

Kleine moleculen in een wereld van twee dimensies

Citation for published version (APA):

Niemantsverdriet, J. W. (2000). Kleine moleculen in een wereld van twee dimensies. *Novac Blad*, 38(1), 11-17.

Document status and date:

Published: 01/01/2000

Document Version:

Publisher's PDF, also known as Version of Record (includes final page, issue and volume numbers)

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

KLEINE MOLECULEN

KLEINE MOLECULEN IN EEN WERELD VAN TWEE DIMENSIES

door J.W. Niemantsverdriet

De auteur is werkzaam bij het Schuit Katalyse Instituut, Technische Universiteit Eindhoven, Postbus 513, 5600 MB Eindhoven

De uitlaatgaskatalysator onder de auto maakt koolmonoxide, stikstofoxide en onverbrande benzine onschadelijk. Dit gebeurt op het oppervlak van de in de katalysator aanwezige platina- en rhodiumdeeltjes. In dit artikel bekijken we wat kleine moleculen zoals CO en NO zoal kunnen beleven als ze zich op een metaaloppervlak bevinden.

Naar moleculen kijken

Ongeacht of onze belangstelling voortkomt uit het gedrag van een katalysator, het etsen van halfgeleiders, het opdampen van metaal op een chip, of de hechting van een corrosiewerende laag op een kwetsbaar materiaal, gead-

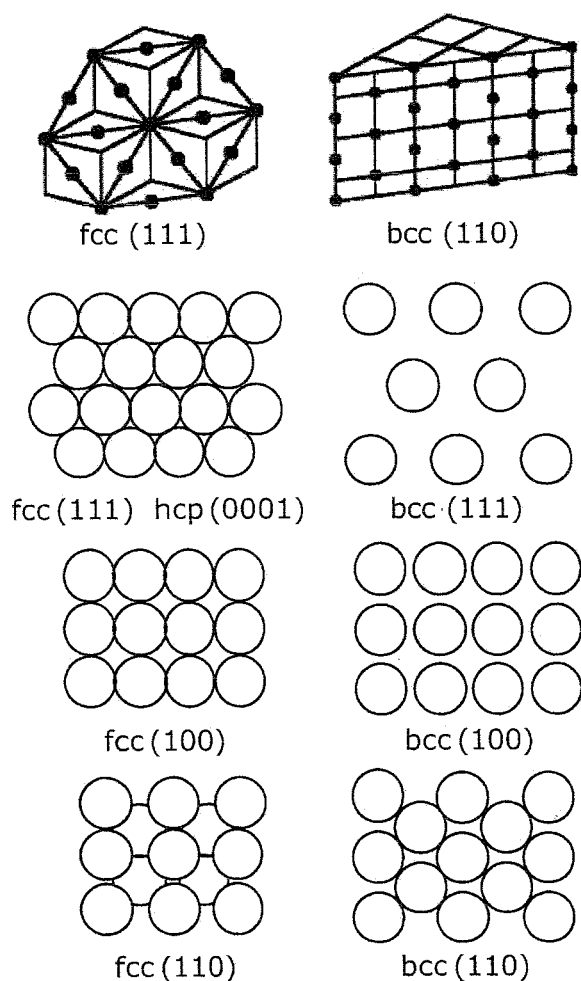
sorbeerde moleculen kunnen het best bestudeerd worden op een goed gedefinieerd oppervlak, dat tijdens het experiment zo schoon mogelijk wordt gehouden. We nemen hiervoor een éénkristal, zagen dit door langs een kristallografisch vlak, en maken het grondig schoon. Dit alles moet in ultrahog vacuüm gebeuren, want anders adsorberen er zuurstof en allerlei verontreinigingen uit de lucht. Figuur 1 toont een aantal oppervlakken van de meest voorkomende metalen. Hierop kunnen we nu allerlei moleculen laten adsorberen, en vervolgens laten reageren, desorberen, of laten oplossen in het metaal.

Hoe kunnen we moleculen op een oppervlak nu waarnemen? Dit kan op verschillende manieren. De surface science (een goede korte Nederlandse naam bestaat er eigenlijk niet voor dit vakgebied) beschikt hiertoe over een groot arsenaal van methoden [1] waarvan ik er enkele kort wil introduceren, elk met een voorbeeld ter illustratie van wat de techniek kan. Alle behandelde technieken zijn in ons laboratorium op de faculteit Scheikundige Technologie van de TU Eindhoven aanwezig.

