

Gerhard Ertl y el Premio Nobel de Química 2007: "por sus estudios de procesos químicos en superficies s3lidas"

Rodolfo Miranda

Resumen: El Premio Nobel de Química de 2007 ha sido concedido a Gerhard Ertl, un científico alemán de 71 años, con un enorme prestigio, agradable personalidad y excepcional talento. Desde finales de los años 70, Ertl ha sido pionero en la introducci3n de técnicas extraordinariamente sofisticadas para estudiar la interacci3n de moléculas con superficies s3lidas, en las que las superficies monocristalinas a estudiar se mantienen aisladas de la atm3sfera en el interior de un recipiente de ultra alto vacío.

Palabras clave: Premio Nobel, ciencia de superficies, ultra alto vacío, catálisis, proceso Haber-Bosch.

Abstract: The Nobel Prize in Chemistry 2007 has been awarded to Gerhard Ertl, a German scientist 71 years old, with an enormous prestige, kind personality and exceptionally talented. At the end of the 70's, Ertl pioneered the introduction of extremely sophisticated techniques to investigate the interaction of molecules with solid surfaces. The monocrystalline surfaces under investigation were encapsulated in an ultra high vacuum camera and isolated from the atmosphere.

Keywords: Nobel Prize, surface science, ultra high vacuum, catalysis, Haber-Bosch process.

Una fría mañana de principios de 1981 atraves  la tortuosa Sophienstrasse hasta alcanzar la imponente puerta del Instituto de Físico-Química de la Universidad de Munich y entr  en aquel edificio del XIX para incorporarme al grupo de investigaci3n de Gerhard Ertl como becario postdoctoral Humboldt. En aquel edificio de piedra oscurecido por el tiempo, entre sus pasillos recubiertos de madera, sus despachos de techos inalcanzables y sus sombríos laboratorios, Ertl estaba poniendo en marcha el grupo de investigaci3n multidisciplinar que le permitirá abordar su sueño.

Gerhard Ertl había nacido en 1936, en un suburbio de Stuttgart y se había formado como físico en la Universidad de Stuttgart con Heinz Gerischer, del Instituto Max Planck de Investigaci3n en Metales de Stuttgart, al que acompaño a la Universidad Técnica de Munich en 1962. All  obtuvo la tesis doctoral en 1965 y la habilitaci3n dos años después. Siguiendo la muy sana costumbre alemana de cambiar de universidad para obtener su primera posici3n permanente, Ertl, acept3 a los 31 años una cátedra de Físico-Química en la Universidad de Hannover, donde se ocup3 del problema científico que había despertado su imaginaci3n mucho tiempo antes. Y no estaba en el campo tradicional de la física, sino que se originaba en sus sueños juveniles con los grandes descubrimientos de la química alemana de comienzos del siglo XX. En particular, en la figura contradictoria y trágica de Fritz Haber, descubridor de la síntesis del amoniac o en los años 1905-1908, Premio Nobel de Química en 1918, fiel y leal servidor del imperio alemán en la Primera Guerra mundial y, más tarde, despreciado y marginado por los nazis por su origen judío. Fritz Haber había ilustrado de forma paradigmática la importancia esencial de los catalizadores para facilitar la reacci3n de síntesis del amoniac o. Muchos investi-



R. Miranda

Catedrático de Física de la Materia Condensada de laUAM
Director del IMDEA Nanociencia
Facultad de Ciencias, M3dulo C-IX, 3  planta
Ciudad Universitaria de Cantoblanco, E-28049 Madrid
Universidad Aut3noma de Madrid (UAM)
C-e: rodolfo.miranda@uam.es
Recibido: 13/11/2007. Aceptado: 26/11/2007.

gadores habían intentado desvelar el mecanismo de esa reacci3n de importantes consecuencias econ3micas y técnicas. Los procesos relevantes parecían ocurrir en las superficies de los catalizadores, pero  c3mo ocurrían en detalle los procesos at3micos asociados a la reacci3n?  era posible entender la acci3n de un catalizador a nivel at3mico?  ser a posible mejorarlo de una manera predictiva, superando el habitual método de prueba y error?



Figura 1. El científico Gerhard Ertl.

