

Química a l'escala atòmica

Miquel Salmeron *

Materials Science Division, Lawrence Berkeley Laboratory
University of California, Berkeley. CA 94720. EUA

Introducció

En un número previ d'aquesta revista (Salmeron, 1994) vaig presentar dues tècniques de microscòpia desenvolupades durant la dècada dels anys 80 que van revolucionar el món de la física i química de superfícies. Aquestes tècniques es coneixen amb les inicials del seu nom en anglès: STM (*scanning tunneling microscope*) i AFM (*atomic force microscope*). Hi ha diversos aspectes que són únics d'aquests dos microscopis i que van valer als seus descobridors el Premi Nobel de Física del 1986. Les imatges que produeixen poden assolir resolució atòmica de forma directa ja que no cal, com a les tècniques de difracció de raigs X o d'electrons (les tècniques més utilitzades per determinar la posició dels àtoms en un cristall), l'existència d'ordre o periodicitat en el material. L'STM i l'AFM són d'utilització i aplicació força universal, car no necessiten el buit per a la seva bona operació, al contrari d'altres tècniques d'espai directe d'alta resolució, com ara els microscopis electrònics de rastreig o transmissió. De fet, tant l'STM com l'AFM treballen perfectament en l'aire, en el buit (per a mostres que ho requereixen) o dins d'un líquid. Tots aquestes avantatges s'afegeixen a la seva simplicitat de disseny i a un preu relativament baix de construcció i d'operació.

Després d'un breu recordatori sobre el funcionament de l'STM, ens concentrarem en aquest article en una de les moltes àrees en què aquest microscopi està causant un impacte profund, i fa possibles estudis i descobriments no somiats fins ara. Aquesta àrea és la dels processos químics a les superfícies dels materials. Aquests processos són crucials en la catàlisi química on els àtoms i molècules que han de reaccionar només ho fan quan estan adsorbits en la superfície d'un material especial (el catalitzador), que en facilita la reacció. Són també importants en els fenòmens d'atac i corrosió, per exemple d'àcids en metalls. En medicina són importants en els processos que ocorren a les superfícies de les membranes i en els que ocorren en les superfícies dels implants d'ossos i teixits en el medi del cos humà. L'adsorció de certs elements químics controla la pro-

tecció de les superfícies, la seva contaminació i passivació per a determinats processos. Altres àrees afins inclouen els contactes entre sòlids, el creixement de nous materials, les unions metall-semiconductor en microelectrònica, les soldadures, les coles d'enganxar, la lubrificació per reduir la fricció, etc.

Aquí, però, no discutirem aplicacions pràctiques com les mencionades, sinó que repassarem amb exemples del meu laboratori el que hem après, i estem aprenent encara, sobre els processos més elementals de la física i química de superfícies, intentant respondre a preguntes com ara: on s'adsorbeixen els àtoms i molècules, com interaccionen entre ells, com es mouen i com reaccionen. Com veurem aviat, l'STM permet la visualització de la superfície a l'escala atòmica i un seguiment àtom a àtom d'aquests processos elementals.

Com funciona el microscopi STM

El funcionament de l'STM es basa en el fenomen quàntic de l'efecte túnel. Els electrons, confinats dins dels sòlids pels potencials atractius dels nuclis constituents, penetren, en arribar a la superfície un xic més enllà del punt en què la seva energia iguala la del potencial atractiu. A partir d'aquest punt, doncs, la seva energia cinètica esdevé negativa i el seu vector d'ona, imaginari. Per això la probabilitat de trobar l'electró fora de la superfície decreix exponencialment amb la distància. Aquesta penetració cap enfora és de l'ordre de la llargada d'ona dels electrons al nivell de Fermi, o sia d'un àngstrom ($1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$) aproximadament. En el microscopi STM una punta conductora molt aguda (amb radi mitjà d'uns pocs centenars d'Å) s'apropa a uns pocs Å de la superfície de la mostra, de tal manera que alguns dels electrons que penetren dins la barrera el travessin completament (per això se'n diu efecte túnel) i passin a la punta, si provenen de la mostra, o viceversa. En la figura 1 es representen esquemàticament el procés túnel i la configuració del microscopi. Variant el voltatge aplicat entre punta i mostra podem seleccionar el rang d'energies dels electrons que poden passar per efecte túnel. En d'altres paraules, el corrent túnel detectat conté informació de l'estructura electrònica local de la mostra i de la punta. Com que la probabilitat túnel decau exponencialment amb la separació entre punta i mostra (un factor 10

*Miquel Salmeron (Santa Coloma de Farners, 1944) és doctor en física per la Universidad Autònoma de Madrid (1975). Ha estat professor i investigador en diverses universitats d'arreu del món, i actualment és membre del Lawrence Berkeley Laboratory.

