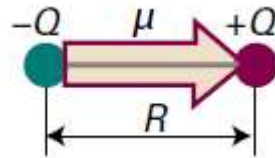


## Fisisorbimento di molecole su superfici

**Premessa 0.** Un dipolo elettrico consiste di due cariche di segno opposto,  $+Q$  e  $-Q$ , separate da un vettore  $\vec{R}$  e si indica con il vettore momento di dipolo  $\vec{\mu}$ , che ha la direzione di  $\vec{R}$ , punta verso la carica positiva, e ha modulo  $QR$ .



Alcune molecole presentano dei dipoli permanenti, per effetto di una distribuzione non omogenea della densità elettronica a seguito dei legami che le formano. Si dicono per questo molecole polari.

L'unità di misura del dipolo in SI è il Coulomb metro (Cm). Storicamente però si utilizza il debye, D ( $1D = 3,33564 \times 10^{-30}$  Cm). Molecole piccole hanno momenti dell'ordine di 1D.

- Premessa 1.

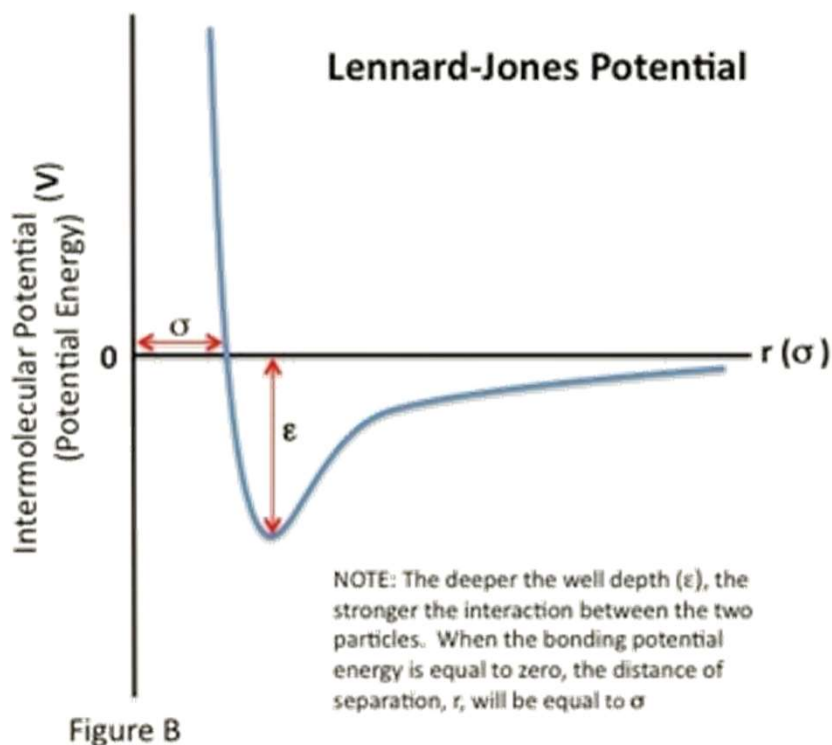
Una molecola immersa in un campo elettrico  $\vec{E}$  si polarizza e, in generale, il momento di dipolo indotto può essere scritto come:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$$

Con  $\alpha$  nota come **polarizzabilità** della molecola.

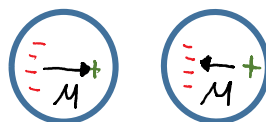
Il dipolo indotto, nel caso di molecola polare, andrà a sommarsi al dipolo intrinseco.

Premessa 2 Il potenziale di Lennard-Jones è un potenziale derivato empiricamente che descrive l'interazione interatomica o intermolecolare tra atomi/molecole che non formano legami idrogeno o covalenti.

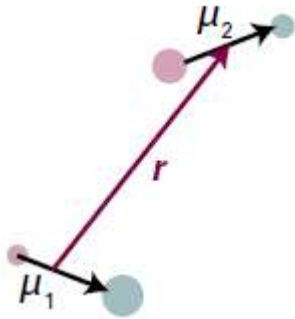


$$V(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$

L'andamento della parte attrattiva (con  $r^{-6}$ ) non è sempre esattamente questo. Il problema è stato affrontato da London, che ha calcolato il potenziale. Considerando il caso più semplice di due atomi, ad esempio di Argon, London trova che il valore di aspettazione dell'Hamiltoniana dei due atomi, aumenta con la distanza, e la dipendenza è proprio  $r^{-6}$ . Inoltre trova che tale potenziale è proporzionale al prodotto delle polarizzabilità degli atomi,  $\alpha$ . E' facile dare un'interpretazione classica di questo: è intuitivo che se avvicinano i due atomi, l'interazione elettrostatica tra le rispettive nuvole elettroniche, porterà alla formazione di dipoli elettrici:



L'interazione tra due dipoli si calcola facilmente come interazione coulombiana tra le quattro cariche che li compongono. Si trova che l'energia di interazione va come  $r^{-3}$



$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left\{ \mu_1 \cdot \mu_2 - \frac{3(\mu_1 \cdot r)(r \cdot \mu_2)}{r^2} \right\}$$

Se però si lasciano i dipoli liberi di ruotare, si calcola l'interazione mediando su tutte le possibili orientazioni di uno rispetto all'altro e si trova in questo modo la **dipendenza**  $r^{-6}$  di Lennard-Jones.

E' chiaro che nel caso di molecole, che possono magari avere dipoli intrinseci o in cui la polarizzabilità sia diversa nelle tre direzioni dello spazio, il risultato può scostarsi da questo andamento.

In generale, in una molecola possono generarsi dipoli istantanei per fluttuazioni della distribuzione elettronica. Questi inducono dipoli in molecole vicine, creando un potenziale attrattivo. Le interazioni London, che si chiamano anche forze di dispersione, spiegano ad esempio perché molecole apolari possono esistere nella fase liquida.

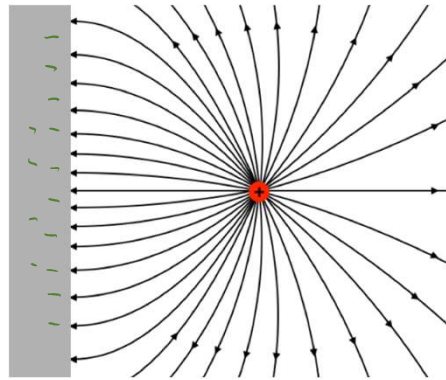
Si indicano genericamente come forze di Van der Waals l'insieme di interazioni London, eventuali interazioni dipolo-dipolo (nel caso di molecole polari) ed eventuali legami idrogeno tra molecole

La tabella, presa dal testo di Chimica Fisica di Atkins, riporta i tipici valori di alcune interazioni:

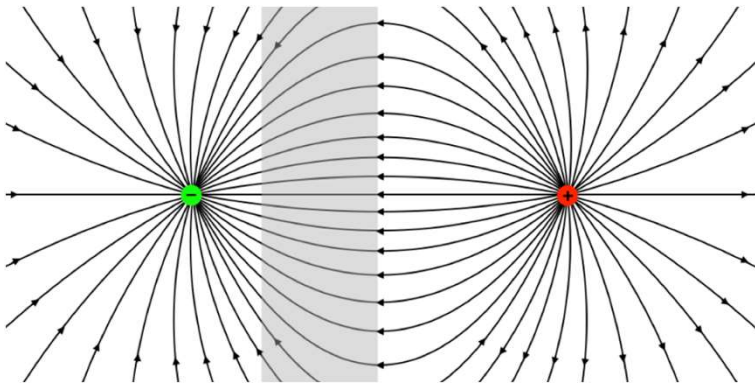
| Interaction type    | Distance dependence of potential energy | Typical energy/ (kJ mol <sup>-1</sup> ) | Comment                                    |
|---------------------|---|---|--|
| Ion-ion             | $1/r$                                   | 250                                     | Only between ions                          |
| Hydrogen bond       |   | 20                                      | Occurs in X-H...Y, where X, Y = N, O, or F |
| Ion-dipole          | $1/r^2$                                 | 15                                      |  |
| Dipole-dipole       | $1/r^3$                                 | 2                                       | Between stationary polar molecules         |
|                     | $1/r^6$                                 | 0.3                                     | Between rotating polar molecules           |
| London (dispersion) | $1/r^6$                                 | 2                                       | Between all types of molecules and ions    |

$$\text{Nota: } 1 \text{ KJmol}^{-1} = \frac{6.24 \cdot 10^{18} \cdot 10^3 \text{ eV}}{6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}} \approx 0.01 \text{ eV/mol}$$

### Premessa 3 Ricordiamoci la carica immagine....

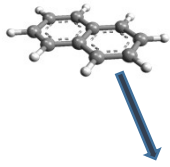


Una carica in prossimità di una superficie metallica genera un campo elettrico le cui linee sono schematizzate in figura (! Sono ortogonali alla superficie del metallo, altrimenti avrei correnti!) Tali linee sono il risultato del contributo della carica e della distribuzione di cariche nel metallo indotta dalla carica stessa, che attrae in questo caso cariche negative verso la superficie.



Con il trucco della carica immagine uno riproduce l'effetto della distribuzione di cariche all'interno del metallo considerando un'unica carica di segno opposto ad una certa distanza dalla superficie

Quindi:

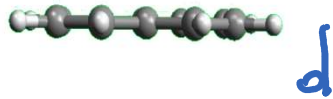


Una molecola è attratta da una superficie metallica perché, se polare sentirà l'attrazione delle cariche immagine.

Se non polare, i dipoli istantanei che presenterà per effetto di fluttuazioni della densità di carica indurranno dipoli immagine.

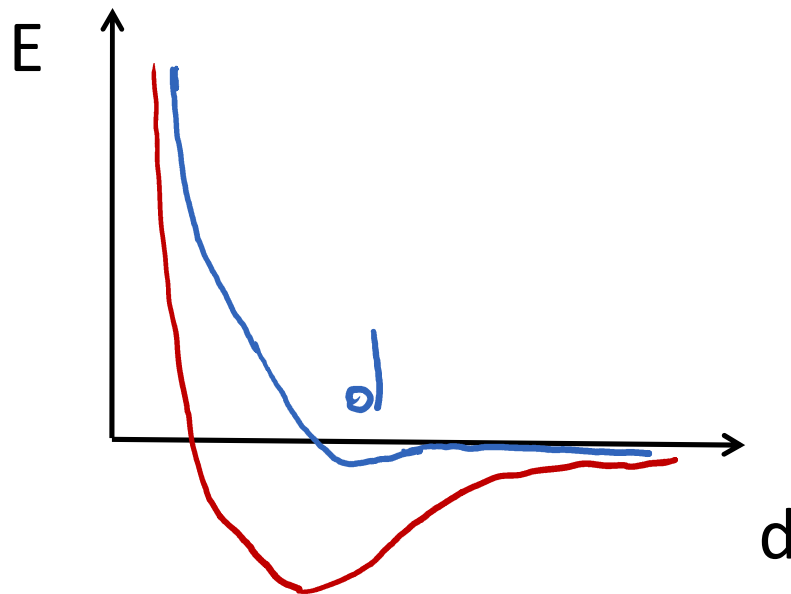
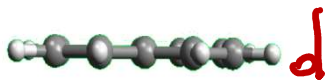
In entrambi i casi avremo interazioni dipolo-dipolo del tipo Van der Waals. !!! La molecola è adsorbita sulla superficie, non può ruotare rispetto al dipolo immagine...l'energia di interazione va come  $r^{-3}$  (dipolo-dipolo fermi).

Fisiorbimento



$\approx < 50-70 \text{ kJ/mol}$   
 $\sim 0.5 \text{ eV/mol}$

Chemisorbimento





Abbiamo discusso la parte attrattiva del potenziale di Lennard Jones. Quella repulsiva che origine ha? Deriva dal principio di esclusione di Pauli!. Se avvicino troppo due molecole tra loro, o una molecola alla superficie, mi vedo costretto a dover far vivere molti elettroni in uno spazio ristretto. Mettere una alta densità di stati elettronici tra loro ortogonali costa fatica e questa è all'origine della repulsione a piccoli valori di  $r$ .



## Il Chemisorbimento

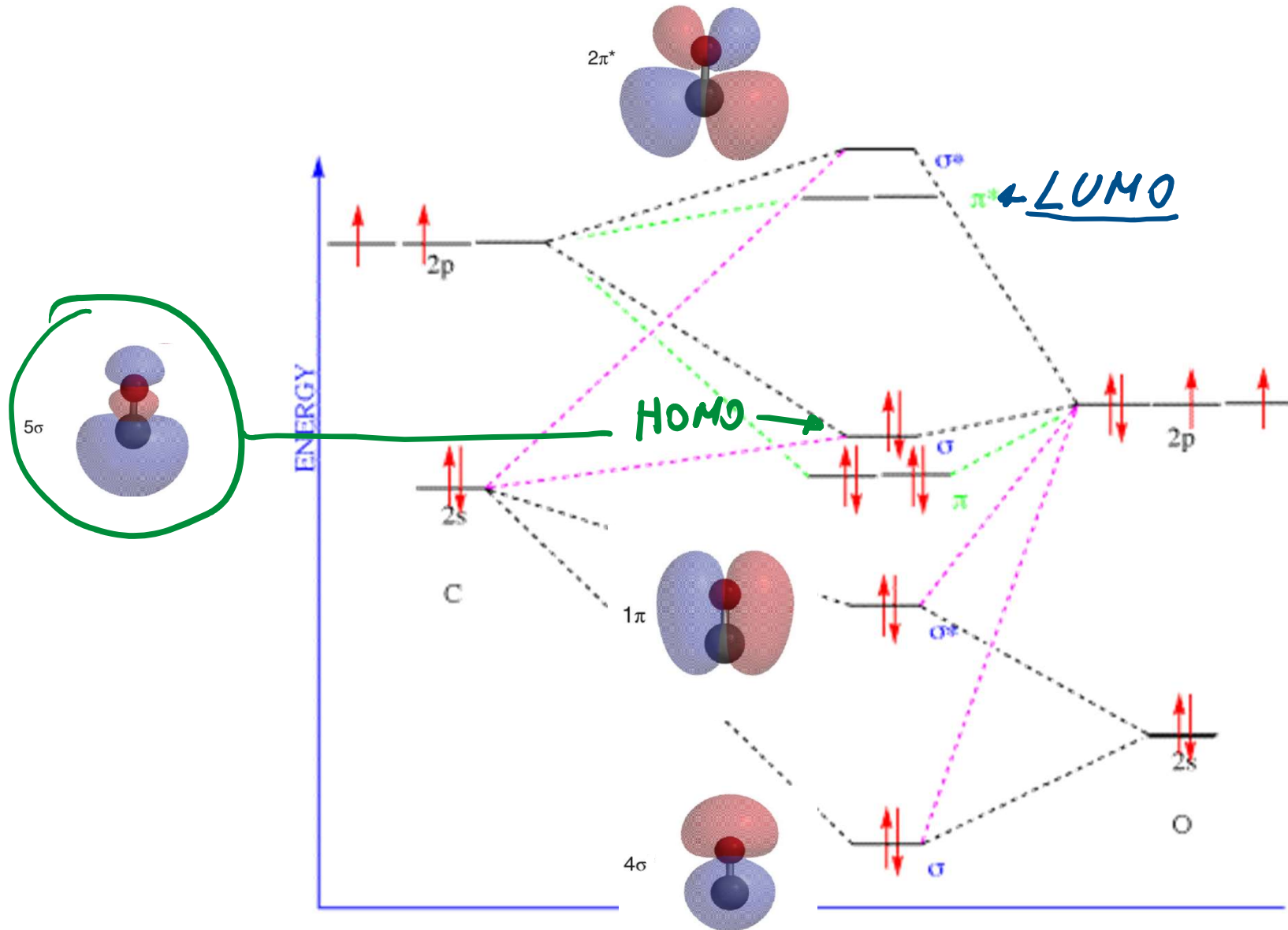
Storicamente grazie all'intuizione di Langmuir, il chemisorbimento di una molecola su una superficie va descritto in termini di formazione di legami chimici tra essi.

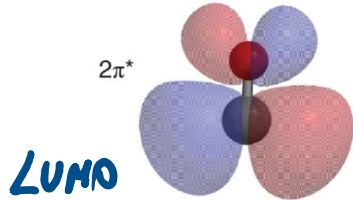
Il carattere legante o antilegante degli orbitali che si formano determina se il chemisorbimento avviene o meno

Modello Blyholder per l'assorbimento di CO su Ni

# Modello Blyholder

## Orbitali molecolari di CO

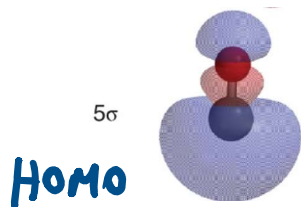




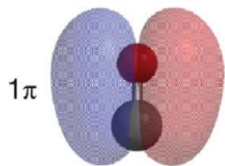
L'interazione del CO con il metallo (CO-M) può essere descritta in due step:

1. HOMO dona elettroni al metallo (**donation**)

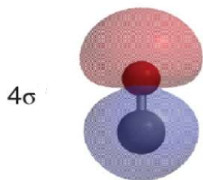
2. Elettroni dal metallo riempiono parzialmente il LUMO (**back-donation**)



Il principio di esclusione di Pauli richiede una ridistribuzione della carica elettronica, che consenta una ortogonalizzazione degli stati. Questo avviene grazie ai trasferimenti descritti. Sia per la donation che per la back-donation, gli elettroni coinvolti occupano degli orbitali ibridi CO-M.



Essendo HOMO e LUMO maggiormente localizzati sul carbonio, gli step 1 e 2 sono facilitati se la molecola è adsorbita verticalmente, con il carbonio a contatto con la superficie. CO di fatto si trova in genere in questa geometria di adsorbimento quando depositata su metalli.



Il risultato della donation back-donation è che l'interazione CO-M aumenta (carattere legante degli orbitali ibridi) a scapito però del legame CO (viene popolato il LUMO che è antilegante per CO)

Il limite del modello Blyholder è che in realtà l'interazione con il metallo coinvolge anche altri orbitali molecolari rispetto a HOMO e LUMO.

Il modello riesce però a spiegare perché la spettroscopia infrarosso vede uno spostamento del segnale dovuto alla vibrazione CO.

Per capire più a fondo alcuni aspetti del chemisorbimento dobbiamo conoscere il concetto di bande elettroniche nei solidi....

....vedi trattazione di Hoffmann

# Adsorption and Dissociation of H<sub>2</sub> on Mg Surfaces

J. K. Nørskov<sup>(a)</sup> and A. Houmøller

*Institute of Physics, University of Aarhus, DK-8000 Aarhus, Denmark*

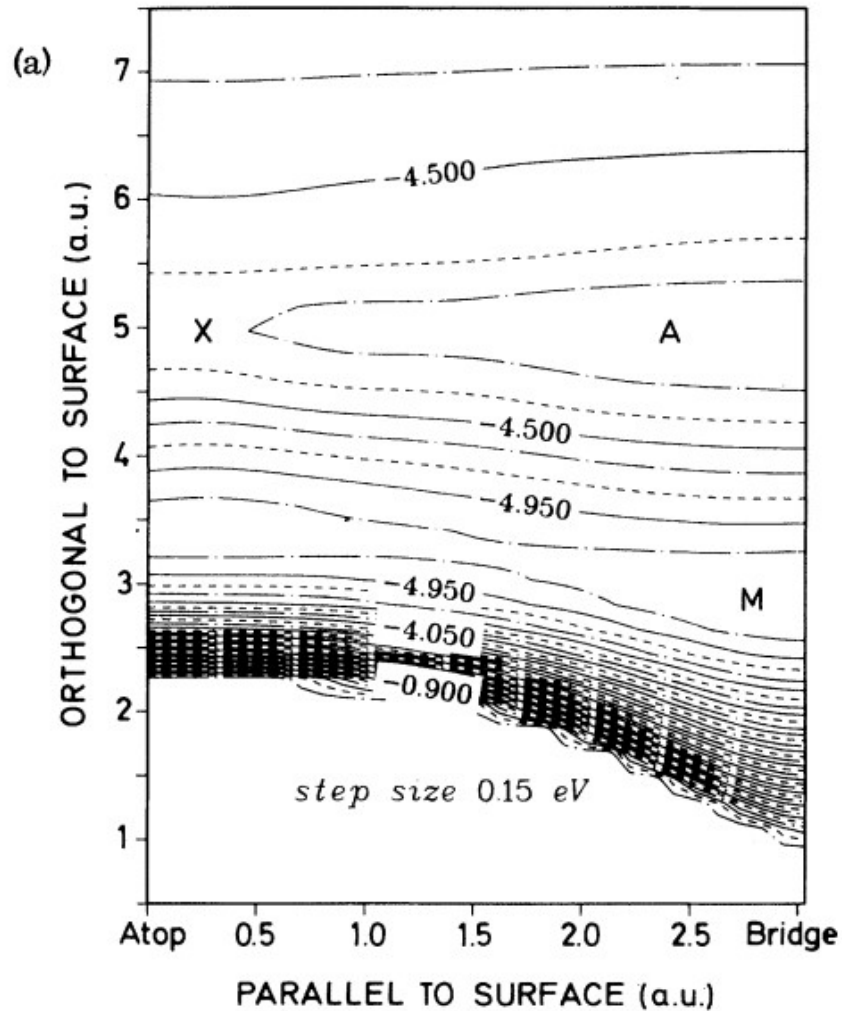
and

P. K. Johansson<sup>(a)</sup> and B. I. Lundqvist

*Institute of Theoretical Physics, Chalmers University of Technology, S-412 96 Göteborg, Sweden*

(Received 1 July 1980)

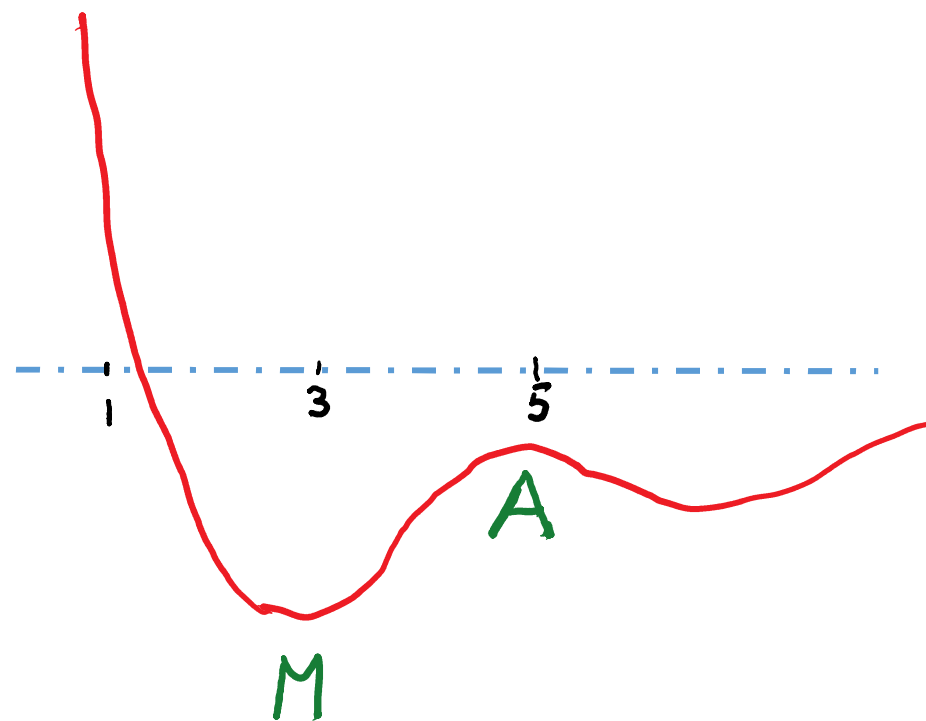
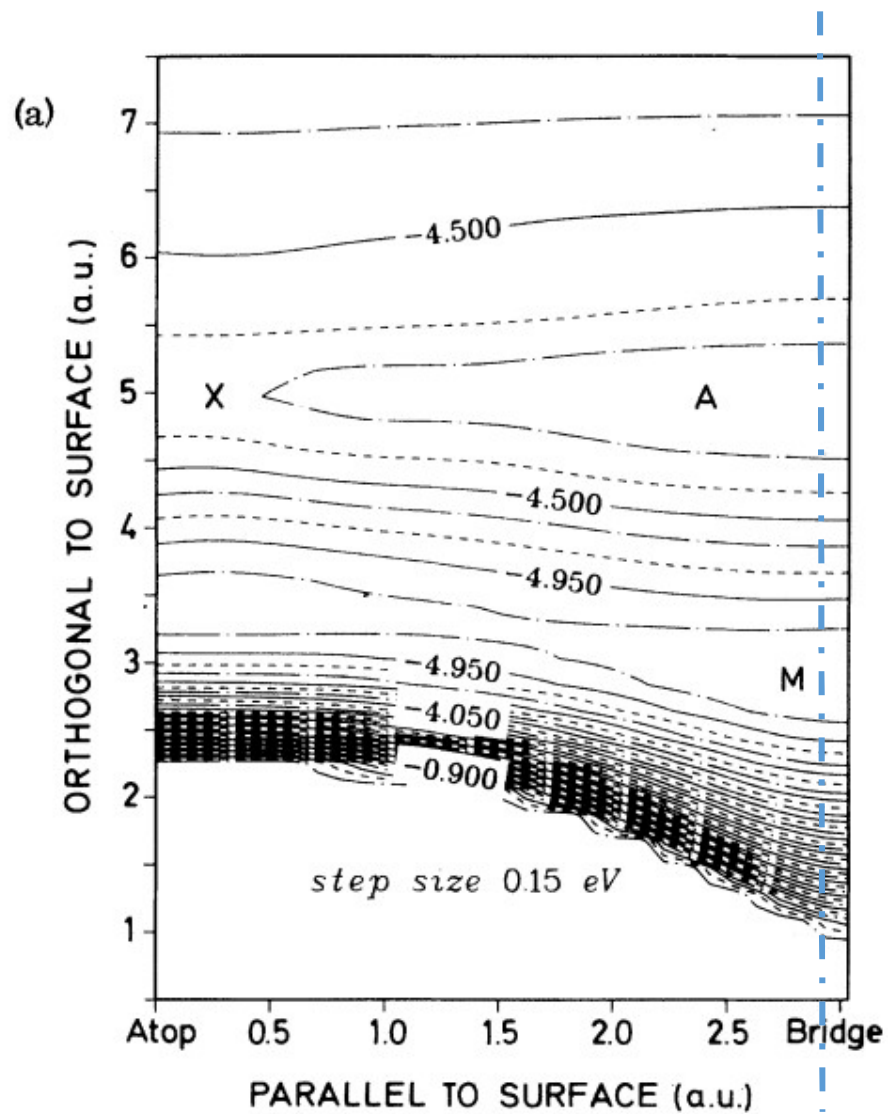
Physical Review Letters, 1981



Mappa ottenuta calcolando l'energia della molecola di H<sub>2</sub> man mano che mi avvicino alla superficie di Mg, in diverse posizioni rispetto agli atomi della superficie (lungo la direzione atop-bridge). La molecola ha l'asse parallelo alla superficie

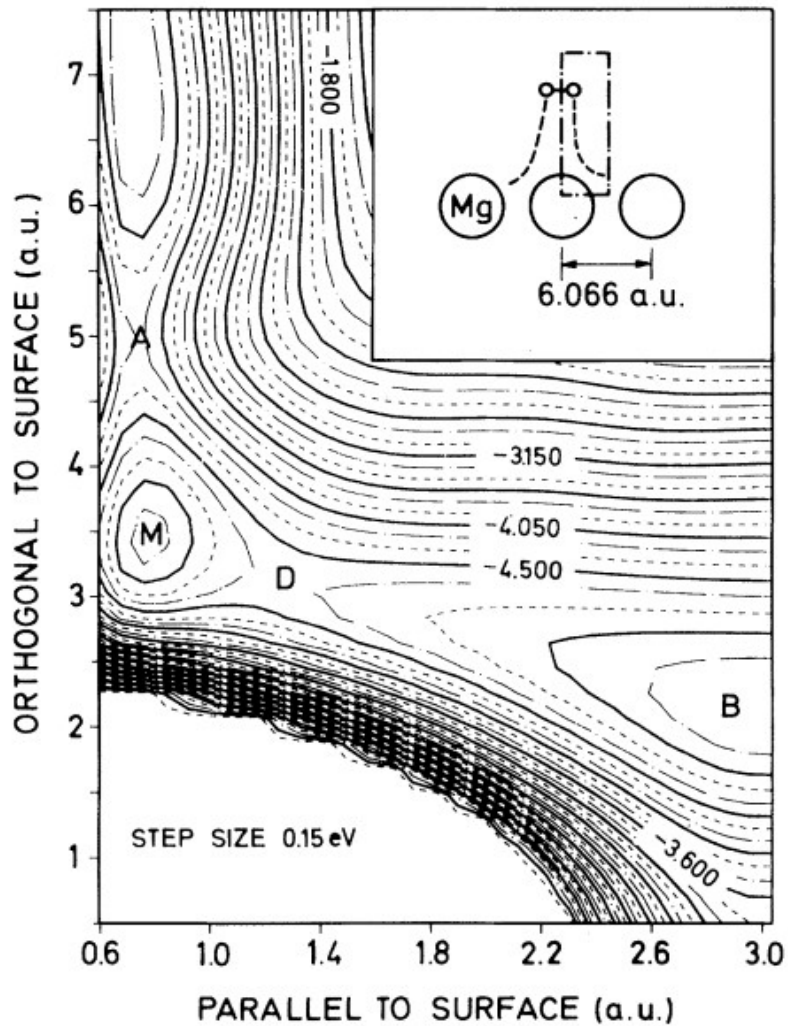
M indica la regione in cui ho chemisorbimento

A è la barriera per passare da fisi- a chemisorbimento



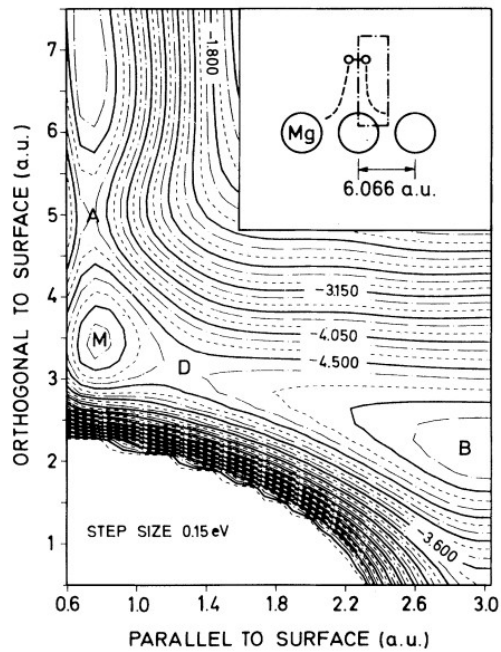
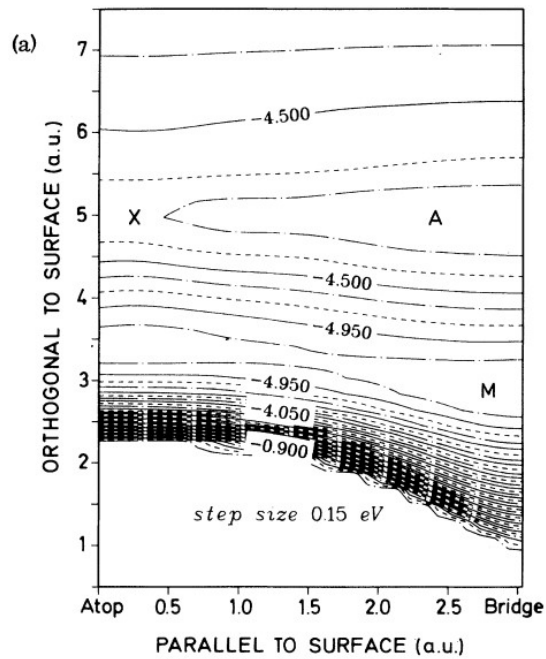
Un profilo verticale della mappa è il potenziale di interazione in una determinata posizione di atterraggio della molecola sulla superficie





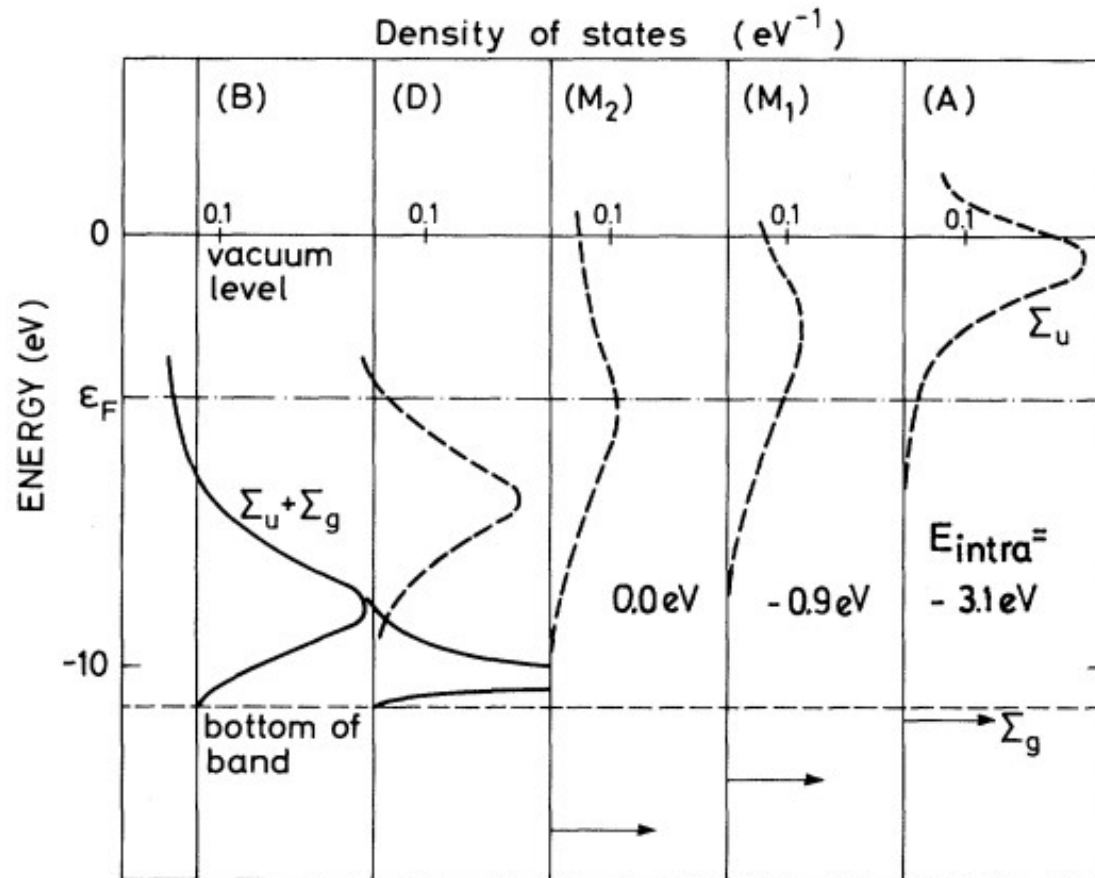
Qui si calcola l'energia della molecola man mano che aumento la distanza tra i due atomi di H, tenendo il baricentro in posizione atop.

Vincendo la barriera D, arrivo nel minimo B. Qui la molecola non esiste più, i due atomi sono definitivamente separati.



Man mano che mi avvicino alla superficie, l'orbitale antilegante LUMO, a causa dell'interazione con la banda s, scende in energia e si allarga.

In M inizia a riempirsi, in B è completamente riempito.

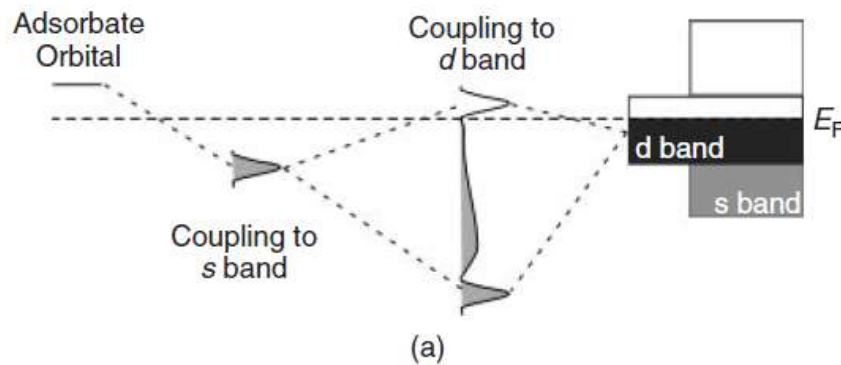


# Why gold is the noblest of all the metals

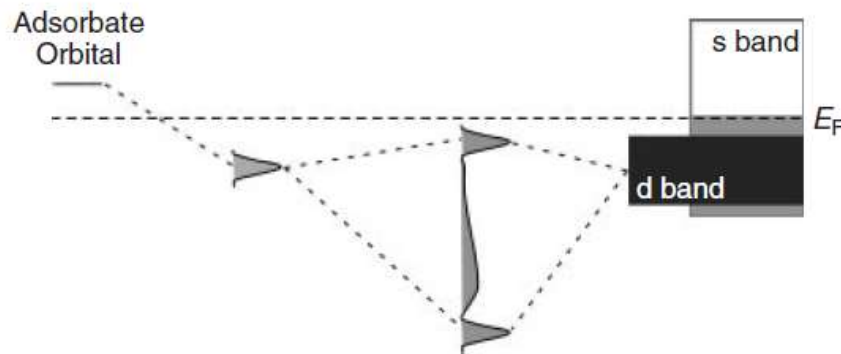
B. Hammer\*† & J. K. Nørskov\*

NATURE · VOL 376 · 20 JULY 1995

I metalli di transizione e i metalli nobili hanno una banda s larga e una banda d stretta. La prima provoca una discesa degli stati molecolari (come per H<sub>2</sub> su Mg visto prima). La banda d agisce come fosse un orbitale molecolare, si combina a formare orbitali leganti e antileganti con gli orbitali molecolari/atomici delle specie adsorbite. La posizione delle bande fa sì che ci possa essere il riempimento degli antileganti che si formano. In quel caso non c'è chemisorbimento.



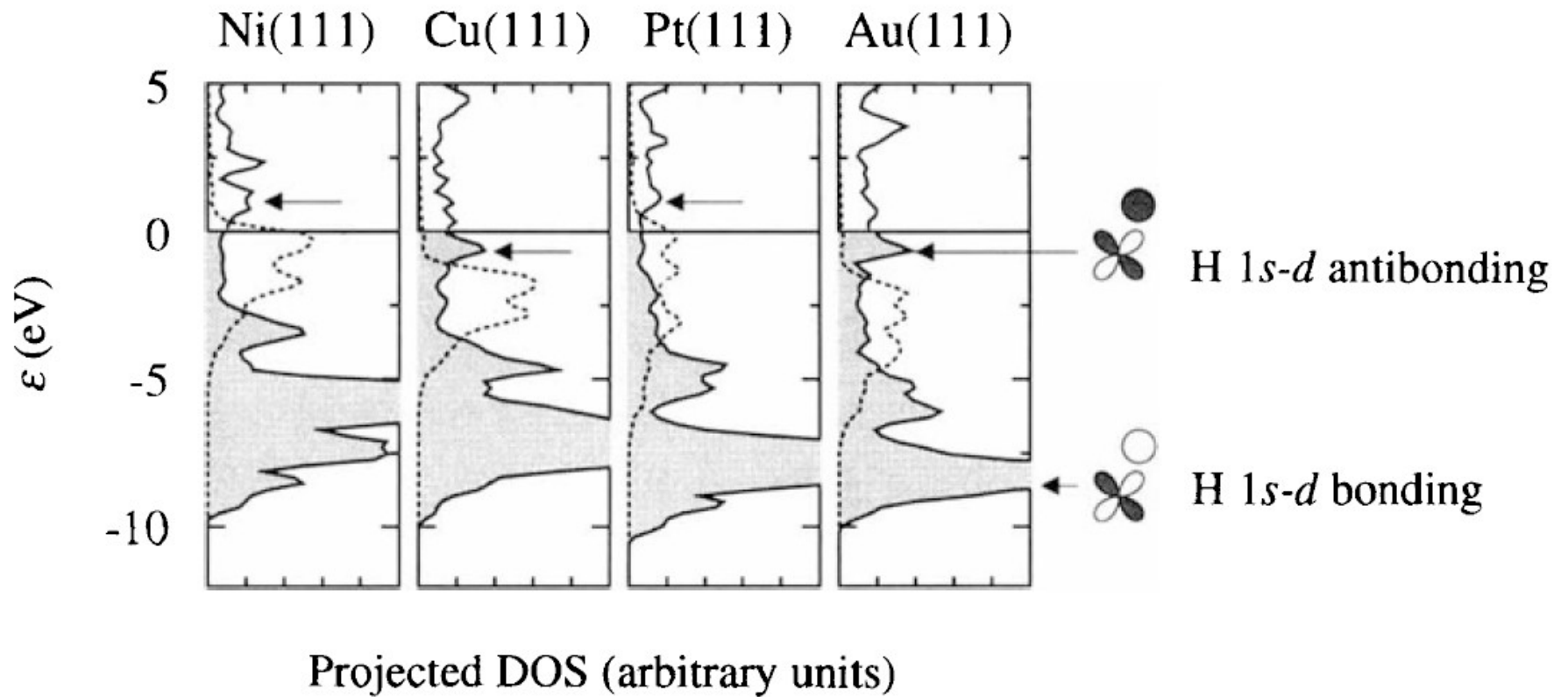
Metalli di transizione



Metalli nobili

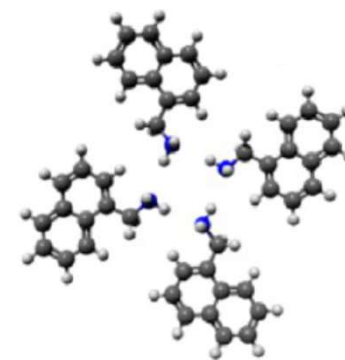
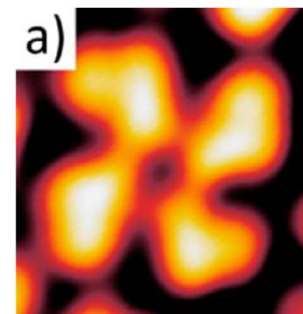
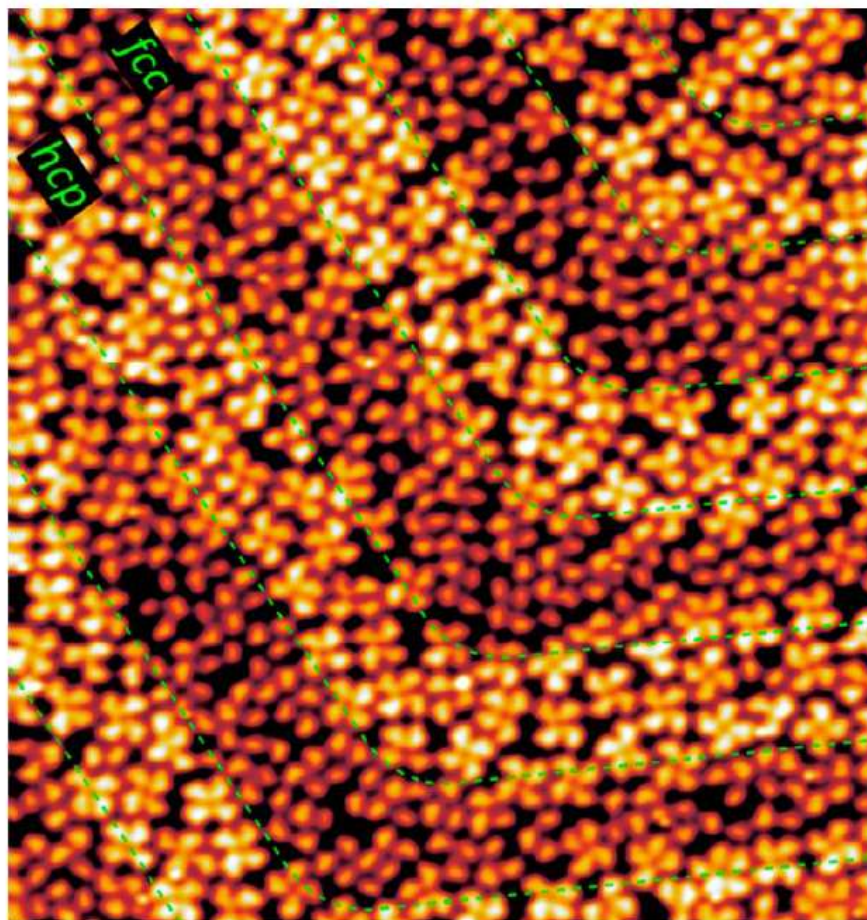
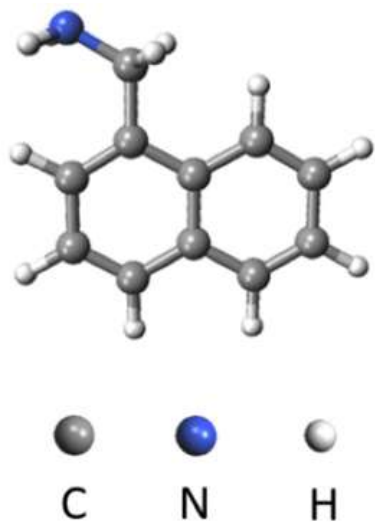
Kolasinski, Fig. 3,11

Nel caso dell'adsorbimento di un atomo di H, per Cu e Au l'antilegante viene riempito, quindi non c'è chemisorbimento



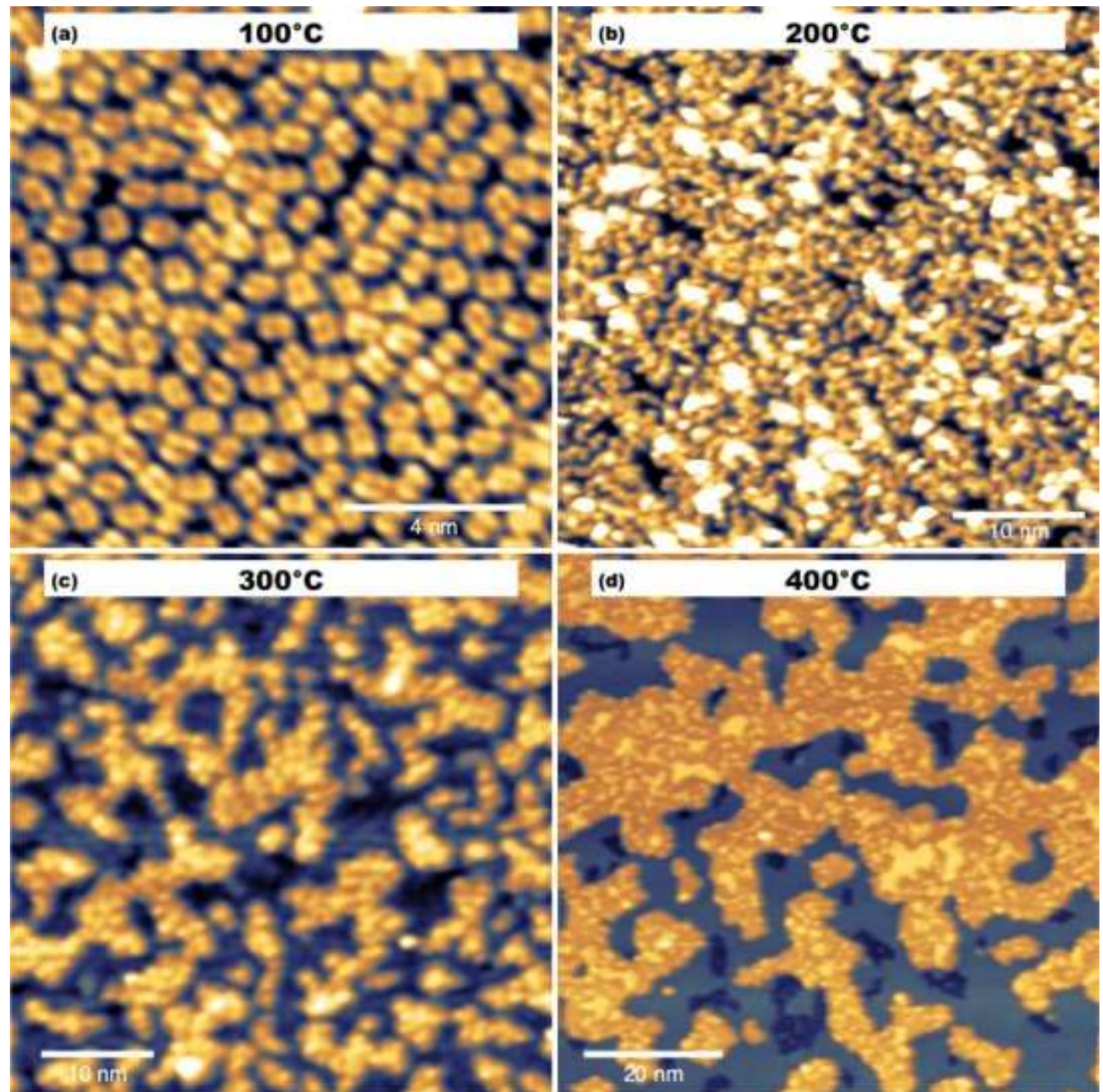
Naphthylmethyl amine (NMA)

on Au(111)



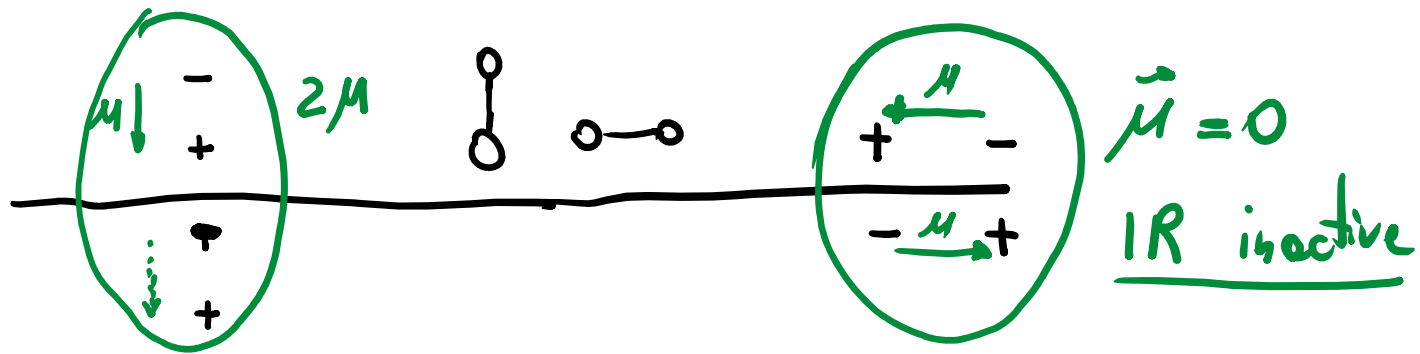


on Ni(111)...

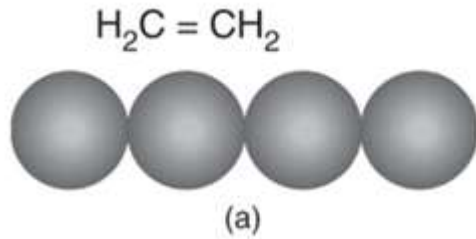


## Spettroscopia IR su superfici

Con la spettroscopia IR, nel caso di molecole adsorbite su metalli, solo moti vibrazionali out-of-plane sono attivabili. La formazione di dipoli immagine nel metallo infatti, fa sì che essi annullino ogni variazione di dipolo in piano che potrei avere. Di conseguenza, riesco ad avere informazioni solo su legami che hanno una componente verticale



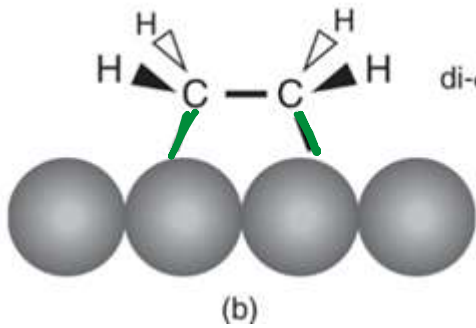
# Etilene su Pt(111)



Qui non ho segnale IR di CH perché la molecola è planare e adsorbita parallela alla superficie

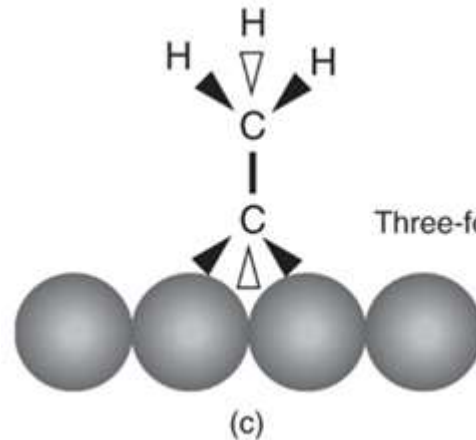
**$T_s < 50\text{ K}$**  Fisisorbimento  
(-73KJ/mole, 0.7 eV/moc)

La molecola può interagire con 2 H atomici e formare etano



IR: Qui vedo segnale CH

**$T_s > 50\text{ K}$**  Interazione C-Pt  
(-117 KJ/mole)



IR: Qui vedo segnale CC

IR: C-C visibile

La molecola è inattiva per la formazione di etano





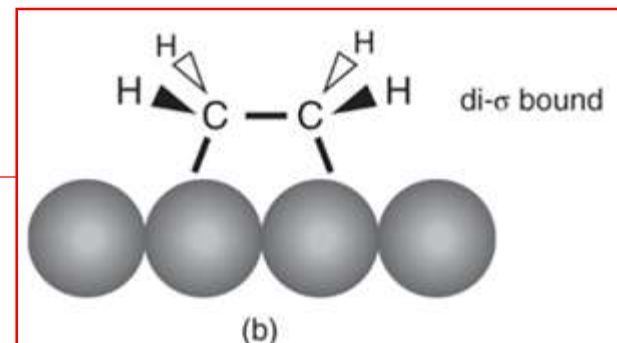
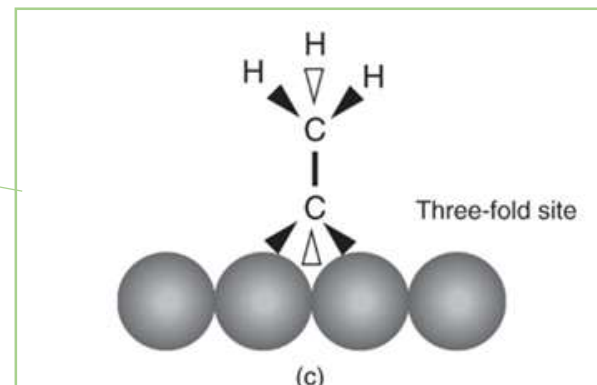
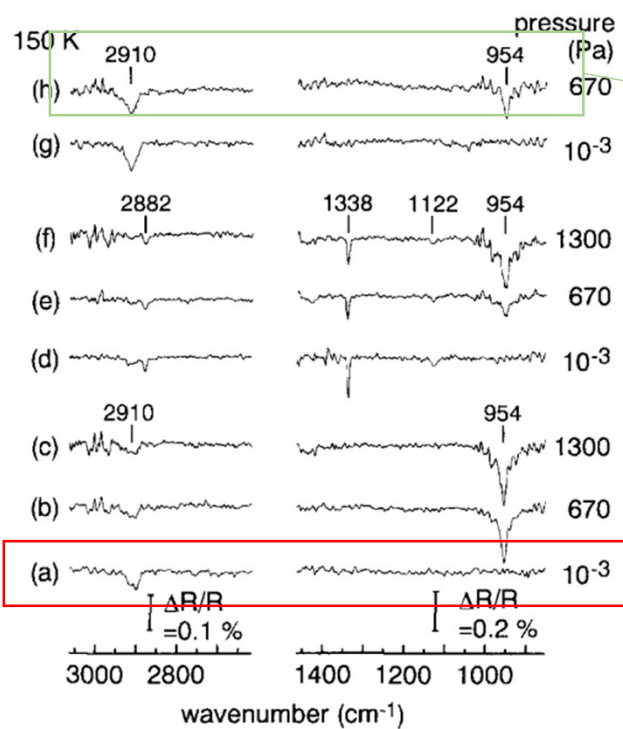
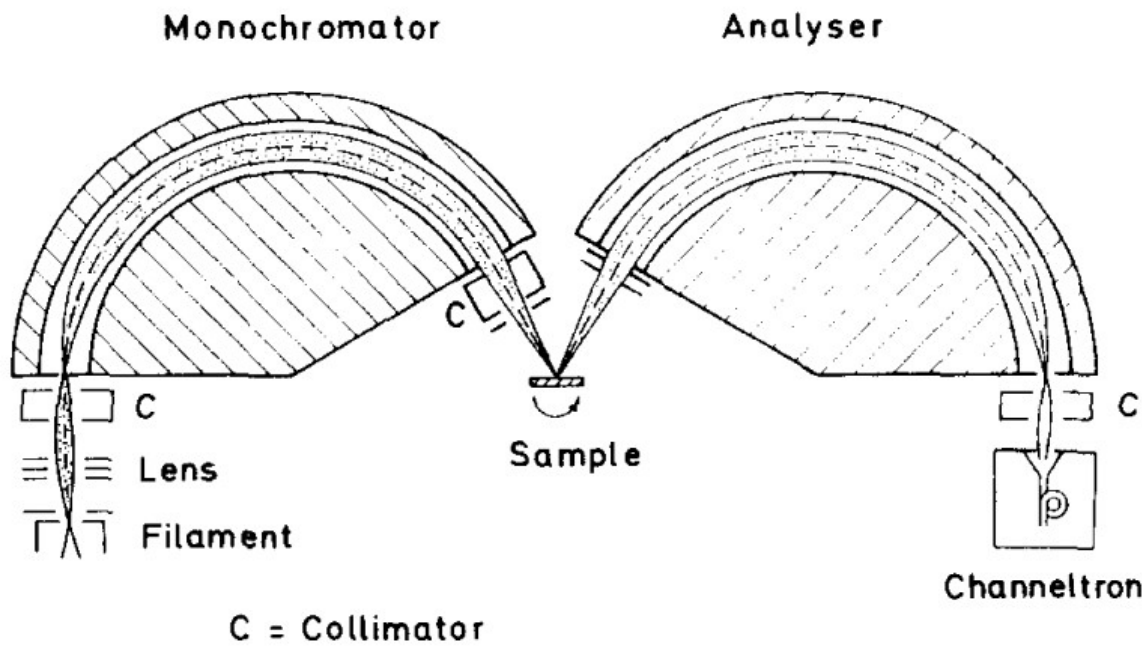
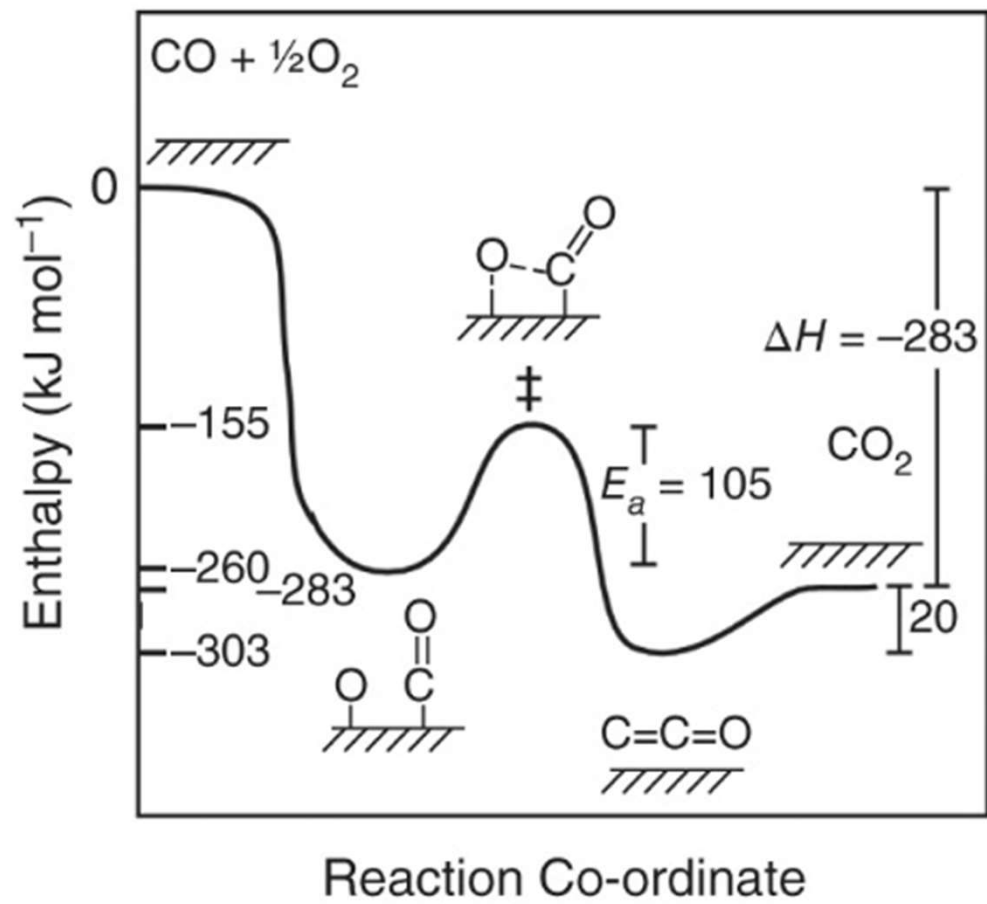


Fig. 1. Pressure dependent IRA spectra of adsorbed ethylene on bare Pt(111) at 150 K ((a)–(c)), on ethynyl-covered Pt(111) at 150 K ((d)–(f)). IRA spectra on Pt(111) at 150 K in the presence of a 1:1 mixture of ethylene and hydrogen ((g),(h)), where the indicated pressure in the figure is the partial pressure of ethylene.

**EELS: Energy Loss Spectroscopy** Un fascio di elettroni di energia nota viene mandato sul campione. Gli elettroni possono subire scattering anelastico, quindi perdere energia, per attivare moti roto-vibrazionali, transizioni elettroniche (core-LUMO, ionizzazione, HOMO-LUMO), fononi o plasmoni. A seconda delle energia del fascio incidente sono sensibile auno o più di questi fenomeni di loss.



Sia per monocromatizzare il fascio incidente che per fare la scansione energetica di quello uscente, si usano porzioni di condensatori sferici. Applicando l'opportuna tensione tra le calotte solo gli elettroni con una certa energia cinetica compiranno il percorso tra le due sfere e verranno focalizzati sul campione o sul detector.



# CO+O<sub>2</sub>/Pd(111)

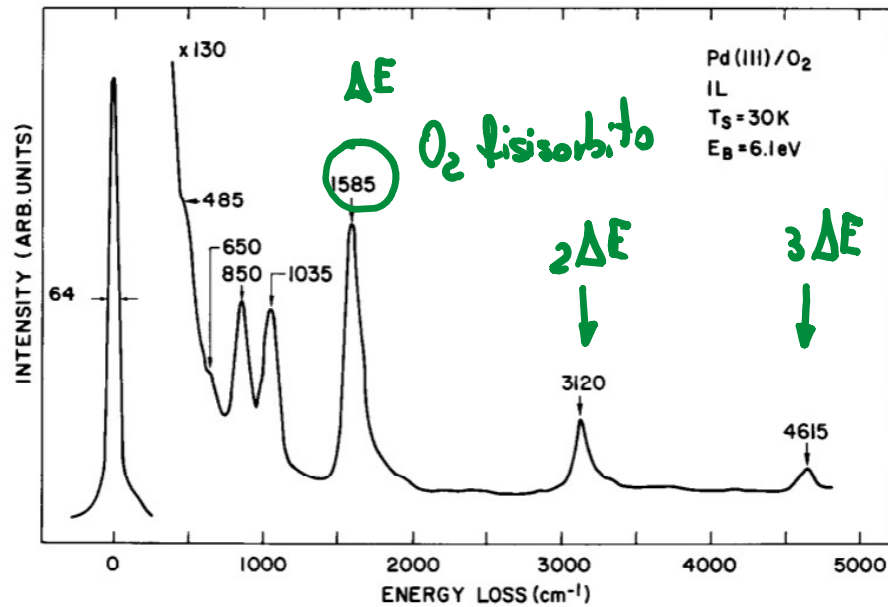
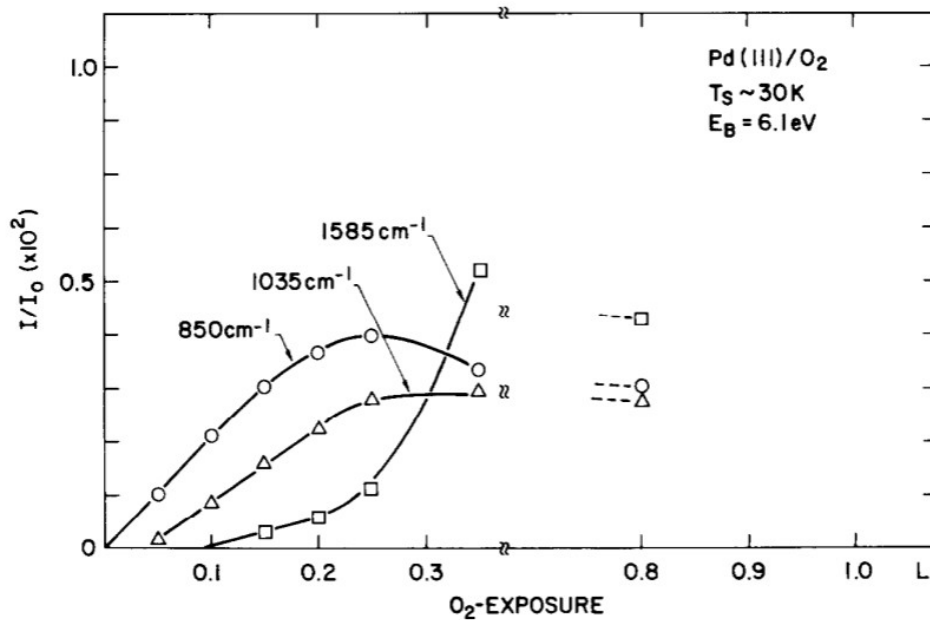
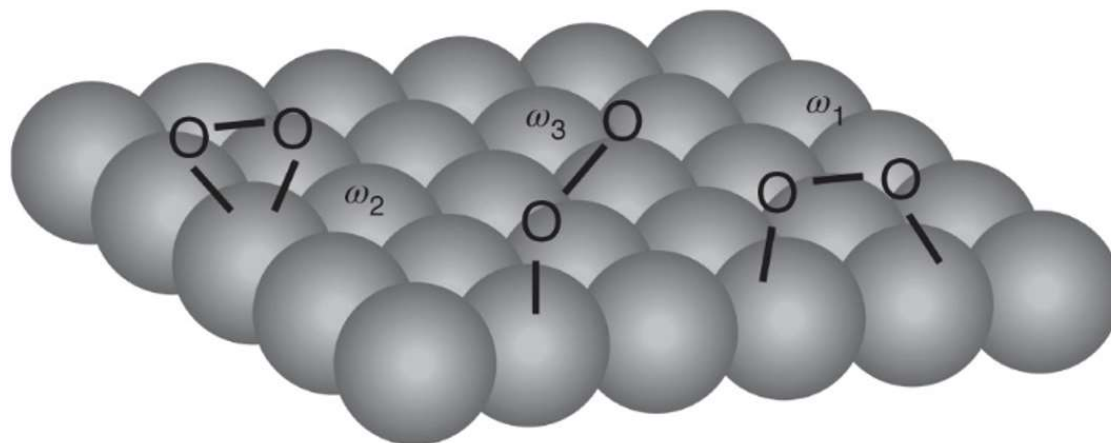
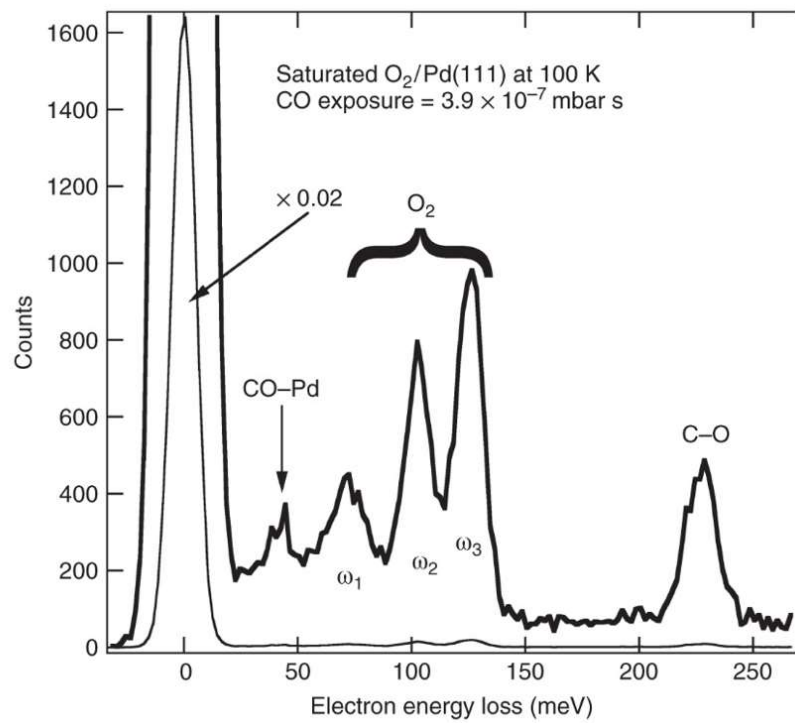


Fig. 1. Loss spectrum of molecular oxygen adsorbed at  $T = 30$  K on Pd(111).

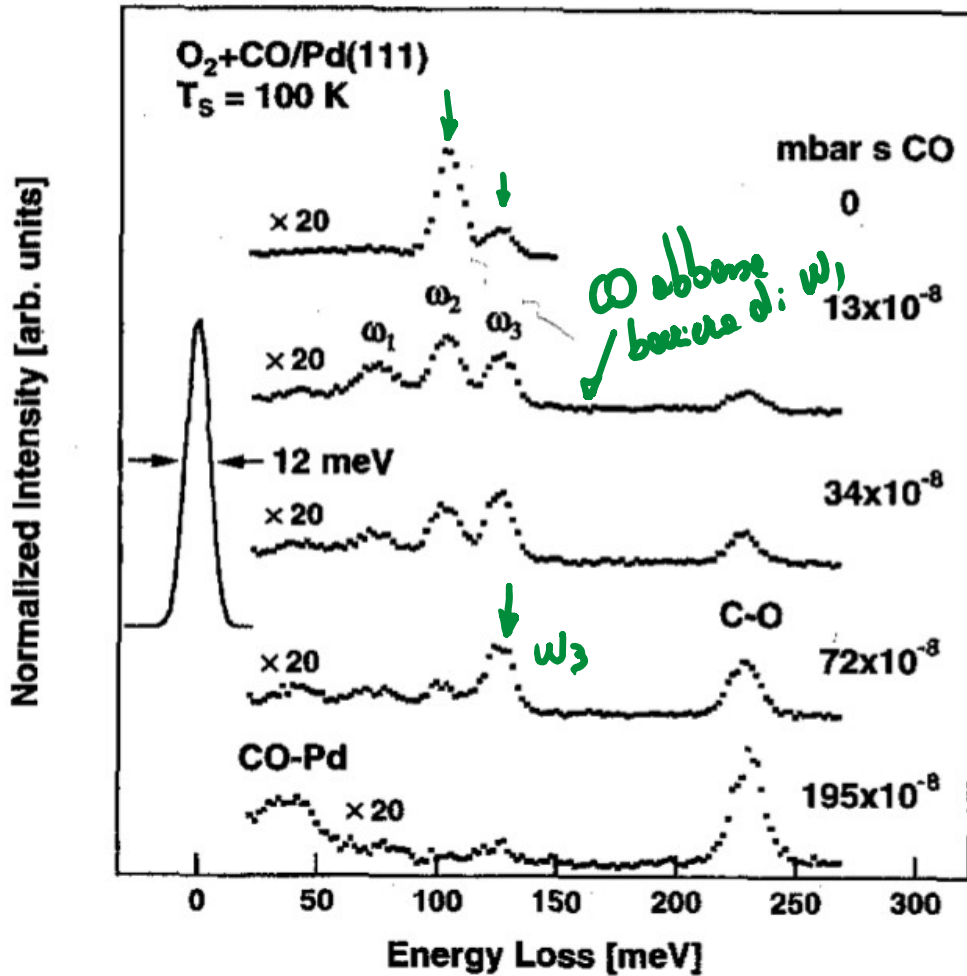
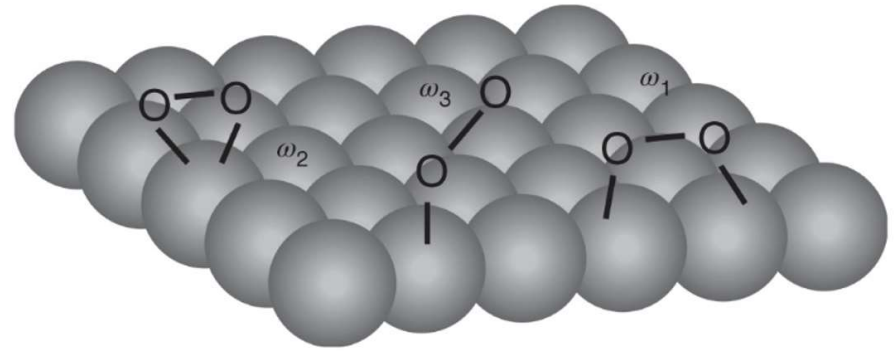
Lo spettro EELS mostra le loss corrispondenti a ossigeno fisisorbito (tre diversi stati vibrazionale) e a tre specie diverse di ossigeno chemisorbito



L'ossigeno fisisorbito è di secondo layer, compare dopo che i siti di adsorbimento chimico sono saturati



$\omega_1$  ha una barriera di attivazione



Adsorbimento competitivo  
 CO ha  $E_{\text{legame}} > O_2$