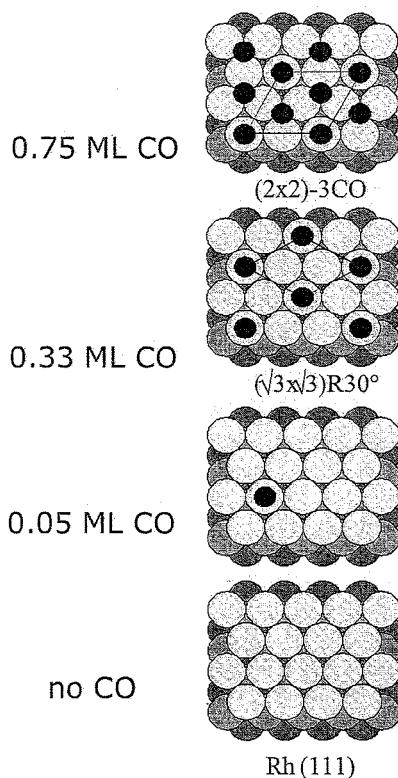
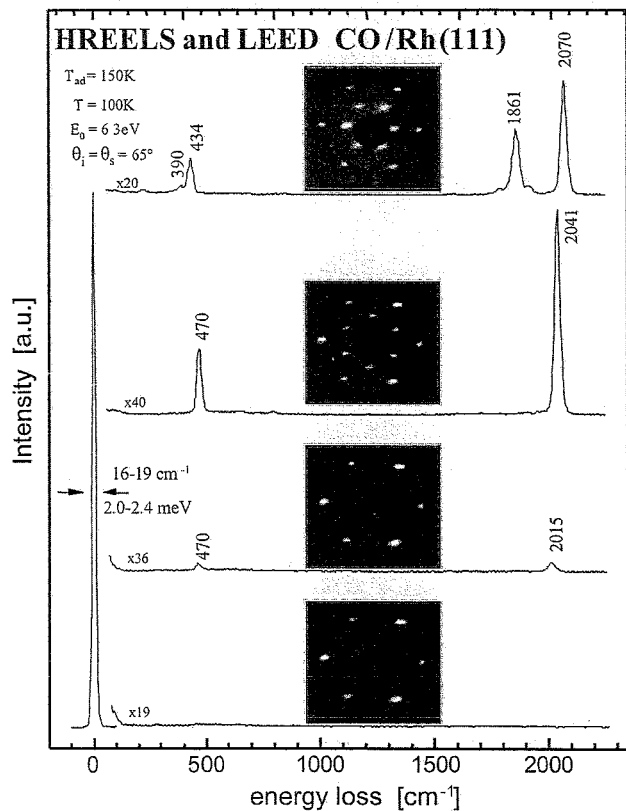
• Moleculen binden op specifieke plaatsen

Elk molecuul trilt met kenmerkende frequenties in het infrarood, en deze frequenties veranderen als het molecuul op een oppervlak adsorbeert. Dat komt doordat het molecuul een binding aangaat met atomen uit het oppervlak, waardoor elektronen herverdeeld worden. Hierdoor verandert de sterkte van de interne bindingen in het molecuul iets. Het CO molecuul bijvoorbeeld bezit een interne vibratie met een frequentie van 2143 cm^{-1} (2143 golven op een centimeter). Bij adsorptie op een metaal daalt deze frequentie tot een waarde tussen circa 2000 en 2130 cm^{-1} als het CO met één metaalatom bindt. Het CO molecuul kan ook met meerdere metaalatomen binden, dan wordt de frequentie van de interne CO binding nog lager, namelijk tussen ongeveer 1880 en 2000 cm^{-1} voor een tweevoudige of gebrugde binding en tussen 1800 en 1880 cm^{-1} voor een drievoudige binding. Samenvattend, de CO vibratiefrequentie vertelt dus of het CO molecuul aan een, twee of drie metaalatomen bindt.

In HREELS (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) valt een bundel elektronen van zeer scherp bepaalde energie E op het oppervlak. Deze elektronen brengen de aanwezige moleculen in trilling, hetgeen energie kost, namelijk $h\nu$, de constante van Planck maal de frequentie van de trilling die geëxciteerd wordt. Het uitgaande elektron bezit nu een energie gelijk aan $E - h\nu$, en deze energie kan met een zeer gevoelige analysator met hoge resolutie gemeten worden. De TU beschikt inmiddels over twee opstellingen van het allermooiste type, één bij natuurkunde en één bij scheikunde, gebouwd in samenwerking met de Centrale Technische Dienst van de TUE. Figuur 2 bevat een aantal zeer recent gemeten



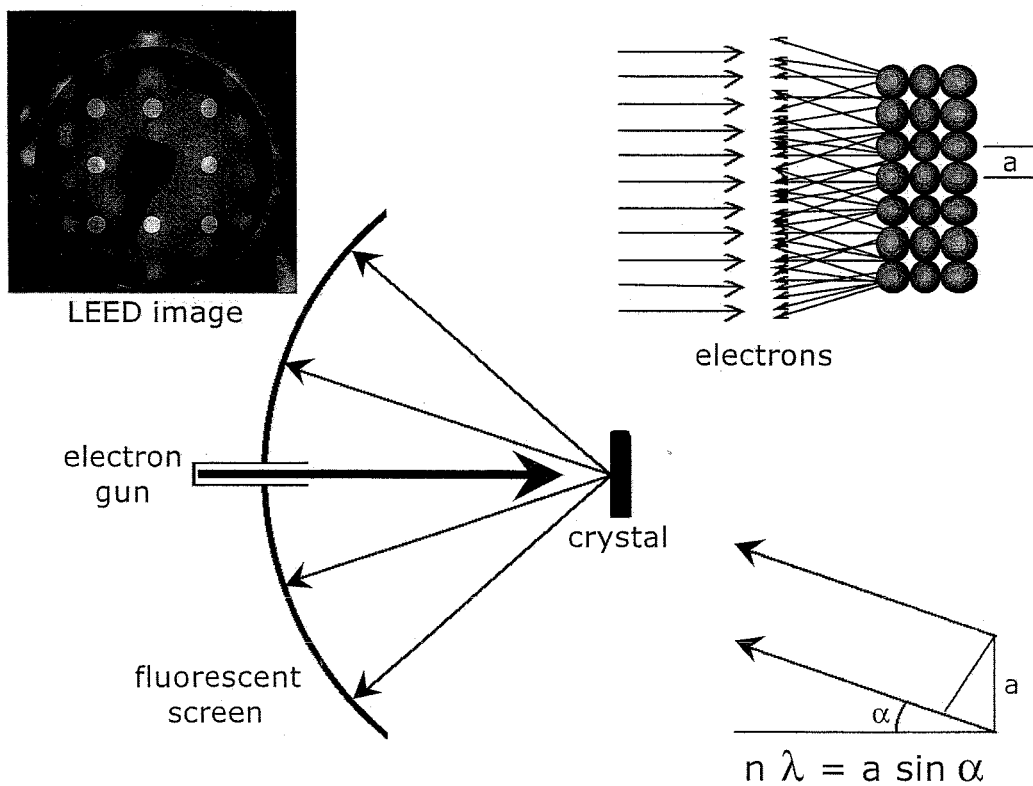
Figuur 1. De oppervlakken van de twee meest voorkomende metaalroosters, face-centered cubic (fcc) en body-centered cubic (bcc) [1].



Figuur 2. Vibratiespectroscopie (HREELS) en elektronendiffractie (LEED) geven een goed inzicht in de bindingsgeometrie en de ordening van CO moleculen op een oppervlak, in dit geval het (111) vlak van rhodium (met dank aan Ralf Linke, TU Eindhoven, 1999).

HREELS spectra van CO geadsorbeerd op een rhodiumoppervlak, voor verschillende oppervlakteconcentraties (bedekkingsgraden) van het geadsorbeerde CO. Merk op dat bij lage bedekkingsgraad het CO slechts aan één rhodiumatoom bindt, terwijl het bij hogere bedekkingsgraden ook tussen drie rhodiumatomen in kan zitten. Hier zien we al dat de CO moleculen elkaar beïnvloeden als we ze dwingen om dicht in elkaars buurt te komen.

Moleculen ordenen zich vaak in regelmatige patronen
 Röntgendiffractie is de standaardmanier om de kristalstructuur van een stuk materie te bepalen. Je kunt er echter geen oppervlakken mee bestuderen. Het surface science equivalent van röntgendiffractie is elektronendiffractie. Elektronen met lage energie (10-50 eV) dringen nauwelijks in het inwendige van een stof door en bevatten daardoor slechts informatie over de buitenste atoomlagen. Laag energetische elektronendiffractie (LEED) is



Figuur 3. Laag energetische elektronendiffractie (LEED) is de techniek bij uitstek om oppervlaktestructuren te bestuderen [1].

één van de oudst bekende oppervlaktetechnieken, maar is nog steeds volop in gebruik om de structuur van een oppervlak of die van geordende moleculen daarop te bepalen. Figuur 3 bevat een schets van de opstelling. Voorbeelden van LEED patronen en de bijbehorende structuren van geadsorbeerde CO moleculen staan in figuur 2. Ordening van adsorbaten komt veel voor, ook wanneer er zich twee typen moleculen op het oppervlak bevinden. Omdat de bedekkingsgraad bij een geordende structuur precies vastligt, leveren LEED plaatjes belangrijke ijkpunten op voor de calibratie van signalen in diverse andere spectroscopieën.

• **Moleculen verlaten het oppervlak bij hogere temperaturen**

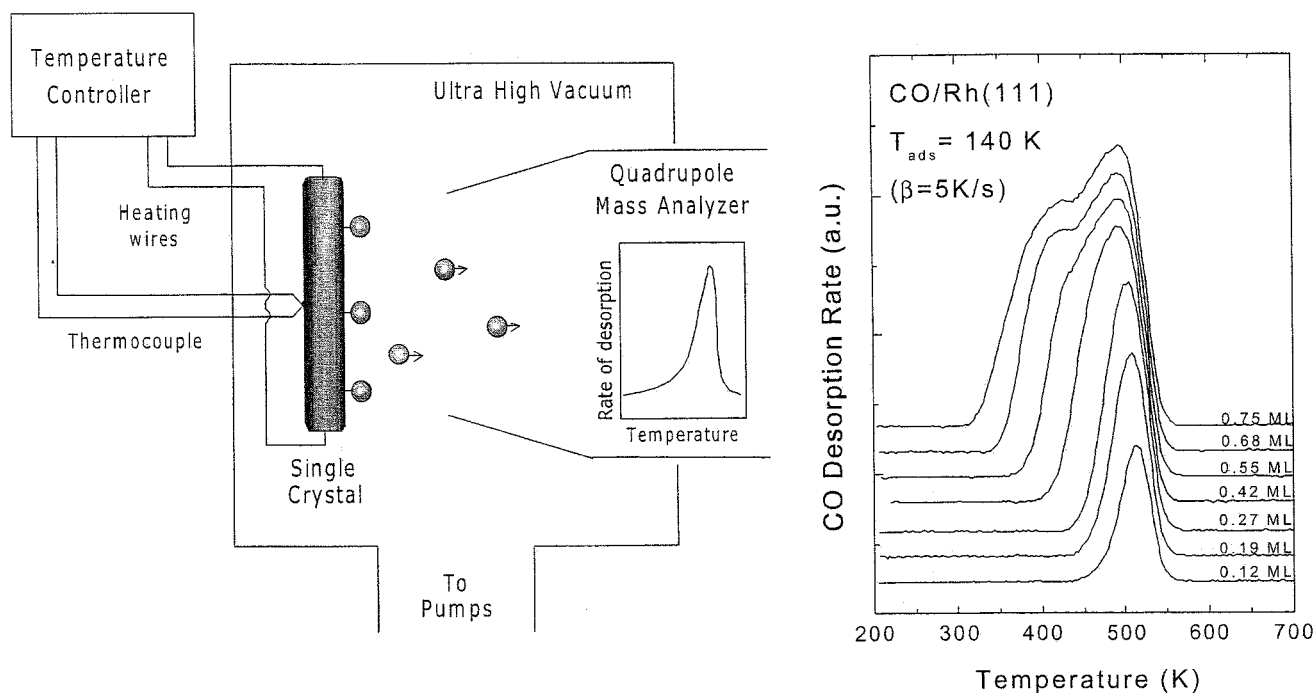
Het klinkt paradoxaal, maar een van de meest informatieve methoden om te leren hoe een molecuul op het oppervlak bindt, is door het molecuul van het oppervlak te laten desorberen naar de gasfase. De methode heet temperatuur-geprogrammeerde desorptie, afgekort TPD. Figuur 4 laat zien hoe het werkt. Een oppervlak met daarop een hoeveelheid geadsorbeerde moleculen, bijvoorbeeld CO, wordt langzaam verwarmd zodat de temperatuur lineair in de tijd oploopt. Bij een bepaalde temperatuur wordt de binding tussen molecuul en oppervlak verbroken, en desorberen de CO moleculen in de gasfase, waar ze met een massaspectrometer worden gedetecteerd. Natuurlijk komen niet alle moleculen bij dezelfde temperatuur los, de kans op desorptie bij een bepaalde temperatuur wordt gegeven door de Boltzmannverdeling en de reactiesnelheid door de Arrheniusvergelijking. Zo ontstaat een brede piek

(zie figuur 4), waarvan de inhoud evenredig is met de hoeveelheid geadsorbeerde moleculen. Bovendien kan men uit de TPD piek berekenen hoe sterk het molecuul aan het oppervlak was gebonden (160 kJ/mol voor de CO in figuur 4), al is dit rekenwerk, in tegenstelling tot wat veel collega's in de surface science denken, niet triviaal [2].

In het voorbeeld van figuur 4 desorbeert al het CO van het rhodiumoppervlak, mits we het oppervlak maar genoeg verwarmen. Niet alle moleculen doen dit. Nemen we bijvoorbeeld het reactievere NO, of adsorberen we CO op een minder edel metaal, dan zal het molecuul bij verwarmen uiteen vallen, en ontstaan er geadsorbeerde atomen, of molecuulfragmenten als we uitgaan van grotere moleculen. In feite gaat het in de katalyse om het verbreken van bindingen in moleculen, waarna nieuwe moleculen gevormd worden, die vervolgens van het oppervlak desorberen. Hiermee komen we aan de volgende situatie.

• **Moleculen kunnen uiteen vallen op een oppervlak, en de fragmenten kunnen recombineren tot nieuwe moleculen**

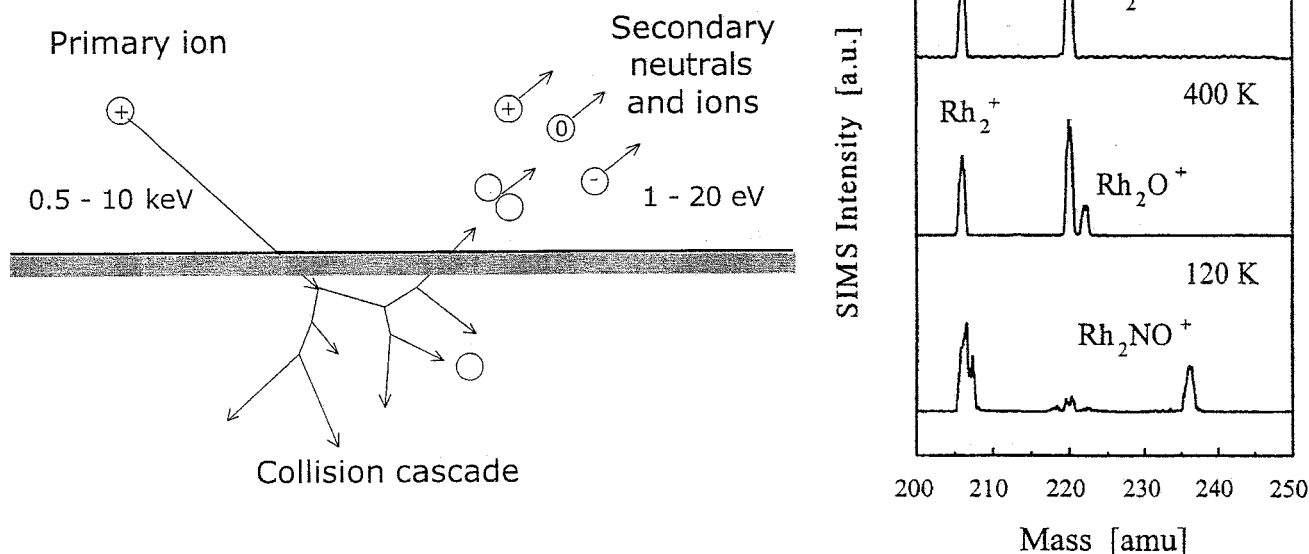
Het NO molecuul is veel reactiever dan het CO. Als de temperatuur toeneemt zal ergens rond kamertemperatuur het NO dissociëren in een N-atoom en een O-atoom. Bij nog hogere temperaturen reageren twee N-atomen met elkaar en desorbeert het N₂ molecuul, wat we met behulp van een massaspectrometer kunnen waarnemen. Echter, we weten dan nog niet bij welke temperatuur het NO op het oppervlak uiteenvalt, en daardoor ook niet met welke



Figuur 4.

In temperatuur-geprogrammeerde desorptie (TPD) wordt een oppervlak lineair in de tijd verwarmd waardoor de geadsorbeerde moleculen het oppervlak verlaten [1]. Desorptie vindt al naar gelang de adsorptiebinding zwak of sterk is bij lagere of hogere temperaturen plaats. De spectra rechts laten zien hoe CO van het rhodium (111) oppervlak desorbeert; van beneden naar boven neemt de initiële bedekkingsgraad van het CO toe. Uit deze spectra kan de sterkte van de adsorptiebinding berekend worden, 160 kJ/mol (met dank aan Wouter van Gennip en Marco Hopstaken, TU Eindhoven, 1998).

Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)



Figuur 5.

In secundaire-ionen massaspectrometrie (SIMS) schiet een ionenbron atomaire en moleculaire fragmenten van het oppervlak, welke met een massaspectrometer op molecuulgewicht worden gedetecteerd [1]. Tijdens de meting wordt niet meer dan een paar procent van het oppervlak beschadigd. De spectra geven SIMS spectra van geadsorbeerd NO (herkenbaar aan het fragment Rh_2NO , molecuulmassa 236), NO na dissociatie (Rh_2N en Rh_2O , 220 en 222) en na reactie met waterstof waardoor de zuurstofatomen zijn weggereageerd tot water [3].

kinetische parameters. En die willen we nu juist zo graag weten in verband met het kunnen modelleren van allerlei katalytische reacties. Met andere woorden, we hebben een techniek nodig die tijdens het opwarmen kan volgen wat er gebeurt op het oppervlak. Hiertoe zijn de mogelijkheden beperkt.

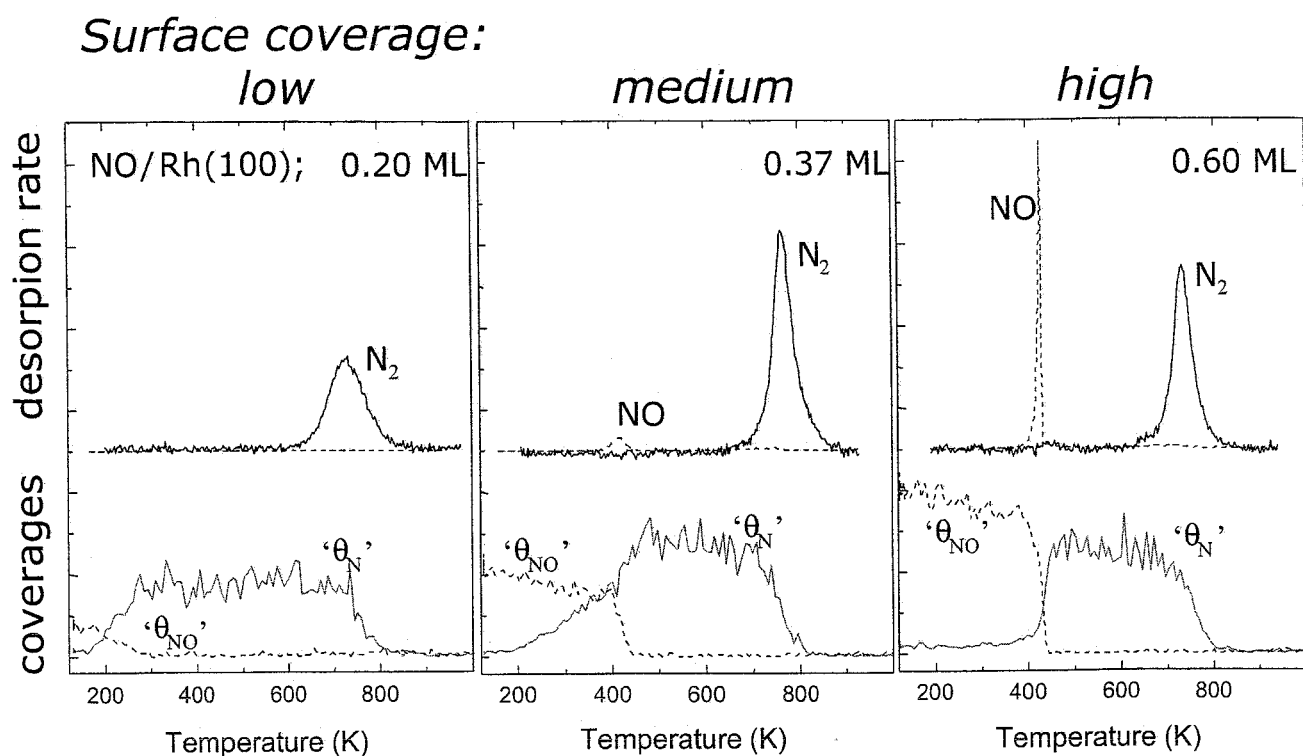
Onze favoriet voor dit doel is Statische SIMS, secondary ion mass spectrometry, een veel gebruikte methode in de karakterisering van halfgeleiders en polymeren, maar weinig toegepast in de 'hard-core surface science'. Het principe is simpel: Een bundel ionen wordt op het oppervlak gericht en deze sputtert minieme hoeveelheden van het oppervlak, die door een massaspectrometer op molecuulmassa worden geanalyseerd, zie figuur 5. Het is alsof je met een mes een beetje materiaal van het oppervlak schraapt en dit in een analyseapparaat stopt om te bepalen wat het is. Natuurlijk beschadig je op deze manier het oppervlak een beetje. Echter, de toevoeging statisch betekent dat er per meting niet meer dan een paar procent van de atomen uit het oppervlak wordt verwijderd. Statisch meten is een absolute voorwaarde om reacties te kunnen bestuderen, anders worden de reacties door de meettechniek beïnvloed.

In SIMS gaat het er vooral om die moleculaire clusters te identificeren welke de meeste informatie geven. Zo blijken de intensiteiten van de clusterionen $\text{Rh}(\text{NO})^+$ en $\text{Rh}_2(\text{NO})^+$ een goede graadmeter voor de hoeveelheid geadsorbeerd NO te zijn. Geadsorbeerde stikstofatomen

kunnen we volgen via Rh_2N^+ clusters (molecuulmassa 220) en zuurstofatomen via Rh_2O^+ clusters (figuur 5). Op deze manier kunnen we de oppervlakteconcentraties van NO moleculen en N atomen tijdens het experiment continu volgen. Combineren we SIMS en TPD dan krijgen we een compleet beeld van de reacties die optreden bij de verwarming van geadsorbeerd NO (figuur 6a): Bij een temperatuur van 300 K verdwijnt het NO en zien we N-atomen ontstaan. Bij hogere temperaturen neemt de concentratie van N-atomen af, ten gevolge van de reactie tot N_2 dat direct desorbeert. Dissociatie van NO gebeurt dus bij kamertemperatuur, en we kunnen de kinetische parameters bepalen.

• De bezetting van een oppervlak bepaalt mede de reactiviteit

Nu doen we hetzelfde experiment bij een tamelijk vol oppervlak: 60% is bedekt met NO, zie figuur 6c. Als we nu tijdens het opwarmen de concentraties van NO en N meten, en tegelijkertijd naar de desorberende producten kijken, zien we dat er nu helemaal geen NO bij kamertemperatuur dissocieert. We moeten wachten tot 400 K tot er iets gebeurt, namelijk de desorptie van NO. Daarna gaat alles snel: zodra een deel van het NO het oppervlak heeft verlaten komt de dissociatie op gang. Kortom, op een vol oppervlak wordt het uiteenvallen van NO vertraagd tot het moment dat NO het oppervlak kan verlaten. Wat betekent dit nu? Theoretische berekeningen van Van Santen [4] voorspellen dat een NO molecuul dissocieert door evenwijdig aan het oppervlak gaan staan, met het O



Figuur 6.
De combinatie van TPD (boven) en SIMS (onder) geeft een compleet beeld van het verloop van de dissociatie van NO. Op een tamelijk leeg oppervlak (lage bedekkingsgraad) dissocieert het NO bij lage temperatuur, rond 200 K, en de stikstofatomen reageren tot N₂ rond 750 K. Op een vol oppervlak (hoge bedekkingsgraad) is de dissociatie pas mogelijk nadat een deel van het NO van het oppervlak is gedesorbeerd, bij 400 K. Daarna verloopt de dissociatie zeer snel. N₂ vorming volgt bij hogere temperatuur. De zuurstofatomen reageren pas tot O₂ bij veel hogere temperaturen, 1000 K [5].

atoom naar de volgende adsorptieplaats toe. Is deze plaats bezet, dan kan dissociatie dus niet plaatsvinden. Met andere woorden: een dissociërend molecuul heeft ruimte nodig, en bij een vol oppervlak is die ruimte er niet. Hetzelfde verschijnsel hebben we waargenomen bij diverse andere oppervlaktereacties, ook bijvoorbeeld bij de ontleding van etheen. Dus reactiviteit is niet alleen een kwestie van molecuul en metaal, de bedekkingsgraad speelt ook een zeer belangrijke rol.

Overigens, het blokkeren van adsorptieplaatsen door andere moleculen is niet de enige reden waardoor de dissociatie wordt vertraagd. Interacties tussen geadsorbeerde moleculen onderling spelen ook een heel belangrijke rol. Als de dissociatiesnelheid van NO bij tussenliggende bezettingsgraden van het oppervlak wordt gemeten, blijkt dat de dissociatie gaandeweg langzamer verloopt als een NO molecuul meer burens krijgt. Laterale interacties vormen momenteel een hot topic in de surface science.

• Moleculen reageren tot andere moleculen

Met de tot nu toe besproken onderzoekstechnieken zijn we in staat om katalytische reacties en elementaire stappen op een zeer volledige manier in kaart te brengen. We kunnen eerst de adsorptie van de reagerende moleculen met vibratiespectroscopie, elektronendiffractie en temperatuur-geprogrammeerde desorptie onderzoeken, en daarna het ontledingsgedrag met statische SIMS. Als laatste blijft de reactie tussen twee moleculen, zoals tussen CO en NO. Dit is een zeer belangrijke reactie in de drie-

wegkatalysator, die in de uitlaat van alle niet te oude op benzine rijdende auto's is gemonteerd.

Wanneer de reactie tussen CO en NO op rhodium bij lage bezettingsgraad verloopt, komen we geen verrassingen tegen. De NO moleculen vallen bij lage temperatuur uit-een, en rond kamertemperatuur begint de reactie tussen CO en O atomen tot CO₂ op gang te komen. De overgebleven stikstofatomen vormen N₂ bij hoge temperatuur. We kunnen een reactieschema opschrijven, waarin we van elke elementaire stap de kinetische parameters kennen [5,6]:

Elementaire Reactiestap	Activeringsenergie en Pre-exponentiële Factor ^{a)}	
	Rhodium (111)	Rhodium (100)
$\text{NO}_{\text{ads}} + * \rightarrow \text{N}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{ads}}$	65 ± 5 kJ/mol 10 ^{11 ± 1} s ⁻¹	37 ± 3 kJ/mol 10 ^{11 ± 1} s ⁻¹
$\text{CO}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{ads}} \rightarrow \text{CO}_2 + 2 *$	67 ± 3 kJ/mol 10 ^{7.3 ± 0.2} s ⁻¹	90 ± 7 kJ/mol 10 ^{11.2 ± 0.7} s ⁻¹
$\text{N}_{\text{ads}} + \text{N}_{\text{ads}} \rightarrow \text{N}_2 + 2 *$	118 ± 10 kJ/mol 10 ^{10 ± 1} s ⁻¹	215 ± 10 kJ/mol 10 ^{15 ± 0.5} s ⁻¹

*: onbezette adsorptieplaats op het oppervlak

a) In de Arrheniusvergelijking wordt de reactiesnelheidsconstante (k) van een elementaire reactiestap beschreven als $k = A \exp(-E_{\text{act}}/RT)$, waarin A de pre-exponentiële factor, E_{act} de activeringsenergie, R de gas constante en T de temperatuur is [4].

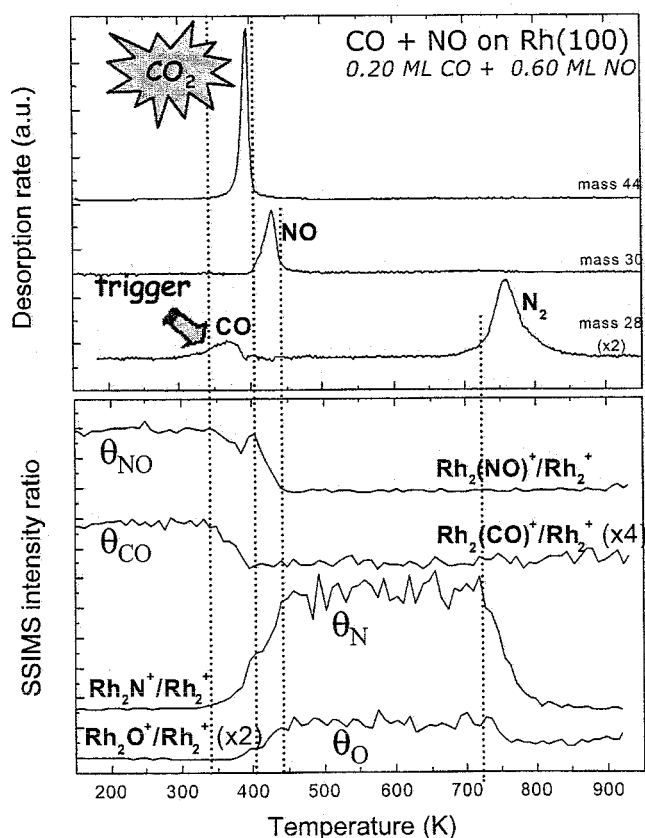
De getallen maken duidelijk dat de activeringsenergieën sterk afhangen van het gebruikte oppervlak. Het meer open en dus reactievere Rh(100) oppervlak splitst de NO gemakkelijker, maar heeft meer moeite om N₂ los te laten dan het Rh(111) oppervlak. Dit komt doordat de stikstofatomen sterker binden aan Rh(100). Al deze getallen gelden voor lage bezettingsgraad, dat wil zeggen, als de NO en CO moleculen ongestoord op het oppervlak aanwezig zijn.

Bij hoge bezettingsgraad verloopt de reactie tussen CO en NO heel anders, zie figuur 7. De NO dissociatie wordt nu geblokkeerd door de aanwezigheid van teveel buren, en eigenlijk gebeurt er niets tot de temperatuur is bereikt waarbij een beetje CO van het oppervlak desorbeert (zie pijl). Vanaf nu gaat alles heel snel: Op de vrijgekomen ruimte valt NO uiteen, de O-atomen reageren direct met het nog aanwezige CO tot CO₂ dat direct desorbeert en zodoende nog meer ruimte creëert voor de dissociatie van NO. In wezen treedt hier een oppervlakte-explosie op die getriggerd wordt door de desorptie van een beetje CO. Omdat de temperatuur inmiddels veel hoger is dan nodig voor de dissociatie van NO en de vorming van CO₂, en doordat CO₂ vorming lege plaatsen op het oppervlak achterlaat, verlopen de reacties explosief. Het experiment van figuur 7 vormt een opmerkelijke manifestatie van de invloed van laterale interacties en blokkerings-effecten. Het is dankzij de unieke combinatie van SIMS en TPD dat we deze reactie zo compleet in beeld hebben kunnen brengen.

In de komende jaren zal ons onderzoek zich blijven richten op het in kaart brengen van katalytische reactiemechanismen en het bepalen van kinetische gegevens van elementaire stappen in deze mechanismen. Hier is veel behoefte aan. Een recent boek van Gabor Somorjai [7] illustreert met talrijke tabellen dat de aandacht van oppervlaketwetenschappers met name is uitgegaan naar het bestuderen van structuren en van geadsorbeerde moleculen. De "Grand Database of Surface Science" (die overigens slechts in overdrachtelijke zin bestaat) bevat voornamelijk adsorptie-energieën, ordeningsstructuren, en turn-overfrequenties van katalytische reacties, maar nauwelijks kinetische parameters van elementaire oppervlakte-reacties. Toch zijn juist dit soort gegevens met de opkomst van modelleren op basis van microkinetische modellen heel hard nodig. Ook theoretici vragen meer en meer om harde getallen over reactiesnelheden van elementaire stappen. Met de combinatie van SIMS, TPD en HREELS apparatuur heeft de TUE een sterke positie opgebouwd voor het bestuderen van oppervlaktereacties die in de toekomst verder uitgebouwd zal worden.

Dankwoord

Bij deze dank ik onze technicus, Tiny Verhoeven, en de Centrale Technische Dienst onder leiding van Peer Brinkgreve en Theo Maas voor het opbouwen en in stand houden van de apparatuur, en Arthur de Jong, Herman Borg, Martijn van Hardeveld, Marco Hopstaken, Wouter van Gennip en Ralf Linke voor hun werk in onze groep. Enkele van hun resultaten zijn in dit artikel verwerkt.



Figuur 7.

De volledige reactie tussen CO en NO op een vol oppervlak in beeld gebracht door TPD en SIMS. Door dat er op het volledig bezette oppervlak geen ruimte is voor NO dissociatie verloopt er geen enkele reactie totdat er gas van het oppervlak desorbeert, in dit geval CO. Daarna verlopen de overige reacties explosief (met dank aan Marco Hopstaken, TU Eindhoven, 1998).

Referenties

- [1] J.W. Niemantsverdriet, Spectroscopy in Catalysis, an Introduction, VCH, Weinheim, 1993.
- [2] A.M. de Jong en J.W. Niemantsverdriet, Thermal desorption analysis: Comparative test of ten commonly applied procedures, Surface Sci. 233 (1990) 355-365.
- [3] R.M. van Hardeveld, R.A. van Santen en J.W. Niemantsverdriet, Kinetics and mechanism of NH₃ formation by the hydrogenation of atomic nitrogen on rhodium (111), J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 998-1005.
- [4] R.A. van Santen en J.W. Niemantsverdriet, Chemical Kinetics and Catalysis, Plenum Press, New York, 1995.
- [5] M.J.P. Hopstaken en J.W. Niemantsverdriet, Lateral interactions in the dissociation of NO on Rh(100) and Rh(111), J. Phys. Chem., in druk.
- [6] H.J. Borg, J.F.C.-J.M. Reijerse, R.A. van Santen, en J.W. Niemantsverdriet, The dissociation kinetics of NO on Rh(111) as studied by temperature programmed static secondary ion mass spectrometry and desorption, J. Chem. Phys. 101 (1994) 10052-10063.
- [7] G.A. Somorjai, Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, Wiley, New York, 1994.