Gerhard Ertl empez3 a organizar en Hannover el equipo de investigaci3n que le permitirá abordar estos problemas, en el que destacaban Jürgen Küppers, Klaus Christmann, y Klaus Wandelt. En 1973 el todavía joven Gerhard Ertl recib o la llamada de la Universidad de Munich para sustituir a Georg-Maria Schwab como director del Instituto de Físico-Química de la universidad, traslad3 a su equipo y comenz3 a desarrollar su plan de acci3n. Gracias al desarrollo de la carrera espacial y la industria de semiconductores, a mediados de los años sesenta se empez3 a disponer en los laboratorios de tecnología de Ultra Alto Vacío (UHV), lo que permitía fabricar campanas de experimentaci3n donde mantener una muestra en condiciones de atm3sfera controlada, evitando la contaminaci3n superficial, inevitable en condiciones de vacío menos exigente. Además, al mantener la superficie de la muestra libre de contaminaci3n y en vacío, era posible examinarla con técnicas experimentales, más comunes en física, que empleaban haces de partículas cargadas (electrones o iones) incidentes y analizaban las partículas extra idas de la muestra. De este modo, se podía estudiar la interacci3n de moléculas con superficies s3lidas, revelando los detalles de los procesos elementales que tenían lugar durante esta interacci3n con una precisi3n sin precedentes.

La decisi3n de desarrollar un programa experimental en el que se estudiase como sistemas modelos la interacci3n de moléculas sencillas como CO, N₂, O₂, NO, H₂, etc con super-

ficies de monocristales (en los que los átomos estuviesen ordenados espacialmente) met licos y aleaciones en UHV, requería una planificación cuasi-militar y una capacidad sobrehumana de atraer talento y gestionarlo adecuadamente. En efecto, era preciso agrupar científicos procedentes de terrenos diversos, desde físicos experimentales hasta químicos de diversas especialidades, pasando por teóricos de estado sólido, químico-físicos experimentados en espectroscopías moleculares y expertos capaces de desarrollar nuevos instrumentos y técnicas experimentales para caracterizar los complejos sistemas objeto de estudio.

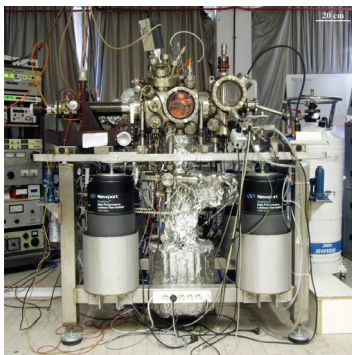


Figura 2. Campana de Ultra Alto Vacío equipada con los instrumentos de varias técnicas experimentales modernas de ciencia de superficies.

Gerhard Ertl tuvo la capacidad y el talento de hacerlo, construyendo pacientemente una metodología nueva, creando un grupo de trabajo de enorme talento y encontrando el modo de renovarlo bajo su dirección, siempre suave en las formas, pero férrea en la persecución de los objetivos científicos. Así, Ertl, cre  una nueva disciplina a medio camino entre la física y la química: la moderna ciencia de superficies.

Hay que poner en valor que en aquel momento hacía falta una fe considerable para sostener que la información obtenida en esas condiciones tan alejadas de la realidad (ultra alto vacío, bajas temperaturas, superficies monocristalinas, reducidas concentraciones moleculares) podía ser relevante para comprender y mejorar el funcionamiento de un catalizador real (alta presión, elevadas temperaturas, partículas metálicas dispersas en una matriz de óxidos, alta concentración molecular). Ertl fue capaz de transmitir esta visión al reducido grupo de jóvenes al que me incorpor  aquella mañana de enero de 1981, y, al mismo tiempo, conseguir el más amplio respeto por parte de sus colegas establecidos en otras universidades, de manera que la ciencia de superficies adquirió rápidamente un prestigio muy notable y una popularidad creciente.

Bajo su dirección, se desarrolló la técnica de Difracción de Electrones de Baja Energía (Low Energy Electron Diffraction, LEED), heredera directa de la primera observación de difracción de electrones en la superficie un cristal de NiO(111) en 1927 por Clinton Davisson y Lester Germer, que le valió al primero el Premio Nobel de Física en 1937. Con esta nueva técnica, que Ertl había empleado por primera vez durante su habilitación en 1967, se envía un haz de electrones de baja energía (del orden de 100 eV) sobre la superficie de un monocristal que se mantiene en UHV. Los electrones de este rango de energías tienen longitudes de onda del orden de 0.1 nm, comparables con las distancias interatómicas en un cristal, pero, además, no penetran en el interior del cristal más que unas pocas capas atómicas (debido a su fuerte

interacción con el sólido) y, por tanto, al difractarse traen de vuelta información sobre la red cristalina, tamaño de la celda unidad y contenido de ésta *en la superficie* de la muestra. Inmediatamente, fue posible comprobar que el orden cristallino, incluso de las superficies limpias, era muy distinto del existente en el volumen: los átomos de la superficie se organizan de modos muy imaginativos para compensar la disminución en el número de vecinos a que est n sometidos. Superficies limpias de metales, semiconductores y óxidos empezaron a mostrar reconstrucciones superficiales de distinto grado de complejidad.

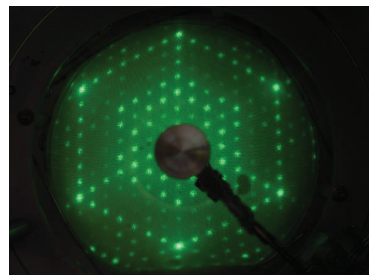


Figura 3. Diagrama de difracción de electrones de baja energía (LEED) obtenido sobre una superficie de Si(111) que muestra una reconstrucción 7x7.

Sin embargo donde las sorpresas fueron más frecuentes fue al descubrir la asombrosa variedad de estructuras ordenadas que aparecían al absorber moléculas simples en superficies. La comparación cuantitativa de la intensidad experimental de los haces difractados en función de la energía de los electrones incidentes con la intensidad calculada, permitió determinar la geometría de las moléculas absorbidas y su sitio de absorción sobre la superficie. La estructura de los adsorbatos se determinó por medio de análisis dinámico de las intensidades difractadas en LEED a través de una fructífera colaboración con Michel van Hove y Wolfgang Moritz.¹

El enlace de las moléculas con la superficie, la posición en energía de sus orbitales moleculares, y la modificación de éstos producida por la interacción con el sustrato, así como si las moléculas estaban absorbidas intactas o se habían disociado durante la absorción, eran cuestiones fundamentales que se abordaron sistemáticamente en el grupo de Ertl mediante el desarrollo de la técnica de Espectroscopía de Fotoelectrones con radiación Ultravioleta o Rayos X (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS y X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS). La espectroscopía UPS se derivaba directamente del efecto fotoeléctrico, cuya explicación en términos de cuantos de luz o fotones le valió a Albert Einstein el Premio Nobel de Física en 1921 y, en 1923, a Robert Millikan, el hombre que al intentar probar que la ecuación de Einstein para el efecto fotoeléctrico era errónea, verificó experimentalmente su exactitud. La demostración inicial de la espectroscopía de electrones de alta resolución (XPS) le valió el Premio Nobel de Física a Kai Siegbahn en 1981, lo que fue un acicate considerable para el grupo de Munich. Usando fondos conseguidos por Ertl de la universidad de Munich, se montó un espectrómetro de UPS en el que la muestra se mantenía en UHV a 30K², cuyo montaje y puesta punto fue la primera tarea que se me encomend  al incorporarme al grupo.

Armado con las sofisticadas herramientas experimentales antes descritas, el grupo de jóvenes ilusionados que dirigió Ertl abord  el estudio de los mecanismos at micos detallados

Gerhard Ertl y el Premio Nobel de Química 2007: por sus estudios de procesos químicos en superficies sólidas

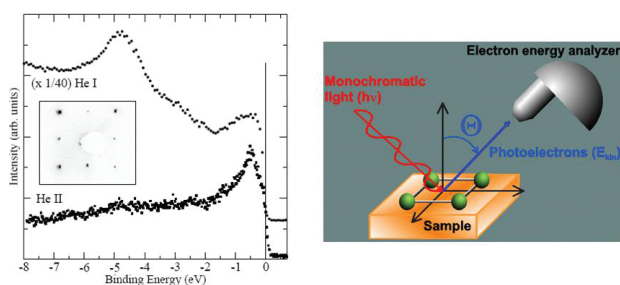


Figura 4. Espectro UPS de media monocapa de N adsorbido sobre Fe(100). El pico alrededor de 5 eV corresponde al nivel 2p del N atómico. La figura recuadrada muestra el diagrama de difracción de electrones LEED (Cortesía de Cristina Navío y colaboradores en el Laboratorio de Superficies de la UAM (LASUAM)). Esquema de la técnica de Espectroscopía de Fotoelectrones.

de la síntesis de amoníaco. El catalizador empleado en la práctica consistía en partículas de Fe con hidróxido potásico añadido depositadas sobre un soporte de alumina, y, desde el punto de vista básico, el conocimiento acumulado se podía resumir en estas palabras de Paul Emmet: "*The experimental work of the past 50 years leads to the conclusion that the rate determining step in ammonia synthesis is the chemisorption of nitrogen. The question, however, as to whether the nitrogen species is molecular or atomic, is still not conclusively resolved*" (1975).

Ertl y sus colaboradores estudiaron la interacción de N_2 y H_2 con superficies monocristalinas de Fe de distinta orientación,³ desarrollaron técnicas que mantenían las superficies a bajas temperaturas para congelar los procesos y poder identificar los estados intermedios⁴ y depositaron controladamente átomos de K a las superficies de Fe para simular el efecto de los promotores añadidos a los catalizadores y estudiar su efecto.⁵ En esta serie memorable de publicaciones, Ertl y su grupo demostraron, a través del uso inteligente de las herramientas de ciencia de superficies que el paso que limita la velocidad global de la reacción es la *disociación* de N_2 y que la especie activa es N atómico, disociativamente adsorbido en la superficie de Fe, que es hidrogenado paso a paso. En un elegante broche final, fue posible determinar cada paso de la reacción y las energías involucradas en ellos, como resume la Figura 5.

Una de las mayores habilidades de Gerhard Ertl ha sido siempre su capacidad para reconocer muy pronto el potencial de los desarrollos científicos incipientes, incorporarse a ellos y, con su talento natural, dirigir el campo. Así lo hizo en 1982, cuando llegaron a Munich los rumores del desarrollo en los laboratorios de IBM en Zurich de un nuevo Microscopio de

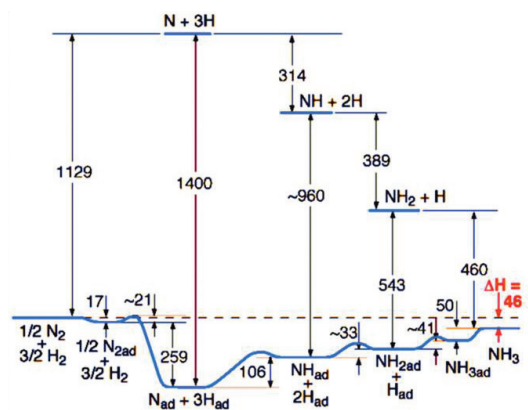


Figura 5. Esquema de las energías involucradas en el proceso de síntesis del amoníaco.

Efecto Túnel (Scanning Tunneling Microscope, STM) por Gerd Binnig y Heinrich Rohrer, que les valdría el Premio Nobel de Física en 1986. Mientras muchos investigadores aún permanecían escépticos, Ertl, comisionó a Jurgen Behm para que construyera un STM que permitiera visualizar con resolución atómica los cambios de las superficies durante las reacciones y los procesos de difusión de las especies moleculares sobre aquellas. Siguiendo su método de reinvestigar los problemas cuando nuevas técnicas permitían estudiarlo con mayor precisión, Ertl volvió a las reconstrucciones superficiales. La primera imagen a escala atómica de la compleja reconstrucción de la superficie de Au(111) fue obtenida por Johannes Barth y Harald Brune en el grupo de Ertl.⁶

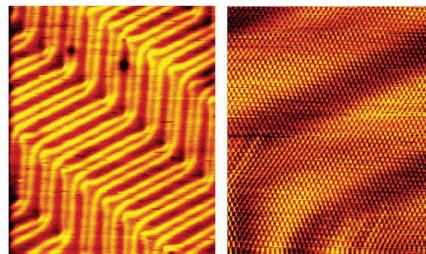


Figura 6. Imagen STM de la reconstrucción superficial de Au(111) en UHV tomada por Roberto Otero y colaboradores del LASUAM con un microscopio STM de baja temperatura. El ancho de la imagen es 65 nm. La figura a la derecha muestra resolución atómica en esta superficie.

Pero, además, Gerhard Ertl no descuidó la transferencia de los resultados obtenidos en UHV a las condiciones reales de trabajo de los catalizadores, demostrando que la superficie de un catalizador comercial del proceso Haber-Bosch en las condiciones reductoras en que se usaba estaba compuesta esencialmente por Fe y K, de modo que los resultados de UHV eran extrapolables a condiciones reales. Pronto se desarrollaron catalizadores más eficientes para la síntesis del amoníaco. Este éxito fue la base de un programa de investigación con industrias que permitió que una parte esencial de los actuales catalizadores que encontramos en los tubos de escape de los coches se desarrollara en los laboratorios del grupo de Ertl a principios de los años 80. Esta parte del ciclo se había cerrado. Nadie dudaba ahora que el conocimiento obtenido en sistemas modelo y mediante experimentos en condiciones ideales era utilizable para mejorar resultados prácticos.

En 1986 Ertl, ya una figura universalmente respetada, recibió una oferta que no pudo rechazar para incorporarse como profesor honorario a las universidades Libre (FU) y Técnica (TU) de Berlín y sustituir a su antiguo director de tesis, Heinz Gerischer como director del Instituto Fritz Haber de la Sociedad Max Planck en Berlín. Allí tuvo la oportunidad de disponer de medios abundantes para explotar su madurez intelectual y lo hizo con tal brillantez que resultados, colaboradores, descubrimientos y reconocimientos se fueron acumulando. El departamento de Físico-Química del Fritz Haber llegó a tener más de 100 colaboradores, incluyendo estudiantes y personal de gestión. Tras la caída del muro, fue nombrado en 1996 profesor de la Universidad Humboldt, lo que le convirtió en la primera persona que simultaneaba esta posición en las tres universidades de Berlín.

Una de las reacciones más estudiadas en el grupo de Ertl ha sido la oxidación del CO. En ella, una molécula quimisorbida de CO reacciona con un átomo de oxígeno, también quimisorbido sobre la superficie (tras la rotura de la correspondiente molécula de O_2), para formar una molécula de CO_2 débil-

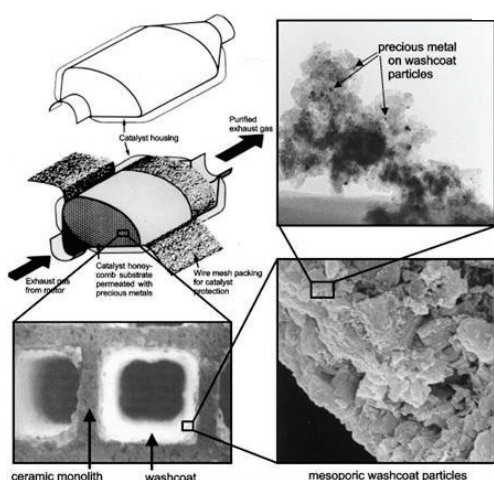


Figura 7. Catalizador del tubo de escape de un automóvil.

mente ligada a la superficie, de tal manera que la puede abandonar con facilidad. Durante su investigación de la oxidación catalítica de CO sobre superficies de platino, Ertl y su estudiante J. R stig descubrieron en 1982⁷ que la cantidad de CO₂ producido oscilaba con el tiempo: era el modelo más simple del importante fenómeno de oscilaciones cinéticas en la velocidad de reacción, hasta entonces encontrado sólo en reactores técnicos. En 1977 Ilya Prigogine había recibido el Premio Nobel de Química por sus contribuciones a la termodinámica de no-equilibrio y a la teoría de estructuras disipativas, pero nada así era conocido en superficies.  Cu l era el mecanismo molecular detrás de la cinética no-lineal?

Gerhard y su grupo realizaron un legendario conjunto de experimentos que les permitieron desarrollar un modelo microscópico para estos fenómenos no lineales.⁸ Y la clave era la presencia de una reconstrucción superficial en el Pt. En las superficies (100) y (110) de Pt se produce una reconstrucción para reducir la tensión superficial. La absorpci n de CO eliminaba la reconstrucción superficial de la superficie limpia de Pt(100), lo que facilitaba la adsorpci n de oxígeno sobre ella, ya que el coeficiente de captura era mayor en la superficie sin reconstruir. La mayor presencia de los reactantes aumentaba la velocidad de formación de CO₂, que, al resorberse, permitía que la superficie reconstruyera, lo que volvía a comenzar el ciclo. Como resultado de esta alternancia entre las fases reconstruidas y sin reconstruir de la superficie del catalizador la velocidad de la reacción oscilaba.

Las oscilaciones temporales representan el comportamiento integral del sistema. Sin embargo, en las reacciones oscilatorias las variables de estado del sistema dependen también de las coordenadas espaciales. Ertl se ha caracterizado particularmente por su habilidad para diseñar experimentos que aislaran e identificaran los puntos clave de los problemas en que se ha ocupado. Así, que una vez descubiertas las oscilaciones temporales, Ertl encargó a Rotermund el desarrollo de un microscopio de fotoemisión (PEEM) que permitiese visualizar espacialmente los cambios estructurales y de recubrimiento que ocurren en la superficie durante la reacción.⁹ Como las oscilaciones son fenómenos mesoscópicos, una resolución por debajo de la micra era suficiente y el resultado (ver Figura 8) fue la observación de hermosísimas oscilaciones espacio-temporales de las zonas ricas en CO y O, respectivamente, con patrones espirales, ondas propagantes y estacionarias y comportamientos caóticos.¹⁰

El paso final de solución de este problema, tras el modela-

do teórico, fue el desarrollo de un microscopio elipsométrico, que permitió seguir las oscilaciones espacio-temporales de la reacción in-situ, esto es, en presencia de una fase gaseosa a presión atmosférica.¹¹

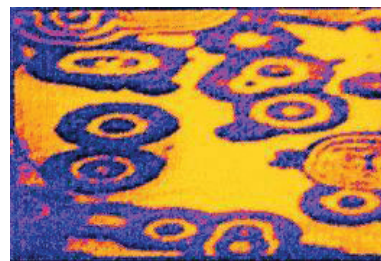


Figura 8. Imagen de una superficie de Pt durante la reacción de oxidación del CO. Las áreas azules son ricas en CO y las amarillas en O.

Ertl y su grupo han realizado asimismo innumerables estudios de cinética y dinámica de reacciones usando técnicas de haces moleculares para investigar la dispersión reactiva de moléculas por superficies y, más tarde, en combinación con espectroscopía láser, han estudiado la distribución de energía entre los grados de libertad rotacionales, vibracionales y traslacionales durante estos procesos. Las últimas actividades científicas de Gerhard Ertl antes de su retiro en 2004 se han concentrado en el desarrollo de técnicas de bombeo y medida, usando láseres de femtosegundo para estudiar procesos ultrarrápidos en superficies, en especial la dinámica de electrones durante fotoexcitación y la excitación de moléculas adsorbidas,¹² fenómenos relevantes para la deserción inducida por láser, un campo en el que Gerhard Ertl ya publicó un artículo en 1972.

Gerhard Ertl ha tenido más de 100 doctorandos, incontables colaboradores, postdocs, becarios y premiados Humboldt. Muchos de ellos se han convertido en científicos prestigiosos. Estoy seguro que para todos ellos representa un honor haber trabajado con el científico excepcional que ha recibido el Premio Nobel de Química de 2007, y, que todos guardan en sus corazones los recuerdos del ser humano lleno de bonhomía, sentido del humor y trato exquisito con el que compartieron algún tiempo.

Bibliografía

- [1] R. Imbhil, R. J. Behm, G. Ertl, W. Moritz, *Surface Sci.* **1982**, *123*, 129–140.
- [2] R. Miranda, S. Daiser, K. