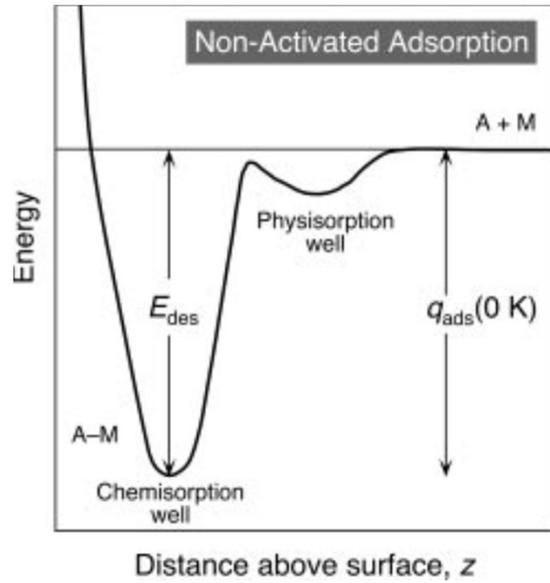
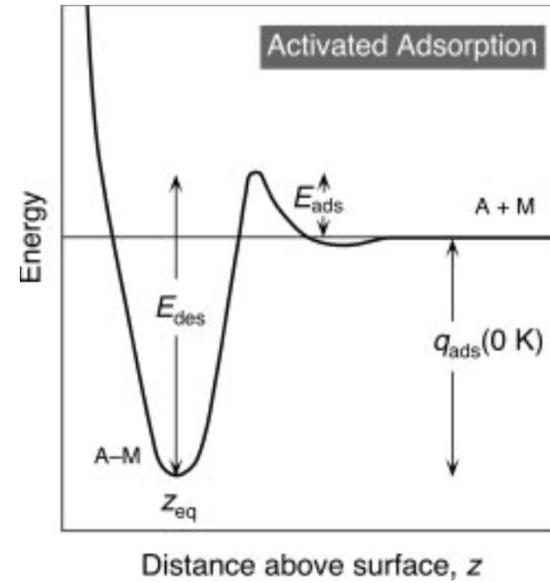


### Adsorbimento non attivato



$$\varepsilon(M-A) = q_{ads}$$

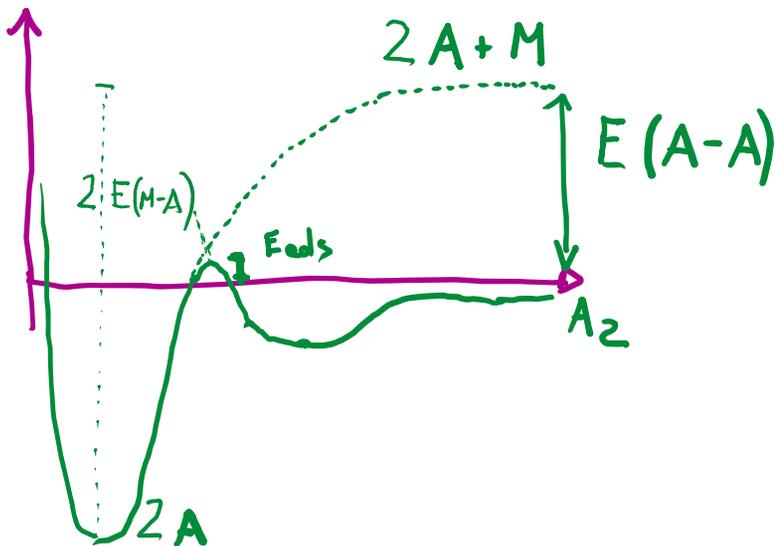
### Adsorbimento attivato



$$\varepsilon(M-A) = q_{ads} = E_{des} - E_{ads}$$

## Adsorbimento dissociativo

Nell'adsorbimento dissociativo, diciamo di una generica molecola  $A_2$ , viene rotto il legame tra i due atomi, con un costo pari a  $E(A-A)$ , energia di dissociazione. Lo schema delle energie in gioco riportato sotto mette in relazione le energie di desorbimento delle specie atomiche con quella di desorbimento della molecola (desorbimento associativo)



$$E(M - A) = \frac{1}{2} [E_{des} - E_{ads} + E(A - A)]$$

$E(M - A)$  energia di desorbimento di un atomo A

$E_{des}$  energia di desorbimento di molecola  $A_2$

$E_{ads}$  barriera di attivazione della dissociazione

$E(A - A)$  energia di legame A-A

Da un punto di vista termodinamico, essendo l'adsorbimento energeticamente favorito, si ha:

$$\Delta G < 0$$

ma

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

entropia  
 $S \propto \ln N_c$ ,  $N_c$  numero di configurazioni possibili.

Passando da fase gassosa a fase adsorbite,  $N_c$  diminuisce, sto ordinando il sistema

$$\rightarrow \Delta S_{ads} < 0$$

$$\Rightarrow \Delta H < 0$$

L'adsorbimento è una reazione  
ESOTERMICA

Considero una mole di molecole che da fase gassosa passano a fase adsorbita



In gas (ideale), l'entalpia:  $H_g = U_g + p_g V_g = U_g + RT$

Nella fase adsorbita:  $H_a = U_a$  (il volume è trascurabile)

$$\Delta H_{\text{ads}} = H_a - H_g = U_a - U_g - RT = -q_{\text{ads}} - q_c$$

$q_{\text{ads}}$  è la differenza tra le energie interne, corrisponde al calore che viene rilasciato dalle molecole nel processo di adsorbimento

$q_c = RT$  è chiamato calore di compressione, attribuibile al fatto che comprimiamo il gas in un volume nullo. Vale circa 2.5 kJ/mole a temperatura ambiente e di solito viene trascurato

L'adsorbimento di molecole su una superficie può essere visto come una transizione di fase gas-liquido. In condizioni di equilibrio, avrà mediamente nel tempo ugual numero di molecole che adsorbono e desorbono e la superficie avrà un ricoprimento molecolare  $\theta$  costante.

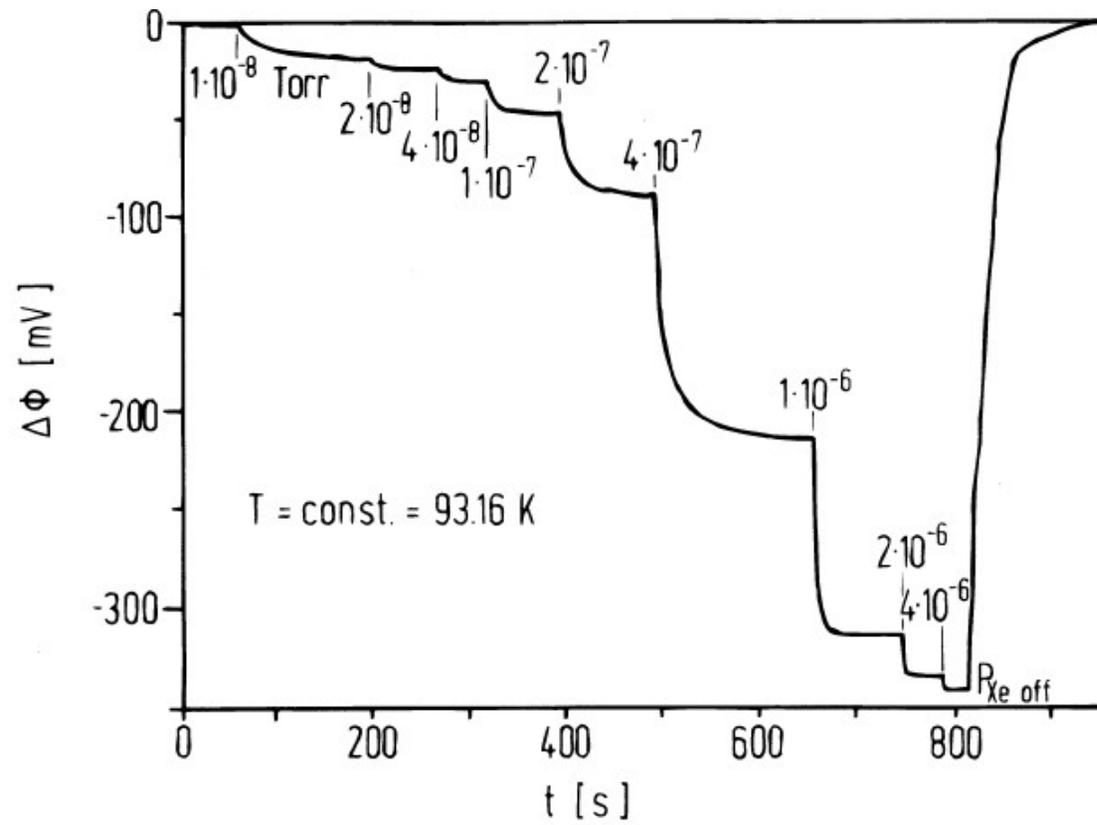
Il calore isosterico (= a ricoprimento costante) è una quantità che in termodinamica è definita dall'EQUAZIONE di CLAUSIUS-CLAPEYRON:

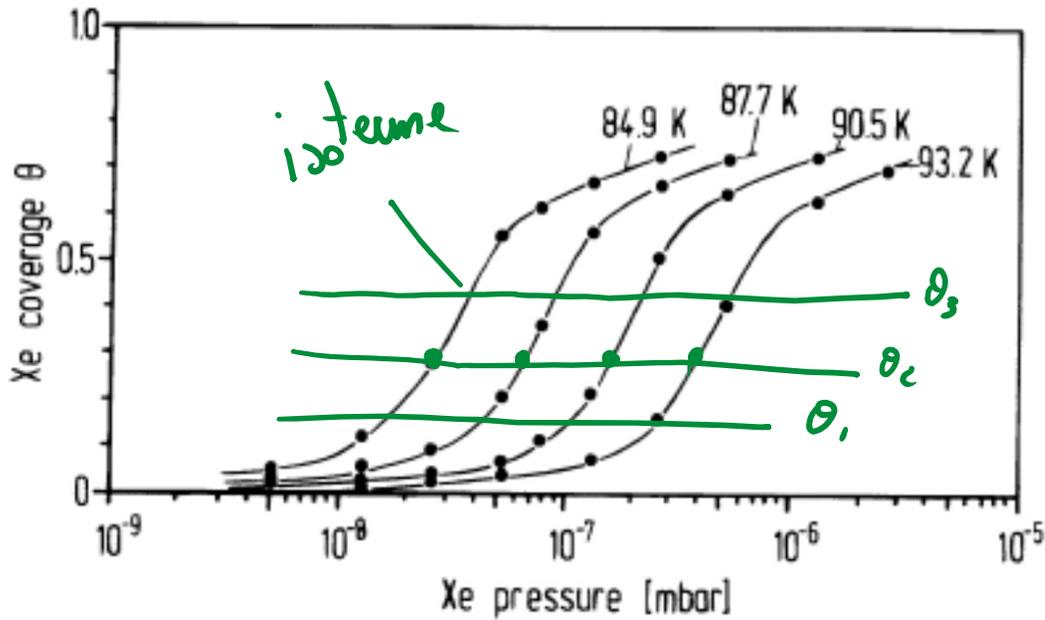
$$q_{st}(\theta) = -R \left( \frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right)_{\theta}$$

che descrive, in una situazione di equilibrio tra fasi liquide e gassose, la relazione tra  $P, T$ .

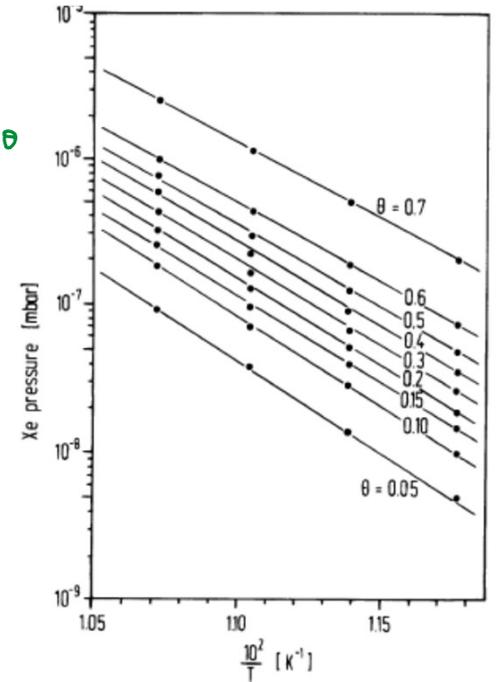
Esempio: adsorbimento di atomi di Xe su Ni(1,0,0).

Mantengo T costante e al variare della pressione misuro il ricoprimento di equilibrio (con la sonda Kelvin che vedremo a breve)

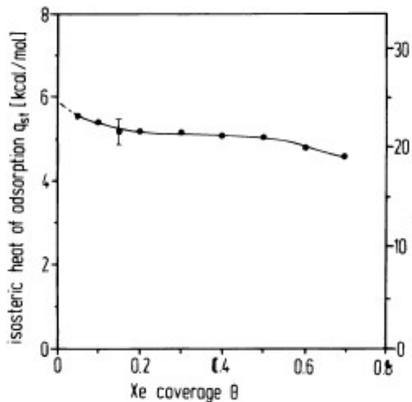




$$q_{st}(\theta) = -R \left( \frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right)_{\theta}$$



Dalla legge di Clausius-Clapeyron, nella rappresentazione dei dati del grafico di destra, la pendenza delle rette mi dà  $q_{st}$ . Nel caso specifico si ottiene quanto riportato nel grafico qui sotto.



$q_{st}$  è quasi costante in funzione del ricoprimento. Ovvero, il calore che si ottiene facendo adsorbire una mole di Xe. Da dove viene la dipendenza da  $\theta$ , visibile a valori piccoli e grandi?

Per  $\theta$  piccoli, pesa il fatto che atomi di Xe interagiscano con step della superficie (e sono più legati)

Per  $\theta$  grandi, entrano in gioco forze repulsive Xe-Xe, che fanno sì sia meno conveniente energeticamente l'adsorbimento.

# Misura di $q_{st}$

Come misuro  $\theta$   
controllo  $\theta$

①

Fotoemissione

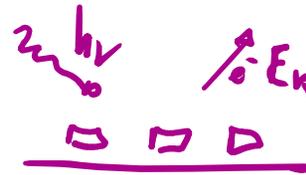


Misuro segnale  $C_{is}$



$$I_{Cis} \propto \theta$$

- sorgente fotari  $h\nu$
- analizzatore di  $e^-$



②

$\theta$  è legato a  $\Delta\phi$   $\phi$  funzione lavoro



$$h\nu = E_{kin} + E_{bind} + \phi$$

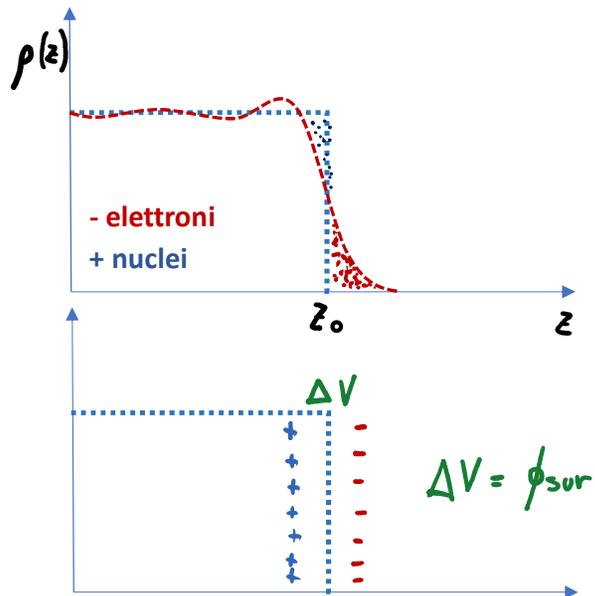
$\phi$  cambia se delle molecole si depositano sulla superficie

## La funzione lavoro dei materiali

Nella fotoemissione da solidi la conservazione dell'energia si applica tenendo presente che per estrarre un elettrone devo spendere anche l'energia corrispondente alla funzione lavoro  $\phi$ . L'energia cinetica  $E_{kin}$  dell'elettrone fotoemesso sarà:

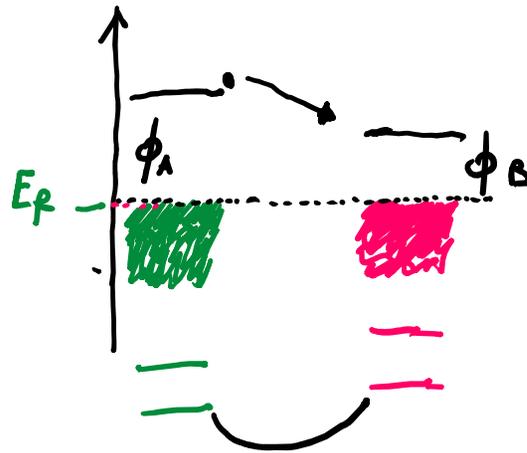
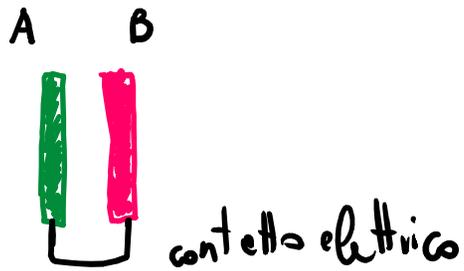
$$E_{kin} = h\nu - E_{binding} - \phi$$

La funzione lavoro ha due contributi: uno di bulk e uno di superficie:  $\phi = \phi_{bulk} + \phi_{sur}$ . La componente di bulk può essere vista come l'opposto dell'energia che guadagno a mettere l'ultimo elettrone che mi compone un cristallo 3D infinito. La componente di superficie origina dalla presenza delle oscillazioni di Friedel: oscillazioni della densità di elettroni che, liberi di muoversi nel cristallo, si distribuiscono per la presenza dell'ostacolo rappresentato dalla superficie in modo non omogeneo dello spazio. Parte di essi sporgono oltre la linea di superficie (spill-out), creando uno scompenso di carica negativa(elettroni)-positiva(nuclei) all'interfaccia. Il risultato è che si genera un dipolo elettrico, che rappresenta per gli elettroni che escono dal materiale, un potenziale da superare



Come si misura la funzione lavoro  $\Phi$

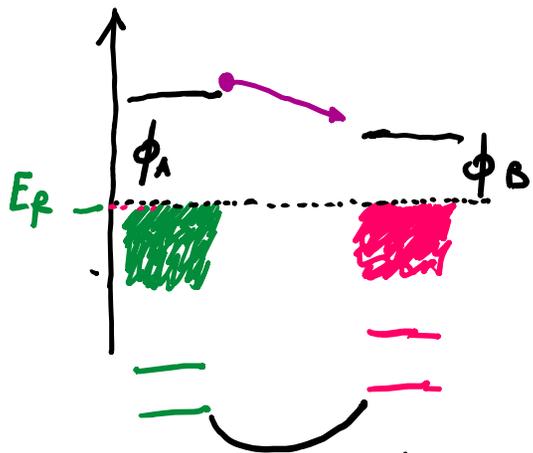
Potenziale di contatto (potenziale Volta)



$\phi_A - \phi_B$  è il potenziale Volta

Il fatto che due superfici di materiali diversi abbiano una diversa funzione lavoro fa sì che ci sia una differenza di potenziale tra loro, una volta che li riferisco a un livello di ground comune. Tale potenziale è noto come potenziale Volta

II metodo : Kelvin probe



$\Delta\phi$



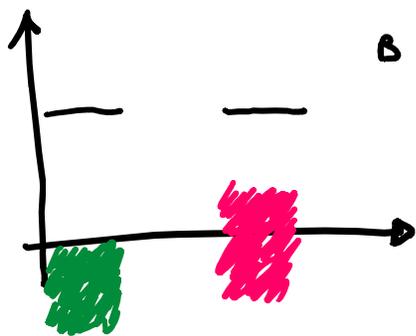
→ è un condensatore

mette l'electrodo in vibrazione

$\leftrightarrow \omega$

$$\Rightarrow \bar{I} \propto \cos(\omega t)$$

applico potenziale opportuno



annullo il potenziale Volte

$$\Rightarrow \underline{I \rightarrow 0}$$

$$\Delta V \propto \Delta\phi_{A-B}$$

**TOPICS IN PHYSICAL CHEMISTRY**

edited by Deutsche Bunsen-Gesellschaft  
für Physikalische Chemie

Editors: H. Baumgärtel, E. U. Franck, W. Grünbein

Introduction to  
**Surface Physical  
Chemistry**

K. Christmann



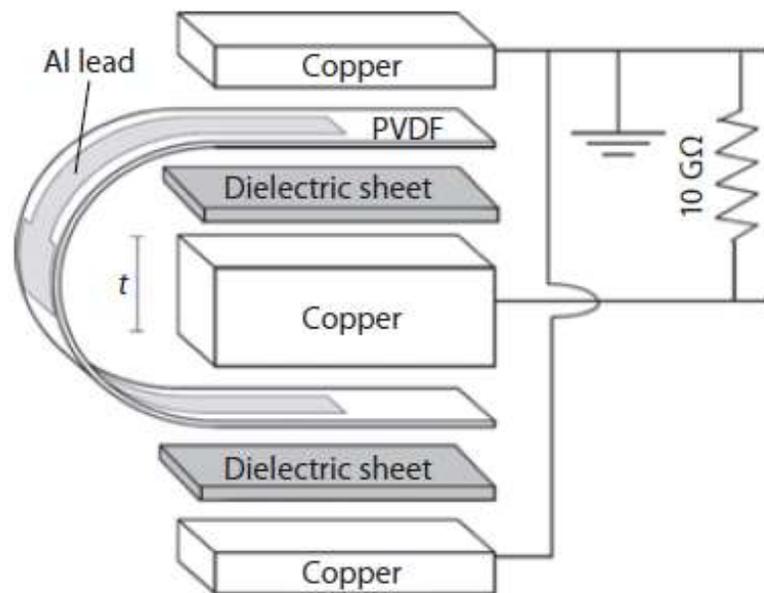
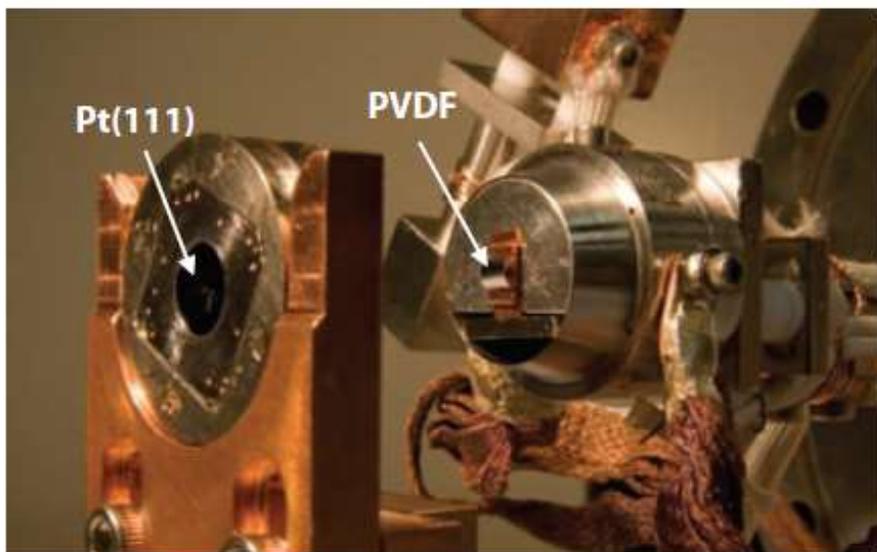
Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH



Thermal desorption  
Kelvin probe  
Misura di fattore pre-esponenziale  
Xe/Ni

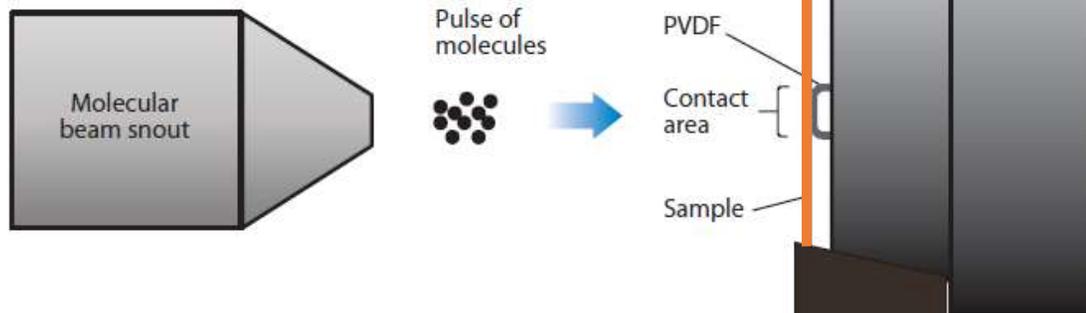
## Metodo alternativo: SCAC (Single crystal Adsorption Calorimetry)

PVDF è un polimero piroelettrico: al variare della temperatura si crea una differenza di potenziale ai suoi capi.



*Crowe and Campbell, Annu. Rev. Anal. Chem. 2011. 4:41–58*

**b**



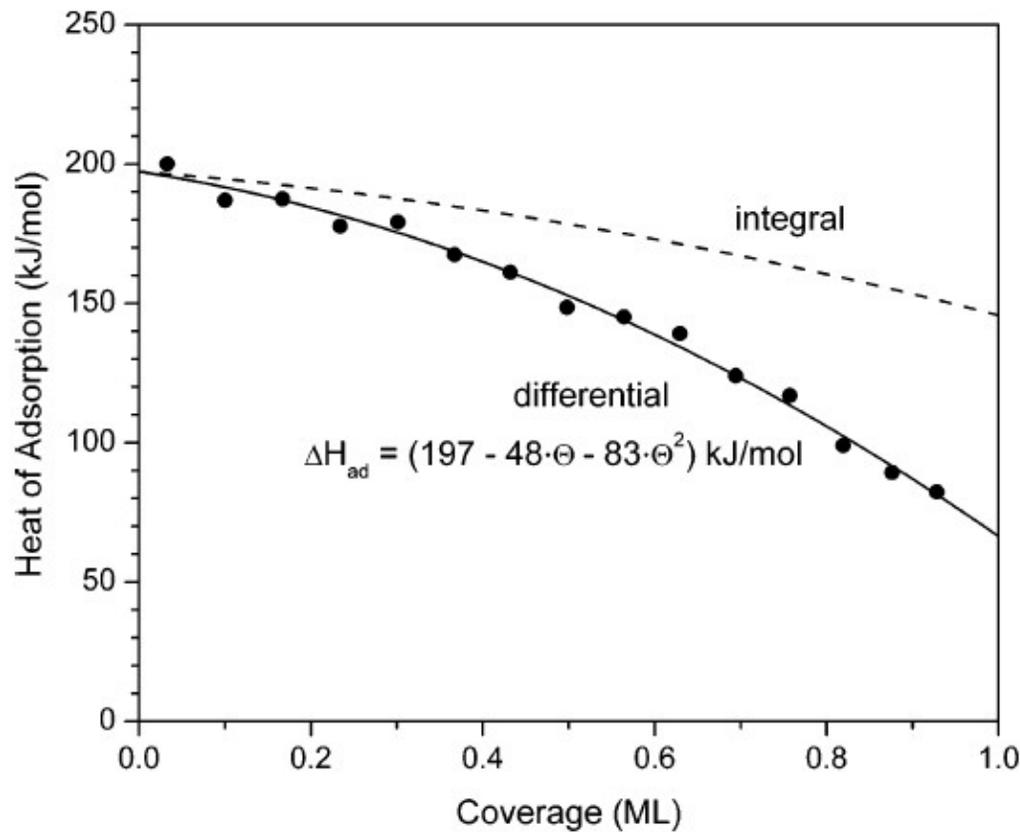
Ho la necessità di avere cristalli molto piccoli, che abbiano una capacità termica così piccola che la loro temperatura cambi immediatamente in seguito allo scambio di  $q_{st}$ . Quello che si fa è di crescere dei cristalli alti poche decine di  $\mu\text{m}$  su un substrato di NaCl, che poi viene sciolto.



- Calibro la sorgente di molecole in modo da sapere quante ne arrivano ad ogni pacchetto
- Calibro il PVDF, mandando un fascio laser di energia nota

Con questo calorimetro riesco a misurare  $q_{st} \sim 20\text{-}30 \text{ KJ / mole}$  con un incertezza di  $\pm 2\text{KJ/mole}$ . Questo grazie ad una sensibilità di  $0.15 \text{ mK}$  nella misura della temperatura.

## SCAC: Benzene su Pt(111)



Come per il caso di Xe/Ni, si trova una dipendenza di  $q_{st}$  dal ricoprimento.

All'aumentare del ricoprimento diventano importanti le interazioni molecola-molecola, che fanno sì che l'energia di adsorbimento diminuisca.

Come creo un flusso di molecole?

**Legge di Hertz-Knudsen** : mi dice quante molecole al secondo collidono sull'unità di area

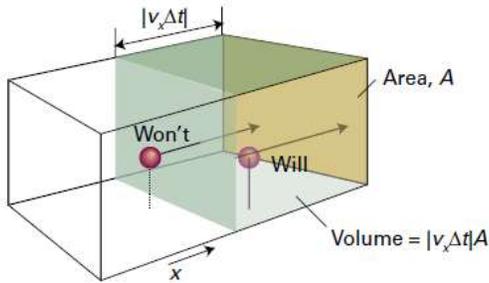


Figure 16A.3 A molecule will reach the wall on the right within an interval  $\Delta t$  if it is within a distance  $v_x \Delta t$  of the wall and travelling to the right.

Se una molecola ha componente x della velocità pari a  $v_x$ , raggiungerà la parete A in un tempo  $\Delta t$  solo se si trova entro il volume  $v_x \Delta t A$ .

La distribuzione di Maxwell-Boltzmann mi dice la densità di molecole con  $v_x$ :

$$f(v_x) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT}$$

Se  $\mathcal{N}$  è la densità di molecole, a collidere sulla superficie saranno:  $\mathcal{N} A \Delta t \int_0^\infty v_x f(v_x) dv_x$

Il numero di molecole che urtano l'unità di area in un secondo (flusso di collisioni) sarà:  $Z_W = \mathcal{N} \int_0^\infty v_x f(v_x) dv_x$

$$Z_W = \mathcal{N} \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} = \frac{p}{kT} \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} = \frac{p}{(2\pi m kT)^{1/2}}$$

*(Note: A red box above the equation contains the relation  $\mathcal{N} = p/kT$ , with an arrow pointing to the  $\mathcal{N}$  term in the second term of the equation.)*

Esempio: gas di N<sub>2</sub>, T ambiente, p=10<sup>-6</sup> torr

$$Z_w = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

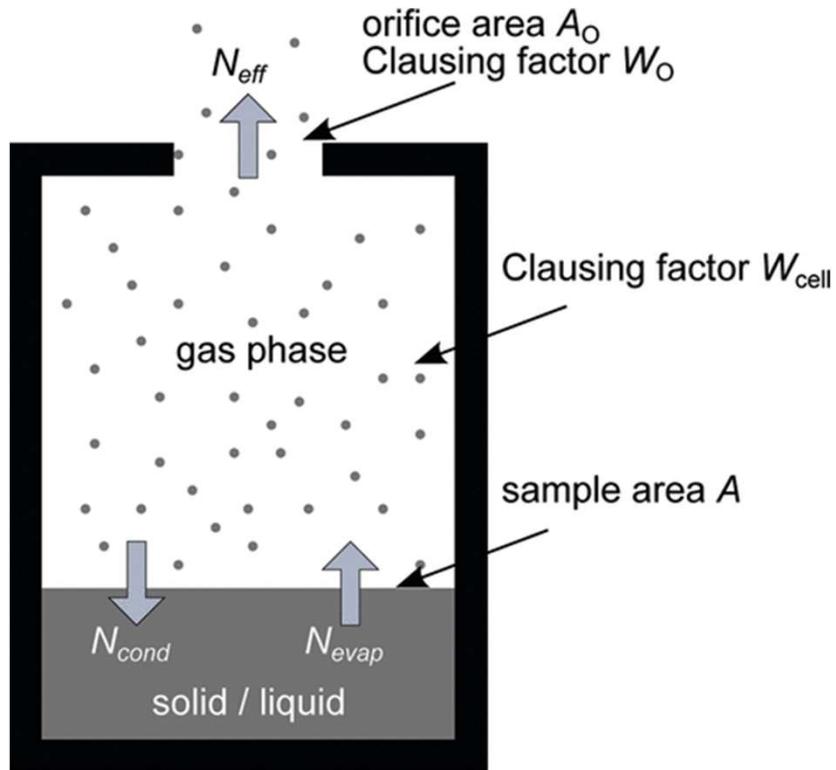
In 1 cm<sup>2</sup> di superficie ho circa 10<sup>15</sup> atomi

In un secondo mediamente tutti gli atomi sono colpiti da una molecola

Si definisce il Langmuir come unità di misura dell'esposizione:

$$1\text{L} = 10^{-6} \text{ torr } 1\text{s}$$

## Evaporatore di Knudsen



Il numero di molecole che escono dal crogiolo per unità di tempo sarà:

$$\frac{dn}{dx} = W \cdot Z_w$$

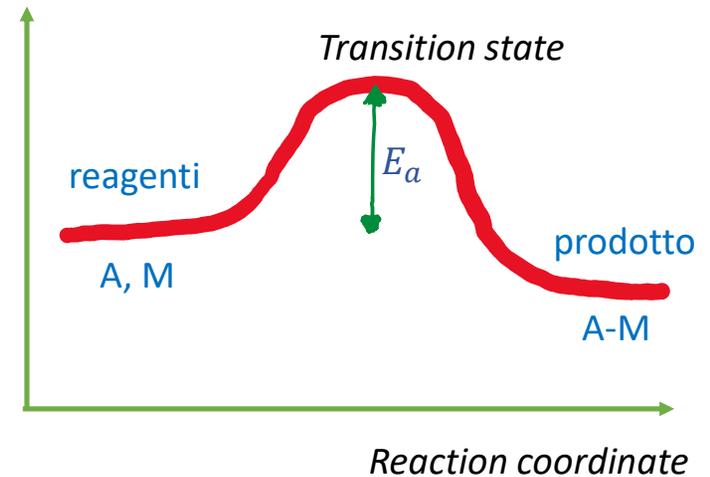
$W$  è noto come il coefficiente di Clausing, che tiene conto delle specificità geometriche del crogiolo

Adsorbimento e desorbimento possono essere visti come delle reazioni chimiche.

Posso descrivere questi processi con l'equazione (semi-empirica) di Arrhenius:

$$K = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$K$  velocità di reazione (rate,  $s^{-1}$ )  
 $A$  fattore pre-esponenziale  
 $E_a$  energia di attivazione





Nel processo di collisione tra una molecola e una superficie, ho una certa probabilità che la molecola rimanga adsorbita sulla superficie.

Si introduce il coefficiente di *sticking*  $s$ , definito come  $s = \frac{\text{numero di molecole adsorbite}}{\text{numero di molecole che collidono}}$

Ovviamente  $0 \leq s \leq 1$

Il *rate di adsorbimento* mi dice la velocità con cui aumenta  $\sigma$ , il ricoprimento di una superficie:

$$r_{ad} = \frac{d\sigma}{dt} = s \cdot Z_w \quad \text{con il ricoprimento definito come } \sigma = \frac{N \text{ di molecole}}{\text{Area superficie}}$$

Viene spesso utilizzato una grandezza adimensionale alternativa per esprimere il ricoprimento. Dato il ricoprimento massimo che posso avere in un sistema:  $\sigma_{max} = \frac{N \text{ di molecole massimo}}{\text{Area superficie}}$ , il rapporto  $\frac{\sigma}{\sigma_{max}} = \theta$  è un numero compreso tra 0 e 1 che mi indica il ricoprimento.

Con  $\theta = 1$  significa che ho saturato un monolayer di molecole.

## Adsorbimento alla Langmuir

$$S \quad r_{ad} = Z_w \cdot S(T_s, \theta)$$

$$\theta = \frac{\sigma}{\sigma_0}$$

$$\sigma = \text{N molecole/Area}$$

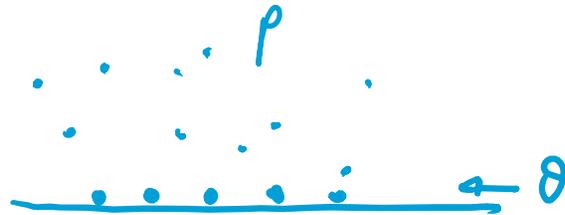
1.  $S = 1$  se il sito è libero  
 $S = 0$  " " " è già occupato

2. La particella non viaggia sulla superficie su cui atterra

$$S = 1 - \theta$$

$$r_{ad} = \frac{P}{\sqrt{2\pi K_m T}} (1 - \theta)$$

ADSORBIMENTO NON DISSOCIATIVO



## Adsorbimento dissociativo

La molecola che viene adsorbita ha bisogno di due siti liberi, sui quali vivranno i frammenti in cui si dissocia. Lo sticking dipenderà quindi dal quadrato del numero di siti ancora disponibili.

$$S = (1 - \theta)^2$$

Sie per il caso DISSOCIATIVO che per quello NON-DISSOCIATIVO :

①

$S_{inibita} < 1$

$$S = S_0(1 - \theta)$$

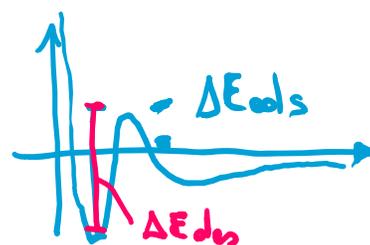
caso non diss

$$S = S_0(1 - \theta)^2$$

" dissociativo

②

per barriere di adsorbimento



$$S \propto e^{-\frac{\Delta E_{ad}}{RT}}$$

↓  
ESEMPIO: non dissociativo

$$r_{ad} = Z_w \cdot S_0(1 - \theta) e^{-\frac{\Delta E_{ad}}{RT}} \leftarrow \Delta E_{ads} \text{ può essere stimato!}$$

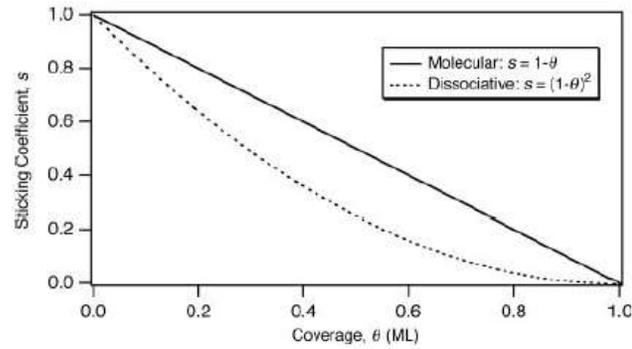


Figure 4.6 Langmuir models (molecular and dissociative) of the sticking coefficient,  $s$ , as a function of coverage,  $\theta$ .

Il modello di adsorbimento determina l'andamento delle curve Coverage vs Esposizione.

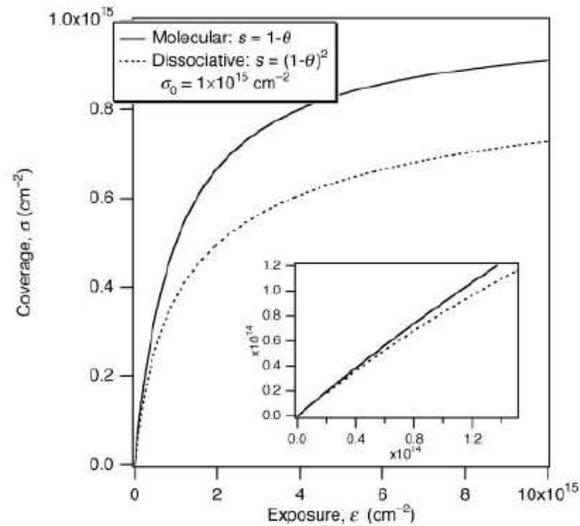
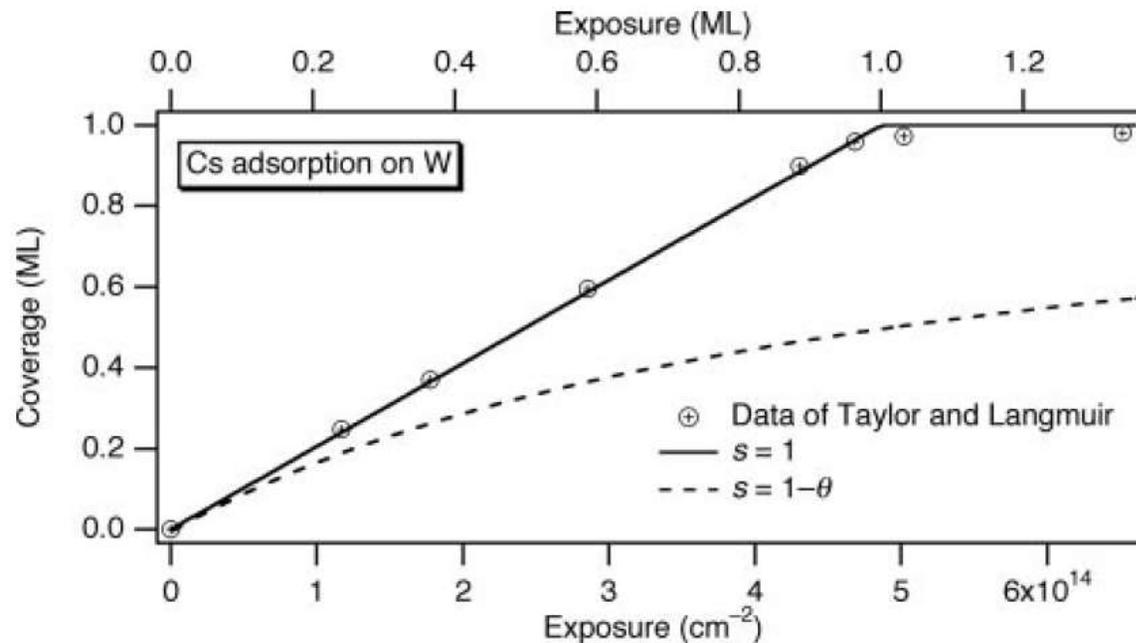


Figure 4.7 Langmuir models (molecular and dissociative) of coverage,  $\sigma$ , as a function of exposure,  $\epsilon$ .

Se misuro tali curve so determinare il tipo di adsorbimento.

## Precursor state adsorption

C'è un terzo modello di adsorbimento da considerare, che è quello che prevede uno stato precursore: la molecola arriva sulla superficie e diffonde finchè trova un sito di adsorbimento libero. In questo caso  $s$  aumenta rispetto all'adsorbimento Langmuir. Nell'esempio riportato sotto, atomi di Cs su W hanno  $s=1$  fino al ricoprimento totale della superficie.



*Sticking of Cs on W. Replotted from the data of J. B. Taylor, I. Langmuir, Phys. Rev., 44 (1933) 423.*

Il desorbimento

## Equazione di Frenkel per il desorbimento

Il metodo più semplice per descrivere il desorbimento fu introdotto da Frenkel. Supponiamo il caso di una molecola adsorbita su una superficie che si trovi a temperatura  $T$ . Nel suo minimo di adsorbimento della curva di potenziale, lei oscillerà perché avrà una certa energia cinetica per il fatto che la temperatura non è zero e sentirà però la forza di richiamo del potenziale di adsorbimento. Frenkel dice: stimiamo questa energia cinetica con cui la molecola cerca di scappare essere  $\sim kT$ .

Quantisticamente, la molecola potrà fare un salto energetico  $hf = kT$ .

Possiamo vedere la quantità:  $f = \frac{kT}{h}$  come il numero di tentativi che la molecola fa al secondo per staccarsi dalla superficie. Risulta  $f \sim 10^{13}$

Siccome la molecola deve superare la barriera energetica di desorbimento,  $\Delta E_{des}$ , per desorbire, la probabilità che la molecola si stacchi sarà proporzionale al numero di tentativi per  $e^{-\frac{\Delta E_{des}}{kT}}$ .

La probabilità che una molecola sia ancora sulla superficie al tempo  $t+dt$  può essere perciò scritta come:

$$p(t + dt) = p(t)(1 - f e^{-\frac{\Delta E_{des}}{kT}} dt)$$

Da cui:

$$\frac{p(t + dt) - p(t)}{dt} = -\sigma p(t)$$

definendo  $\sigma = f e^{-\frac{\Delta E_{des}}{kT}}$ .

Si ha:

$$p(t) = e^{-\sigma t}$$

Il tempo di adsorbimento caratteristico sarà:  $\tau_0 = \frac{1}{\sigma} \sim 10^{-13} e^{\frac{\Delta E_{des}}{kT}}$

### Dependence of Stay Time on Binding Energy at Room Temperature

$q$ in $\text{kJ mol}^{-1}$	$\tau_a$
6	$1.2 \times 10^{-12}$ s
15	$5 \times 10^{-11}$ s
40	$1.2 \times 10^{-6}$ s
60	$5.5 \times 10^{-3}$ s
80	15 s
90	15 min
95	2 h
100	$8 \times 10^4$ s $\sim$ 1 d
120	$2 \times 10^8$ s $\sim$ 10 years
150	$7 \times 10^{13}$ s $\sim$ 20,000 years

**TABLE 4.2**

Effect of Temperature on Stay Time for  $q = 80 \text{ kJmol}^{-1}$

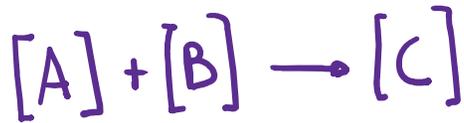
$T$ K	$\tau_a$
77	$10^{41}$ s !
295	15 s
600	1 $\mu$ s

Desorbimento: caso più generale

Consideriamo il desorbimento una reazione all'Arrhenius:  
il rate di desorbimento:

$$r_{\text{des}} = -\frac{d\theta}{dt} = \nu_n \theta^n e^{-\frac{E_{\text{des}}}{RT_s}}$$

$n$  è l'ordine della reazione di desorbimento



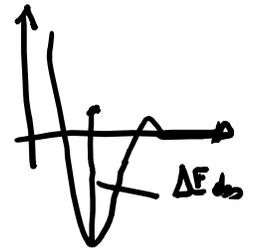
$$v = k [A][B] \quad \leftarrow \text{ordine: } 1+1=2$$
$$k = \nu_n e^{-\frac{E_{\text{des}}}{RT}}$$

### Legge di Polanyi-Wigner

$T_s$  = Temp. della superficie

$\nu_n$  = costante pre-exp

$E_{\text{des}}$  = Energia di desorbimento



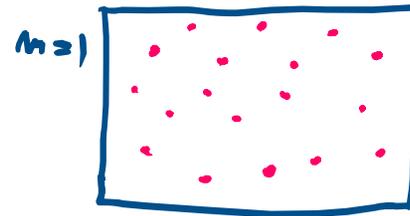
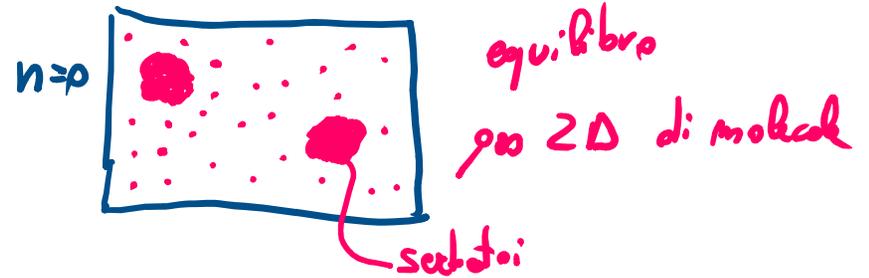
n=0

$$\underline{r_{dos} = \nu_0 e^{-\frac{E_{dos}}{RT}}}$$

= gas 2D in equilibrio con "sextori"  
= multilayer

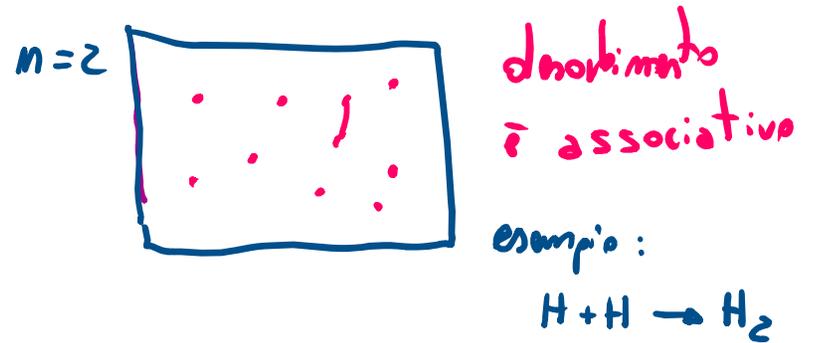
m=1

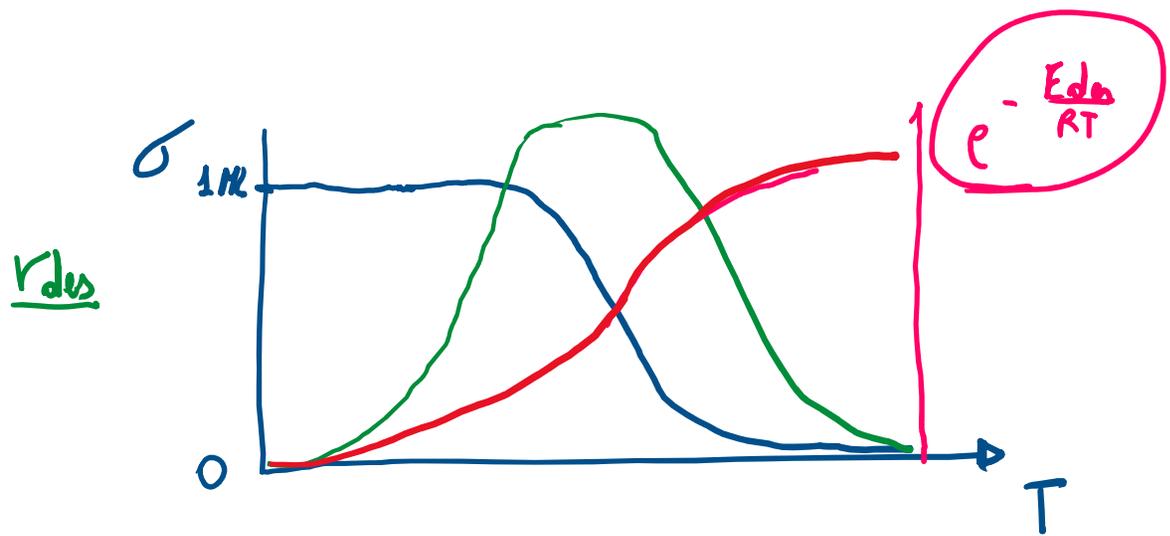
$$\underline{r_{dos} = \nu_1 \sigma \cdot e^{-\frac{E_{dos}}{RT}}}$$



m=2

$$r_{dos} = \nu_2 \sigma^2 e^{-\frac{E_{dos}}{RT}}$$



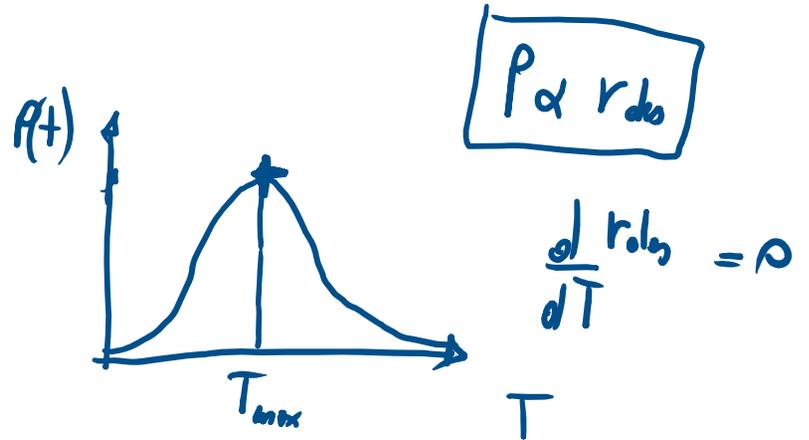


## Temperature programmed Desorption (TPD)

$$T_s = T_0 + \beta t \quad \rightarrow \quad dT = \beta dt$$

$$r_{des} = - \frac{d\sigma(t)}{dt} = \nu_n \sigma^n e^{-\frac{\Delta E_d}{RT}}$$

$$\frac{d\sigma(t)}{dT} = - \frac{1}{\beta} \nu_n \sigma^n e^{-\frac{\Delta E_d}{RT}}$$



$$\frac{d\sigma(T)}{dT} = -\frac{1}{\beta} \nu_n \sigma^n e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

$$v_{obs} = -\frac{d\sigma}{dt} = -\beta \frac{d\sigma}{dT}$$

$$0 = \frac{d v_{obs}}{dT} \Big|_{T_{max}} \propto \frac{d}{dT} \left( \nu_n \sigma^n e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \right) = \nu_n \left( \frac{d\sigma^n}{dT} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} + \sigma^n \frac{\Delta E}{RT^2} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \right)$$

$\nu_n$  const. w.r. to  $T$

$$0 = \frac{d}{dT} \sigma^n + \sigma^n \frac{\Delta E}{RT^2}$$

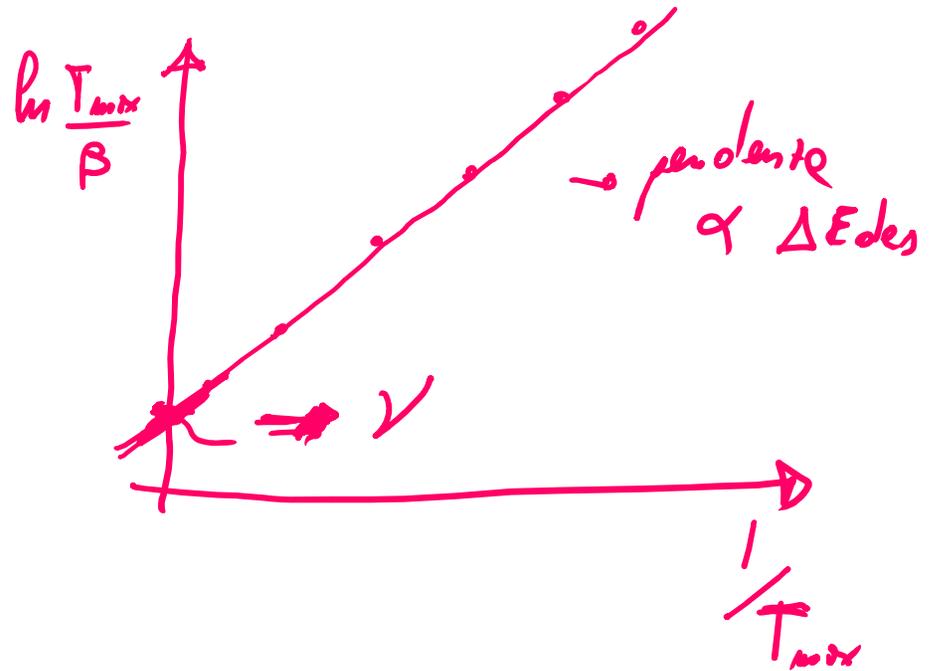
$$= n \sigma^{n-1} \frac{d\sigma}{dT} + \sigma^n \frac{\Delta E}{RT^2} = -\frac{n}{\beta} \nu_n \sigma^{2n-1} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} + \cancel{\sigma^n} \frac{\Delta E}{RT^2} = 0$$

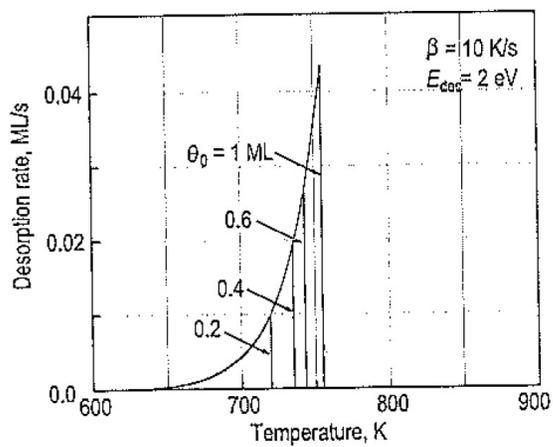
$$\frac{\Delta E_{des}}{RT_{max}^2} = \frac{1}{\beta} \nu_n \cdot n \sigma^{n-1} e^{-\frac{\Delta E_{des}}{RT}}$$

Caso n=1

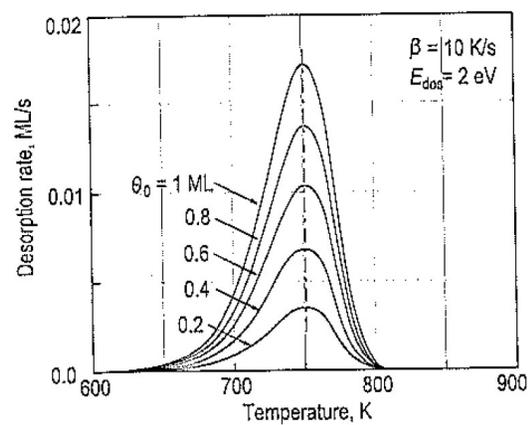
$$\frac{\Delta E_{des}}{RT_{max}^2} = \frac{1}{\beta} \nu_1 e^{-\frac{\Delta E_{des}}{RT_{max}}}$$

$$\ln \frac{1}{T_{max}^2} = \frac{\Delta E_{des}}{RT_{max}} + \ln \frac{\nu_1}{R}$$

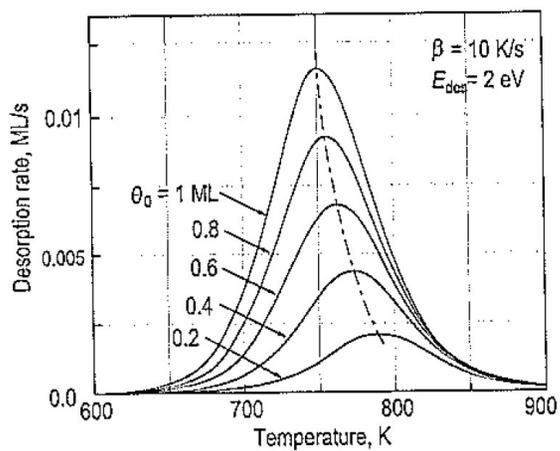




Zero-order ( $n = 0$ )



First-order ( $n = 1$ )



Second-order ( $n = 2$ )

# Adsorption of CO on Pd(100)

R. J. Behm, K. Christmann,<sup>a)</sup> and G. Ertl

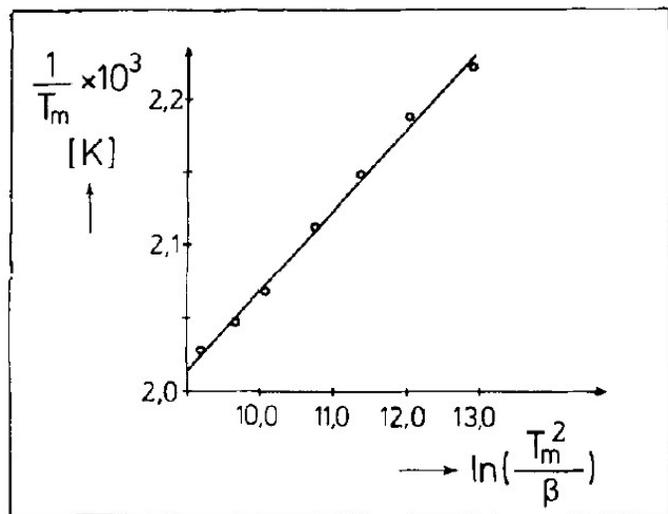
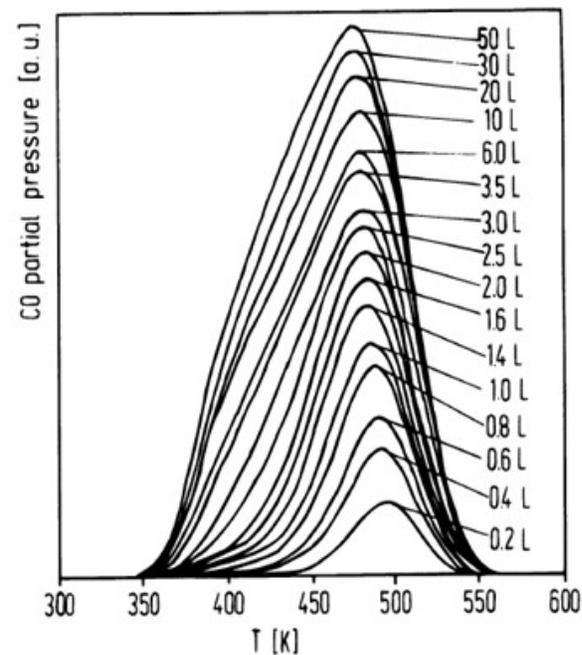
*Institut für Physikalische Chemie, Universität München, München, West Germany*

M. A. Van Hove

*Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, Berkeley, California 94720*

(Received 4 February 1980; accepted 19 May 1980)

J. Chem. Phys., Vol. 73, No. 6, 15 September 1980



$P_{\text{ex}} \theta = 0.13 \text{ ML} :$

$\nu = 2 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$

$E_d = 36.8 \text{ Kcal/mole}$

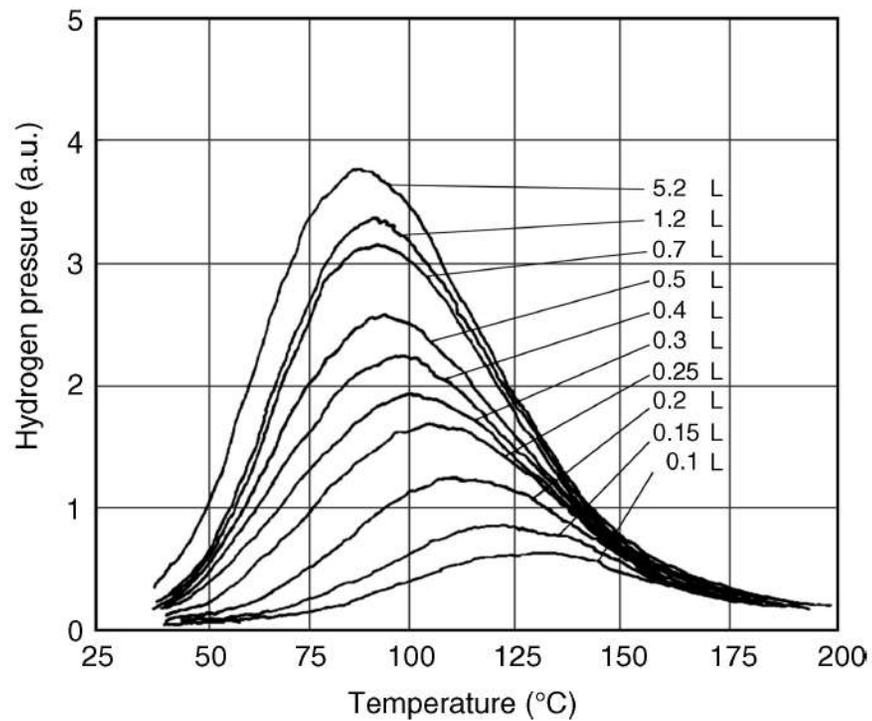


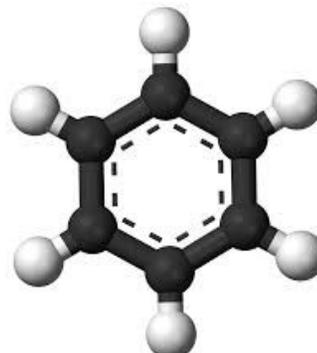
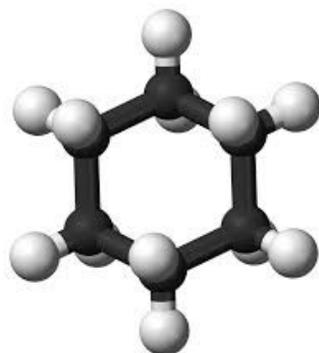
FIGURE 1.5. A series of (second-order) thermal desorption spectra for recombinative desorption of  $\text{H}_2$  from an Ni(100) surface. Parameter is the initial exposure in Langmuir [24].

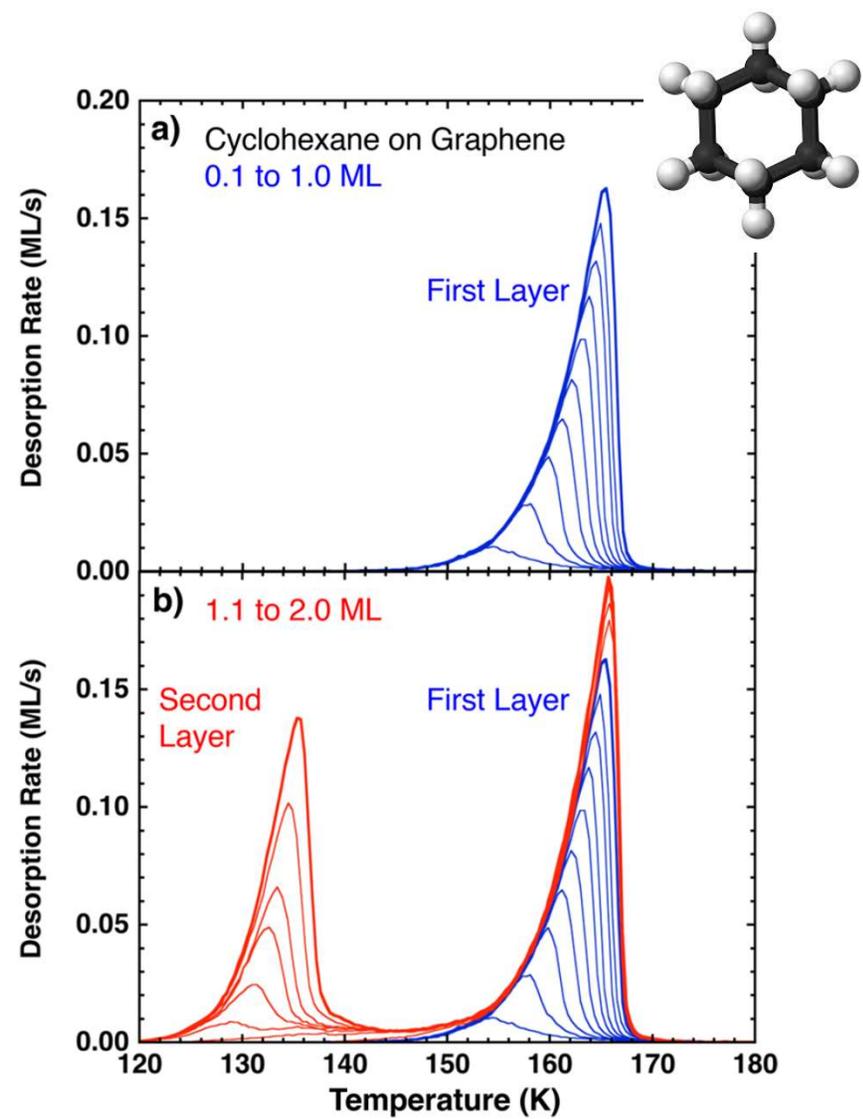
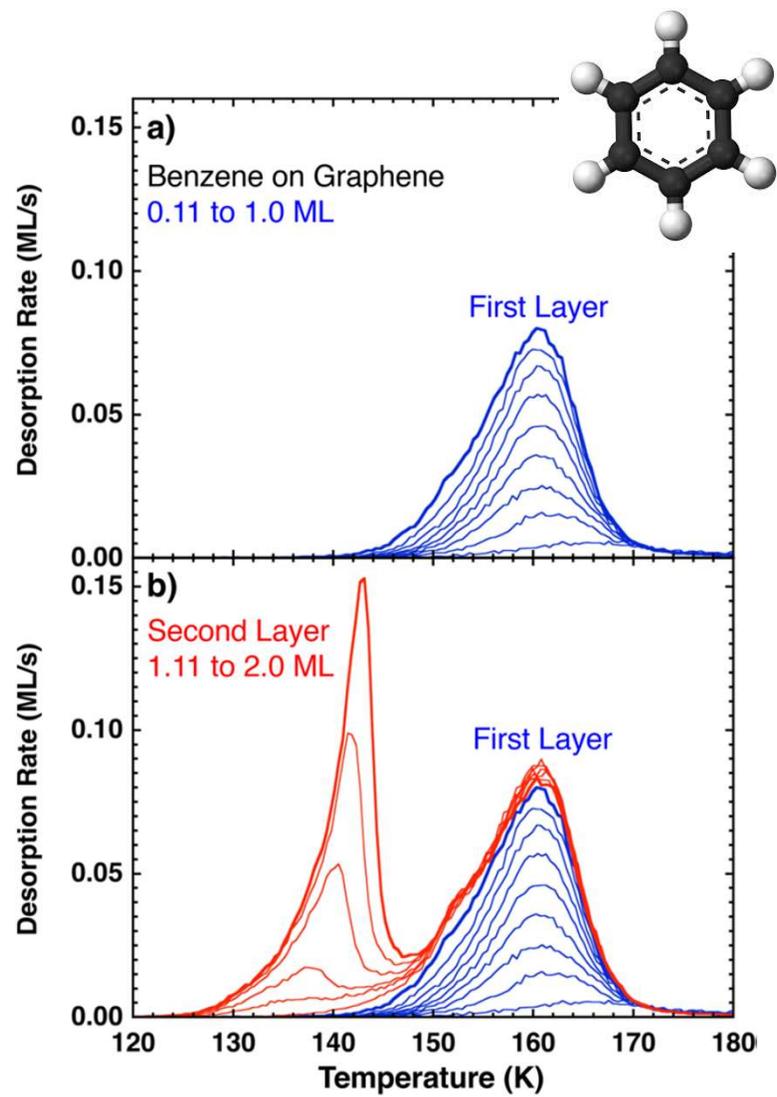
# Desorption Kinetics of Benzene and Cyclohexane from a Graphene Surface

R. Scott Smith\* and Bruce D. Kay\*

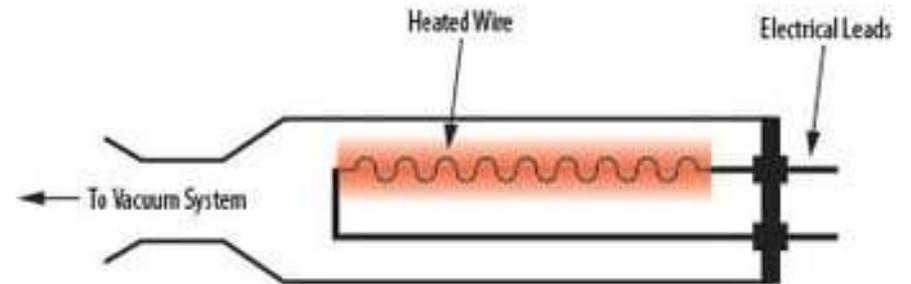
DOI: [10.1021/acs.jpcc.7b05102](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05102)

*J. Phys. Chem. B* 2018, 122, 587–594



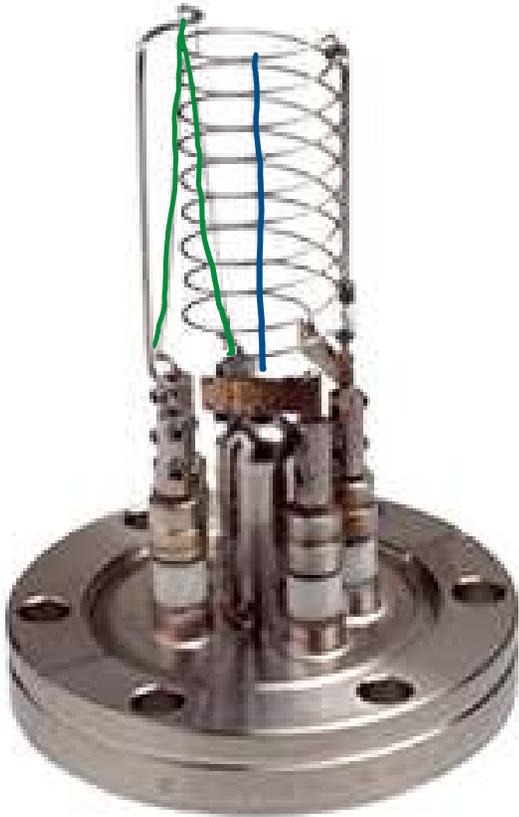


## Misura di pressione: il sensore Pirani



Le molecole urtano il filamento acceso, ricevendo da esso energia termica. Di conseguenza la temperatura del filamento scende e la sua resistenza diminuisce. Un circuito di feedback supplisce aggiungendo/togliendo resistenza in serie. Tali aggiunte/sottrazioni saranno proporzionali al numero di urti e quindi alla pressione.

## Misura di pressione: Bayard-Alpert gauge



**Filamento incandescente perché percorso da corrente**

**Collettore tenuto a circa -30V**

**Gabbia a spirale tenuta a +200V**

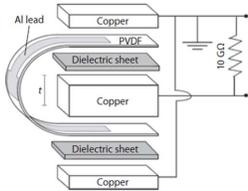
Elettroni sono emessi dal filamento (corrente di emissione di qualche mA) e accelerati dentro la gabbia; qui, se ionizzano molecole residue presenti in camera, gli ioni creati vengono attratti dal collettore, che vede perciò una corrente. La misura di questa corrente è proporzionale alla pressione di molecole....

## Adsorbimento

Determino il calore di adsorbimento

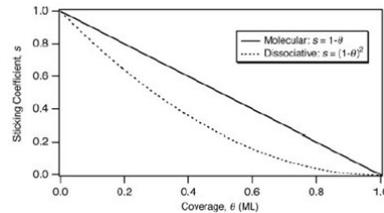
- Clausius Clapeyron

$$q_{st}(\theta) = -R \left( \frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right)_{\theta}$$



- SCAC

Determino il rate di adsorbimento (coeff. di sticking)



## Desorbimento

- Frenkel (tempi di desorbimento)

- Polanyi-Wigner

Temperature programmed desorption

(determino costante preesponentiale ed energia di desorbimento)

