

Adsorção e Ordenamento Moleculares
sobre Paládio(111): um Estudo por
HREELS e LEED

Pedro Augusto de Paula Nascente

Orientadora: Professora Sandra G. Carnicero de Castro

51.57016/11E

Tese apresentada ao
Instituto de Física "Gleb Wataghin",
Universidade Estadual de Campinas,
como último requisito para obtenção
do título de Doutor em Física.

Este exemplar corresponde a versão
definitiva da tese defendida
pelo aluno Pedro Augusto de
Paula Nascente e aprovada pela
comissão julgadora.

Campina 26 de fev de 1991

Sandra G. de Castro

Dedicatória

À Renata, por ter acompanhado-me nesta aventura californiana e por ter resistido bem aos terremotos e outras turbulências.

Experimentos são o único meio de conhecimento à nossa disposição. O resto é poesia, imaginação.

Max Plank

Conteúdo

- Resumo, 5
- Abstract, 7
- Agradecimentos, 8
- 1. Introdução, 10
- 2. Métodos Experimentais, 14
 - 2.1. Sistema de Ultra-alto Vácuo, 14
 - 2.2. Espectroscopia de Alta Resolução por Perda Energética de Elétrons (HREELS), 19
 - 2.3. Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED), 23
 - 2.4. Espectroscopia de Elétrons de Auger (AES), 28
 - 2.5. Outras Técnicas, 33
 - 2.6. Manipulador de Amostra, 38
 - 2.7. Preparação de Amostra, 40
- 3. Adsorção e Ordenamento, 48
 - 3.1. Princípios de Adsorção, 48
 - 3.2. Princípios de Ordenamento, 52
 - 3.3. Adsorção e Ordenamento de Hidrocarbonetos, 55
- 4. Resultados, 58
 - 4.1. Interação de Oxigênio com Pd(111), 62
 - 4.2. C₂H₂ sobre Pd(111) Limpo e Coberto por Oxigênio, 62

4.2.1. Baixa Temperatura (150–170 K),	62
4.2.2. Temperatura Ambiente (300–320 K),	65
4.3. C ₂ H ₄ sobre Pd(111) Limpo e Coberto por Oxigênio,	68
5. Discussão,	72
6. Conclusão,	76
Apêndice 1: Notação de Estruturas de Superfície,	78
Apêndice 2: Técnicas de Ciência de Superfície,	81
Apêndice 3: Notação de Frequências Vibracionais Moleculares,	92
Referências,	93

Resumo

Monocamadas de oxigênio coadsorvido com acetileno e etileno em uma superfície de Pd(111) foram estudadas por Espectroscopia de Alta Resolução por Perdas Energéticas de Elétrons (“High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy” HREELS) e Difração de Elétrons de Baixa Energia (“Low Energy Electron Diffraction” LEED) a temperaturas de 150 a 320 K.

A adsorção de ambos C_2H_2 e C_2H_4 a baixa temperatura resultou em moléculas quimissorvidas não dissociativamente e a pré-adsorção de oxigênio não modificou os resultados de LEED e HREELS.

À temperatura ambiente ambos C_2H_2 e C_2H_4 formaram etilidino (C_2H_3), que se ordena fracamente na estrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$. Descobri que a pré-adsorção de oxigênio induziu melhor ordenamento do C_2H_3 formado a partir da exposição de acetileno, mas não do C_2H_3 derivado da adsorção de etileno. A sobrecamada de $O + C_2H_3$ sobre Pd(111) é o primeiro caso observado de ordenamento de um adsorvido orgânico induzido pela coadsorção de oxigênio.

É proposto que o oxigênio pré-adsorvido ajudou no ordenamento da sobrecamada de C_2H_3 por meio de: (a) remoção eficiente do hidrogênio

superficial e (b) interação atrativa com C_2H_3 resultando em ordenamento induzido de coadsorvidos.

Abstract

Overlayers of oxygen coadsorbed with acetylene and ethylene on a Pd(111) surface have been studied by High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy (HREELS) and Low Energy Electron Diffraction (LEED) in the temperature range of 150 to 320 K.

Low temperature adsorption of both C_2H_2 and C_2H_4 resulted in non-dissociatively chemisorbed molecules, and the pre-adsorption of oxygen did not change the LEED and HREELS data.

At room temperature both C_2H_2 and C_2H_4 formed ethynylidyne (C_2H_3), which poorly ordered in a $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ structure. It was found that pre-adsorption of oxygen induced better ordering for C_2H_3 formed from acetylene exposure, but not for C_2H_3 derived from ethylene adsorption. The $O + C_2H_3$ overlayer on Pd(111) is the first observed case of oxygen induced ordering of an organic adsorbate.

It is proposed that pre-adsorbed oxygen helped the ordering of the C_2H_3 overlayer by (a) efficiently removing surface hydrogen and (b) attractively interacting with C_2H_3 to yield coadsorbate induced ordering.

Agradecimentos

Gostaria de expressar meu reconhecimento ao Prof. Gabor A. Somorjai, da Universidade da Califórnia em Berkeley, por ter proporcionado-me a oportunidade de trabalhar em seu laboratório, certamente um dos mais conceituados mundialmente na área de Ciência de Superfície e Catálise Heterogênea. Foi dele a sugestão da pré-adsorção de oxigênio para remover hidrogênio próximo à superfície do paládio.

Gostaria também de agradecer ao Dr. Michel A. Van Hove pelas significativas contribuições a este trabalho. Muito do que aprendi sobre LEED deve-se à sua extraordinária competência no assunto.

Vários alunos e “pos-docs” do grupo de Somorjai e Van Hove contribuíram para a execução deste projeto. Dignos de nota são Hiroko Ohtani, que me ensinou as artimanhas do sistema experimental descrito no capítulo 2, David W. Jentz, que sofreu comigo os percalços do sistema de Video LEED e acabou herdando o sistema que usei, e Robert K. Hwang, que ajudou a resolver vários problemas técnicos.

A manutenção dos equipamentos foi feita por Robert White (mecânica) e Robert Ybarra (eletrônica), do Lawrence Berkeley Laboratory. Brigid Tung auxiliou-me com a burocracia da Universidade.

Gostaria de manifestar meu apreço aos membros do Grupo de Física de Superfície da Unicamp, professores George G. Kleiman, Ross A. Douglas, Richard Landers e Sandra G. Carnicero de Castro. Especial agradecimento merece Sandra pela sua atuação como orientadora.

Fui bolsista da FAPESP, no período em que estive na Unicamp (8/85-12/87 e 9/90-2/91), e da CAPES, durante meu estágio nos Estados Unidos (1/88-6/90)

“This work was supported by the Director, Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Materials Science Division, of the US Department of Energy under Contract No. DE-AC03-76SF00098.”

1. Introdução

As interações de pequenos hidrocarbonetos sobre superfícies de metais de transição estão sendo amplamente investigadas por meio de técnicas sensíveis à superfície nos últimos vinte anos. O principal interesse concentra-se no estudo das propriedades geométricas, químicas, eletrônicas e vibracionais de superfícies. As principais aplicações tecnológicas estão em catálise heterogênea e tribologia (corrosão, adesão, lubrificação, fricção e revestimento) [1-3].

Um número considerável de estudos de ciência de superfície foi efetuado sobre monocristais de paládio, uma vez que catalisadores de Pd possuem atividade e seletividade altas para hidrogenação [4,5]. Pd é um metal FCC (“face-centered cubic”) do grupo VIII. A superfície de índice de Miller (111) é empacotada densamente com simetria tripla e os átomos metálicos superficiais tem número de coordenação igual a nove.

Vários grupos de pesquisa estão estudando a adsorção, o ordenamento e a reatividade de acetileno e etileno sobre a superfície de Pd(111) [6-24]. Demuth [6-8] empregou UPS para extrair informação sobre a estrutura molecular interpretando o acetileno adsorvido a baixa temperatura ($T \leq 180$ K) como sendo π -ligado e a espécie à temperatura ambiente como sendo um

complexo superficial olefínico (HCCH com hibridização tipo sp^2) [6]. Em estudos por HREEL, Saravali *et al.* [22] e por Krucevic *et al.* [23] em Pd(111) mostraram formação de etilidino (C_2H_3) derivado da adsorção de ambos C_2H_2 e C_2H_4 a temperatura ambiente. A ciclotrimerização de C_2H_2 e C_2H_4 sobre Pd(111) em ultra-alto vácuo foi comunicada por Tysoe *et al.* [15,16] e Sesselmann *et al.* [18]. Uma investigação por feixe molecular empregados por Tysoe mostrou que uma espécie achatada acetilênica à baixa temperatura é precursora para a formação de benzeno. UPS e MDS de Tysoe *et al.* [18] mostraram que altas exposições ($> 100 \text{ L}$) de C_2H_2 sobre Pd(111) a 140 K formaram C_6H_6 . Esta formação foi comunicada em estudos por TDS realizados por Tysoe *et al.* [15] e por Rucker *et al.* [24]. Em uma investigação por TDS, Tysoe sugeriu que benzeno foi formado a 150 K por altas exposições de C_2H_2 sobre Pd(111). Timbrell *et al.* [23] depois argumentando, levando em conta o espalhamento ressonante de elétrons, comunicou a formação de benzeno a partir de C_2H_2 quimissorvido. Reação Multiplexada a Temperatura Programada (“Multiplexed Temperature Programmed Reaction” - MTPR) foi usada por Paterson e Lambert [24] para estudar o mecanismo de formação de benzeno sobre Pd(111). Etileno [15,16,19,21] e vinilidino também observados aquecendo-se a sobrecamada

de C_2H_2 sobre Pd(111) em ultra-alto vácuo. Em estudos por TDS, UPS, LEED e investimento em elétrons, Tysoe *et al.* [16,22] indicaram que a temperatura (155 K) era a preferida para as exposições usadas por Sesselmann *et al.* [18]. A formação de C_2H_2 adsorvido sobre Pd(111) em ultra-alto vácuo de benzeno foi também comunicada por Tysoe *et al.* [15] e Gentle e Muettterties [19] e por Tysoe *et al.* [16]. HREELS, Marchon [20] sugeriu que coberturas de C_2H_2 sobre Pd(111) não suportaram contra este resultado. A espectroscopia de íon negativo do C_2H_2 a temperatura programada (“Multiplexed Temperature Programmed Reaction” - MTPR) foi usada por Paterson e Lambert [24] para estudar a reação acetileno \rightarrow benzeno. Etilidino (CCH_2) [15,16] foram

de acetileno sobre Pd(111) em estudos por TDS [15,16,19,21] e UPS [15,16]. Por outro lado, HREELS mostrou CCH₂ a 250 K, C₂H₃ a 300 K e CH a 500 K [13]. A evolução térmica do etileno quimissorvido sobre Pd(111) a temperaturas de 150 a 300 K é diferente daquela do acetileno, embora etilidino seja também a principal espécie molecular observada à temperatura ambiente [9,13]. Sob aquecimento de 150 a 300 K, a maior parte do C₂H₄ quimissorvido desorve enquanto as moléculas restantes são convertidas em C₂H₃, sem nenhuma evidência de alguma espécie intermediária [13].

Hoje em dia inúmeras técnicas experimentais estão disponíveis para o estudo do arranjo de átomos e moléculas em superfícies (veja apêndice 2). Difração de Elétrons de Baixa Energia (“Low Energy Electron Diffraction”

LEED), o análogo superficial da Difração de Raio-X, pode determinar precisamente a localização atômica de ambas monocamada molecular e superfície do substrato e produz a maior parte das informações sobre estrutura superficial comparando dados experimentais com cálculos teóricos [3,25,26]. Espectroscopia de Alta Resolução por Perdas Energéticas de Elétrons (“High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy” HREELS) é uma técnica espectroscópica vibracional de superfície que pode, via comparação com espectros vibracionais padrões de moléculas conhecidas, identificar a configuração de ligação local de espécies moleculares sobre superfícies [2,27-30]. A informação estrutural proporcionada por HREELS é

muito valiosa, restringindo as estruturas-testes que necessitam ser examinadas em uma investigação estrutural por LEED [3,31,32].

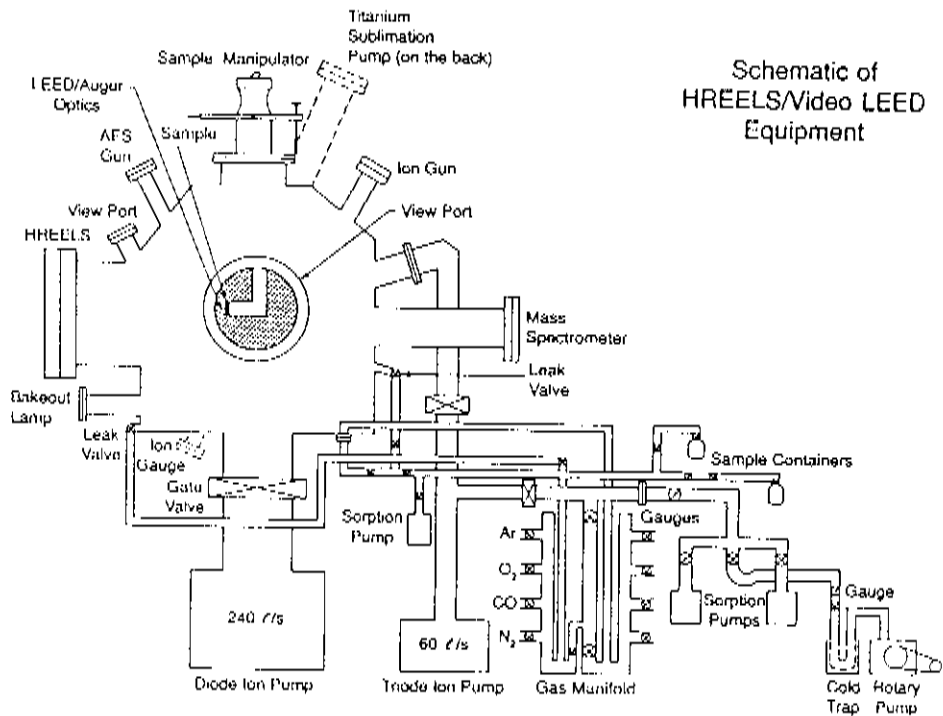
Esta tese apresenta estudos por LEED e HREELS de sobrecamadas formadas a partir da adsorção de C_2H_2 e C_2H_4 sobre Pd(111) limpo e coberto por oxigênio a temperaturas de 150 a 320 K. A 150 K uma sobrecamada de C_2H_2 fracamente ordenada na estrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ é formada sobre Pd(111). À mesma temperatura LEED revela que C_2H_4 está desordenado. À temperatura ambiente ambos C_2H_2 e C_2H_4 convertem-se em etilidino (C_2H_3), que se ordena fracamente na estrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$. Entretanto, na presença de oxigênio atômico pré-adsorvido, uma baixa exposição de C_2H_2 leva a melhor ordenamento desta estrutura de C_2H_3 . Por outro lado, não foi observada evidência alguma de ordenamento para a adsorção de C_2H_4 sobre Pd(111) à temperatura ambiente, mesmo que C_2H_3 fosse também a principal espécie formada. O ordenamento induzido de co-adsorvidos de $O + C_2H_3$ é discutido em termos da combinação da interação dipolo-dipolo e transferência de carga através do substrato.

2. Métodos Experimentais

Um aparelho de cristalografia superficial constituído por Video LEED e HREELS foi usado neste estudo de sobrecamadas moleculares em Pd(111). A figura 1 é um esquema do sistema. Uma óptica de LEED com quatro grades [33] e um espectrômetro de HREELS [34] estão localizados no mesmo nível separados por 90° em uma câmara de ultra-alto vácuo. Um manipulador de alta precisão posiciona a amostra em um círculo em um plano horizontal. Os pontos focais do espectrômetro de HREELS, da ótica de LEED, do canhão de elétrons para Espectroscopia de Elétrons de Auger (“Auger Electron Spectroscopy” - AES) e do canhão de íons encontram-se todos neste círculo, de modo que a amostra pode ser deslocada do foco de um instrumento científico ao outro rápida e precisamente apenas girando-se o manipulador de amostras.

2.1. Sistema de Ultra-alto Vácuo

Existem duas razões principais que justificam a necessidade da manutenção de alto vácuo (10^{-9} a 10^{-4} Torr) no ambiente da amostra durante



AMEL 923 10/01

1. Esquema do Sistema de Video LEED e HREELS

alguma fase de um experimento de ciência de superfície [1,35-38]. Antes de mais nada, é desejável começar uma investigação com superfícies inicialmente limpas e ultra-alto vácuo (“ultra-high vacuum” – UHV) é necessário para a obtenção de uma superfície que esteja livre de gases adsorvidos. Além disso, muitas das técnicas que caracterizam superfícies empregam elétrons ou íons como partículas de prova para revelar a estrutura, composição e estado químico da superfície. Essas partículas precisam de um caminho livre médio longo (maior que 10 cm) para atingir ou escapar da amostra e então chegar ao detector sem colidir com as moléculas do gás. Por isso, pressões menores que 10^{-3} Torr são requeridas. Na prática, a primeira das razões supramencionadas é que exige UHV: a 10^{-10} Torr leva-se aproximadamente 10^4 segundos até que uma monocamada seja adsorvida completamente sobre uma superfície.

Uma única câmara de UHV pode incorporar várias técnicas complementares para estudos de ciência de superfície. Câmaras de UHV convencionais atingem rotineiramente pressões de 10^{-10} Torr ou menos, permitindo assim mais de uma hora antes que a superfície da amostra esteja coberta por uma monocamada de gás residual. Isto pode ser verificado simplesmente pela teoria cinética dos gases [35,36]. A taxa de chegada dos átomos ou moléculas de um gás de densidade N por volume unitário e com velocidade média v é:

$$r = \frac{1}{4} N v$$

Igualando a energia cinética da partícula de massa m com uma velocidade quadrática média v_{rms} à sua energia térmica absoluta determinada pela temperatura absoluta T e constante de Boltzmann K_B , temos:

$$v_{rms}^2 = \frac{3 K_B T}{m}$$

usando a relação entre as duas velocidades:

$$v = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} v_{rms}$$

e sabendo que a pressão P é dada por:

$$P = N K_B T$$

obtemos uma expressão para a taxa de chegada:

$$r = \frac{P}{\sqrt{2\pi} K_B T m}$$

Se P é expressa em Torr, T em K e m é substituída pelo peso molecular M multiplicado pela unidade de massa atômica, vamos ter o seguinte:

$$r = 3,51 \times 10^{22} \frac{P}{\sqrt{M} T} \text{ [cm}^{-2} \text{ s}^{-1}\text{]}$$

Admitindo uma capacidade de monocamada de $3,5 \times 10^{14}$ partículas por cm^2 , um peso molecular $M = 28$ e $T = 300 \text{ K}$, a equação acima leva a:

$$r \approx 10^6 \cdot P \quad [\text{monocamadas/s}]$$

que significa que à pressão de 10^{-6} Torr o número de moléculas necessárias para completar uma monocamada requer 1 segundo e este é o motivo pelo qual

$$10^{-6} \text{ Torr} \cdot 1 \text{ s} = 1 \text{ Langmuir}$$

é usado frequentemente como uma medida conveniente para a exposição de gás [35].

O sistema de UHV empregado na pesquisa descrita nesta tese consiste de uma câmara de aço inoxidável (304) de 12 polegadas (30,5 cm) com 27 janelas laterais [39]. O sistema é equipado com HREELS, LEED, AES, um espectrômetro de massa tipo quadripolar para análise de gás residual (“Residual Gas Analysis” - RGA) e Espectroscopia por Dessorção Térmica (“Thermal Desorption Spectroscopy” - TDS), um canhão de íons para limpeza da amostra, um medidor de pressão (“nude ion gauge”) e duas válvulas de precisão (“leak valves”) para exposição de gases (veja figura 1).

A bomba de vácuo primária é uma bomba iônica de diodo com capacidade para 240 l/s, que está acoplada à câmara por uma válvula (“gate

valve”) de 8 polegadas (20,3 cm) para bombeamento efetivo. Uma bomba iônica de triodo com capacidade para 60 l/s é usada tanto para bombear argônio durante ou após bombardeamento quanto também como uma bomba secundária. Além disso, o sistema contém uma bomba de sublimação de titânio refrigerada a água, três bombas de sorção de zeolita e uma bomba mecânica. A pressão do sistema chegava a 8×10^{-11} Torr após aquecimento cuidadoso (“baking out”) a 130–160 C por dois ou três dias.

2.2. Espectroscopia de Alta Resolução por Perda Energética de Elétrons (HREELS)

Espectroscopia de Alta Resolução por Perda Energética de Elétrons (“High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy” HREELS) tornou-se uma técnica vibracional de superfície vastamente empregada nos últimos quinze anos devido à sua alta sensibilidade superficial (10^{-3} a 10^{-2} de uma monocamada), largo alcance espectral (100 a 5000 cm^{-1}) e disponibilidade comercial [2,28,29,35].

O espalhamento de elétrons de superfícies pode causar a perda de energia de várias maneiras. Uma vez que o espectro de excitação é descontínuo, perdas de energia características ocorrem em qualquer espectro de emissão de elétrons, não obstante a origem desta emissão (ou seja, elétrons primários,

fótons, íons, etc). HREELS utiliza elétrons como meio de excitação, bem como para trazer informação da superfície. Um feixe altamente monocromatizado de elétrons de baixa energia (1–10 eV) incide sobre uma superfície e a energia dos elétrons espalhados é analisada, já que os elétrons incidentes podem perder energia ante espalhamento que pode ser associada à excitação de uma vibração na superfície.

HREELS está fazendo importantes contribuições com respeito à determinação da identidade de uma espécie da superfície, sua orientação geométrica, locais de adsorção, simetria de adsorção e a natureza da ligação envolvida. Isto é possível devido, principalmente, às regras de seleção de dipolo que governam o espalhamento na direção especular. Regras de seleção menos restritivas para o espalhamento de impacto também são usadas fora da direção especular. Os mecanismos de excitação podem ser explicados sucintamente como se segue:

(a) O espalhamento de dipolo depende da absorção de energia por uma interação dos campos elétricos associados aos elétrons que se aproximam ou se afastam com o dipolo vibracional da molécula adsorvida [30]. Para ser claramente detectados, os modos vibracionais precisam ter uma componente do seu dipolo derivativo perpendicular à superfície e esta característica é valiosa na determinação da orientação aproximada de moléculas ou ligações individuais relativas ao plano da superfície [3].

(b) O espalhamento de impacto surge da interação de curto alcance multipolar dos elétrons com as moléculas adsorvidas [40]. Vibrações excitadas por impacto são investigadas por meio de medidas não especulares e incluem vibrações envolvendo movimento atômico paralelo à superfície [28].

(c) Espalhamento de ressonância envolve a criação de íon negativo temporário devido à captura de um elétron em uma ressonância de forma durante um evento de espalhamento de elétrons [40]. Às energias de feixe incidente específicas o elétron incidente fica temporariamente preso num orbital desocupado da molécula alvo, formando um estado de íon negativo de curta duração [23]. O espalhamento de ressonância tem várias características únicas e úteis, tais quais sensibilidade muito alta, excitação de transições de dipolo proibidas, bem como habilidade de proporcionar informações de simetria importantes relacionadas aos níveis desocupados e configurações de ligação [41].

HREELS foi implementada primeiramente por Prost e Piper [42] em 1967 e depois foi aperfeiçoada por Ibach e colegas [43-45]. Diversos projetos de HREELS foram desenvolvidos desde então [46-54]. Nosso espectrômetro de HREELS, que é similar àquele de Froitzheim et al. [44-46], está esquematizado na figura 2. O espectrômetro [34] compõe-se de dois setores: um canhão de elétrons e um analisador giratório de energia de elétrons, ambos na configuração tipo "C", montados numa flange com 10 polegadas

(25,4 cm) de diâmetro. Acharmos que girar o analisador ao redor do ponto focal da amostra é o modo mais conveniente de encontrar-se a direção da reflexão especular. Para medidas não especulares, o analisador pode ser simplesmente rodado usando-se um micrômetro conectado à base do analisador. O ângulo de rotação pode ser medido com uma régua situada na base através de uma pequena janela na flange. Os elétrons são emitidos por um filamento quente de tungstênio e focalizados em direção à fenda do monocromador por um repeledor com potencial negativo e por um sistema de três lentes eletrostáticas assimétricas (A1, A2, A3). Estas lentes estão distribuídas em um plano vertical para permitir deflexão do feixe em uma direção horizontal. Os elétrons são então monocromatizados por um monocromador cilíndrico tipo 127° [48]. Depois de sair do monocromador, os elétrons são direcionados à amostra pelas lentes B1 e B2. Após sofrerem espalhamento pela amostra, os elétrons são coletados pelo analisador tipo 127° através das lentes B3 e B4 e da fenda do analisador. Os elétrons são analisados energeticamente e depois são detectados por um multiplicador de elétrons ("channeltron"). As intensidades de espalhamento são de 10^4 a 10^5 contagens por segundo ("counts per second" – cps) para reflexão especular e de 1 a 10^3 cps para espalhamento inelástico. Obtem-se normalmente uma resolução de energia de 5 a 11 meV (~ 40 a 90 cm^{-1}). Os espectros de HREELS nesta tese foram obtidos com ângulo total de espalhamento fixo

em 120° . Todos os espectros foram tirados especularmente ($\theta_i = \theta_f = 60^\circ$).

A energia do feixe incidente foi mantida entre 3 e 5 eV.

2.3. Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED)

A estrutura em escala atômica é um dos aspectos mais importantes para se compreender o comportamento de superfícies e Difração de Elétrons de Baixa Energia (“Low Energy Electron Diffraction” – LEED) tornou-se a principal técnica empregada na determinação de localizações atômicas em superfícies [3,55-57].

Em LEED, elétrons de energia e direção de propagação bem definidas difratam de um cristal. Os elétrons são espalhados essencialmente pelos caroços atômicos individuais da superfície e produzem, devido à natureza quântica dos elétrons, interferências de onda que dependem fortemente das posições atômicas relativas da superfície investigada [31,55].

A fórmula de De Broglie que dá o comprimento de onda, λ , dos elétrons espalhados é:

$$\lambda \text{ (em } \text{Å}) = \sqrt{\frac{150}{E}}$$

onde E é medida em eV). No intervalo de energia de 10 a 500 eV, λ varia de

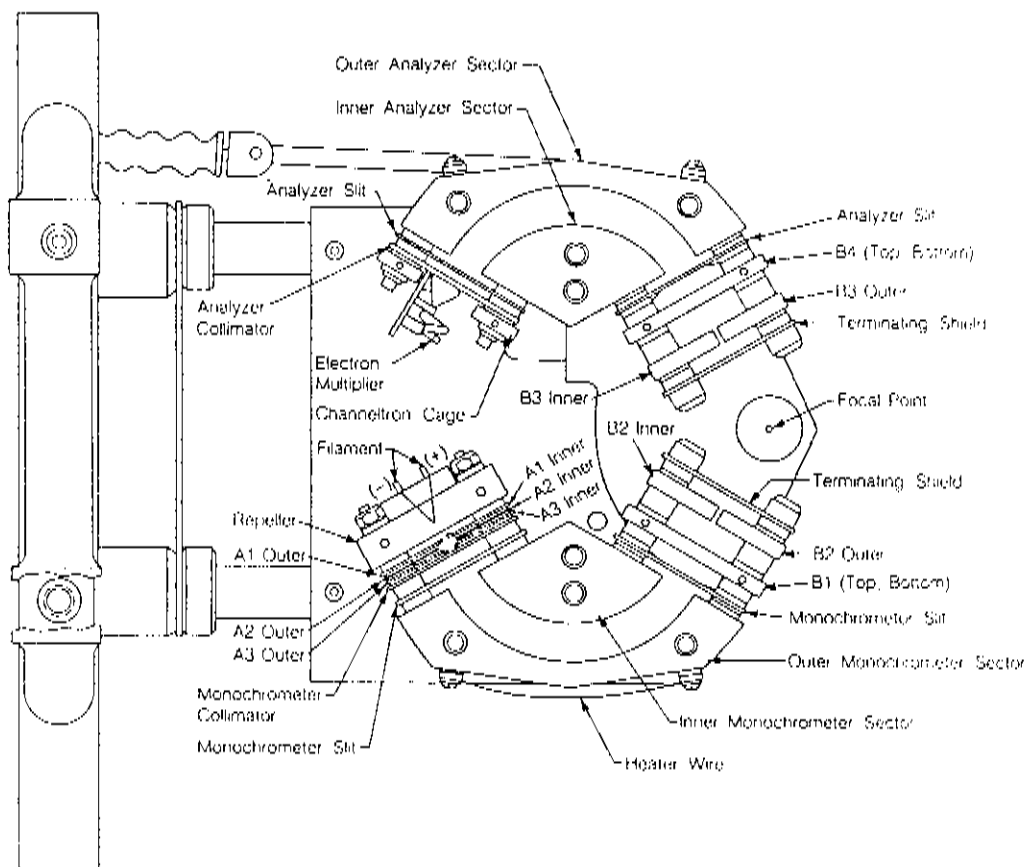


Fig. 8/2/175

2. Espectrômetro de HREELS

3,9 a 0,55 Å (comparável às distâncias interatômicas). Assim, os elétrons espalhados elasticamente podem trazer informação a respeito da estrutura periódica da superfície [55].

O experimento de LEED é feito do seguinte modo: um feixe monoenergético de elétrons, com resolução de energia em torno de 0,2 eV no intervalo de 10 a 500 eV, incide sobre um monocristal. Aproximadamente de 1 a 5 % dos elétrons que chegam são espalhados elasticamente e esta fração é acelerada em direção a uma tela fluorescente. Se a superfície do cristal estiver bem ordenada, o padrão de difração constituído por manchas brilhantes e bem definidas será exposto na tela. A nitidez e intensidade das manchas estão relacionadas ao grau de ordenamento na superfície. Quando a superfície estiver menos ordenada, os feixes de difração se tornam mais largos e menos intensos, enquanto que alguma intensidade difusa surge entre as manchas [55].

LEED pode ser considerada como uma das mais velhas dentre as técnicas de superfície, uma vez que já em 1927 sua primeira observação foi feita por Davisson e Germer [58-60]. Uma amostra policristalina de níquel foi acidentalmente recristalizada por tratamentos químicos com oxigênio e hidrogênio a alta temperatura. O cristal de Ni resultante espalhou elasticamente um feixe de elétrons monoenergéticos em direções preferenciais que poderiam ser explicadas pela difração da distribuição periódica de átomos na amos-

tra de Ni. Em 1936, Farnsworth [61] determinou que a maior parte dos elétrons difratados origina-se das poucas primeiras camadas atômicas do cristal, já que apenas 3 ou 4 camadas de gás foram suficientes para mascarar completamente o padrão do substrato. LEED teve que esperar o desenvolvimento da tecnologia de UHV para ser empregada largamente. em 1960, Germer et al. [62] desenvolveram um sistema de pós-aceleração baseado na grade de campo retardador e tela fluorescente de Ehrenberg [63]. Em 1962, Lander et al. [64] construíram um equipamento de LEED com grades esféricas e tela fluorescente que é a base dos sistemas de LEED atualmente em uso [35]. Em 1964, Park e Farnsworth [65] construíram uma versão inteiramente automática da técnica do copo de Faraday [58-61], que permite medidas de intensidade exatas e um rápido registro do padrão de difração num osciloscópio. Retrato fotográfico de todo o padrão de LEED, seguido por análise fotométrica, foi utilizado primeiramente por Stair et al. [66] em 1975 para investigação estrutural. Gravação em video-teipe é superior à fotografia por ser intrinsecamente linear e mais fácil de analisar-se. Heilmann et al. [67-69] desenvolveram um sistema constituído por uma vídeo-câmara, um computador e um video-cassete (VCR). O padrão de LEED é exposto em uma televisão por meio de uma câmara tipo vidicon e as intensidades de todos os feixes ficam gravadas no video-teipe. Um equipamento de LEED digital foi recentemente desenvolvido no laboratório

do Prof. Somorjai [70-72] para estudar sobrecamadas sensíveis ao feixe, podendo também ser empregado na medida de intensidades difusas devidas a uma sobrecamada desordenada.

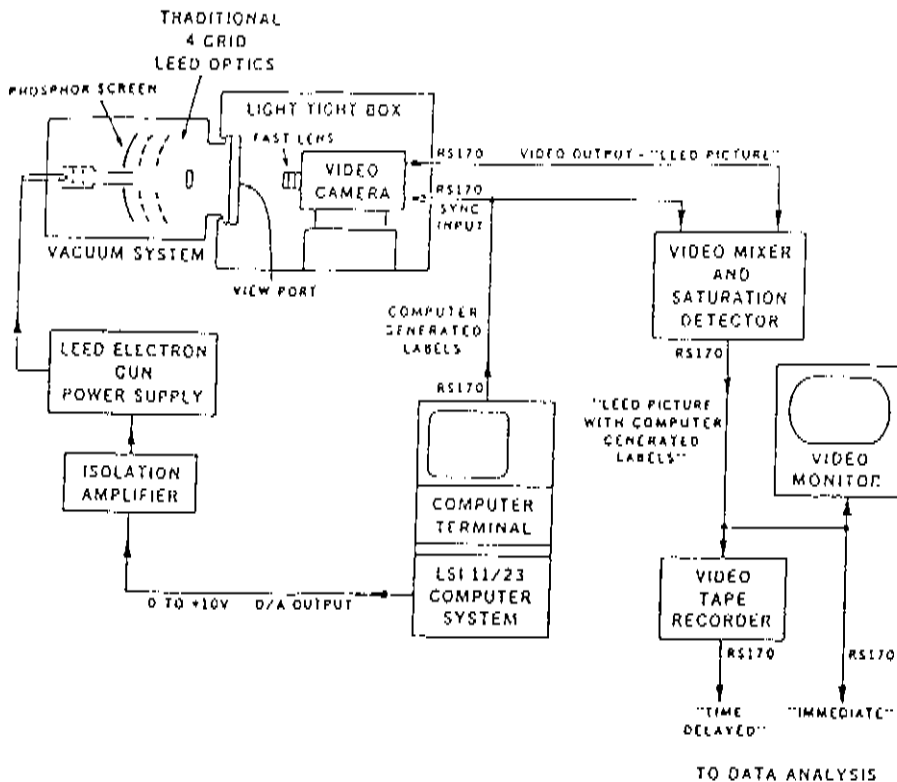
A figura 3 mostra um esquema do sistema de vídeo usado neste trabalho para medidas de LEED [39,70,71,73], que é similar àquele desenvolvido por Heilmann et al. [67-69]. Nosso sistema é equipado com quatro grades: a primeira é aterrada para assegurar uma região livre de campo próxima ao cristal; as grades 2 e 3 são conectadas internamente e atuam como um supressor, flutuando poucos volts abaixo da voltagem do feixe incidente para repelir quaisquer elétrons que percam energia quando interagirem com a superfície da amostra; a grade 4 ou fica aterrada ou é conectada externamente às grades supressoras. Atrás das grades, e concêntricas a elas, encontra-se uma tela metálica revestida por fósforo. Esta tela tem 3-5 keV para acelerar os elétrons, fazendo com que eles atinjam a tela e excitem o fósforo, produzindo uma mancha brilhante. O canhão de elétrons é não-axial, com filamento de tungstênio. Correntes típicas são de 1 a 5 μ A. Um tubo vidicon de alta sensibilidade é empregado para formar imagens da tela de LEED. A câmara fica acoplada à janela do sistema de UHV de maneira tal a não permitir entrada de iluminação externa. Uma recente adição ao sistema visto na figura 3 compreende um computador que armazena as imagens obtidas por etapas para energias de 30 a 300 eV, ao invés do VCR usado

anteriormente no grupo de Somorjai e Van Hove [39,70,71,73]. Os dados de intensidade versus voltagem (I V) são depois analisados e comparados aos cálculos cristalográficos de LEED [3].

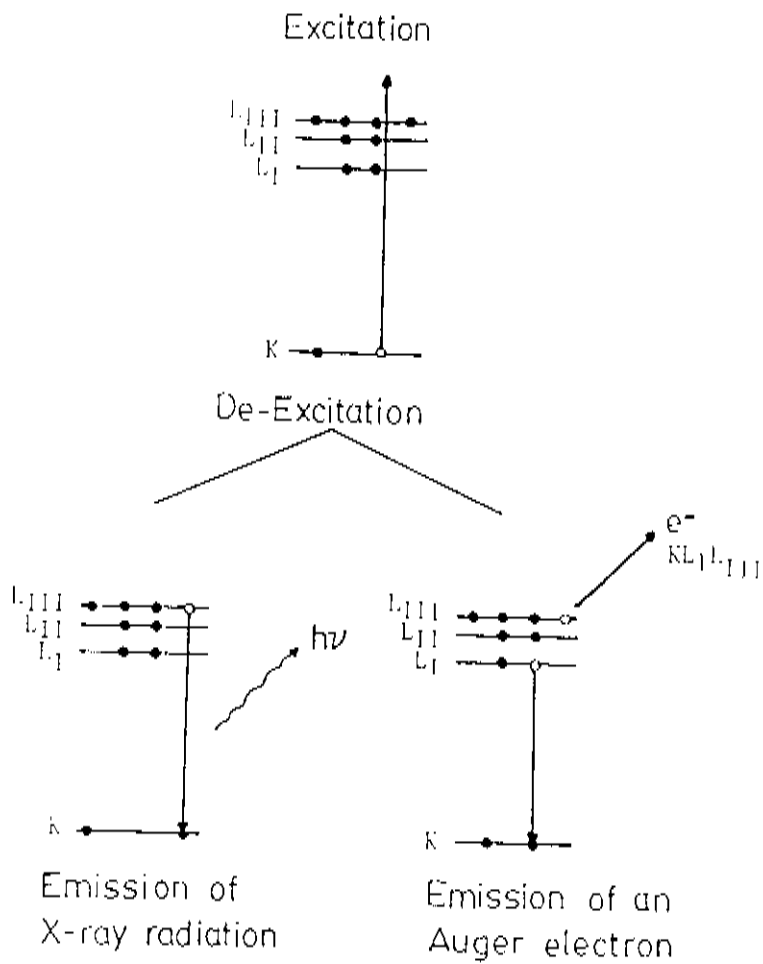
2.4. Espectroscopia de Elétrons de Auger (AES)

Espectroscopia de Elétrons de Auger (“Auger Electron Spectroscopy” – AES) é a técnica analítica de superfície mais usada por causa da sua alta sensibilidade em análises químicas na região de 5 a 20 Å próxima à superfície, limite de detecção de aproximadamente 1 % de uma monocamada, rapidez na aquisição de dados e habilidade em detectar todos os elementos, exceto hidrogênio e hélio [35,74-76].

A emissão de elétrons de Auger é um processo não radiativo que ocorre da seguinte maneira [35,36,76-78] (veja figura 4): um elétron é ejetado de uma camada interna de um átomo por bombardeamento de raios-X, íons ou elétrons (as partículas bombardeantes precisam ter energia suficiente para causar esta vacância). O buraco resultante é então preenchido por um elétron mais externo junto com liberação de energia. O excesso de energia é emitido como raio-X ou então é transferido a outro elétron, que pode sair do átomo com uma energia cinética característica do átomo emissor.



3. Esquema do Sistema de Video LEED



XBl. 878-3631

4. Emissão de Elétrons de Auger

O elétron ejetado é chamado de elétron de Auger em homenagem a Pierre Auger, que foi o primeiro a interpretar este processo em 1923, quando estava investigando o efeito fotoelétrico em gases usando uma câmara de núvens [79-81]. Em 1935, Haworth [82] comunicou algumas estruturas em distribuições de elétrons secundários que eram independentes da energia do feixe de elétrons primários. Lander [83] identificou, em 1953, certos picos na distribuição de elétrons secundários como sendo causados por uma transição de Auger. Ele também destacou que a excitação do elétron de Auger poderia ser usada em análise de superfícies. Tharp e Scheibner [84] usaram a ótica de LEED como um analisador de campo retardante (“retarding field analyzer” - RFA) para a detecção de elétrons de Auger, mas apenas picos muito pequenos surgiram em um grande fundo de elétrons secundários que variava lentamente. Em 1967, AES tornou-se uma técnica de análise superficial viável quando Harris [85] empregou um analisador de energia tipo 127° para registrar a distribuição de energia eletronicamente diferenciada $dN(E)/dE$. Quase simultaneamente, Weber e Peria [86] e Palmberg e Rhodin [87] demonstraram que estas derivadas poderiam ser também obtidas com uma ótica convencional de três grades. A adição de uma quarta grade aperfeiçoou consideravelmente a resolução do espectrômetro [88]. Progresso posterior foi alcançado em 1969 por Palmberg et al. [89] pelo uso de um analisador de espelho cilíndrico (“cylindrical mirror analyzer” - CMA), que

melhorou a sensibilidade, a resolução e a razão sinal-ruído.

Os componentes de um sistema de AES moderno são: um canhão de elétrons, um espectrômetro de elétrons e um detector de elétrons. Apesar de que fontes de fótons e feixes iônicos possam ser usados para produzir elétron de Auger [78], um feixe de elétrons suficientemente energéticos (1,5-5 keV) de alta intensidade ($1 \cdot 100 \mu\text{A}$) tornou-se a fonte padrão [35,36]. O feixe de elétrons incidentes tem diâmetro de $0,1-5 \mu\text{m}$, com área de incidência de 1 mm^2 e a resolução do analisador é normalmente de 0,05-1 % [78].

Para uma transição de Auger envolvendo os níveis X, Y e W de um elemento de número atômico Z , um pico deve surgir em [90]:

$$E(Z) = E_W - E_X - E_Y(Z + \Delta) - \Phi$$

onde $E(Z)$ é a energia cinética do elétron de Auger; E_X , E_Y e E_W são as energias de ligação referentes ao nível de Fermi; Φ é a função trabalho efetiva (para metais Φ é a função trabalho do coletor); e Δ inclui a carga positiva extra (experimentalmente, $1/2 < \Delta < 3/4$).

Uma vez que as energias dos níveis atômicos são bem definidas, o espectro de Auger pode ser usado como uma impressão digital da composição química [75,91,92]. Um manual [93] está à disposição contendo espectros padrões da maioria dos elementos, com energias de referência de transições de Auger, fatores de sensibilidade elemental e um guia para análise quan-

titativa de superfície.

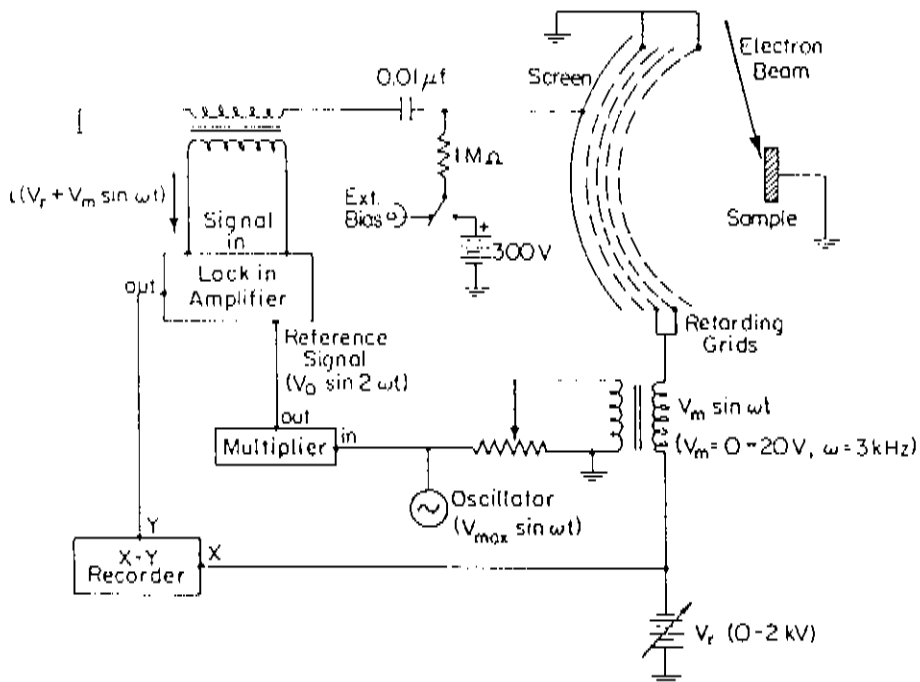
Para a obtenção dos espectros de Auger nesta tese foi empregado um canhão de elétrons com ângulo rasante (energia de elétrons primários mantida em 2 keV) e uma ótica de LEED de quatro grades funcionando como um RFA, como mostra a figura 5.

2.5. Outras Técnicas

As principais técnicas sensíveis à superfície empregadas nesta tese foram HREELS e LEED, visto que se complementam em estudos de adsorção e ordenamento moleculares. AES foi usada para avaliar o estado químico da superfície, principalmente durante a limpeza da amostra. Muitas outras técnicas experimentais estão relacionadas aos estudos da estrutura de superfície (vide apêndice 2), porém descrevo brevemente aqui apenas algumas técnicas às quais são feitas referências nesta dissertação.

Espectroscopia por Dessorção Térmica (“Thermal Desorption Spectroscopy” - TDS), também conhecida como “Temperature Programmed Desorption” - TPD, mede a taxa de desorção de espécies adsorvidas de superfícies quando a temperatura do substrato é elevada [94-97]. Um gás é introduzido na câmara de UHV à pressão constante para ser adsorvido

Retarding Field Analyzer for Auger Electron Spectroscopy



x8L 842-663I

5. RFA para AES

na superfície da amostra, que está a uma temperatura constante. Depois a amostra é aquecida de maneira controlada e as espécies que desorvem são detectadas e analisadas. O perfil pressão-temperatura, ou seja, o espectro de dessorção mostra um ou mais picos; cada pico corresponde a um estado de ligação particular, desde que diferentes temperaturas são requeridas para induzir dessorção de diferentes estados. Desta forma é possível monitorar por TDS quantos estados de ligação diferentes estão ocupados para uma certa cobertura e também estimar sua população relativa [3]. Especificamente, TDS pode ser empregado para obter quantidades cinéticas e dinâmicas, tais quais a energia de ativação e o fator pré-exponencial da taxa de dessorção, a ordem cinética do processo de dessorção e os produtos das reações de decomposição [94-97].

Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Ultravioleta (“Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy” - UPS) utiliza radiação ultravioleta, como He I (21,2 eV) e He II (40,8 eV), para excitar elétrons dos níveis de valência, incluindo os estados da banda ocupada de uma superfície limpa de um sólido, bem como os estados dos orbitais de ligação das moléculas adsorvidas [35,36,98-100]. A adsorção, a dissociação e a reação de moléculas em superfícies podem ser investigadas devido à baixa energia dos elétrons fotoemitidos, já que eles são muito sensíveis aos efeitos de ligação química [3,35,36].

Espectroscopia de Reflexão-Absorção de Infravermelho (“Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy” - IRAS), ou também “Reflection-Absorption Infra-Red Spectroscopy” - RAIRS, pode ser descrita do seguinte modo: radiação infravermelha, com um grande ângulo de incidência, é espalhada de uma superfície e o feixe refletido entra em um espectrômetro. O espectro resultante mostra bandas do tipo de absorção devido às vibrações das moléculas superficiais [2,101-104]. IRAS tem uma alta resolução (1 cm^{-1}), muito melhor que a de HREELS, mas o alcance espectral ($800\text{ - }4000\text{ cm}^{-1}$) é restrito no lado de baixa frequência, onde quase todos os modos vibracionais adsorvido-substrato se encontram. Uma grande vantagem de IRAS é sua insensibilidade a pressões relativamente altas, já que é uma técnica óptica que não requer condições de UHV como HREELS.

Espectroscopia de Raman Realçado na Superfície (“Surface-Enhanced Raman Spectroscopy” - SERS) é aplicado no estudo de excitações vibracionais de adsorvidos nas superfícies rugosas de alguns metais, principalmente em prata (o efeito realçador foi observado também em ouro, cobre, lítio, potássio e sódio) [40,105-109]. Observa-se um grande realce ($\sim 10^6$) no sinal de Raman nas seções de choque devido, provavelmente, à rugosidade, eletrodinâmica superficial e efeitos químicos [40]. A especificidade de SERS a metais nobres e alcalinos é ainda um problema aberto e mais estudos sobre o processo de funcionamento de SERS são necessários.

O Microscópio de Rastreamento por Tunelamento (“Scanning Tunneling Microscope” - STM) é um instrumento desenvolvido recentemente (~ 10 anos) que produz imagens diretas do espaço real em três dimensões da topografia superficial em escala atômica [110-112]. STM não é destrutivo, pode ser operado sob pressão ambiente, não requer periodicidade superficial e pode proporcionar informações química e estrutural [113]. Em STM, uma agulha metálica com raio de curvatura menor que 10 \AA é colocada suficientemente próxima a uma superfície de forma que as funções de onda dos elétrons de ambas sobrepõem-se, permitindo tunelamento quântico, e a corrente dirigida através do hiato de vácuo (“vacuum gap”) pode ser medida. A agulha é rastreada mecanicamente sobre a superfície, que fica mantida a uma voltagem fixa, por meio de um condutor piezelétrico de realimentação. A distância entre a agulha e a superfície ($\sim 5 \text{ \AA}$) é regulada de maneira a manter constante a corrente de tunelamento ($\sim 1 \text{ nA}$). A agulha traça contornos da superposição das funções de onda por meio de variações no potencial entre a agulha e a superfície. A resolução lateral é de 2 \AA e a vertical é de $0,1 \text{ \AA}$ (sob condições otimizadas). STM foi aplicado com sucesso em sobrecamadas orgânicas [114] e biomoléculas [115].

O apêndice 2 lista acronismos e traz breve descrições das técnicas mais empregadas em ciência de superfície.

2.6. Manipulador de Amostra

Um manipulador de amostra de alta resolução é imprescindível em estudos de estrutura de superfície. Os três eixos ortogonais e a rotação ao redor do eixo do manipulador são necessários para posicionar a amostra no foco de cada instrumento dentro da câmara de UHV. Um movimento giratório da amostra é usado para se obter o ângulo de incidência desejado do feixe de elétrons para LEED. Uma rotação azimutal da amostra normal à superfície é muito útil em várias medidas por LEED. Esta rotação da amostra facilita os cálculos dinâmicos, por exemplo, no caso de medidas feitas com ângulo de incidência não-normal [3].

O manipulador de amostra tem que ser não-magnético e compatível com vácuo, sem nenhum isolante exposto aos elétrons para prevenir problemas com carregamento [70]. A amostra deve ficar eletricamente isolada para permitir medidas de corrente, com provisões para aquecimento, resfriamento e medição de temperatura.

Projetos de manipuladores de amostra que preenchem os requerimentos supramencionados são descritos na literatura [116-123]. Nosso manipulador de amostra possui as seguintes capacidades:

1. A amostra é montada a 2,5 polegadas (63,5 mm) do eixo principal;
2. Translação (X, Y e Z) do eixo principal;
3. Rotação da amostra em torno do eixo principal (ângulo ω);
4. Movimento giratório da amostra (ângulo θ);
5. Rotação azimutal da amostra (ângulo Φ);
6. Aquecimento interno por bombardeamento de elétrons.

Os movimentos do manipulador são definidos na figura 6. A figura 7 mostra o esquema do manipulador de alta precisão que construímos. Os movimentos precisos em X, Y, Z e ω são obtidos por meio de um translador comercial [33]. O ângulo do eixo principal é ajustado usando-se um espaçador especial variável [124] acoplado ao translador. O movimento giratório (ângulo θ) é controlado por uma alavanca dirigida pelo passador (“feedthrough”) do movimento linear coaxial e com uma mola de berílio-cobre que oferece a força restauradora [70]. A rotação azimutal (ângulo Φ) da amostra é feita por um cabo em uma bainha flexível que força uma mola. O cabo é de aço inoxidável tipo 304 (“soft-temper”) com 0,025 polegadas (0,63 mm) de diâmetro e a bainha é uma mola bem enrolada com 0,075 polegadas (1,9 mm) de diâmetro, feita de fio de aço inoxidável de 0,010 polegadas (0,25 mm) [70]. Este cabo pode dobrar 360° num raio de

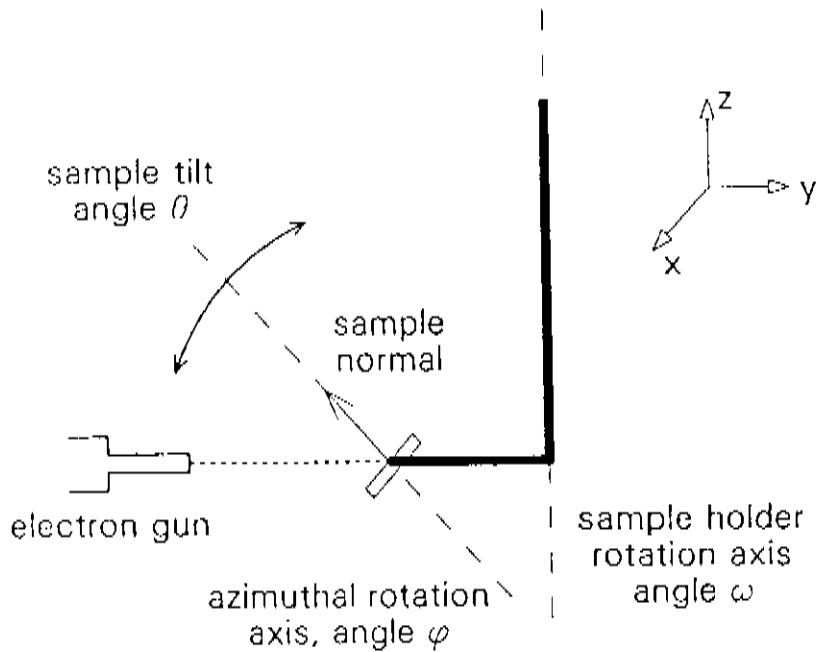
3 cm, acompanhando assim facilmente os movimentos (X , Y , Z , ω e θ) do manipulador. Um passador para movimento linear, o qual é dirigido por um micrômetro, controla o movimento do cabo, assim regulando o ângulo azimutal Φ .

A amostra, geralmente um metal monocristalino, é soldada a uma folha de tântalo e depois fixada à chapa de tântalo do porta-amostra (figura 8). Um termopar de cromel-alumel de 0,005 polegadas (0,13 mm) é soldado a uma borda do cristal. O filamento para aquecimento por feixe de elétrons é feito de fio de tungstênio de 0,008 polegadas (0,2 mm). A amostra pode ser aquecida até 1200 K e pode também ser resfriada por um par de tranças de cobre ligadas a um reservatório de nitrogênio líquido. A condutividade térmica é limitada pelos 20 cm das tranças, de modo que a temperatura mínima que a amostra atinge é 130 K. As tranças de cobre podem também ser ligadas a um refrigerador de gás hélio com recirculação de estágio único e assim a amostra pode ser resfriada até 30 K [125].

2.7. Preparação da Amostra

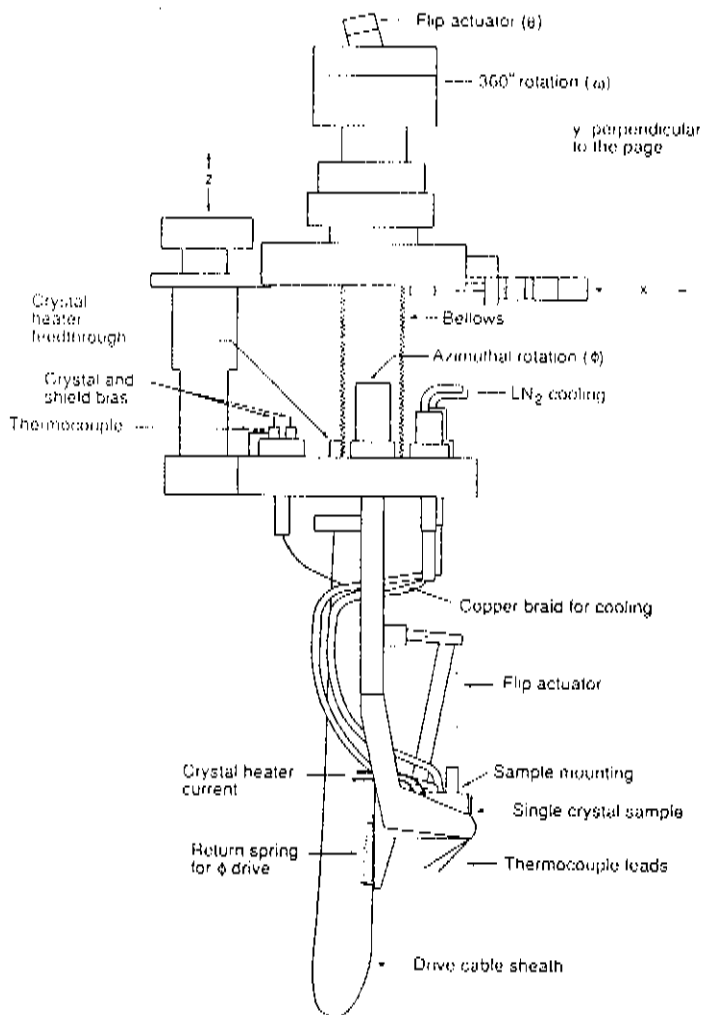
Todos os estudos de ciência de superfície começam com a preparação da amostra. A amostra precisa ter uma superfície plana, sem arranhões

Manipulator Motions



XBL 865-1923

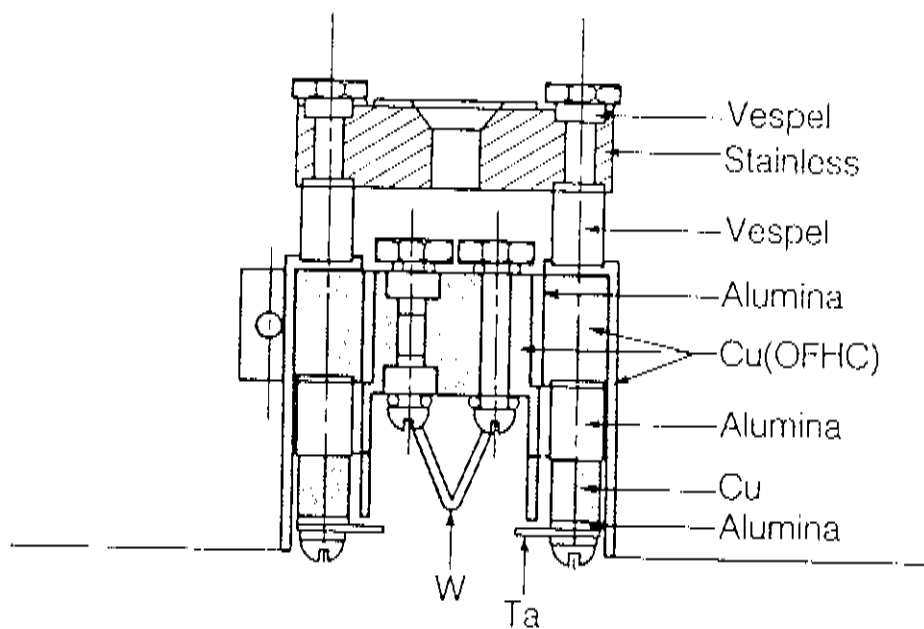
6. Movimentos do Manipulador



High-precision Manipulator

K5L905 6/743

7. Manipulador de Alta Precisão



XBL 883-10107 A

8. Porta-amostra

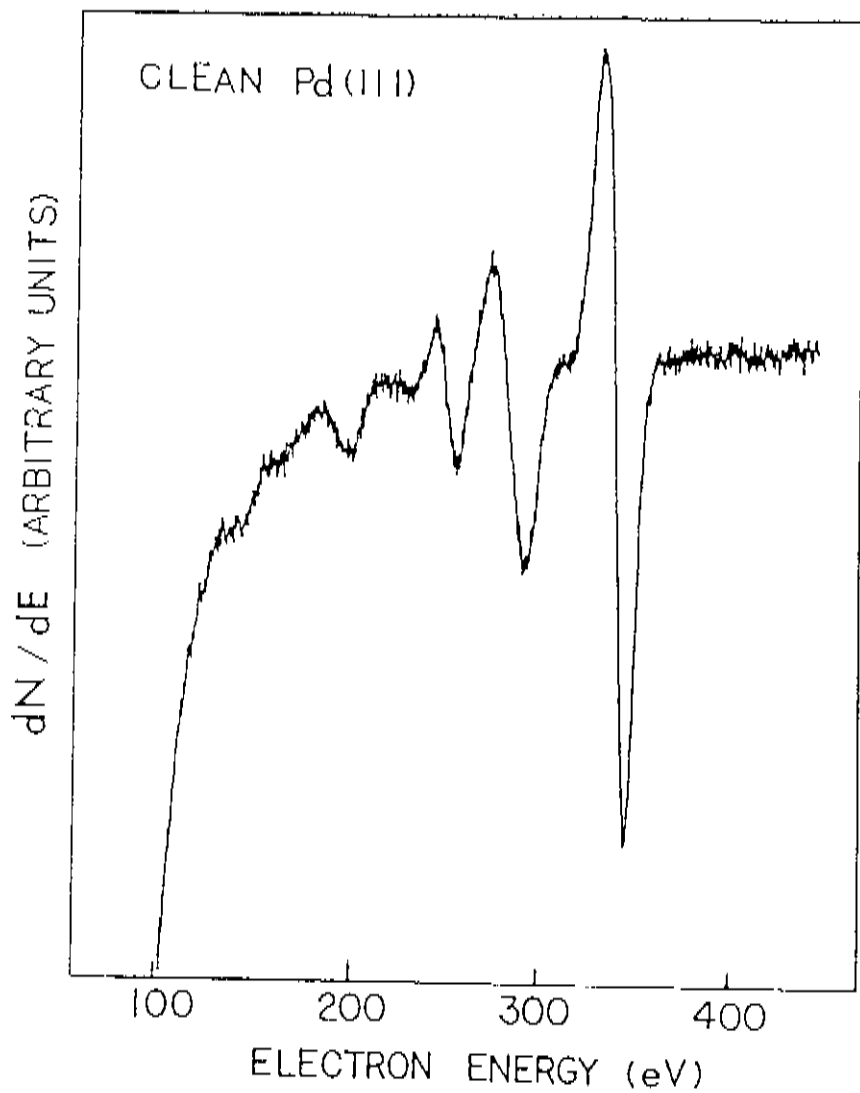
e sem danos, com área de vários milímetros quadrados, e estar orientada na direção cristalográfica desejada com um erro máximo de $0,5^\circ$ [126]. A amostra cristalina pode ser orientada pela técnica de Laue (“black-reflection Laue X-ray”) e depois cortada na face desejada. Os métodos de corte por lâmina de diamante e erosão de faísca são frequentemente empregados. A preparação de superfícies uniformes envolve também seguidos polimentos com lixa fina de partículas de alumina ou carboneto. O corte danifica a região superficial, deixando-a amorfa [55]. Esta camada danificada deve ser removida por tratamento químico ou eletroquímico que, entretanto, ataca a superfície e destrói a planeza conseguida com o polimento mecânico. Assim o produto é geralmente um compromisso entre a melhor planeza possível e o menor dano [126]. Logo após, a amostra é lavada, desengraxada com acetona, metanol e/ou água destilada, e seca antes de instalada na câmara de UHV.

A superfície da amostra está geralmente coberta por uma grossa camada de depósito carbonado quando é colocada na câmara. Ou então impurezas do volume podem difundir para a superfície depois do aquecimento e lá ficam segregadas. Tratamentos químicos podem ser usados aquecendo-se a amostra a uma pressão parcial de oxigênio ou hidrogênio, de forma que uma taxa significativa de reações tipo sólido-gás ocorra sem danificar a amostra. Bombardeamento (“sputtering”) da superfície com íons de ga-

ses inertes (argônio é o mais usado) e recozimento (“annealing”) são feitos alternadamente até que a superfície do cristal fique limpa e bem ordenada. Uma superfície limpa é definida como sendo uma superfície recozida com nível de contaminação superficial total, à temperatura ambiente, menor que uma pequena porcentagem de uma monocamada [127]. AES pode ser utilizada para se verificar o estado de limpeza da superfície. Tendo a cristalografia superficial por LEED como propósito, a superfície a ser investigada precisa não somente estar limpa, como também bem cristalizada. Um procedimento empírico que pode ser adotado é a verificação das manchas de LEED, minimizando-se seu tamanho e maximizando sua nitidez com o menor fundo (“background”) possível [3,126].

Nesta tese foi usado um monocristal de paládio(111) com área de $6 \times 8 \text{ mm}^2$ e espessura de 0,45 mm. O cristal foi soldado a um suporte de tântalo. As principais impurezas neste cristal eram enxofre e carbono, os quais segregavam à superfície durante aquecimento em UHV. Concentrações de enxofre na superfície podiam ser estimadas diretamente por AES, mas detecção por AES de menos que 1/4 de uma monocamada de carbono é difícil devido à superposição do pico KLL de C (272 eV) e do largo pico MNN de Pd (279 eV) [127,128]. Muitos tratamentos de limpeza de Pd(111) foram publicados [129-132] e a maior parte deles inclui bombardeamento com Ar^+ e aquecimento em UHV e em oxigênio.

O cristal de Pd(111) foi limpo por vários ciclos de bombardeamento com íons de argônio (4×10^{-5} Torr, 500 eV) a ambas temperaturas ambiente (~ 10 min) e de 850–900 K (~ 20 min) e recozimento a 770–900 K (~ 10 min). O carbono residual era removido por reações com oxigênio ($1-5 \times 10^{-7}$ Torr) a 800–900 K (durante 20–30 min), seguidas por recozimento a 900–950 K (~ 5 min) em UHV. Pouco antes do experimento, o cristal era rapidamente aquecido (“flushed”) a 1000 K para desorver CO, H₂ e O₂. A limpeza da amostra era verificada por AES, LEED e HREELS. A figura 9 mostra um espectro obtido por AES de uma superfície limpa de Pd(111).



XBL 888-2883

9. Espectro de AES de Pd(111) Limpo

3. Adsorção e Ordenamento

3.1. Princípios de Adsorção

Diferentes eventos podem ocorrer quando um átomo ou molécula atinge uma superfície sólida [133]: pode ser refletido especularmente ou difratado sem perder energia; pode perder energia para os átomos superficiais por os excitar vibracionalmente ou eletronicamente [134] e pode ser então espalhado inelasticamente; alternativamente, pode perder energia suficiente para ficar preso na superfície, quando o fenômeno chamado de adsorção ocorre [55]. Outros eventos podem suceder-se, como por exemplo a des-sorção [96,135] e a reação de superfície [1].

A forma mais fraca de adsorção é chamada de adsorção física, ou fisisorção (“physisorption”) [133,136]. Neste caso, uma espécie adsorvida é ligada à superfície via uma fraca interação de Van der Waals. Este tipo de interação não envolve transferência de carga entre o substrato e o adsorvido, ou seja, não é uma verdadeira ligação química. A força atrativa provém da interação do sólido polarizável com as flutuações quânticas di-

polares da distribuição de carga dos átomos [137]. Em outras palavras, os elétrons moleculares são atraídos às suas imagens no sólido [136]. As energias de ligação para moléculas fisissorvidas são de 0,25 eV (5,8 Kcal/mol) ou menos [133]. Por exemplo, gases inertes fisissorvem sobre superfícies de metais, semicondutores e grafite.

Quimissorção (“chemisorption”) ocorre quando há troca de elétrons entre uma molécula adsorvida e a superfície com a formação de uma ligação química superficial [133,136]. O grau desta troca de elétrons determina o tipo de ligação [133,134]: uma ligação covalente é formada quando os elétrons responsáveis pela ligação se movem em orbitais entre o substrato e o adsorvido; no caso mais extremo, quando números inteiros de elétrons são transferidos do adsorvido ao próximo átomo da superfície, ou vice-versa, uma ligação iônica se forma.

Os dois parâmetros fundamentais em estudos de adsorção são a probabilidade de adesão (“sticking probability”), s , e a cobertura, θ , definidos por:

$$s = \frac{\textit{taxa de adsorção}}{\textit{taxa de bombardeamento}}$$

$$\theta = \frac{\textit{número de moléculas adsorvidas}}{\textit{número de sítios de adsorção}}$$

Os resultados de experimentos de adsorção são frequentemente expressos por gráficos de s versus θ . A probabilidade de fixação inicial, s_0 , para a adsorção de gases reativos como H_2 , N_2 , O_2 e CO sobre uma superfície metálica limpa encontra-se entre 0,1 e 1,0 [135]. Observa-se muitas vezes que s é aproximadamente constante para valores pequenos de θ , seguindo-se um declínio a zero quando $\theta \rightarrow 1$ [138].

O processo de adsorção pode ser expresso por [55]:

$$A(\text{gás}) \rightleftharpoons A(\text{superfície})$$

e a taxa líquida de adsorção pode ser escrita da seguinte forma:

$$F \left[\frac{\text{moléculas}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right] = kn_g - k'n_s$$

onde k e k' são as constantes das taxas de adsorção e dessorção, respectivamente, e n_s é a concentração superficial em unidades de moléculas/cm², enquanto que n_g é a concentração da fase gasosa expressa em moléculas/cm³. Iniciando-se com uma superfície limpa, longe do equilíbrio, k' pode ser considerado como zero [55], assim:

$$F \left[\frac{\text{moléculas}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right] = kn_g$$

onde

$$k = s \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}$$

(k em cm/s). M é o peso molecular das moléculas incidentes, R é a constante dos gases e T é a temperatura. À medida que mais moléculas chegam à superfície, uma sobrecamada começa a se formar. A concentração superficial é o produto do fluxo incidente, F , e o tempo de residência, τ [55]:

$$n_s = F\tau$$

No equilíbrio térmico,

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta H_{ads}/RT}$$

onde τ_0 está associado à frequência vibracional média relacionada ao adsorvido imóvel (tipicamente, $\tau_0 = 10^{-12}$ s) e ΔH_{ads} é o calor de adsorção, que é sempre positivo, já que calor é liberado durante a formação de uma ligação de superfície [55]. ΔH_{ads} é determinado pela equação de Clausius-Clapeyron:

$$\left(\frac{\partial(\ln P)}{\partial T}\right)_\theta = -\frac{\Delta H_{ads}}{RT^2}$$

Existem várias dificuldades para se medir com confiança ΔH_{ads} [1]:

- (a) O calor de quimissorção pode variar significativamente com a cobertura;
- (b) A superfície é heterogênea — existem muitos sítios onde a espécie adsorvida teria diferentes energias de ligação [139];
- (c) O adsorvido pode variar sua ligação de superfície em função da temperatura e da cobertura [140].

A adsorção molecular em metais pode ser caracterizada pelo seguinte

comportamento [133]: as moléculas incidentes impingem diretamente nos sítios de adsorção desocupados e os preenchem. À medida que a cobertura aumenta, o número de sítios disponíveis diminui, bem como a probabilidade de fixação. Finalmente, uma monocamada é formada e nenhuma outra molécula incidente se fixa. Uma monocamada é aproximadamente 10^{15} moléculas/cm².

3.2. Princípios de Ordenamento

À proporção que a cobertura aumenta, a distância entre os vizinhos mais próximos diminui e a interação entre eles torna-se importante. Um efeito desta interação pode ser o ordenamento cristalográfico do adsorvido [133]. Uma distinção importante precisa ser feita entre as interações de adsorvido-substrato e de adsorvido-adsorvido. A interação dominante de adsorvido-substrato é devida às forças químicas (covalentes ou iônicas) entre os adsorvidos e o substrato, no caso de quimissorção, ou forças de Van der Waals, no caso de fisissorção, como foi discutido na seção anterior. Interações de adsorvido-adsorvido poderiam ser interações de ligação covalente, sobreposição de orbitais, eletrostática (por exemplo interação dipolo-dipolo), de Van der Waals, etc. São interações de muitos corpos que poderiam ser atra-

tivas ou repulsivas, dependendo do sistema. As interações são repulsivas a uma distância suficientemente curta entre adsorvido-adsorvido, podem ser atrativas a distâncias maiores e podem ser oscilatórias, mudando continuamente de atrativa a repulsiva em função desta distância [25,55,141,142].

Sob coberturas muito baixas e temperaturas suficientemente baixas, ilhas bidimensionais ordenadas podem ser formadas devido à interações atrativas de curto alcance do adsorvido na superfície [25,143]. Sob coberturas maiores, dependendo da estrutura do substrato e da natureza das interações entre adsorvido-adsorvido, várias fases ordenadas podem ocorrer [142]. Muitos adsorvidos, exceto alguns metais, não se comprimem numa monocamada completa em superfícies metálicas densamente empacotadas. Aumentando-se a exposição ao gás a altas pressões resulta na cessação da adsorção ou na formação de multi-camadas, se a temperatura for suficientemente baixa [25].

Sobrecamadas metálicas empacotadas muito densamente podem ser formadas porque os átomos de metais adsorvidos atraem-se fortemente e coalescem a distâncias interatômicas covalentes. Excedendo-se uma monocamada densamente empacotada, os adsorvidos metálicos frequentemente formam multi-camadas ou então cristaltos tridimensionais. A formação de ligas por meio de interdifusão é também observada até mesmo no regime de submonocamada [144].

A superfície de um monocristal representa um arranjo periódico de sítios de ligação para o adsorvido e há geralmente uma localização relativa aos átomos superficiais – ou seja, sítios de ponte (“bridge sites”), sítios de buraco (“hollow sites”), sítios de topo (“on-top sites”), etc – para a qual a energia de ligação é mais forte. Uma sobrecamada ordenada tem uma periodicidade correspondente a, embora geralmente maior que, aquela do substrato [3]. A superfície do substrato é definida pelos índices de Miller do plano cristalográfico correspondente. A menos que haja reconstrução, a superfície limpa é rotulada de (1x1), para denotar que a rede superficial é a mesma que seria se a rede volumétrica fosse cortada num plano cristalográfico [144]. A periodicidade da sobrecamada é “comensurável” com a rede (1x1) do substrato quando há uma simples relação racional entre as duas redes. Estas “superredes” normalmente são rotuladas pela notação de Wood [145]:

$$P(uxv)R\alpha \quad \text{ou} \quad C(uxv)R\alpha$$

dependendo se a célula unitária é primitiva ou centrada (o prefixo P é muitas vezes omitido). u e v são fatores de escala dos vetores da rede (1x1); $R\alpha$ indica uma rotação da superrede em relação à rede do substrato (para $\alpha = 0$, $R\alpha$ é omitido). Um caso mais geral poderia usar a notação de matriz, por exemplo quando o ângulo entre os vetores da superrede são diferentes do ângulo entre os vetores do substrato. O apêndice 1 traz

maiores detalhes sobre a notação de estruturas de superfície.

3.3. Adsorção e Ordenamento de Hidrocarbonetos

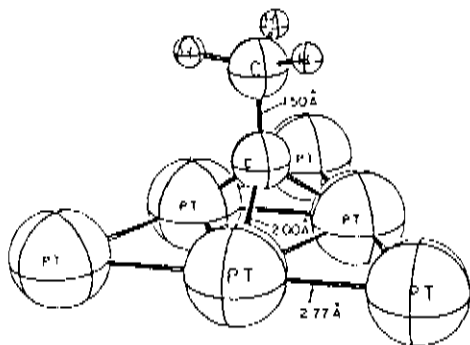
Aproximadamente 400 estruturas de sobrecamadas orgânicas sobre substratos metálicos foram analisadas por LEED [25]. Os hidrocarbonetos saturados não quimissorvem em superfícies metálicas mas, ao invés, fisissorvem a baixas temperaturas [144]. Com hidrocarbonetos não-saturados dois tipos de estrutura de superfície podem ser distinguidas [144]:

- (1) Moléculas intatas são ligadas à superfície do metal compartilhando suas ligações C-C paralelas à superfície, como é o caso de acetileno, etileno e benzeno;
- (2) Rearranjo de hidrogênio em moléculas de cadeia reta resulta em formação de alquilidino (“alkylidyne”), no qual um carbono terminal liga-se a três átomos do metal, enquanto que o restante da cadeia fica saturada e aponta na direção oposta ao metal. Entre os alquilidinos, etilidino (C_2H_3) é o mais comum e é bastante estável em comparação a outras espécies orgânicas formadas a temperatura ambiente sobre substratos de metais de transição [3,28,30,146,147].

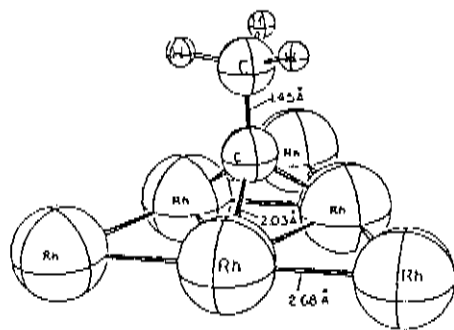
Análises dinâmicas por LEED determinaram a estrutura (2x2) de etili-

dino sobre Pt(111) [148] e sobre Rh(111) [149]. Nos dois casos, C_2H_3 está ligado perpendicularmente à superfície em sítios triplos (“three-fold sites”), com comprimento da ligação C-C de 1,5 Å, no caso de Pt(111), e 1,45 Å, no caso de Rh(111). O carbono terminal fica a 1,2 Å (caso de Pt) e 1,31 Å (caso de Rh) acima da superfície. A figura 10 mostra detalhes da ligação de C_2H_3 em Pt(111) e Rh(111).

Bonding of Ethynidyne on Pt(III) and Rh(III)



Pt(III) + ethynidyne



Rh(III) + ethynidyne

XBL 794-6167 A

10. Estrutura de Etilidino em Pt(111) e Rh(111)

4. Resultados

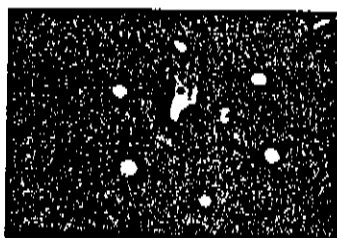
4.1. Interação de Oxigênio com Pd(111)

A exposição de oxigênio (1-15 L) sobre Pd(111) à temperatura ambiente produz um padrão de LEED (2x2) [150], visto na figura 11c. Há acôrdo na literatura que oxigênio está na forma atômica [131,150-153], apesar que sua correspondente cobertura é controversa, com alguns autores preferindo $\theta = 0,5$ [131] e outros apoiando $\theta = 0,25$ [150,152].

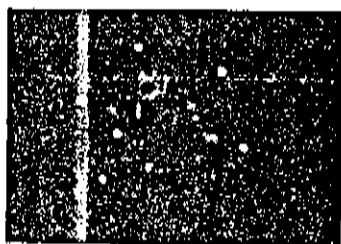
Na parte de baixo da figura 12 é mostrado um espectro por HREELS obtido após exposição de 30 L de O₂ sobre Pd(111) a 350 K. A perda de energia a 510 cm⁻¹ é atribuída à vibração de estiramento (“stretching”) simétrica perpendicular Pd-O, observada previamente por Imbihl e Demuth a 480 cm⁻¹ [152]. Contudo, em desacordo com eles, observei um pico intenso a 800 cm⁻¹, que também foi observado em Pt(111) [154,155]. Seguindo Lehwald et al. [154], a perda a 800 cm⁻¹ poderia ser devida ao sobretom da vibração paralela dos átomos de oxigênio.

Sob condições de temperatura de exposição elevada (800-1000 K) e

LEED Patterns of Overlayers on Pd(111)



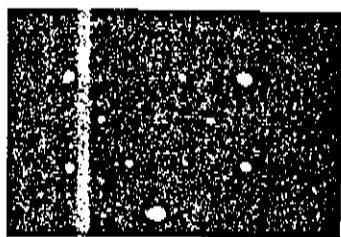
a) (1x1) - clean - 60 eV



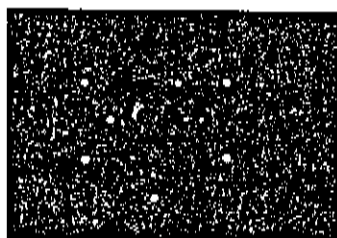
b) C_2H_4 , 70 eV



c) (2x2)-O Pd , 60 eV

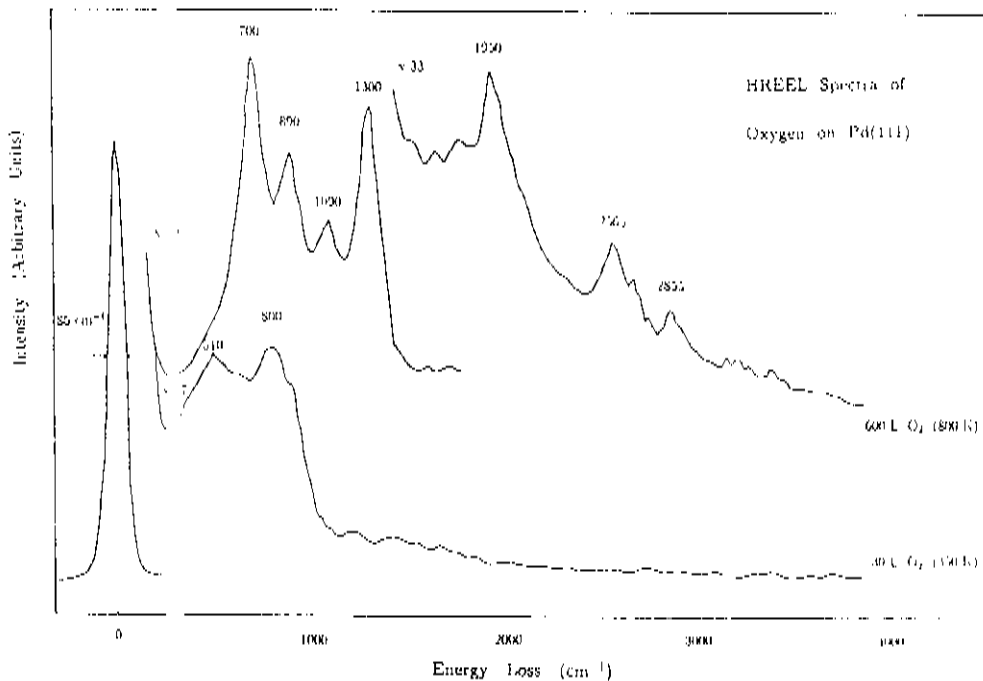


d) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ O + C_2H_4$, 43 eV



e) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ O + C_2H_4$, 63 eV

11. Padrões de LEED de Sobrecamadas em Pd(111)



XBL 906 2167

12. Espectros de HREELS de Oxigênio sobre Pd(111) Após Exposição de 30 L a 350 K (em baixo) e 600 L a 800 K (em cima)

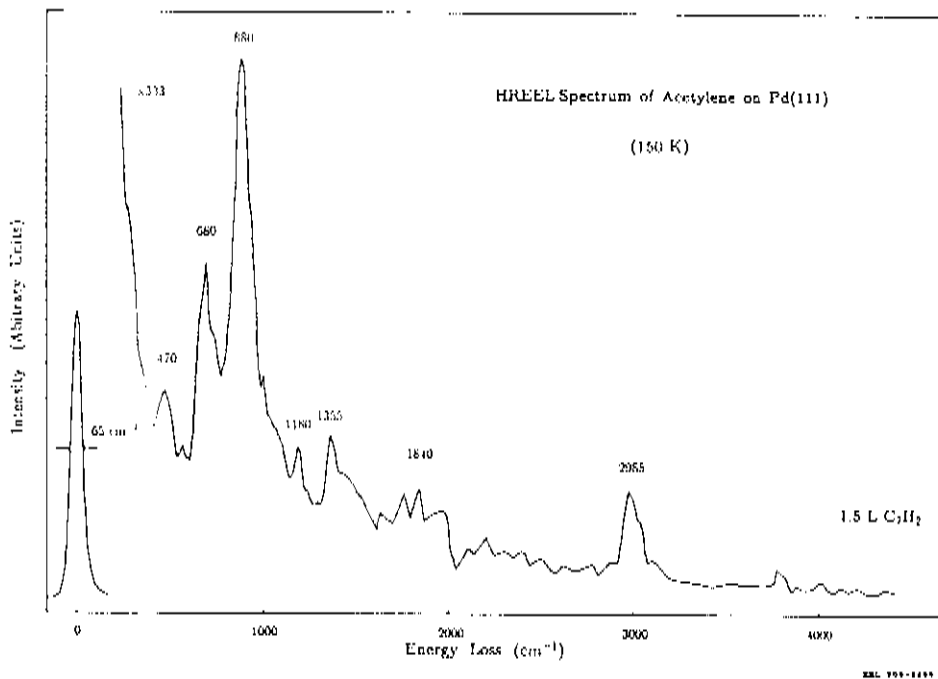
baixa pressão ($\leq 10^{-6}$ Torr), um óxido subsuperficial, distinto do óxido de volume PdO, é formado [131,150,153,156,157]. O espectro de HREELS referente a 600 L de O_2 dosado sobre Pd(111) a 800 K (parte de cima da figura 12) mostra picos de perda energética proeminentes a 700, 890, 1090 e 1300 cm^{-1} , que concordam bem com resultados vibracionais obtidos por SERS para oxigênio sobre prata ($697, 815/838, 1053$ e 1286 cm^{-1}) [158]. Comparação com as frequências de estiramento de O-O obtidas de complexos metal-dioxigênio [159,160] indicam que o pico a 700 cm^{-1} é devido a uma espécie tipo peróxido (O_2^{2-}) e que o pico a 1090 cm^{-1} está relacionado a uma espécie tipo superóxido (O_2^-). A perda a 890 cm^{-1} resulta, presumivelmente, de um óxido subsuperficial, uma vez que picos de HREELS foram observados a 910 cm^{-1} para um “óxido intermediário de níquel” [161], a 970 cm^{-1} para um “óxido subsuperficial de platina” [155] e a 810 cm^{-1} para um “óxido superficial de irídio” [162]. A perda a 1300 cm^{-1} é mais difícil de ser interpretada, apesar de ser provavelmente devida à vibração de estiramento de O-O de uma espécie superficial de oxigênio desconhecida. Os picos adicionais observados a $1950, 2565$ e 2855 cm^{-1} podem ser bandas combinadas e/ou excitações múltiplas [154,163].

4.2. C₂H₂ sobre Pd(111) Limpo e Coberto por Oxigênio

4.2.1. Baixa Temperatura (150–170 K)

Padrões de LEED e espectros de HREELS foram obtidos para várias exposições (0,3 a 10 L) de acetileno sobre Pd(111) a 150–170 K. Uma fraca estrutura ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R 30° foi observada após exposição de 0,5–2,0 L, porém as manchas de ordem fracionária eram difusas. A figura 13 mostra um espectro de HREELS referente à adsorção de 1,5 L de C₂H₂ sobre Pd(111) a 150 K. Picos principais são observados a 680, 880 e 2985 cm⁻¹, correspondentes aos modos de dobramento (“bend”) simétrico de CH (γ_{CH}^s), dobramento assimétrico de CH (γ_{CH}^a) e estiramento de CH (ν_{CH}) [11,13,20,23]. As designações estão resumidas na tabela 1. Acredita-se que C₂H₂ está ligado a três átomos de Pd via duas ligações σ e uma ligação π , ou seja, na configuração di- σ/π [23], com seu eixo C-C paralelo à superfície [11,16].

Pré-adsorvendo-se 10–15 L de O₂ sobre a superfície de Pd(111) não mudou os padrões de LEED nem os espectros de HREELS para exposição de C₂H₂. Um fraco padrão ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R 30° foi formado após adsorção de 0,5–



13. Espectro de HREELS de C_2H_2 Sobre Pd(111) a 150 K

Tabela 1: Frequências (cm^{-1}) e designações dos modos vibracionais para adsorção de C_2H_2 e C_2H_4 em Pd(111) limpo e coberto por oxigênio.

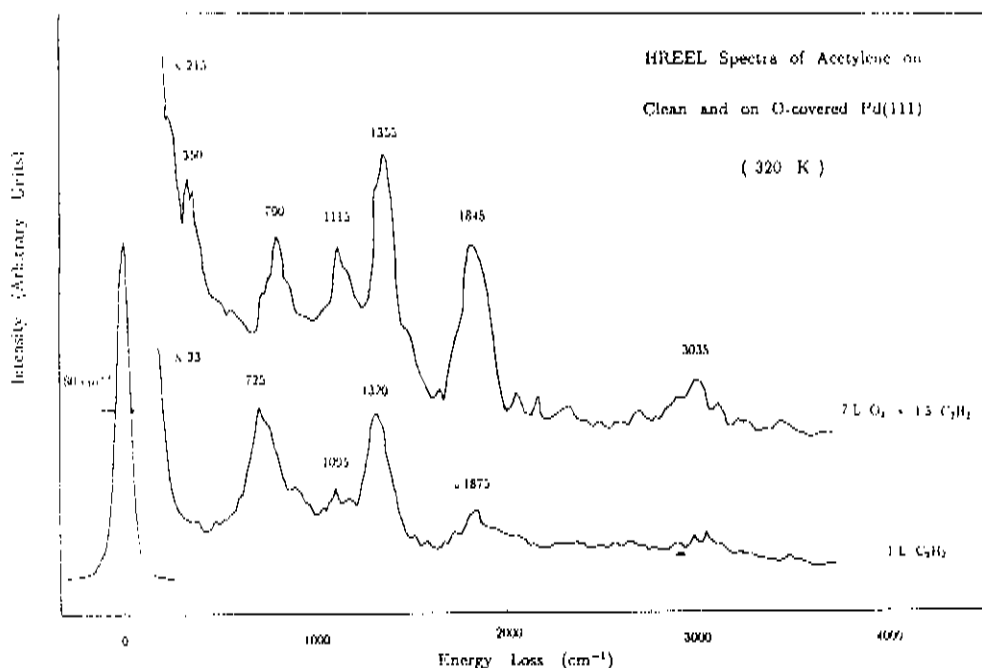
Designação	C_2H_2		$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2$	C_2H_4		$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$
	150 K	320 K	320 K	150 K	320 K	320 K
δ_{Pd-CC}			350			
ν_{Pd-O}^s				365		
ν_{Pd-C}^a	470			450	485	
$\gamma_{CH} (\text{C}_2\text{H}_2)$	680					
$\delta_{CH} (\text{C}_2\text{H})$		725	790			710
$\gamma_{CH} (\text{C}_2\text{H})$					855	855
$\delta_{CH} (\text{C}_2\text{H}_2)$	880					
$\omega_{CH_2} (\text{C}_2\text{H}_4)$				920		
$\nu_{CC} (\text{C}_2\text{H}_3)$		1095	1115		1050	1095
δ_{CH}^s	1180			1180		
$\delta_{CH_3}^s (\text{C}_2\text{H}_3)$		1320	1355		1325	1355
$\nu_{CC} (\text{C}_2\text{H}_2)$	1355					
$\nu_{CC} (\text{C}_2\text{H}_4)$				1425		
$\nu_{C-O} (\text{CO})$	1840	1875	1845	1740	1840	1870
ν_{CH}	2985		3035	2985	2950	

1,5 L de C_2H_2 sobre Pd(111) coberto por oxigênio a 150–170 K.

4.2.2. Temperatura Ambiente (300–320 K)

A parte de baixo da figura 14 mostra um espectro típico do HREELS para C_2H_2 adsorvido sobre Pd(111) à temperatura ambiente. As perdas a 1095 e 1320 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento de C-C e à deformação de metil (o chamado modo guarda-chuva, $\delta_{CH_3}^s$), características de etilidino (C_2H_3) [14]. O forte pico a 725 cm^{-1} pode ser devido a uma vibração de dobramento de CH, provavelmente de acetilido (C_2H). É interessante notar que o pico mais intenso para benzeno adsorvido sobre Pd(111) a 300 K ocorre a 720 cm^{-1} [164,165], assim não podemos descartar a reação catalisada homogeneamente de acetileno resultando em benzeno sobre Pd(111) a temperatura ambiente.

A figura 11b mostra os padrões de LEED obtidos após exposição de 0,5 L de C_2H_2 sobre Pd(111) a 300 K. As manchas difusas de ordem fracionária indicam a coexistência de domínios (2×2) e $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R\ 30^\circ$. Sobrecamadas com ordenamento (2×2) de C_2H_3 foram observadas sobre Pt(111) [148] e Rh(111) [149], correspondendo a $\theta = 1/4$. Ante coberturas maiores sobre



XBL 906-2165

14. Espectros de HREELS de C₂H₂ Sobre Pd(111) Limpo (em baixo) e Coberto por Oxigênio (em cima) a 320 K

Pd(111), predomina uma fraca estrutura ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R 30° ($\theta = 1/3$). Esta estrutura já foi observada anteriormente [13,16].

Para se obter uma monocamada tipo ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R 30° bem ordenada sobre Pd(111) temos que usar o seguinte procedimento:

1. Exposição a 5-20 L de O₂ a 310-335 K produz um fraco padrão (2x2);
2. Aquecimento brando a 550 K durante 5 min. gera um padrão (1x1);
3. Exposição a 1,0 2,5 L de C₂H₂ a 310 350 K resulta em um nítido padrão ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R 30°, como ilustrado nas figuras 11d e 11e.

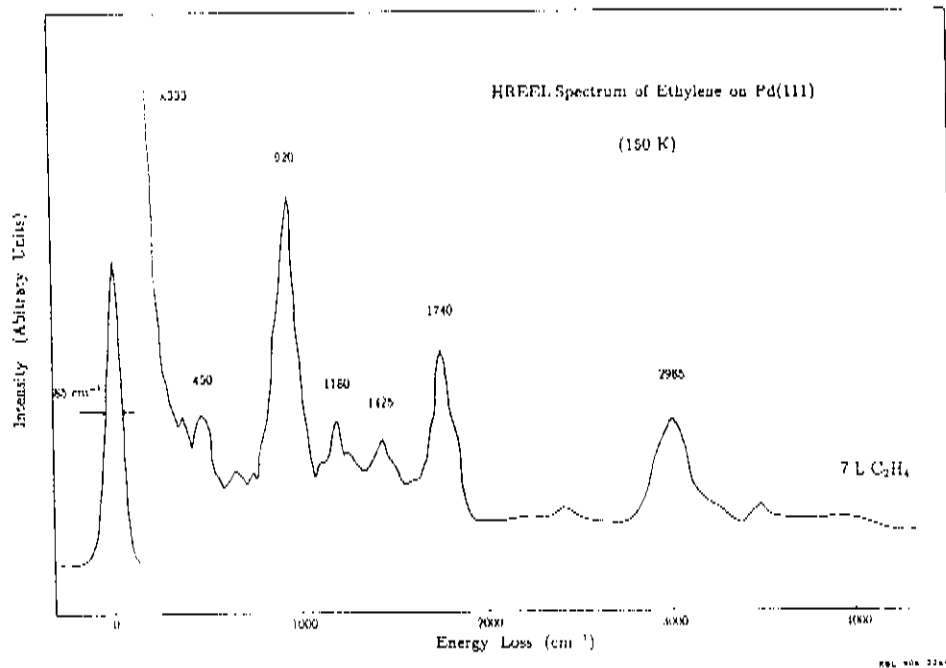
As espécies moleculares foram identificadas por HREELS (parte de cima da figura 14) como sendo C₂H₃ (modos a 1115 e 1355 cm⁻¹), C₂H (perda a 790 cm⁻¹ e modo de estiramento de alta frequência de C-H a 3035 cm⁻¹) e CO (modo de estiramento a 1845 cm⁻¹). A perda de baixa frequência a 350 cm⁻¹ é atribuída ao modo de dobramento de Pd-CC (δ_{Pd-CC}), de acordo com o caso de C₂H₃ sobre Pt(111) [166]. Nenhum pico devido a oxigênio adsorvido foi observado. O significativo aumento do pico de vibração de estiramento de C-O para a adsorção de C₂H₂ sobre Pd(111) coberto por oxigênio indica que o oxigênio reagiu com o hidrocarboneto. Os produtos de combustão, CO₂ e H₂O, não foram observados sobre a superfície à temperatura ambiente, provavelmente devido à dessorção [167].

4.3. C₂H₄ sobre Pd(111) Limpo e Coberto por Oxigênio

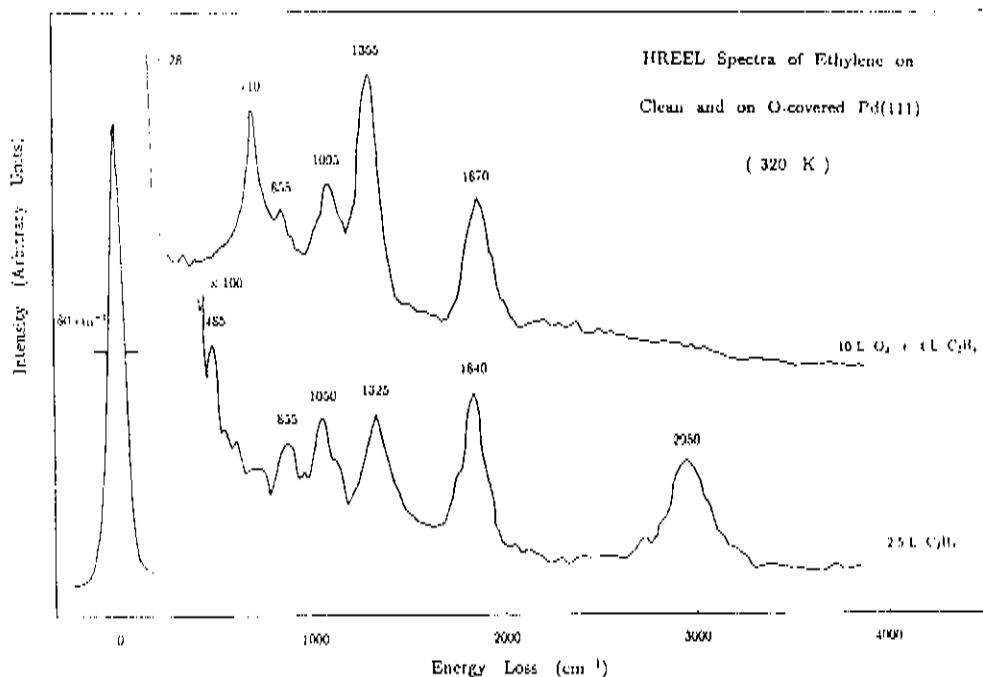
A quimissorção de etileno sobre Pd(111) a baixa temperatura (~ 150 K) resultou num padrão de LEED desordenado. A figura 15 mostra um espectro de HREELS referente à adsorção de 7,0 L de C₂H₄ sobre Pd(111) a 150 K. As perdas a 920, 1180, 1425 e 2985 cm⁻¹ (veja tabela 1) são características de uma espécie adsorvida não-dissociativamente via ligação π [30].

O espectro mostrado na parte de baixo da figura 16 foi obtido após exposição a 2,5 L de C₂H₄ sobre Pd(111) a 320 K. Os picos a 1050 e 1325 cm⁻¹ são atribuídos a C₂H₃. A banda a 855 cm⁻¹ é devida à deformação de CH fora-do-plano (γ_{CH}), indicando a presença de C₂H na superfície [30]. As designações completas encontram-se na tabela 1. LEED revelou uma estrutura ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R 30° ainda mais pobre que aquela derivada da adsorção de acetileno. A pré-adsorção de oxigênio a ambas temperaturas baixa e ambiente não resultou em melhor ordenamento da espécie derivada da adsorção de etileno sobre Pd(111).

A parte de cima da figura 16 mostra um espectro de HREELS obtido após 4,0 L de C₂H₄ dosado sobre Pd(111) coberto por oxigênio (10 L de O₂)



15. Espectro de HREELS de C_2H_4 Sobre Pd(111) a 150 K



XRF 905-2166

16. Espectros de C₂H₄ Adsorvido Sobre Pd(111) Limpo (em baixo) e Coberto por Oxigênio (em cima) a 320 K

a 320 K. As perdas referentes ao etilidino a 1095 e 1355 cm^{-1} estão presentes. Os picos a 710 e 855 cm^{-1} são atribuídos aos modos de dobramento e deformação de CH, provavelmente de C_2H . O modo de estiramento de C-O (1870 cm^{-1}) não foi aumentado pela pré-adsorção de oxigênio.

5. Discussão

A coadsorção de oxigênio com hidrocarbonetos, tais quais C_2H_2 , C_2H_3 e C_2H_4 , sobre superfícies de metais de transição está sendo investigada em vários laboratórios [166-174]. As interações superficiais de oxigênio e acetileno sobre Ag(110) [168], Ru(001) [169], Pt(111) [170,171], Ir(111) [174] e Pd policristalino [167, foram estudadas por HREELS [166,167,169,172-174], TDS [166,167,169-172] e XPS [168,174]. Em nenhum destes estudos o ordenamento do hidrocarboneto, induzido pela coadsorção com oxigênio, foi observado. A sobrecamada de O + C_2H_3 ordenada apresentada nesta tese é o primeiro caso observado do ordenamento induzido por oxigênio de um coadsorvido orgânico.

Ordenamento induzido por coadsorção é uma interação cooperativa entre dois adsorvidos diferentes resultando numa sobrecamada ordenada. Um adsorvido que sozinho se ordena fracamente, ou nem se ordena, pode ser induzido ao ordenamento pela adição de um coadsorvido apropriado. O ordenamento induzido por coadsorção foi descoberto no laboratório do Prof. Somorjai em Berkeley e uma variedade de coadsorvidos moleculares foi investigada: CO + C_6H_6 sobre Pt(111) [175-177], Rh(111) [175,178,179] e Pd(111) [132,180]; CO + C_2H_3 sobre Rh(111) [125] e NO + C_2H_3 sobre

RH(111) [125].

A adsorção de oxigênio seguida pela adsorção de acetileno sobre Pd(111) à temperatura ambiente produziu um padrão de LEED ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R 30° bem ordenado. A pós-adsorção de oxigênio sobre Pd(111) coberto por C₂H₃ não resultou em estrutura ordenada. Isto sugere que a pré-adsorção de oxigênio é uma etapa crucial no ordenamento da sobrecamada. Sabe-se que o hidrogênio quimissorvido dissolve-se abaixo da superfície de Pd(111) à temperatura ambiente [181,182]. Provavelmente o oxigênio remove o hidrogênio presente na região próxima à superfície, permitindo assim que o etilidino se arranje com uma periodicidade definida.

Dois mecanismos distintos poderiam ser responsáveis pela interação entre coadsorvidos sobre as superfícies:

- a) Transferência de carga através do substrato [132,176,183-186];
- b) Interação dipolo-dipolo [187-190].

Transferência de carga através do substrato é uma interação doador-aceitador envolvendo doação de carga de um adsorvido ao substrato metálico e aceitação de carga pelo outro adsorvido desta superfície. O substrato metálico é um meio para transferência de carga já que proporciona orbitais superficiais que aceitam elétrons de um adsorvido e depois doam-nos ao outro adsorvido. Assim, os doadores ficam rodeados pelos aceitadores e vice-versa, de modo semelhante a um cristal iônico [132]. Esta interação

através do metal foi usada para explicar o comportamento da coadsorção de potássio e CO sobre Pt(111) [183,184], Ni(111) [185] e Ru(001) [186].

Já que a quimissorção de acetileno diminui a função-trabalho da superfície de Pd(111) ($\Delta\Phi_A = -1,54$ eV para $\theta = 1/3$ a 300 K [16]), o hidrocarboneto atua como um doador de elétrons. Por outro lado, oxigênio comporta-se como um aceitador ($\Delta\Phi_O = -0,8$ eV para $\theta = 1/3$ a 300 K [157]). Assim, temos um par doador-aceitador que pode interagir via transferência de carga através do substrato, desta forma favorecendo ordenamento.

A interação dipolo-dipolo surge quando dois adsorvidos com momentos de dipolo superficiais orientados são coadsorvidos numa superfície. A coadsorção de duas espécies com dipolos paralelos resulta numa interação repulsiva, enquanto que coadsorvidos com dipolos antiparalelos são atrativos. Assim, estruturas com dipolos orientados opostamente adjacentes uma à outra são mais favoráveis energeticamente que aquelas com dipolos orientados de modo similar. Mate et al. [190] descobriram que adsorvidos orgânicos com momento de dipolo superficial positivo (benzeno, fluor-benzeno e etilidino) formam estruturas ordenadas sobre a superfície de Rh(111) quando coadsorvidos com CO, que tem momento de dipolo superficial negativo. Eles argumentaram que a energia de interação atrativa de dipolo-dipolo é, em grande parte, responsável pela formação de sobrecamadas ordenadas que contêm dipolos antiparalelos [190].

Etilidino e oxigênio atômico têm dipolos orientados opostamente, já que suas correspondentes variações em função-trabalho têm sinais opostos. Logo, a interação O-C₂H₃ é provavelmente atrativa e a interação dipolo-dipolo favorece também o ordenamento.

As variações em função-trabalho para a quimissorção tanto de oxigênio como de etilidino sobre Pd(111) poderiam ser responsáveis pelos dois mecanismos supracitados. Uma possível explicação para o ordenamento induzido por coadsorção de O + C₂H₃ é um efeito combinado. Os dipolos superficiais são mutuamente realçados pela transferência de carga através do substrato de Pd, permitindo assim a estabilização da sobrecamada ordenada.

6. Conclusão

Investiguei nesta pesquisa de tese a adsorção e o ordenamento de pequenos hidrocarbonetos sobre a superfície de Pd(111) limpa e coberta por oxigênio às temperaturas de 150 a 320 K por meio de HREELS e LEED. Em particular, foi observado pela primeira vez o ordenamento, induzido pela pré-adsorção de oxigênio, de uma espécie hidrocarbônica sobre um cristal de metal de transição.

A adsorção à baixa temperatura (150 K) de ambos acetileno e etileno sobre Pd(111) resultou em moléculas quimissorvidas não dissociativamente. A principal espécie à temperatura ambiente para ambos os casos foi etilidino, que se ordenou fracamente numa estrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$. Entretanto, a presença de oxigênio atômico pré-adsorvido induziu o ordenamento da sobrecamada de C_2H_3 formada pela exposição de C_2H_2 . Por outro lado, não achei evidência de ordenamento para C_2H_3 derivado da adsorção de C_2H_4 sobre Pd(111) coberto por oxigênio.

A pré-adsorção de oxigênio ajudou no ordenamento de etilidino sobre Pd(111) por

a) possivelmente remover com eficiência os átomos livres de hidrogênio na superfície;

b) interagir com o hidrocarboneto por intermédio do mecanismo de ordenamento induzido de coadsorção.

Apêndice 1: Notação de Estruturas de Superfície

O padrão formado pelas manchas de LEED representa a rede recíproca da superfície. O padrão de difração precisa ser invertido ao espaço real para se obter a periodicidade no espaço real. Neste apêndice pretendo descrever como esta conversão é feita. Primeiro a relação entre as redes recíproca e do espaço real do substrato é apresentada. Depois a determinação da periodicidade superficial obtida por LEED é discutida.

O padrão de manchas tem periodicidade translacional bidimensional representada pelo vetor \vec{T}^* , que tem a seguinte forma [25]:

$$\vec{T}^* = m^* \vec{a}^* + n^* \vec{b}^*$$

onde m^* e n^* são inteiros e \vec{a}^* e \vec{b}^* são vetores de base da célula unitária recíproca. A rede recíproca, \vec{T}^* , está relacionada à rede de espaço real, \vec{T} , por:

$$\vec{T} = m\vec{a} + n\vec{b}$$

onde m e n são inteiros e \vec{a} e \vec{b} são os vetores de base da rede primitiva da superfície. Os vetores da célula unitária recíproca, \vec{a}^* e \vec{b}^* , estão relacionados aos vetores de célula unitária do espaço real, \vec{a} e \vec{b} , pelas seguintes

equações:

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{z}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{z})}$$

$$\vec{b}^* = \frac{\vec{z} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{z})}$$

onde \vec{z} é normal à superfície. A reconstrução da superfície limpa ou a adsorção de átomos ou moléculas sobre a superfície geralmente resulta numa mudança no padrão de difração correspondente ao surgimento de uma nova periodicidade superficial. No caso geral, a relação entre a rede recíproca do substrato e a nova rede recíproca (chamada de superrede) é dada por:

$$\vec{a}^* = m_{11}^* \vec{a}' + m_{12}^* \vec{b}' \quad \vec{b}^* = m_{21}^* \vec{a}' + m_{22}^* \vec{b}'$$

onde \vec{a}' e \vec{b}' são os vetores de base da superrede recíproca e os coeficientes m_{11}^* , m_{12}^* , m_{21}^* e m_{22}^* definem a matriz

$$M^* = \begin{pmatrix} m_{11}^* & m_{12}^* \\ m_{21}^* & m_{22}^* \end{pmatrix}$$

No espaço real a superrede está relacionada à rede do substrato pelas equações:

$$\vec{a}' = m_{11} \vec{a} + m_{12} \vec{b} \quad \vec{b}' = m_{21} \vec{a} + m_{22} \vec{b}$$

onde \vec{a} e \vec{b} são os vetores de base da superrede primitiva e os coeficientes m_{11} , m_{12} , m_{21} e m_{22} definem a matriz

$$M = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix}$$

Os coeficientes das duas matrizes M e M^* são relacionados por:

$$m_{11} = m_{11}^*; \quad m_{12} = m_{21}^*; \quad m_{21} = m_{12}^*; \quad m_{22} = m_{22}^*$$

de forma que se M ou M^* for conhecida, a outra será facilmente obtida. Nos experimentos de LEED, M^* é determinada pela inspeção visual do padrão de difração e então transformada para resultar em M , que define a estrutura de superfície no espaço real. Uma superrede é chamada de “comensurável” quando todos os elementos de matriz M_{ij} ($i, j = 1, 2$) forem inteiros. Se pelo menos um dos elementos de matriz M_{ij} for um número irracional, a superestrutura é chamada de “incomensurável”. As superredes podem ser incomensuráveis numa dimensão da superfície ou em ambas dimensões. Como mencionado na seção 3.2, uma outra notação de estruturas de superfície, proposta originalmente por Wood [145], é normalmente usada. Enquanto que a notação matricial pode ser usada em qualquer sistema, a notação de Wood pode ser usada quando o ângulo entre os vetores da superrede, \vec{a}' e \vec{b}' , for igual ao ângulo entre os vetores do substrato, \vec{a} e \vec{b} .

Apêndice 2: Técnicas de Ciência de Superfície

O capítulo 2 descreve as técnicas experimentais empregadas nesta tese (HREELS, LEED e AES) e menciona brevemente algumas outras técnicas (TDS, UPS, IRAS, SERS e STM). Este apêndice lista os acronismos e traz descrições sucintas das técnicas experimentais mais usadas em Ciência de Superfície [3,36,70,136,144].

AD – “Atom Diffraction” (Difração de Átomos). Feixes monoenergéticos de átomos neutros com energia térmica ($\sim 0,02$ eV) são espalhados elasticamente de superfícies ordenadas e detectados em função do ângulo de espalhamento, dando informação estrutural sobre a camada mais externa da superfície [191]. AD é extremamente sensível ao ordenamento e defeitos de superfície.

AEAPS – “Auger Electron Appearance Potential Spectroscopy” (Espectroscopia do Potencial de Aparecimento dos Elétrons de Auger). A seção de choque de EAPFS é monitorada pela intensidade dos elétrons de Auger [192].

AES – “Auger Electron Spectroscopy” (Espectroscopia de Elétrons de Auger). Vide seção 2.4.

AFM – “Atomic Force Microscope” (Microscópio de Força Atômica).

Uma prova mecânica extremamente delicada é usada para rastrear a topografia de uma superfície e a corrente de tunelamento (do tipo de STM) é utilizada para medir a deflexão dessa prova mecânica [193].

APXPS – “Appearance Potential X-ray Photoelectron Spectroscopy” (Espectroscopia do Potencial de Aparecimento dos Fotoelétrons Excitados por Raio-X). A seção de choque de EAPS é monitorada pela fluorescência do decaimento do buraco de caroço (também conhecida como SXAPS) [194].

ARAES – “Angle-Resolved Auger Electron Spectroscopy” (Espectroscopia de Elétrons de Auger com Ângulo Resolvido). Os elétrons de Auger são detectados em função do ângulo para proporcionar informação sobre a distribuição espacial ou sobre o ambiente dos átomos excitados [195].

ARPEFS – “Angle-Resolved Photo-Emission Fine Structure” (Estrutura Fina de Fotoemissão com Ângulo Resolvido). Os elétrons são detectados a certos ângulos depois de terem sido fotoemitidos por meio de radiação síncrotron polarizada. A interferência na intensidade da fotoemissão detectada em função da energia dos elétrons com $\sim 100\text{--}500$ eV acima do limiar de excitação dá informação estrutural [196].

ARUPS – “Angle-Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy” (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Ultravioleta com Ângulo Resolvido). Os elétrons fotoemitidos das bandas de valência e de condução são detectados em função do ângulo, dando informação sobre a dispersão

destas bandas, que está relacionada à estrutura da superfície. Informação estrutural da difração dos elétrons emitidos pode também ser obtida [197].

ARXPD – “Angle-Resolved X-ray Photoelectron Diffraction” (Difração de Elétrons Excitados por Raio-X com Ângulo Resolvido). A difração dos elétrons fotoemitidos dos níveis de caroço dá informação estrutural da superfície [196].

ARXPS – “Angle-Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy” (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X com Ângulo Resolvido). A variação angular na intensidade de fotoemissão e medida a uma energia fixa acima do limiar de excitação, proporcionando informação estrutural [196].

EAPFS – “Extended Appearance Potential Fine-Structure” (Estrutura Fina Estendida do Potencial de Aparecimento). Níveis de caroço são excitados por elétrons monoenergéticos (~ 1 keV). A modulação na seção de choque da excitação pode ser monitorada via emissão de adsorção, fluorescência ou Auger [198].

FELS – “Electron Energy Loss Spectroscopy” (Espectroscopia por Perda Energética de Elétrons). Elétrons monoenergéticos (~ 5 -50 eV) são espalhados de uma superfície e as perdas de energia são medidas, dando informação sobre excitações eletrônicas e vibracionais [28,35].

ESCA – “Electron Spectroscopy for Chemical Analysis” (Espectroscopia de Elétrons para Análise Química). Mais conhecida como XPS.

ESDIAD – “Electron Stimulated Desorption Ion Angular Distribution” (Distribuição Angular da Dessorção Iônica Estimulada por Elétrons). Bombardeamento de elétrons rompe as ligações químicas em átomos (ou moléculas) adsorvidos e causa a emissão de átomos (ou radicais) ionizados da superfície ao longo do eixo da ligação quebrada por repulsão de Coulomb. A distribuição angular desse íons dá informação sobre a geometria de ligação das espécies moleculares adsorvidas [199].

EXAFS – “Extended X-ray Absorption Fine-Structure” (Estrutura Fina Estendida por Absorção de Raio-X). Fótons monoenergéticos excitam um buraco de caroço. A modulação da seção de choque de absorção com energia ($\sim 100\text{-}500$ eV acima do limite de excitação) leva a informação sobre as distâncias radiais aos átomos. A seção de choque pode ser monitorada pela fluorescência do decaimento dos buracos de caroço ou pela atenuação do feixe de fótons transmitidos [200-202]. EXAFS não é uma técnica intrinsecamente sensível à superfície.

– “Field-Ion Microscopy” (Microscopia de Íons de Campo). Um forte campo elétrico ($\sim V/\text{Å}$) é aplicado à ponta hemisférica de uma amostra metálica e os átomos de um gás (geralmente He) são polarizados e atraídos para a ponta, onde são ionizados por tunelamento de elétrons do gás para a ponta. Esses íons são acelerados radialmente por repulsão de Coulomb e são projetados numa tela que pode ser fotografada. A probabilidade de

ionização depende fortemente das variações locais de campo induzidas pela estrutura atômica da superfície [203]. A superfície de uma ponta com raio de 500–2000 Å sofre magnificação de aproximadamente 10^7 .

HEIS - “High-Energy Ion Scattering” (Espalhamento de Íons com Altas Energias). Íons com altas energias (> 500 KeV) são espalhados da superfície de um cristal simples. Sensibilidade superficial é obtida utilizando-se canalização (penetração ao longo de canais abertos situados entre os núcleos na estrutura cristalina volumétrica) e observando-se o bloqueio desta canalização pelos átomos da superfície cujas posições desviam-se daquelas de volume [204]. HEIS é usado no estudo de reconstruções superficiais e de vibrações térmicas dos átomos da superfície.

HREELS - “High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy” (Espectroscopia de Alta Resolução por Perda Energética de Elétrons). Vide seção 2.2.

IETS - “Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy” (Espectroscopia por Tunelamento de Elétrons Inelásticos). Os elétrons tunelam de um substrato condutor (como alumínio) a outro eletrodo metálico (comumente chumbo) através de uma camada fina isolante (óxido de alumínio no caso de um substrato de Al) e suas perdas de energia são medidas para dar informação sobre vibrações de moléculas adsorvidas sobre o óxido superficial (sanduichadas entre os eletrodos metálicos). IETS tem resolução de

1–4 meV ($8\text{--}32\text{ cm}^{-1}$) num espectro de 0 a 4000 cm^{-1} , com sensibilidade de uma fração de uma monocamada [205].

INS – “Ion Neutralization Spectroscopy” (Espectroscopia por Neutralização de Íons). Átomos ionizados lentos (geralmente He^+) incidem sobre uma superfície, onde são neutralizados pela captura de elétrons. A energia liberada é transferida a outros elétrons da região superficial, que podem deixar a superfície e serem detectados (num processo semelhante à emissão de Auger). As posições atômicas podem então ser previstas a partir da informação referente à estrutura eletrônica da superfície (energias entre o nível de Fermi e $\sim 10\text{ eV}$ abaixo dele [206]). INS é sensível aos átomos mais externos da superfície e, em particular, aos adsorvidos, porém seu uso é limitado devido às dificuldades na deconvolução e interpretação da densidade de estados.

IRAS – “Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy” (Espectroscopia de Reflexão-Absorção de Infravermelho). Vide Seção 2.5.

ISS – “Ion Scattering Spectroscopy” (Espectroscopia por Espalhamento de Íons). Íons (H^+ , He^+ , Ar^+) são espalhados inelasticamente e sua distribuição de energia é medida. Diferentes picos surgem no espectro de perda energética devidos a colisões de átomos da superfície com massas diferentes, permitindo uma determinação qualitativa da composição química [207].

LEED – “Low Energy Electron Diffraction” (Difração de Elétrons de

Baixa Energia). Vide seção 2.3.

LEIS - “Low Energy Ion Scattering” (Espalhamento de Íons de Baixa Energia). Íons com baixas energias (< 5 KeV) são espalhados de uma superfície e o sombreamento iônico dá informação sobre a estrutura de superfície. A seção de choque a essas baixas energias é muito grande, resultando então em alta sensibilidade superficial [207].

MDS - “Metastable Deexcitation Spectroscopy” (Espectroscopia de Deexcitação Metacstável). O mesmo que SPI.

MEED - “Medium Energy Electron Diffraction” (Difração de Elétrons de Média Energia). Semelhante a LEED, exceto pelas energias mais altas (~ 300 1000 eV). Os métodos teóricos de LEED não funcionam a estas energias. Novos métodos estão sendo desenvolvidos para ângulos de espalhamento rasantes [3].

MEIS - “Medium Energy Ion Scattering” (Espalhamento de Íons de Média Energia). Semelhante a HEIS, só que as energias dos íons incidentes são de 50 a 500 KeV.

ND - “Neutron Diffraction” (Difração de Neutrons). Neutrons têm uma seção de choque muito pequena para interação com a matéria e podem ser aplicados em análise de superfície apenas em casos específicos, como em materiais com uma alta razão superfície/volume (grafite, por exemplo) [208]. Uma vantagem dos neutrons é sua sensibilidade aos átomos de hidrogênio.

NEXAFS – “Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure” (Estrutura Fina Próxima ao Limiar de Absorção de Raio-X). Um buraco de caroço é excitado por fótons monoenergéticos e a estrutura fina compreendida em ~ 50 eV do limiar de excitação é medida. Como o espalhamento múltiplo é muito forte para baixas energias, NEXAFS (conhecida também como XANES) é sensível à geometria local tridimensional (ângulos de ligação e configuração geral de vizinhos próximos). A seção de choque de excitação pode ser monitorada detectando-se os elétrons (fotoemitidos ou tipo Auger) emitidos durante o decaimento do buraco de caroço [209].

RHEED – “Reflection High Energy Electron Diffraction” (Difração por Reflexão de Elétrons de Alta Energia). Elétrons monoenergéticos (~ 1 – 20 KeV) são espalhados elasticamente, com incidência rasante, de uma superfície e são detectados em função do ângulo e energia para pequenos ângulos de espalhamento frontal [36].

SEELFS “Surface Extended Energy Loss Fine Structure” (Estrutura Fina Estendida de Superfície por Perda Energética). Elétrons com energia cinética de ~ 100 – 3000 eV incidem sobre uma superfície criando buracos de caroço e a intensidade da emissão de elétrons ou raio-X, devida à deexcitação dos buracos de caroço, é medida [198].

SERS – “Surface Enhanced Raman Spectroscopy” (Espectroscopia de Raman Realçado na Superfície). Vide seção 2.5.

SEXAFS – “Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure” (Estrutura Fina Estendida de Superfície por Absorção de Raio-X). Raios-X incidentes com energia variável podem ejetar elétrons com energias suficientemente baixas para serem sensíveis à superfície [210]. Íons também podem ser ejetados como resultado da deexcitação atômica, sendo então contados. SEXAFS é empregada para determinar parâmetros geométricos de adsorvidos com uma precisão de 0,01 Å, contudo tem a desvantagem de necessitar uma fonte de radiação síncrotron.

SHG – “Second Harmonic Generation” (Geração da Segunda Harmônica). Uma superfície é iluminada por um laser de alta intensidade e fótons são gerados com frequência da segunda harmônica via processo não linear. O tensor de polarizabilidade é muito sensível às propriedades de simetria da estrutura eletrônica da superfície [211].

SIMS – “Secondary Ion Mass Spectroscopy” (Espectroscopia de Massa de Íons Secundários). As distribuições de massa e angular de íons e “clusters” carregados ejetados da superfície durante bombardeamento iônico (energia de 100 eV a 10 KeV) são detectadas por um espectrômetro de massa, permitindo determinação da composição química na superfície [212].

SPI – “Surface Penning Ionization” (Ionização de Penning de Superfície). Átomos neutros (geralmente He) com estados excitados (metaestáveis, por isso esta técnica é conhecida também como MDS) incidem sobre uma su-

perfície, com energia cinética térmica. Um elétron da superfície pode tunelar para dentro do nível 1s desocupado, causando a emissão de um elétron do átomo incidente, que então é detectado [213,214]. SPI mede a densidade de estados próxima ao nível de Fermi e é muito sensível à superfície.

SPLEED – “Spin-Polarized Low Energy Electron Diffraction” (Difração de Elétrons de Baixa Energia com Spin Polarizado). LEED em que o feixe de elétrons incidente tem polarização de spin, permitindo o estudo de magnetismo de superfície e ordenamento magnético [215].

STM – “Scanning Tunneling Microscopy” (Microscopia de Rastreamento por Tunelamento). Vide seção 2.5.

SXAPS – “Soft X-ray Appearance Potential” (Espectroscopia do potencial de Aparcimento de Raio-X Mole). o mesmo que APXPS.

TEM – “Transmission Electron Microscopy” (Microscopia de Elétrons de Transmissão). Elétrons de alta energia (~ 100 KeV) são difratados de uma amostra e são então focalizados eletromagneticamente, formando uma imagem que é a projeção bidimensional da estrutura da amostra. Esta imagem pode ser fotografada e pode mostrar claramente detalhes com 2-3 Å [216].

TDS – “Thermal Desorption Spectroscopy” (Espectroscopia por Dessorção Térmica). Vide seção 2.5.

TPD – “Temperature Programmed Desorption” (Dessorção Térmica

Programada). Outro nome para TDS.

UPS - “Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy” (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Ultravioleta). Vide seção 2.5.

WFM - “Work Function Measurements” (Medições de Função-Trabalho). Mudanças na função-trabalho durante a adsorção de átomos e moléculas traz informações sobre transferência de carga e ligações químicas. Qualquer variação na componente de dipolo perpendicular à superfície da distribuição de cargas induz variação na função-trabalho (até de 2-3 eV em alguns casos) [217].

XANES - “X-ray Absorption Near-Edge Structure” (Estrutura de Absorção de Raio-X Próxima ao Limiar). O mesmo que NEXAFS.

XPS - “X-ray Photoelectron Spectroscopy” (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X). Um feixe de fótons monoenergéticos incide sobre a amostra e causa a fotoemissão de elétrons de níveis de caroço. Os elétrons são detectados em função da energia ($\sim 100\text{-}1000$ eV), permitindo a identificação de uma espécie elemental particular na superfície. As variações nas energias dos níveis de caroço informa sobre o estado químico de um elemento [35,36,75].

Apêndice 3: Notação de Frequências Vibracionais Moleculares

ν “stretching mode” (modo de estiramento). Vibração em um grupo diatômico, como O-O, C-O e C-H.

ν^s “symmetric stretching mode” (modo de estiramento simétrico). Vibração simétrica em um grupo poliatômico com átomos de simetria equivalente, como C-H₂.

ν^a - “antisymmetric stretching mode” (modo de estiramento antisimétrico). Vibração antisimétrica em um grupo poliatômico com átomos de simetria equivalente, como C-H₂.

δ “deformation mode” (modo de deformação). Vibração em um grupo contendo três ou mais átomos, como C-H₂ e C-H₃.

γ “bending mode” (modo de dobramento). Vibração em um grupo diatômico, como C-H.

ω - “wagging mode” (modo de abanação). Vibração em um grupo contendo três ou mais átomos, como C-H₂ (os átomos de hidrogênio movimentam-se simultaneamente ora “para dentro”, ora “para fora”).

Referências

1. G.A. Somorjai

Chemistry in Two Dimensions: Surfaces

(Cornell University Press, Ithaca, 1981)

2. W.H. Weinberg

in *Methods of Experimental Physics*, Vol. 22

Solid State Physics: Surfaces

Edited by R.L. Park and M.G. Lagally

(Academic Press, Orlando, 1985)

3. M.A. Van Hove, W.H. Weinberg and C.M. Chan

Low-Energy Electron Diffraction: Experiments, Theory and Surface Structure Determination

(Springer-Verlag, Heidelberg, 1986)

4. H. Pines

The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversion

(Academic Press, New York, 1981)

5. T.M. Gentle, V.H. Grassian, D.G. Klarup and E.L. Muetterties
J. Am. Chem. Soc. 105, 6766 (1983)

6. J.E. Demuth
Chem. Phys. Letters 45, 12 (1977)

7. J.E. Demuth
IBM J. Res. Develop. 22, 265 (1978)

8. J.E. Demuth
Surf. Sci. 84, 314 (1979)

9. L.L. Kesmodel and J.A. Gates
Surf. Sci. 111, L747 (1981)

10. J.A. Gates and L.L. Kesmodel
Surf. Sci. 120, L461 (1982)

11. J.A. Gates and L.L. Kesmodel
J. Chem. Phys. 76, 4281 (1982)

12. L.L. Kesmodel and J.A. Gates
J. Elect. Spectrosc. Rel. Phenom. 29, 307 (1983)
13. J.A. Gates and L.L. Kesmodel
Surf. Sci. 124, 68 (1983)
14. L.L. Kesmodel, G.D. Waddill and J.A. Gates
Surf. Sci. 138, 464 (1984)
15. W.T. Tysoe, G.L. Nyberg and R.M. Lambert
J. Chem. Soc., Chem. Commun, 623 (1983)
16. W.T. Tysoe, G.L. Nyberg and R.M. Lambert
Surf. Sci. 135, 128 (1983)
17. D.R. Loyd and F.P. Netzer
Surf. Sci. 129, L249 (1983)
18. W. Sesselmann, B. Woratschek, G. Ertl, J. Küppers and H. Haberland

Surf. Sci. 130, 245 (1983)

19. T.M. Gentle and E.L. Muettterties

J. Phys. Chem. 87, 2469 (1983)

20. B. Marchon

Surf. Sci. 162, 382 (1985)

21. T.G. Rucker, M.A. Logan, T.M. Gentle, E.L. Muettterties and G.A.

Somorjai

J. Phys. Chem. 90, 2703 (1986)

22. W.T. Tysoe, G.L. Nyberg and R.M. Lambert

J. Phys. Chem. 90, 3188 (1986)

23. P.Y. Timbrell, A.J. Gellman, R.M. Lambert and R.F. Willis

Surf. Sci. 206, 339 (1988)

24. C.H. Patterson and R.M. Lambert

J. Phys. Chem. 92, 1266 (1988)

25. H. Ohtani, C.T. Kao, M.A. Van Hove and G.A. Somorjai
Prog. Surf. Sci. 23, 155 (1987)
26. J.M. MacLaren, J.B. Pendry, P.J. Rous, D.K. Saldin, G.A. Somorjai, M.A. Van Hove and D.D. Vvedensky
Surface Crystallographic Information Service: A Handbook of Surface Structures
(Reidel, Dordrecht, 1987)
27. B.A. Sexton
Appl. Phys. A 26, 1 (1981)
28. H. Ibach and D.L. Mills
Electron Energy Loss Spectroscopy
(Academic Press, New York, 1982)
29. J.T. Yates, Jr. and T.E. Madey (editors)
Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces
(Plenum Press, New York, 1987)
30. N. Sheppard

Ann. Rev. Phys. Chem. 39, 589 (1988)

31. J.B. Pendry

Low Energy Electron Diffraction

(Academic Press, London, 1974)

32. M.A. Van Hove and S.Y. Tong

Surface Crystallography by LEED

(Springer-Verlag, Heidelberg, 1979)

33. Varian Corp.

Palo Alto, California, USA

34. Mc Allister Technical Services

Berkeley, California, USA

and RHK Technology, Inc.

Pontiac, Michigan, USA

35. G. Ertl and J. Küppers

Low Energy Electrons and Surface Chemistry

(VHC, Weinheim, 1985)

36. D.P. Woodruff and T.A. Delchar

Modern Techniques of Surface Science

(Cambridge University Press, Cambridge, 1986)

37. J.M. Walls

in *Methods of Surface Analysis*

Edited by J.M. Walls

(Cambridge University Press, Cambridge, 1989)

38. J.F. O'Hanlon

A User's Guide to Vacuum Technology

(John Wiley and Sons, New York, 1989)

39. H. Ohtani

Ph. D. Thesis

University of California at Berkeley, 1988

40. J.W. Gadzuk

in ref. [29]

41. P. Avouris and J. Demuth
Ann. Rev. Phys. Chem. 35, 49 (1984)
42. F.M. Propst and T.C. Piper
J. Vac. Sci. Technol. 4, 53 (1967)
43. H. Ibach
J. Vac. Sci. Technol. 9, 713 (1972)
44. H. Froitzheim and H. Ibach
S. Physik 269, 17 (1974)
45. H. Froitzheim, H. Ibach and S. Lehwald
Rev. Sci. Instrum. 46, 1325 (1975)
46. H. Froitzheim
in *Electron Spectroscopy for Surface Analysis*
Edited by H. Ibach
(Springer-Verlag, Heidelberg, 1977)
47. J.F. Wendelken and F.M. Propst

Rev. Sci. Instrum. 47, 1069 (1976)

48. D. Roy and J.D. Carette

in *Electron Spectroscopy for Surface Analysis*

Edited by H. Ibach

(Springer-Verlag, Heidelberg, 1977)

49. S. Andersson

Solid State Commun. 20, 229 (1976)

50. S. Andersson

Surf. Sci. 79, 385 (1979)

51. G.E. Thomas and W.H. Weinberg

Rev. Sci. Instrum. 50, 497 (1979)

52. B.A. Sexton

J. Vac. Sci. Technol. 16, 1033 (1979)

53. L.L. Kesmodel

J. Vac. Sci. Technol. A 1, 1456 (1983)

54. M. Nishijima, Y. Kubota, K. Kondo, J. Yoshinobu and M. Onchi
Rev. Sci. Instrum. 58, 307 (1987)

55. G.A. Somorjai and M.A. Van Hove
Adsorbed Monolayers on Solid Surfaces
Structure and Bonding 38, 1 (1978)

56. P.M. Marcus and F. Jona (editors)
Determination of Surface Structure by LEED
(Plenum Press, New York, 1984)

57. M.G. Lagally
in *Methods of Experimental Physics*, Vo. 22
Solid State Physics: Surfaces
Edited by R.L. Park and M.G. Lagally
(Academic Press, Orlando, 1985)

58. C.J. Davisson and L.H. Germer
Nature 119, 558 (1927)

59. C.J. Davisson and L.H. Germer

Phys. Rev. 29, 908 (1927)

60. C.J. Davisson and L.H. Germer

Phys. Rev. 30, 705 (1927)

61. H.E. Farnsworth

Phys. Rev. 49, 605 (1936)

62. E.J. Scheibner, L.H. Germer and C.D. Hartmann

Rev. Sci. Instrum. 31, 112 (1960)

63. W. Ehrenberg

Philos. Mag. 18, 838 (1934)

64. J.J. Lander, F. Unterwald and J. Morrison

Rev. Sci. Instrum. 33, 784 (1962)

65. R.L. Park and H.E. Farnsworth

Rev. Sci. Instrum. 35, 1592 (1964)

66. P.C. Stair, T.S. Kaminska, L.L. Kesmodel and G.A. Somorjai
Phys. Rev. B 11, 623 (1975)

67. P. Heilmann, E. Lang, K. Heinz and K. Müller
Appl. Phys. 9, 247 (1976)

68. E. Lang, P. Heilmann, G. Hanke, K. Heinz and K. Müller
Appl. Phys. 19, 287 (1979)

69. P. Heilmann, E. Lang, K. Heinz and K. Müller
in ref. [56]

70. D.F. Ogletree
Ph. D. Thesis
University of California at Berkeley, 1986

71. G.S. Blackman
Ph. D. Thesis
University of California at Berkeley, 1988

72. D.F. Ogletree, R.Q. Hwang, G.S. Blackman, J.E. Katz and G.A.

Somorjai

To be published

73. D.F. Ogletree, G.A. Somorjai and J.E. Katz

Rev. Sci. Instrum. 57, 3012 (1986)

74. A. Joshi, L.E. Davis and P.W. Palmberg

in *Methods of Surface Analysis*

Edited by A.W. Czanderna

(Elsevier, Amsterdam, 1975)

75. D. Briggs and M.P. Seah (editors)

Practical Surface Analysis By Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy

(Wiley, New York, 1983)

76. H.E. Bishop

in *Methods of Surface Analysis*

Edited by J.M. Walls

(Cambridge University Press, Cambridge, 1989)

77. N.A. Alford, A. Barrie, J.W. Drummond and Q.C. Herd

Surf. Interf. Analysis 1, 36 (1979)

78. J.T. Grant

Appl. Surf. Sci. 13, 35 (1982)

79. P. Auger

Compt. Rend. (Paris) 177, 169 (1923)

80. P. Auger

J. Phys. Radium 6, 205 (1925)

81. P. Auger

Ann. Phys. (Paris) 6, 183 (1926)

82. L.J. Haworth

Phys. Rev. 48, 88 (1935)

83. J.J. Lander

Phys. Rev. 91, 1382 (1953)

84. L.N. Tharp and E.J. Scheibner

J. Appl. Phys. 38, 3320 (1967)

85. L.A. Harris

J. Appl. Phys. 39, 1419 (1968)

86. R.E. Weber and W.T. Peria

J. Appl. Phys. 38, 4355 (1967)

87. P.W. Palmberg and T.N. Rhodin

J. Appl. Phys. 39, 2425 (1968)

88. P.W. Palmberg

Appl. Phys. Letters 13, 183 (1968)

89. P.W. Palmberg, G.K. Bohn and J.C. Tracy

Appl. Phys. Letters 15, 254 (1969)

90. M.W. Roberts and C.S. McKee

Chemistry of the Metal-Gas Interface

(Oxford University Press, Oxford, 1978)

91. H.H. Maddén

J. Vac. Sci. Technol. 18, 677 (1981)

92. R. Weissmann and K. Müller

Surf. Sci. Rep. 1, 251 (1981)

93. L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach and R.E.

Weber

Handbook of Auger Electron Spectroscopy

(Physical Electronics, Eden Prairie, 1972)

94. P.A. Redhead

Vacuum 12, 203 (1962)

95. D.A. King

Surf. Sci. 47, 384 (1975)

96. D. Menzel

in *Interactions on Metal Surfaces*

Edited by R. Gomer

(Springer-Verlag, Heidelberg, 1975)

97. J.T. Yates, Jr.

in *Methods of Experimental Physics*, Vol. 22

Solid State Physics: Surfaces

Edited by R.L. Park and M.G. Lagally

(Academic Press, Orlando, 1985)

98. D.E. Eastman and J.K. Cashion

Phys. Rev. Letters 27, 1520 (1971)

99. B. Feuerbacher, B. Fitton and R.F. Willis (editors)

Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces

(Wiley, New York, 1978)

100. A.M. Bradshaw and K. Scheffler

in *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*,

Vol. 2

Edited by K.A. King and D.P. Woodruff

(Elsevier, Amsterdam, 1983)

101. H.G. Tompkins

in *Methods of Surface Analysis*

Edited by A.W. Czanderna

(Elsevier, Amsterdam, 1975)

102. R.G. Greenler

in *Vibrations at Surfaces*

Edited by R. Caudano, J.M. Gilles and A.A. Lucas

(Plenum, New York, 1982)

103. M.A. Chester

J. Elect. Spectrosc. Rel. Phenom. **38**, 123 (1986)

104. B.E. Hayden

in ref. [29]

105. R.K. Chang and T.E. Furtak (editors)

Surface Enhanced Raman Scattering

(Plenum, New York, 1982)

106. J. Pockrand

Surface Enhanced Raman Vibrational Studies at Solid/Gas Interfaces

(Springer-Verlag, Berlin, 1984)

107. A. Campion

in ref. [29]

108. A. Otto, T. Bornemann, U. Ertuk, J. Mrozek and C. Pettenkofer
Surf. Sci. 210, 363 (1989)

109. H. Grabhorn and A. Otto

Vacuum 41, 473 (1990)

110. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel

Appl. Phys. Letters 40, 178 (1982)

111. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel

Phys. Rev. Letters 49, 57 (1982)

112. G. Binnig and H. Rohrer

Surf. Sci. 126, 236 (1983)

113. G. Binnig and H. Rohrer

Physica 127 B, 37 (1984)

114. H. Ohtani, R.J. Wilson, S. Chiang and C.M. Mate

Phys. Rev. Letters 60, 2398 (1988)

115. M. Salmeron, T. Beebe, J. Odriozola, T. Wilson, D.F. Ogletree

and W. Siekhaus

J. Vac. Sci. Technol. A 8, 635 (1990)

116. M.K. Debe

Rev. Sci. Instrum. 47, 39 (1976)

117. E.E. Chaban and H.D. Hagstrum

Rev. Sci. Instrum. 47, 828 (1976)

118. C.J. Russo and R. Kaplan

J. Vac. Sci. Technol. 13, 487 (1976)

119. T.N. Tommet and S.L. Bernasek

Rev. Sci. Instrum. 48, 399 (1977)

120. J. Larscheid and J. Kirschner

Rev. Sci. Instrum. 49, 1486 (1978)

121. P. Morgan, T. Juul and E. Larsen

J. Vac. Sci. Technol. 16, 89 (1979)

122. W.A. Royer

Rev. Sci. Instrum. 51, 386 (1980)

123. C.A. Crider

Rev. Sci. Instrum. 52, 1156 (1981)

124. Huntington Laboratories

Mountain View, California, USA

125. G.S. Blackman, C.T. Kao, B.E. Bent, C.M. Mate, M.A. Van Hove

and G.A. Somorjai

Surf. Sci. 207, 66 (1988)

126. F. Jona

J. Phys. C 11, 4271 (1978)

127. R.G. Musket, W. McLean, C.A. Colmenares, D.M. Makowiecki
and W.J. Siekhaus

Appl. Surf. Sci. 10, 143 (1982)

128. J.C. Tracy and P.W. Palmberg

J. Chem. Phys. 51, 4852 (1969)

129. H. Conrad, G. Ertl and E.E. Latta

Surf. Sci. 41, 435 (1974)

130. D.L. Weissman, M.L. Shek and W.E. Spicer

Surf. Sci. Letters 92, L59 (1980)

131. P. Légaré, L. Hilaire, G. Maire, G. Krill and A. Amamou

Surf. Sci. 107, 533 (1981)

132. H. Ohtani, M.A. Van Hove and G.A. Somorjai

J. Phys. Chem. 92, 3975 (1988)

133. M. Prutton

Surface Physics, 2nd edition

(Oxford University Press, Oxford, 1983)

134. T.N. Rhodin and D.L. Adams

in *Treatise on Solid State Chemistry*, Vol. 6A, *Surfaces 1*

Edited by N.B. Hannay

(Plenum Press, New York, 1976)

135. D.A. King

in *Chemistry and Physics of Solid Surfaces*, Vol. II

Edited by R. Vanselow

(CRC Press, Boca Raton, 1979)

136. A. Zangwill

Physics at Surfaces

(Cambridge University Press, Cambridge, 1988)

137. U. Landman and G.G. Kleiman

in *Surface and Defect Properties of Solids*, Vol. 6

(The Chemical Society, London, 1977)

138. R.P.H. Gasser

An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metals

(Oxford University Press, Oxford, 1987)

139. G.A. Somorjai and J. Buchholz

Acc. Chem. Res. 9, 3331 (1976)

140. G.A. Somorjai

Surf. Sci. 89, 496 (1979)

141. T.L. Einstein

in *Chemistry and Physics of Solid Surfaces*, Vol. II

Edited by R. Vanselow

(CRC Press, Boca Raton, 1979)

142. D.P. Woodruff, G.C. Wang and T.M. Lu

in *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*

Edited by D.A. King and D.P. Woodruff

(Elsevier, Amsterdam, 1983)

143. M.G. Lagally, G.C. Wang and T.M. Lu

Edited by R. Vanselow

(CRC Press, Boca Raton, 1979)

144. M.A. Van Hove, S.W. Wang, D.F. Ogletree and G.A. Somorjai
Adv. Quantum Chem. 20, 2 (1989)

145. E.A. Wood
J. Appl. Phys. 35, 1306 (1964)

146. R.J. Koestner, M.A. Van Hove and G.A. Somorjai
J. Phys. Chem. 87, 203 (1983)

147. G.A. Somorjai, M.A. Van Hove and B.E. Bent
J. Phys. Chem. 92, 973 (1988)

148. L.L. Kesmodel, L.H. Dubois and G.A. Somorjai
J. Chem. Phys. 70, 2180 (1979)

149. R.J. Koestner, M.A. Van Hove and G.A. Somorjai
Surf. Sci. 121, 321 (1982)

150. H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers and E.F. Latta
Surf. Sci. 65, 245 (1977)
151. T. Matsushima
Surf. Sci. 157, 297 (1985)
152. R. Imbihl and J.E. Demuth
Surf. Sci. 173, 395 (1986)
153. B.A. Banse and B.E. Koel
Surf. Sci. 232, 275 (1990)
154. S. Lehwald, H. Ibach and H. Steininger
Surf. Sci. 117, 342 (1982)
155. J.A. Schaefer and W. Göpel
J. Elect. Spectrosc. Rel. Phenom. 29, 279 (1983)
156. D.L. Weissman-Wenocur, M.L. Shek, P.M. Stefan, I. Lindau and
W.E. Spicer

Surf. Sci. 127, 513 (1983)

157. L. Surnev, G. Bliznakov and M. Kiskinova

Surf. Sci. 140, 249 (1984)

158. C. Pettenkofer, I. Pockrand and A. Otto

Surf. Sci. 135, 52 (1983)

159. L. Vaska

Acc. Chem. Res. 9, 175 (1976)

160. R.D. Jones, D.A. Summerville and F. Basolo

Chem. Rev. 79, 139 (1979)

161. G. Dalmai-Imelik, J.C. Bertolini and J. Rosseau

Surf. Sci. 63, 67 (1977)

162. T.S. Marinova and K.L. Kostov

Surf. Sci. 185, 203 (1987)

163. H. Steininger, S. Lehwald and H. Ibach

Surf. Sci. 123, 264 (1982)

164. G.D. Waddill and L.L. Kesmodel

Phys. Rev. B 31, 4940 (1985)

165. G.D. Waddill and L.L. Kesmodel

Phys. Rev. B 32, 2107 (1985)

166. H. Steininger, H. Ibach and S. Lehwald

Surf. Sci. 117, 695 (1982)

167. H. Dannelun, I. Lundstrom and L.G. Petersson

Surf. Sci. 193, 109 (1988)

168. M.A. Barteau and R.J. Madix

Surf. Sci. 115, 355 (1982)

169. M.A. Barteau, J.W. Broughton and D. Menzel

Appl. Surf. Sci. 19, 92 (1984)

170. C.E. Megiris, P. Berlowitz, J. B. Butt and H.H. Kung

Surf. Sci. 159, 184 (1985)

171. P. Berlowitz, C. Megiris, J.B. Butt and H.H. Kung
Langmuir 1, 206 (1985)

172. E.M. Stuve, R.J. Madix and C.R. Brundle
Surf. Sci. 152/153, 532 (1985)

173. E.M. Stuve and R.J. Madix
Surf. Sci. 160, 293 (1985)

174. K.L. Kostov and T.S. Marinova
Surf. Sci. 184, 359 (1987)

175. C.M. Mate and G.A. Somorjai
Surf. Sci. 160, 542 (1985)

176. C.M. Mate, B.E. Bent and G.A. Somorjai
J. Elect. Spectosc. Rel. Phenom. 39, 205 (1986)

177. D.F. Ogletree, M.A. Van Hove and G.A. Somorjai

Surf. Sci. 183, 1 (1987)

178. M.A. Van Hove, R.F. Lin and G.A. Somorjai

J. Am. Chem. Soc. 108, 2532 (1986)

179. R.F. Lin, G.S. Blackman, M.A. Van Hove and G.A. Somorjai

Acta Cryst. B 43, 368 (1987)

180. H. Ohtani, B.E. Bent, C.M. Mate, M.A. Van Hove and G.A. Somorjai

Appl. Surf. Sci. 33/34, 254 (1988)

181. T. Engel and H. Kuipers

Surf. Sci. 90, 162 (1979)

182. G.F. Gdowski, T.E. Felter and R.H. Stulen

Surf. Sci. 181, L147 (1987)

183. E.L. Garfunkel, J.E. Crowell and G.A. Somorjai

J. Phys. Chem. 86, 310 (1982)

184. J.E. Crowell, E.L. Garfunkel and G.A. Somorjai
Surf. Sci. 121, 303 (1982)
185. J. Lee, C.P. Hanrahan, J. Arias, R.M. Martin and H. Metiu
Phys. Rev. Letters 51, 1803 (1983)
186. R.A. de Paola, J. Hrbek and F.M. Hoffmann
J. Chem. Phys. 82, 2484 (1985)
187. J.K. N, S. Holloway and N.D. Lang
Surf. Sci. 137, 65 (1984)
188. H.S. Luftman and J.M. White
Surf. Sci. 139, 369 (1984)
189. N.D. Lang, S. Holloway and J.K. N
Surf. Sci. 150, 24 (1985)
190. C.M. Mate, C.T. Kao and G.A. Somorjai
Surf. Sci. 206, 145 (1988)

191. M.J. Cardillo

Ann. Rev. Phys. Chem. 32, 331 (1981)

192. R.L. Gerlach

Surf. Sci. 28, 648 (1971)

193. G. Binnig, C.F. Quate and C. Gerber

Phys. Rev. Letters 56, 930 (1986)

194. R.L. Park

Sur. Sci. 48, 80 (1975)

195. H.L. Davis and T. Kaplan

Solid State Commun. 19, 595 (1976)

196. C.S. Fadley

in *Progress in Surface Science*

Edited by S.G. Davison

(Pergamon, New York, 1983)

197. E.W. Plummer and W. Eberhardt

198. P.I. Cohen, T.L. Einstein, W.T. Elam, Y. Fukuda and R.L. Park
Appl. Surf. Sci. 1, 538 (1978)

199. T.E. Madey and J.T. Yates, Jr.
Surf. Sci. 76, 397 (1978)

200. P.A. Lee and G. Beni
Phys. Rev. B 15, 2862 (1977)

201. J. Stohr, L. Johansson, I. Lindau and P. Pianetta
Phys. Rev. B 20, 664 (1979)

202. P.H. Citrin, P. Eisenberger and R.C. Hewitt
Phys. Rev. Lett. 45, 1948 (1980)

203. E.W. Muller and T.T. Tsong
Field Ion Microscopy
(American Elsevier, New York, 1969)

204. W.M. Gibson

in *Chemistry and Physics of Solids*, Vol. V

Edited by R. Vanselow and R. Rowe

(Springer-Verlag, Berlin, 1984)

205. P.K. Hansma

in ref. [29]

206. H.D. Hagstrum and G.E. Becker

J. Vac. Sci. Technol. 14, 369 (1977)

207. W. Heiland and E. Taglauer

Surf. Sci. 68, 96 (1977)

208. J.K. Kjems, L. Passell, H. Taub, J.G. Dash and A.D. Novaco

Phys. Rev. B 13, 1446 (1976)

209. J. Stöhr

in *Chemistry and Physics of Solid Surfaces*, Vol. V

Edited by R. Vanselow and R. Rowe

(Springer-Verlag, Berlin, 1984)

210. P.A. Lee, P.H. Citrin, P. Eisenberger and B.M. Kincaid
Rev. Mod. Phys. 53, 769 (1981)

211. P. Guyot-Sionnest, W. Chen and Y.R. Shen
Phys. Rev. B 33, 8254 (1986)

212. J.C. Vickerman
in *Methods of Surface Analysis*
Edited by J.M. Walls
(Cambridge University Press, Cambridge, 1989)

213. P.D. Johnson and T.A. Delchar
Surf. Sci. 77, 400 (1978)

214. H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, S.W. Wang, K. Gerard and H.
Haberland
Phys. Rev. Letters 42, 1082 (1979)

215. H.C. Siegmann, F. Meier, M. Erbudak and M. Landolt
in *Advances in Electronics and Electron Physics*, Vo. 62

Edited by Hawkes

(Academic Press, Orlando, 1984)

216. J.M. Crowley

Diffraction Physics

(North-Holland, Amsterdam, 1975)

217. J. Holzl and F.K. Shulte

Solid State Physics

SpringerTracts.Mod.Phys. 85, 1(1979)