J. Uhlerer. *J. Chem. Phys.* 52, 5215 (1970)
- (47) D. Menzel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 72, 591 (1968)
- (48) J.M. López Sancho. Tesis Doctoral. Publicación C.S.I.C. (1970)
- (49) Y.P. Zingeren y V.A. Schuk. *Soviet Physics Solid State* 7, 173 (1965)
- (50) Y.P. Zingeren y V.A. Schuk. *Soviet Physics Solid State* 9, 2638 (1968)
- (51) W. Brenig. *Z. Physik B* 23, 361 (1976)
- (52) W. Brenig. *Z. Physik B* 23, 369 (1976)
- (53) B. Bell, M.H. Bell, M.H. Cohen, R. Gomer y A. Medhuer. *Surf. Sci.* 61, 656 (1976)

- (54) H.D. Hagstrum. Science 178, 275 (1972)
- (55) W. Brenig. Surf. Sci. 51, 659 (1976)
- (56) S.K. Lyo and R. Gomer. Phys. Rev. B 10, 4161 (1974)
- (57) G. Doyen and G. Ertl. Surf. Sci. 43, 197 (1974)
- (58) W.L. Fite y R.T. Brackmann. Phys. Rev. 112, 1151 (1958)
- (59) D.A. King y D. Menzel. Surf. Sci. 40, 399 (1973)
- (60) J.T. Yates, Jr., T.E. Madey, J.K. Payn. Nuovo Cimento Suppl. 5, 558 (1967)
- (61) J.M. López Sancho y F. Iglesias Garrido. Electr. y Fís. Aplic. 18, 181 (1975)
- (62) L. Apker. Ind. Eng. Chem. 4, 846 (1948)
- (63) J.A. Becker y C.D. Hartman. J. Phys. Chem. 57, 153 (1953)
- (64) American Institute of Physics Handbook, 2cond Edition, Mc Graw-Hill (1963)
- (65) Handbook of Chemistry and Physics. Edited by C.D. Hodgman
- (66) M.P. López Sancho. Publicación C.S.I.C. (1976)
- (67) P.A. Redhead, Vacuum 12, 203 (1962)
- (68) R.H. Plumlee y R.H. Smith. J. Appl. Phys. 21, 811 (1950)
- (69) Revisión: R.R. Ford, Advan. Catalysis 21, 51 (1970)
- (70) Revisión: C.G. Goymour, D.A. King. J.C.S. Faraday I, 69 (1973) 736
- (71) T.E. Madey, J.T. Yates Jr, D.A. King, C.J. Uhlener. J. Chem. Phys. 52, 5215, 1970.
- (72) D. Menzel. Surface Sci. 47, 37 (1975)

- (73) P.A. Redhead. *Trans. Faraday Soc.* 57, 641 (1961)
- (74) A.A. Bell y R. Gomer. *J. Chem. Phys.* 44, 1065 (1966)
- (75) J.T. Yates, T.E. Madey. *J. Chem. Phys.* 54, 4969 (1971)
- (76) W.L. Winterbottom. *J. Vacuum Sci. Technol.* 9, 936 (1971)
- (77) C.G. Goymour, D.A. King. *J.C.S. Faraday I*, 69 (1973) 736
- (78) B.J. Hopkins y G.D. Watts. *Surface Science* 55, 729 (1976)
- (79) Revisión: T.E. Madey y J.T. Yates, Jr., *J. Vacuum Sci. Technol.* 8, 525 (1971)
- (80) D. Menzel. *Surface Sci.* 47, 371 (1975)
- (81) E.W. Plummer y J.W. Gadzuk, *Phys. Rev. Letter* 25, 1493 (1970)
- (82) G. Doyen y G. Ertl. *Surf. Sci.* 43, 197 (1974)
- (83) R.E. Schlier. *J. Appl. Phys.* 29, 1162 (1958)
- (84) J.A. Decker, E.J. Becker y R.G. Brandes. *J. Appl. Phys.* 32, 411 (1960)
- (85) Revisión: T. Engel y R. Gomer. *J. Chem. Phys.* 50, 2428 (1969)
- (86) V.I. Vandenev, L.V. Curvich, V.N. Kondrat'yev, V.A. Medvedev y L. Frankevich. *Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities*. London Edward Arnold (Publishers) Ltd. (1962)
- (87) J.C. Slater. *Quantum Theory of molecules and solids*. Vol. I, Mac Graw-Hill Book Company Inc. N.Y. (1963)
- (88) M.A. Chesters, B.J. Hopkins y R.I. Winton. *Surface Sci.* 59, 46 (1976)
- (89) A. Adnot y J.D. Carette. *Surface Sci.* 74, 109 (1978)

318

- (90) J.W. Gadzuk y E.W. Plummer. Reviews of Modern Physics 45, 487 (1973)
- (91) L.W. Swanson, A.E. Bell, L.C. Crouser, B.E. Evans. Internal Publication (1965) (1968)
- (92) J. Rubio, J.M. López Sancho. Para ser publicado
- (93) Ch. Steinbrücher y R. Gomer. Surface Sci. 67, 21 (1977)
- (94) R. Gomer. Field Emission and Field Ionization. Harvard University Press. Cambridge (1961)
- (95) J. Langmuir. J. Am. Chem. Soc. 37, 1139 (1975)
- (96) J. Esinger. J. Chem. Phys. 30, 412 (1959)
- (97) Yu. G. Ptushinskii y B.A. Chiukov. Surface Sci. 6, 42 (1967)
- (98) V.N. Aguv y N.K. Ionov. Sov. Phys. Tech. Phys. 10, 1614 (1966)
- (99) T.E. Madey y J.T. Yates. Nuovo Cimento Suppl. 5, 483 (1967)
- (100) T.E. Madey y J.T. Yates. Surface Sci. 11, 327 (1968)
- (101) L.H. Germer y J.W. May. Surface Sci. 5, 155 (1966)
- (102) C.W. Tucker. Surface Sci. 6, 124 (1967)
- (103) N.P. Vas'ko, Yu.G. Ptushinskii y S.A. Chuikov. Surface Sci. 14, 448 (1969)
- (104) C.C. Chang y L.H. Germer. Surface Sci. 8, 115 (1967)
- (105) J.M. López Sancho y J.L. de Segovia. Surface Sci. 30, 419 (1972)
- (106) J.C. Tracey y J.M. Blakely. Surface Sci. 15, 257 (1969)
- (107) C. Kohrt y R. Gomer. J. of Chem. Phys. 52, 3283 (1970)
- (108) S. Prigge, H. Niehus y E. Bauer. Surface Sci. 75, 635 (1978)

- (109) R.R. Freeman, N.P. Economov, J.C. Bjorklund y K.T. Lu. Phys. Rev. Lett. 41, 1463 (1978)
- (110) N. Swanson, R.J. Celotta, C.E. Cuyatt y J.W. Cooper. J. Chem. Phys. 62, 4880 (1975)
- (111) C. Wang y R. Gomer. Surface Sci. 74, 389 (1978)
- (112) T. Engels, T. Von Dem Hagen y E. Bauer. Surface Sci. 62, 361 (1977)
- (113) K.W. Ashcraft, J.H. Leck y E.M. Williams. J. Phys. C Solid State 7, 1965 (1974)
- (114) P.E. Luscher y F.M. Propst. J. Vacuum Sci. Technol. 14, 400 (1977)
- (115) E. Bauer, J. Poppa y Y. Viswamath. Surface Sci. 58, 517 (1976)
- (116) H. Frotzheim, H. Ibach y Slehmald. Phys. Rev. 314, 1362 (1976)
- (117) I. Langmuir. J. Amer. Chem. Soc. 34, 1312 (1912)
- (118) M. Boudart, D. Follis y G.W. Harris. Trans. Faraday Soc. 65, 519 (1969)
- (119) M. Andrews y S. Dushman. J. Franklin Inst. 192, 545 (1921)
- (120) M. Andrews. J. Phys. Chem. 27, 270 (1923)
- (121) M. Andrews y S. Dushman. J. Phys. Chem. 29, 462 (1925)
- (122) C. Kemball. Proc. Roy. Soc. (London) A 217, 376 (1953)
- (123) B.M.W. Trapnell. Trans. Faraday Soc. 52, 1618 (1956)
- (124) P.R. Rye y R.S. Hansen. J. Chem. Phys. 50, 3585 (1969)
- (125) J.T. Yates Jr. y T.E. Madey. Surface Sci. 28, 437 (1971)
- (126) T.D. Madey. Surface Sci. 29, 571 (1972)
- (127) B.J. Hopkins y G.R. Shah. Vacuum 22, 267 (1972)

- (128) S. Helwig y J.H. Block. Surface Sci. 29, 523 (1972)
- (129) H.F. Winters. J. Chem. Phys. 62, 2454 (1975)
- (130) H.F. Winters. J. Chem. Phys. 63, 3642 (1975)
- (131) H.F. Winters. J. Chem. Phys. 64, 3495 (1975)
- (132) R.A. Shigeishi. Surface Sci. 51, 377 (1975)
- (133) R.A. Shigeishi. Surface Sci. 72, 61 (1978)
- (134) M.P. López Sancho y J.M. López Sancho. Surface Sci. 77, L167 (1978)
- (135) L.J. Rigby. Can. J. Phys. 43, 532 (1965)
- (136) C.A. Mc Dowell y J.W. Warren. Trans. Faraday Soc. 48, 52 (1952)
- (137) M.P. López Sancho. Publicación C.S.I.C. C.I.F. "Torres Quevedo" (1976)
- (138) E. Román. Tesis Doctoral. Publicación C.S.I.C. (1977)
- (139) P.W. Tan y L.D. Schmidt. J. Chem. Phys. 54, 4775 (1971)
- (140) T.E. Madey. Surface Sci. 29, 571 (1972)
- (141) W.C. Schuhmann, J.L. de Segovia y P. Alpert. Trans AVS Vac. Symp. 10, 223 (1963)
- (142) J.R. Young. J. Appl. Phys. 30, 1671 (1969)
- (143) P.O. Schisler y O.C. Trulson. J. Chem. Phys. 43, 737 (1965)
- (144) C. Kittel. Elementary Statistical Physics. John Wiley Sons Inc. (1961)
- (145) L.R. Clavenna y L.D. Schmidt. Surface Sci. 33, 11 (1972)
- (146) I. Langmuir. Trans. A.I.E.E. 32, 1893 (1913)

- (147) I. Langmuir. J. Am. Chem. Soc. 40, 1361 (1918)
- (148) S. Dushman. Scientific Foundations of Vacuum Technique. John Wiley Sons Inc. (1949)
- (149) I. Langmuir. Phys. Rev. 2, 450 (1913)
- (150) R.E. Honig. J. Chem. Phys., 16, 105 (1948)
- (151) D. Alpert. Handbuch der Physik, Vol. 3 (Berlin, Springer Verlag, 1957)
- (152) J.A. Becker y C.D. Hartman. J. Phys. Chem. 59, 472 (1955)
- (153) E.W. Muller. Phys. Z. 37, 838 (1936)
- (154) J.R. Young. J. Appl. Phys. 30, 1671 (1959)
- (155) G.E. Moore. J. Appl. Phys. 32, 1241 (1961)
- (156) W.J. Lange. J. Vac. Sci. Technol. 2, 74 (1965)
- (157) H. Moesta, N. Trappen. Naturwiss, 57, 38 (1970)
- (158) P. Kronauer, D. Menzel. "Adsorption-Desorption Phenomena" ed. by F. Ricca (Academic Press, London, 1972)
- (159) J. Paigne. J. Cim. Phys. 59, 1 (1972)
- (160) J.W. Mc Allister, J.M. White. J. Chem. Phys. 58, 1496 (1973)

Ricard Costa

Reunido el Tribunal que suscribe  
en el día de la fecha acordó cali-  
ficar la presente Tesis Doctoral  
con la censura de -

Madrid, 24 de Abril 1979

H. Ruiz

Don Juan

A. R.

Apud

Don Juan