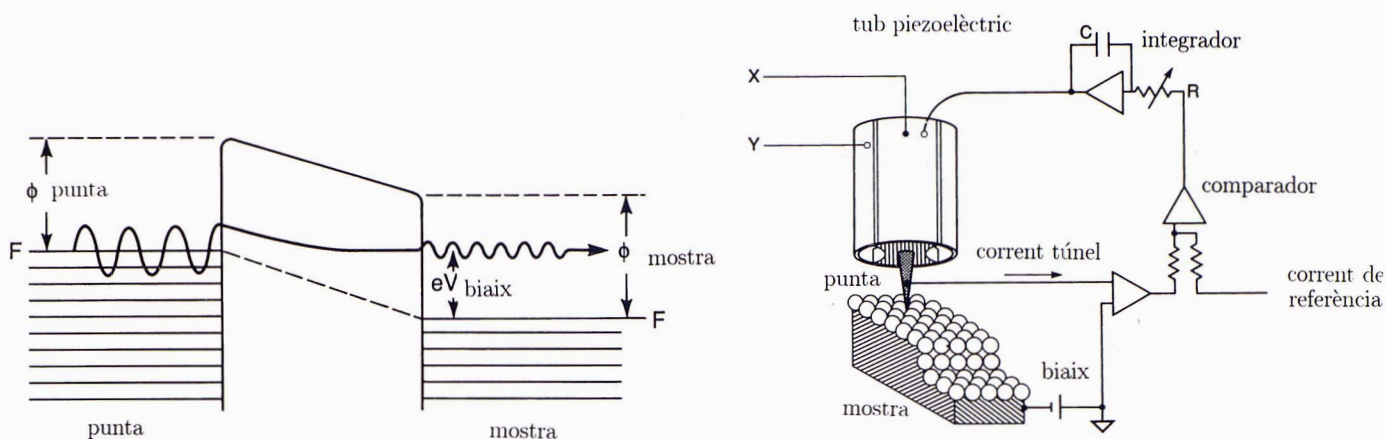


Figura 1: (a) Diagrama energètic de l'efecte quàntic del túnel, base. L'eix vertical correspon a l'energia i l'horitzontal, a la distància. Un petit voltatge aplicat entre els elèctrodes determina l'energia dels estats electrònics que poden passar per efecte túnel i la direcció del corrent elèctric. En el microscopi, un elèctrode és la mostra i l'altre una punta molt fina. (b) Esquema d'operació d'un STM. La punta fina del microscopi està muntada en un tub de ceràmica piezoelèctrica. Voltatges aplicats deformen el tub en les tres direccions de l'espai amb precisió d'àngstroms. El corrent túnel de la punta es compara amb un valor de referència. La imatge STM així generada es presenta en forma d'un mapa de colors amb intensitats proporcionals a la distància o separació de la punta

per cada Å), regulant el corrent túnel es té una gran sensibilitat a les distàncies, de l'ordre de fraccions d'Å.

On es col·loquen els àtoms a la superfície?

Aquesta és potser una de les preguntes més velles i importants que s'han fet els científics des de fa molt temps i que cal resoldre per poder entendre l'estructura de les superfícies i el mecanisme de les reaccions que hi tenen lloc. Aquest aspecte cristal·logràfic ha estat investigat fins ara amb tècniques basades sobretot en difracció. Per la seva naturalesa, però, la difracció ens impedeix de veure defectes de la superfície car aquests estan en forma desordenada, en general. Tanmateix, és en els defectes on la reactivitat química és més elevada i són els defectes els que determinen el tipus i la cinètica de la reacció que tindrà lloc.

Per il·lustrar el potencial de l'STM escollirem el cas del sofre adsorbit sobre una superfície de reni paral·lela al pla basal (0001). Com que el reni és un metall molt reactiu, els experiments s'han aconduït en un buit elevat, al voltant de 10^{-10} torr (unes 10^{-13} atmosferes). Segons la densitat de sofre adsorbit, es formen diverses estructures ordenades, la primera de les quals correspon a una concentració de S del 25%, és a dir, un àtom de S per cada quatre de Re. Els vectors de la cèl·lula unitat d'aquesta capa ordenada de S són paral·lels als del substrat de reni i tenen una dimensió doble que la d'aquest en les dues direccions. Per això se'n diu 2×2 en la nomenclatura de superfícies. La imatge de la figura 2a correspon a aquesta estructura. El sofre s'adsorbeix entre tres àtoms de reni, tal com s'indica en l'esquema

de la figura 3a. L'existència d'espais desocupats entre àtoms de S indica que la interacció mútua entre S i S és repulsiva a primers veïns. Això és un fenomen prou conegut i passa en molts altres substrats i adsorbats, particularment en aquells amb cert caràcter iònic. Els adsorbats s'eviten, per dir-ho així, almenys a primers veïns.

Un fenomen inesperat, i que ara com ara només ha estat observat en aquest substrat de reni, té lloc quan la densitat del S adsorbit excedeix el 25% (Ogletree et al., 1991; Hwang et al., 1991). Tot i la repulsió esmentada entre els S veïns, que impedeixen la formació de dímers, apareixen grups de tres àtoms en posicions veïnes formant un triangle (trímers), tal com es mostra en la figura 2b. Com que estan desordenats, aquests trímers són invisibles per tècniques de difracció. La seva formació és una clara manifestació de la no-additivitat de les forces entre parelles d'àtoms. Aquest fenomen és degut segurament que hi ha petites modificacions en la posició dels àtoms de reni a sota del S que no es veuen en les imatges i que alteren el balanç d'energia.

A mesura que augmenta la densitat del sofre adsorbit, el nombre de trímers augmenta, sempre arranjats de forma desordenada i barrejats amb els monòmers, que continuen formant l'estructura 2×2 . Quan el recobriment arriba a $\sim 40\%$ els trímers s'ordenen i formen una bellíssima estructura que mostrem en la figura 2c. Es pot apreciar que hi ha dues menes de trímers, girats 60° entre si. L'un s'assenta sobre un àtom de reni de la primera capa del metall; l'altre, sobre un lloc

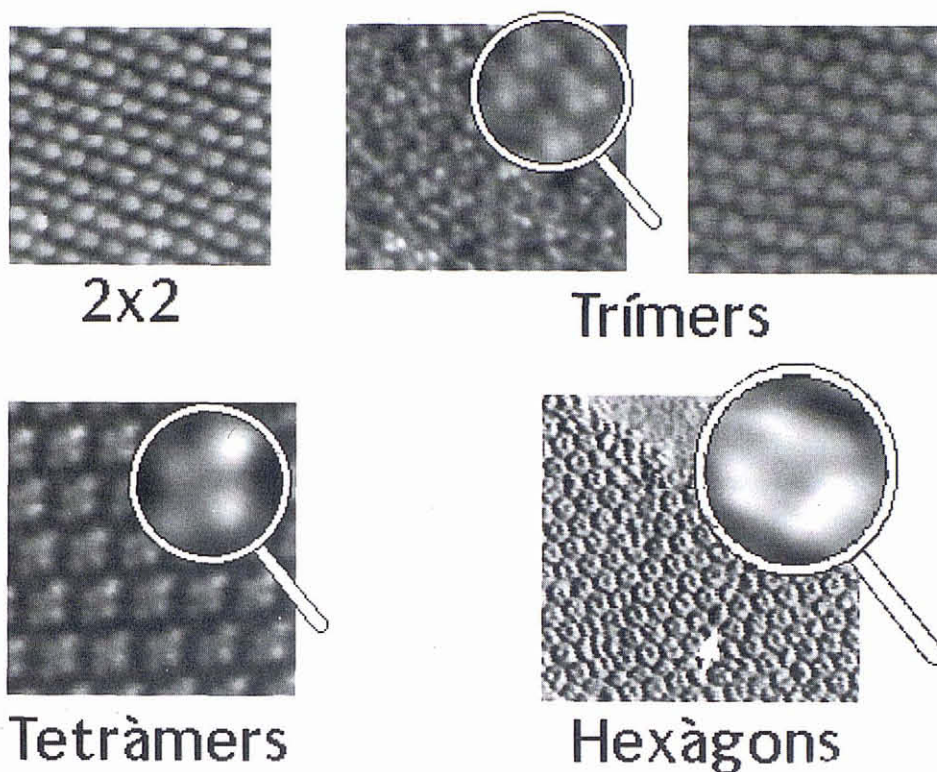


Figura 2: Imatges STM d'una superfície de Re(0001) amb diferents recobriments de sofre. Els àtoms apareixen com a màxims de probabilitat túnel, que es representa en l'escala de grisos. (a) Estructura 2×2 . Els màxims corresponents als àtoms estan separats per $5,5\text{\AA}$, dues vegades la distància Re-Re. (b) Trímers de S desordenats. La lupa emmarca una ampliació. (c) Estructura formada per trímers de S ordenats. Els trímers no estan resolts en els seus components i apareixen com a petits triangles. (d) Tetràmers en forma de rombe. Noteu que el vèrtex del rombe és més intens. (e) En l'altra estructura el S forma hexàgons arranats de forma periòdica. Les distàncies S-S en els agregats són sempre les del substrat de Re ($2,75\text{\AA}$)

buit. L'esquema de la figura 3c mostra la disposició dels àtoms. Si continuem afegint sofre fins al 50% de monocapa, es formen dues noves estructures ordenades, formades per quatre àtoms (tetràmers) en forma de rombe, i també hexàgons tal com es pot apreciar en les figures 2d i 2e. Aquest recobriments del 50% és el màxim que es pot aconseguir i la superfície queda saturada de S.

Aquestes agrupacions d'àtoms de sofre –trímers, tetràmers i hexàgons–, no són molècules de tipus S_n , com podria pensar-se atesa la tendència d'aquest element a formar polimorfs. Per contra, un examen detallat de les imatges demostra que la distància S-S és sempre, dins d'una dècima d'Å, igual a la distància Re-Re, és a dir $2,75\text{\AA}$, mentre que la distància S-S en els compostos S_n és $2,0 \pm 0,1\text{\AA}$.

En les imatges de la figura 2d, els tetràmers que apareixen tenen una distribució desigual d'intensitat entre

els seus àtoms constituents. És a dir, la probabilitat túnel és més gran quan la punta és al damunt d'un dels àtoms (per simetria aquest àtom ha de ser el de la diagonal principal del rombe, vegeu la figura 3d). Això és un fenomen que reflecteix l'estructura electrònica i no necessàriament la topografia. En altres paraules, encara que els quatre S del tetràmer estiguin a la mateixa alçada sobre el Re, la densitat local d'estats i, per tant, el corrent túnel són més grans en un d'ells. Aquest és un aspecte interessantíssim de l'STM: no sols ens dona imatges resoltes atòmicament sinó que, a més, d'aquestes se'n pot extreure informació electrònica local. Això s'explota molt en estudis de semiconductors i permet de trobar densitats locals d'estats amb resolució atòmica, alineacions de les bandes, etc.; per si sol aquest aspecte de l'STM mereix un article separat i, per tant, malauradament, l'haurem de deixar de banda ara com ara.

Aquest estudi del sofre sobre reni i d'altres estudis

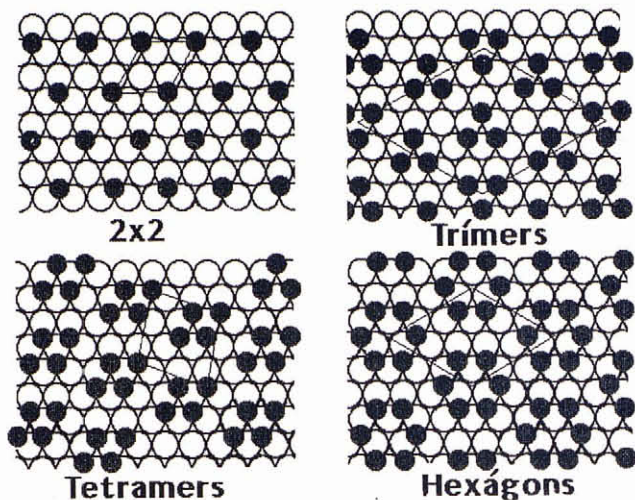


Figura 3: Esquema de la posició relativa dels àtoms de S (cercles foscos) i del Re (cercles blancs), corresponent a les imatges de la figura anterior. S'hi ha dibuixat també la cella unitat de l'estructura del S

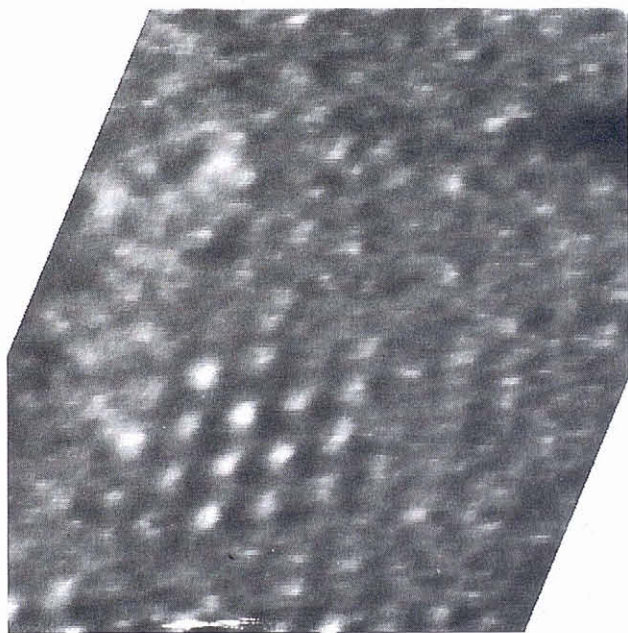
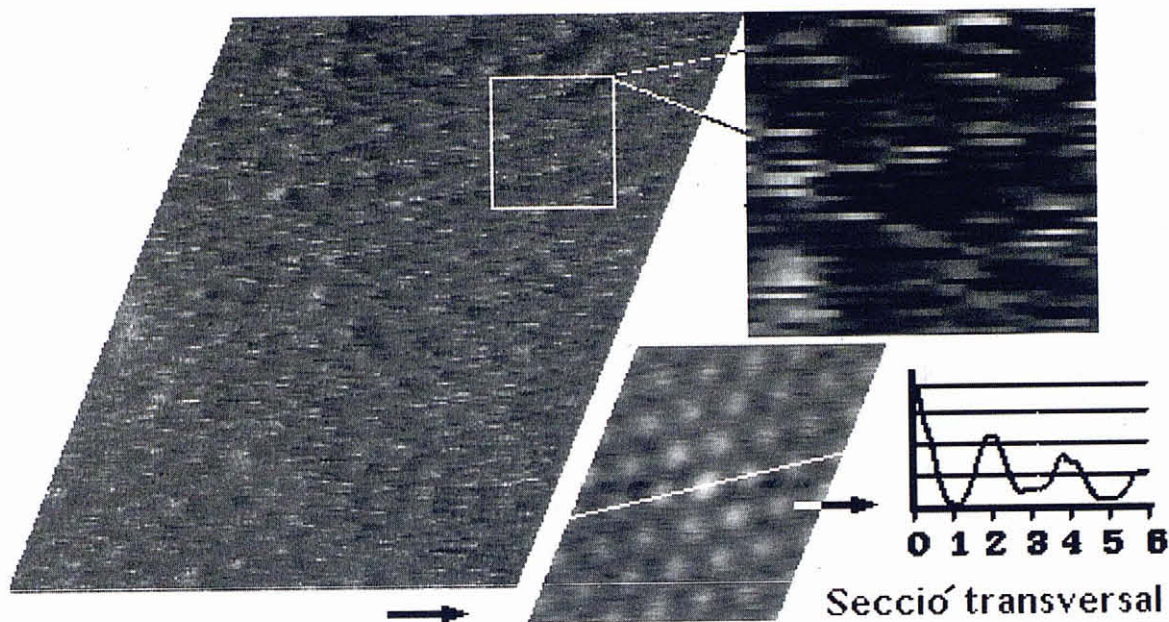


Figura 4: Imatge de S sobre reni en un recobriments d'aproximadament el 18%, que mostra una illa de sofre amb estructura interna 2×2 . Aquesta imatge ha estat presa a una velocitat de 10 segons per línia. El mateix efecte s'obté filtrant imatges preses més ràpidament. Es pot veure que els àtoms de les vores de l'illa apareixen menys intensos. Això és degut al fet que el seu temps de residència és limitat, ja que contínuament intercanvien posicions amb els llocs veïns fora de l'illa. A temperatura ambient el temps mitjà de residència és d'1 mil·lissegon.

semblants en altres metalls són importants perquè el sofre és un dels verins de catalitzadors més universal i ens ajuden a entendre la seva acció bloquejadora de llocs d'adsorció envers d'altres adsorbats. Mentre que la passivació de la superfície pel S pot ser molt dolenta per a un catalitzador, és bona en canvi per a la lubricació. Per això el S és un constituent present a molts compostos lubricants, que deuen la seva acció a la formació d'una capa de S passivadora que impedeix la reacció del substrat (el reni) amb d'altres elements, per exemple un altre metall, durant un contacte mecànic, o amb l'oxigen de l'aire, que condueix a la corrosió. En un altre experiment vam poder comprovar que el reni amb una monocapa de S saturant pot ser exposat a l'aire i reintroduït en la cambra de buit sense que mostri cap contaminació d'O o C, almenys dins el límit de la sensibilitat de l'espectroscòpia Auger (un 0,1% de capa).

Interacció entre adsorbats

Ara examinarem com es pot utilitzar l'STM per estudiar les interaccions entre àtoms adsorbats, tornant a l'exemple del S sobre el Re (0001). Ja hem vist que, en recobriments fins al 25%, els àtoms s'eviten i no ocupen posicions contigües en el Re. Tammateix formen una estructura ordenada quan el recobriments és del 25%, l'estructura 2×2 de la figura 2a. La formació d'aquesta estructura pot ser deguda a l'existència d'interaccions atractives a segons veïns, al costat de la repulsiva a primers, o pot reflectir el simple manteniment de la màxima distància possible entre àtoms quan la densitat s'apropa al 25%. Per saber-ho dipositem ara una quantitat de sofre inferior al 25% i examinem el que passa. La imatge de la figura 4 ens en mostra el resultat (Dunphy et al., 1993). Amb una quantitat de S de $\sim 15\%$, veiem que es formen illes amb estructura 2×2 . Això ens diu immediatament que la interacció és atractiva altrament no es formarien illes. Si examinem, però, la imatge amb detall veurem que els àtoms de les vores de l'illa apareixen menys intensos que els del mig. Això és degut al fet que el S no s'està quiet sinó que salta contínuament i ràpidament d'una posició a la veïna quan és a la vora d'una illa, mentre que no es mou en l'interior perquè no hi ha llocs a segons veïns buits. La velocitat d'escombratge de la punta de l'STM és de l'ordre d'uns 10 segons per línia en aquesta imatge, amb un total de 128 línies per imatge i 128 píxels per línia. Durant el temps de residència sobre l'àrea ocupada per un àtom de S, aquest ha entrat i sortit de l'àrea de la punta moltes vegades, de manera que el corrent túnel integrat és menor que si l'àtom fos estacionari. Per això té una aparença menys intensa a les vores. Si escombrarem 10 vegades més ràpidament, però, es poden veure els àtoms o les "fraccions" d'àtoms individuals, tal com mostra la figura 5. En les condicions d'escombratge



Imatge de correlació espacial

$$C(\vec{r}) = \sum_{\vec{v}} I(\vec{v}) \times I(\vec{v} + \vec{r})$$

Figura 5: Imatge STM de S sobre Re presa ràpidament i sense filtrar. El recobriment de S és de $\sim 15\%$. La imatge és borrosa perquè els àtoms de S es mouen contínuament. L'ampliació de la dreta mostra segments d'intensitat de l'amplada d'un àtom de S al llarg de la línia d'escombratge de la punta. Molts àtoms ja no són a la mateixa posició en la línia següent

usades aquí, els àtoms de S estan estacionaris durant unes poques línies, i per això la imatge té un aspecte borros i està feta d'una col·lecció de segments de la llargada d'un àtom (uns 10 píxels). A partir del temps mitjà de residència en un nus de la xarxa del Re, a la temperatura ambient d'aquests experiments ($\sim 1\text{ms}$), deduïm que l'energia d'activació per saltar entre llocs veïns (igual a l'energia d'activació per a la difusió) és de $0,7 \pm 0,1\text{eV}$.

Una anàlisi més detallada d'aquest tipus d'imatges permet d'extreure'n més informació encara. Fem la hipòtesi que hi ha una correlació entre les intensitats túnel en diferents píxels de la imatge, a causa que els àtoms de S passen la majoria del temps residint només en els nusos de la xarxa (vegeu figures 2a i 3a), que són els llocs de quimioadsorció. La distribució espacial local del S ve determinada per l'equilibri termodinàmic, a la temperatura de l'experiment, corresponent al valor de l'energia d'interacció entre sofres. Experimentalment obtenim aquesta distribució espacial aplicant la fórmula

de correlació:

$$C(\vec{R}) = \sum_{\vec{v}} I(\vec{v}) \times I(\vec{v} + \vec{R})$$

on \vec{v} és un vector de posició que recorre tots els píxels de la imatge (amb certes condicions de frontera que ometem aquí per simplicitat); $I(\vec{v})$ és la intensitat túnel experimental en el píxel \vec{v} . En la figura 5 es mostra un mapa de la funció $C(\vec{R})$ corresponent a una imatge STM, juntament amb una secció a través de l'origen, tal com s'indica. Es pot apreciar immediatament que la distribució de probabilitat és nul·la a primers veïns, cosa que indica la repulsió ja esmentada. També es pot veure que hi ha un màxim a segons veïns corresponent a l'atracció entre S a segons veïns. Després hi ha una oscil·lació de probabilitat d'ocupació que minva ràpidament. Aquesta funció pot mirar-se com la distribució de densitat d'un líquid bidimensional i ens diu que durant la difusió, el S manté una estructura local de 2×2 (ocupació de segons veïns i exclusió dels primers), amb un

radi d'abast de tres o quatre distàncies atòmiques. Ometrem aquí el procés més rigorós d'anàlisi que ens permet d'obtenir, a partir de corbes com aquestes per a diferents recobriments de S, l'energia d'interacció atractiva entre parelles a segons veïns, que resulta ser de 25 meV.

encara les posicions de primers veïns, cosa que com ja hem vist no passa en el cas del Re. En l'experiment de coadsorció, després de formar l'estructura 2×2 , exposem la superfície al CO, introduint aquest gas a la cambra en dues etapes. Primer fins que la pressió augmenta des

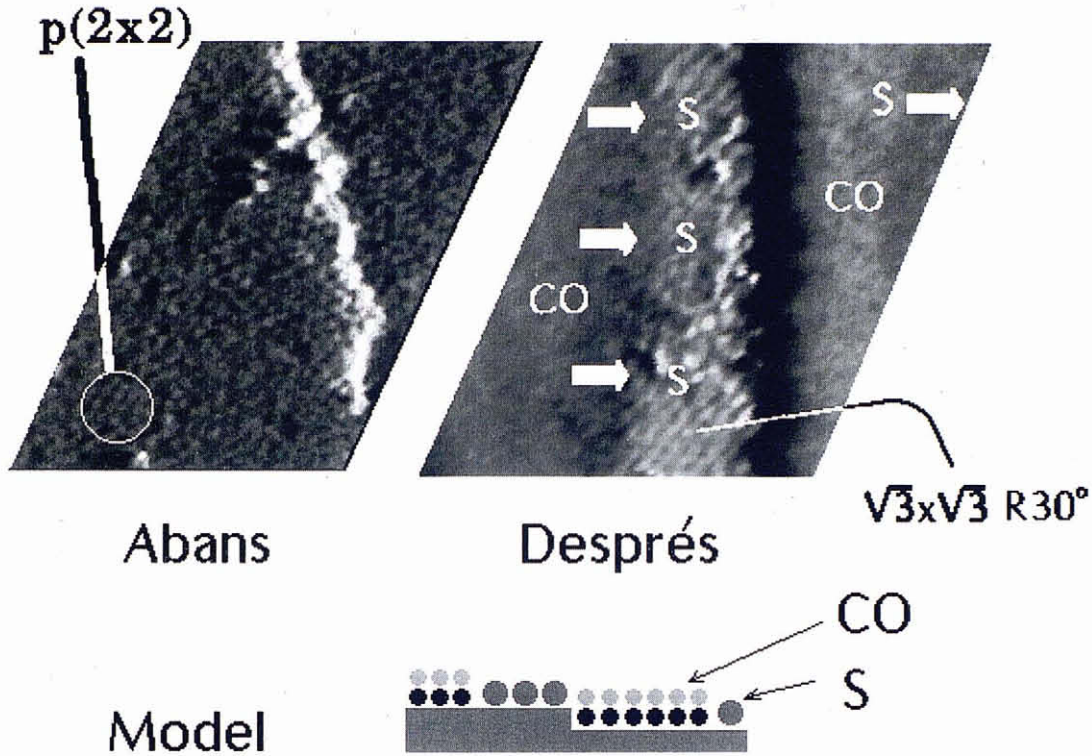


Figura 6: Esquerra: imatge STM de S sobre Pt(111) a un 25% de recobriments. L'estructura original 2×2 (encara visible en àrees petites com l'emmarcada pel cercle), es desordena. La banda intensa en direcció aproximadament diagonal és un escaló monoatòmic de la superfície del platí. Dreta: imatge obtinguda després d'exposar la mostra a 10^{-6} torr de CO. El CO s'ha adsorbit prenent espai a partir de la part baixa dels escalons i desplaçant el S vers l'altre extrem de les terrasses. El CO no és visible en la imatge. L'esquema de sota les imatges mostra l'arranjament dels adsorbats

Coadsorció d'espècies diferents

Ara passem a un segon exemple que mostra la importància, i també la complexitat de les interaccions entre adsorbats. Es tracta d'una mostra de platí, amb una superfície paral·lela a la cara (111), és a dir, amb estructura hexagonal com en el cas anterior, on s'hi coadsorbeixen sofre i monòxid de carboni (Dunphy et al., 1994). Tot sol, el S adopta una estructura 2×2 quan la seva densitat és del 25%, igual que en el cas anterior del reni; com calia esperar, les imatges són molt similars a la de la figura 2a, i corresponen també a l'esquema de la figura 3a. Si hi afegim més sofre, fins a un 33% de monocapa, el sofre adopta una estructura ordenada però amb periodicitat diferent. Els nous vectors unitat estan girats 30° respecte dels de la cara (111) del platí i a més són més $\sqrt{3}$ vegades més llargs. Per això s'anomenen $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R 30° . En aquesta estructura, el sofre evita

del seu valor inicial de 10^{-10} torr, fins a 10^{-8} torr i després fins a 10^{-6} torr. El que s'observa al principi és que l'estructura del S es desordena parcialment. La imatge de l'esquerra de la figura 6 correspon a aquesta situació (McIntyre et al., 1995). En aquesta imatge es pot veure un escaló del platí (zona més intensa en direcció aproximadament diagonal) i molts puntets que corresponen als àtoms de S. Una àrea encara ben ordenada s'ha emmarcat amb un cercle. Al cap d'una estona d'haver augmentat la pressió de CO fins a 10^{-6} torr, la superfície té l'aspecte imatge de la dreta. El que ha passat és el següent. El CO s'adsorbeix creant-se espai a còpia de desplaçar el S lateralment. Aquest queda així forçat a formar l'estructura més densa que hem anomenat $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R 30° . Si desorbim el CO escalfant la mostra fins a uns 400°C —el S no es desorbeix fins a més de 1.000°C , ja que forma un enllaç químic amb el Pt molt més fort que el del CO— el sofre s'escampa

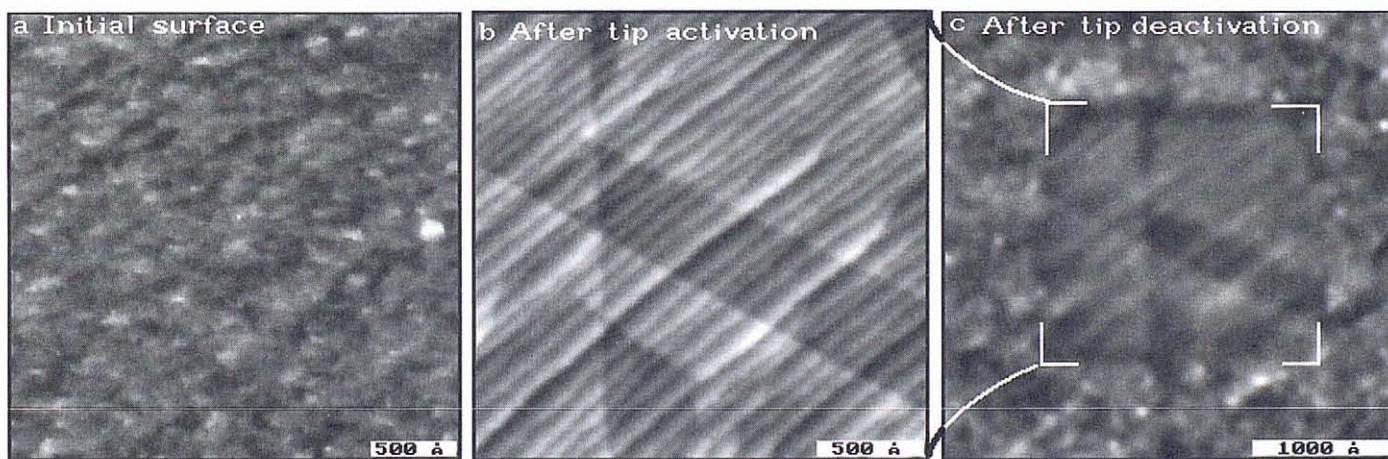
altra vegada i recupera l'estructura 2×2 . Hi ha dos punts que cal comentar ara. Un és que, com es pot apreciar, no es "veuen" molècules de CO en la imatge de la dreta, sinó tan sols una zona llisa i uniforme. En part, això és degut al fet que la probabilitat túnel a través del CO és més petita que a través del S, la qual cosa el fa menys visible. L'altra raó, i més important, és que el CO es mou molt de pressa a temperatura ambient sobre el Pt, moltíssim més que el S sobre el Re de l'apartat anterior. Per això en les imatges STM preses a temperatura ambient és molt difícil veure'l. Hi ha diverses lliçons que podem treure d'aquests resultats. Una és que el CO i el S formen estructures bidimensionals segregades, és a dir, són immiscibles. L'altra és que l'acció bloquejadora atribuïda normalment al sofre no és perfecta, sinó que el S pot ser desplaçat i deixa lliures molts llocs de Pt per a l'adsorció d'altres espècies químiques. Això evidentment té implicacions importants en els mecanismes de la catàlisi en atmosferes denses on molts gasos competeixen per llocs de la superfície del catalitzador. Finalment, la forma curiosa en què la segregació té lloc, totalment inesperada i mai fins ara vista en cap sistema, ens informa dels mecanismes fonamentals de la cinètica d'interacció d'adsorbats. A part d'una petita adsorció inicial barrejant-se amb el S, que és inestable, el CO ocupa els llocs de les terrasses

a prop dels escalons de platí, començant per la part de baix. El S és empès cap enfora de l'àrea i acaba concentrat a l'extrem de la terrassa i vers la part alta de l'escaló.

Nanocatàlisi amb la punta de l'STM

Com a darrer exemple de les possibilitats que l'STM ha obert i que està obrint encara, mostrarem un resultat obtingut recentment que té fortes implicacions en la catàlisi química i també un abast molt ample amb vista a la manipulació de la matèria a l'escala nanomètrica.

Com ja hem dit abans, una de les grans virtuts de l'STM és que no té restriccions ambientals quant a la seva operació. El microscopi treballa en l'aire, en el buit i fins i tot immers dins d'un líquid. Així que aquest microscopi és ideal per omplir el forat informatiu de més de 10 ordres de magnitud que separa els estudis fonamentals de superfícies, fets en buits elevats (de 10^{-10} a 10^{-6} torr), i els problemes més pràctics de química que tenen lloc de vegades a pressions de fins a alguns centenars d'atmosferes. Amb aquesta idea, vam construir fa uns anys un microscopi STM que treballa dins d'una cambra de reacció, on la mostra de catalitzador pot ser exposada a diversos gasos a pressions elevades (McIntyre et al., 1993). Aquest microscopi ens ha permès d'estudiar en detall l'estructura de diferents superfícies



Punta passivada

Punta activada

Punta passivada

Figura 7: Imatges que mostren l'acció catalítica local d'una punta de platí. La imatge de l'esquerra mostra partícules de carboni parcialment hidrogenat, produïdes per la descomposició tèrmica de propilè adsorbit sobre Pt(111). Les partícules són planes (d'1 Å a 2 Å d'alçada) i ocupen tota l'amplada de la terrassa de Pt. Els nombrosos escalons travessen la imatge en diagonal. Noteu l'escala de distàncies. La imatge del mig s'ha obtingut després d'"activar" la punta amb un impuls d'1 mil·lisegon de voltatge d'1 volt aproximadament. La imatge mostra només el substrat de platí net. La vida mitjana de la punta en estat net és d'uns pocs minuts. Un cop desactivada, la punta es comporta normalment tal com es pot veure en la imatge de la dreta presa en aquestes condicions. La imatge és més ampla i inclou la zona catalitzada anteriorment (centre de la imatge)

de platí en atmosferes d' H_2 , O_2 , CO i de diversos hidrocarburs. Aquests estudis estan publicats en revistes especialitzades on poden ser consultats (McIntyre et al., 1993).

En aquest treball descriurem un resultat, de primer antuvi inesperat, i després, com totes les coses, entès i anticipat. La reacció que s'estudiava era la descomposició tèrmica del propilè sobre Pt (111). Després d'escalfar la mostra amb aquest hidrocarbur adsorbit i en presència d'1 atm de CO a $250^\circ C$, es formen partícules de carboni, parcialment hidrogenades, com a resultat de la pèrdua d'hidrogen i de la polimerització parcial dels fragments. Aquestes partícules tenen una forma plana i circular d'1 Å o 2 Å d'alçada, i ocupen tota l'amplada de les terrasses del Pt, separades per escalons monoatòmics. Després d'aquesta descomposició parcial, el CO es treu i la cambra s'omple d'una mescla d' H_2 i propilè, o bé d' H_2 pur, a 1 atmosfera. El punt crucial de l'experiment és que en aquest STM s'utilitzava un punta de platí, metall que com se sap és molt actiu en la descomposició de l'hidrogen. Normalment aquesta acció catalítica del platí no té lloc llevat que el metall estigui net, car altrament l' H_2 no s'hi adsorbeix eficientment i, per tant, no s'hi pot descompondre en els dos àtoms constituents. Normalment tots els metalls, fins i tot en el buit, tenen les superfícies contaminades com a mínim per una monocapa d'espècies químiques diverses, si no es que hagin estat netejats molt acuradament. És en aquest estat de contaminació —normalment per una capa de carboni— que la punta de Pt pren les imatges habituals que ens mostren les partícules d'hidrocarburs mencionades. La imatge de l'esquerra de la figura 7 n'és un exemple. Les partícules de carboni parcialment hidrogenat hi apareixen agrupades en forma de bandes en la direcció diagonal, que és la direcció dels escalons del platí. Per observar l'acció catalítica de la punta de Pt en atmosfera d'hidrogen cal doncs netejar-la. Això ho aconseguim aplicant un impuls d'1 millisegon de voltatge d'aproximadament 1 volt a la punta durant uns mil·lisegons. L'intens camp elèctric entre punta i superfície que en resulta (recordem que les puntes tenen un radi de pocs centenars d'Å), és prou per arrencar la capa de contaminants i fins i tot alguns àtoms de Pt de la punta. Com que l'atmosfera és molt rica en H_2 , la punta és manté neta durant uns quants minuts després de l'impuls de voltatge. Si prenem una imatge en aquest estat net o activat, totes les partícules d'hidrocarburi són eliminades en l'àrea escombrada, tal com es mostra en la imatge del mig de la figura 7. L'estat net i actiu de la punta no dura més enllà d'uns pocs minuts, la desactivació es nota immediatament en la cessació de la seva acció catalítica. Per exemple, si després de desactivar-se la punta prenem una imatge d'una àrea més ampla que l'anterior (dreta de la figura 7), veurem clarament en

el seu centre l'àrea de la imatge anterior, despullada de partícules. La punta es pot reactivar simplement aplicant-li un altre impuls d'1 millisegon de voltatge. Tots aquests efectes només s'observen en atmosferes riques en H_2 , a pressions per damunt d'1 torr. No tenen lloc en canvi si la punta és d'or, per exemple, ja que aquest metall no és capaç de descompondre l' H_2 . El que succeeix és el següent: la punta de Pt descompon la molècula d' H_2 i queda així recoberta de protons. A la distància típica de separació entre punta i superfície durant l'adquisició de la imatge d'uns pocs Å, els protons poden ser transferits a la molècula de la superfície, en aquest cas la partícula d'hidrocarburi. Aquest protó transferit la hidrogena molt eficaçment i en causa la descomposició (hidrogenòlisi en termes químics) en fragments petits que es desorbeixen o bé esdevenen molt mòbils i no donen lloc a contrast en la imatge (McIntyre et al., 1994).

És ben clara la implicació d'aquesta nanocatàlisi per puntes de platí, ja que permet estudiar amb gran resolució espacial diferències en reactivitat de les superfícies. També ens diu que és possible dibuixar motius i figures químiques, amb vista a la microfabricació, si no en forma pràctica ara com ara, almenys en el laboratori per explorar nous conceptes i idees.

Epíleg

El que he intentat mostrar en aquest article és que gràcies a aquests nous microscopis, la ciència i la tecnologia de superfícies està experimentant una revolució profunda i de gran abast. Per primera vegada els científics són capaços de seguir reaccions i processos amb precisió atòmica, desvetllant incògnites fins ara impossibles de solucionar. Avui hem explorat algunes aplicacions químiques. Les aplicacions a semiconductors, contactes p-n, barreres Shottky, pous quàntics, etc. són igualment espectaculars (Zheng, et al., 1994). Altres àrees de gran impacte com la biologia en imatges d'ADN, proteïnes, etc., s'estan obtenint amb l'AFM, avenç impensable fa poc. A més a més, la punta del microscopi es pot considerar com una eina nanomètrica per a les tasques més diverses i espectaculars. Des de provocar reaccions químiques a escala local atòmica, fins a moure àtoms (vegeu el meu article anterior en aquesta revista), etc. Una nova aplicació, descoberta recentment en el laboratori de l'autor, és la possibilitat d'operar l'AFM en un nou mode, que permet de visualitzar superfícies de líquids, materials fins ara exclosos del món de la microscòpia d'alta resolució.

És, a més, una tecnologia assequible, ja que fins i tot un laboratori modest té la capacitat de construir aquests instruments. Conclou dient que tot i els més de quinze anys d'existència, l'STM i l'AFM encara estan donant sorpreses quant a les seves possibilitats.

Referències

- SALMERON, M., *Revista de Física*, 3, 4, (1992).
- OGLETREE, D.F., HWANG, R.Q., ZEGLINSKI, D.M., LÓPEZ VÁZQUEZ-DE- PARGA, A., SOMORJAI, G.A. i SALMERON, M., Scanning tunneling microscopy studies of sulfur overlayers on the Re(0001) surface, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B9**, 886 (1991).
- HWANG, R.Q., ZEGLINSKI, D.M., LÓPEZ VÁZQUEZ-DE- PARGA, A., OGLETREE, D.F., SOMORJAI, G.A., SALMERON, M. i DENLEY, D.R., Formation of sulfur clusters on Re(0001) surfaces observed with the STM, *Phys. Rev.*, **B44**, 1914 (1991).
- DUNPHY, J.C., SAUTET, P., OGLETREE, D.F., DABBOUSSI, O. i SALMERON, M., Scanning-tunneling-microscopy study of the surface diffusion of sulfur on Re(0001), *Phys. Rev.*, **B47**, 2320 (1993).
- DUNPHY, J.C., McINTYRE, B.J., GÓMEZ, J., OGLETREE, D.F., SOMORJAI, A. i SALMERON, M., Coadsorbate induced compression of sulfur overlayers on Re(0001) and Pt(111) by CO, *J. Chem. Phys.*, **100**, 6092 (1994).
- McINTYRE, B.J., SALMERON, M. i SOMORJAI, G.A., An in situ STM determination of a kinetic pathway for the coadsorbate-induced compression of sulfur by CO on Pt(111), *Surf. Sci.*, **323**, 189 (1995).
- McINTYRE, B.J., SALMERON, M. i SOMORJAI, G.A., A variable pressure/temperature scanning tunneling microscope for surface science and catalysis studies, *Rev. Sci. Instrum.*, **64**, 687 (1993).
- McINTYRE, B.J., SALMERON, M. i SOMORJAI, G.A., In situ scanning tunneling microscopy study of platinum (110) in a reactor cell at high pressures and temperatures, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A11**, 1964 (1993).
- McINTYRE, B.J., SALMERON, M. i SOMORJAI, G.A., 'Nano-catalysis' by the tip of a scanning tunneling microscope operating inside a reactor cell, *Science*, **265**, 1415 (1994).
- ZHENG, J.F., LIU, X., NEWMAN, N., WEBER, E.R., OGLETREE, D.F. i SALMERON, M., Scanning tunneling microscopy studies of Si donors (Si_{Ga}) in GaAs, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 1490 (1994).
- ZHENG, J.F., WALKER, J.D., SALMERON M. i WEBER E.R., Interface segregation and clustering in strained-layer InGaAs/GaAs heterostructures studied by cross-sectional scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. Letts.*, **72**, 2414 (1994).
- HU, J., XIAO, X.D., OGLETREE, D.F. i SALMERON, M., Imaging the condensation and evaporation of molecularly thin films of water with nanometer resolution, *Science*, **268**, 267 (1995).
- HU, J., XIAO, X.D. i SALMERON, M., Scanning polarization force microscopy: A technique for imaging liquids and weakly adsorbed liquids, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 476 (1995).

(Ve de la pàgina 29)

l'interior de les neurones. La indeterminació quàntica ha estat vista tant com un element creador d'universos considerats com a fluctuacions quàntiques o com a creador de possibilitats de llibertat en un món regit per lleis deterministes. Alguns autors han suggerit que un element clau en la distinció entre cervell i ordinador seria una teoria quàntica de la gravitació.

Per altra banda, la matemàtica ha arribat, a partir del teorema de Gödel, a diverses limitacions de les possibilitats de decidibilitat en sistemes axiomàtics. En el cas del problema cervell-ment, les subtileses

lògiques poden tenir un paper especialment important. Alguns autors es pregunten si un ordinador limitat a operacions no algorísmiques pot arribar a les mateixes potencialitats del cervell, capaç d'operacions no algorísmiques. D'altres, es pregunten pel tipus de lògica seguida pel cervell, que probablement sigui una lògica borrosa o difusa més que no pas la lògica clàssica. També en el cas de la cosmologia, hom es pregunta si en l'univers de l'època de Planck té sentit parlar de geometria o de nombres tal com els hem definit, o si no hauria de ser descrit per un llenguatge completament diferent al de les nostres matemàtiques.

En definitiva: la interacció física-cervell proporciona molts estímuls a la curiositat. Si la física ha sentit l'interès per l'espai exterior i ha estat capaç de convertir en problemes observacionals qüestions que abans eren exclusivament metafísiques (i que no per això deixen de tenir un vessant metafísic), l'estudi del cervell presenta també un camp científicament i filosòficament apassionant, molt més complex i menys elaborat que l'estudi del cosmos exterior. Sentir-ne la curiositat ens duu, també, a voler saber més física.

David Jou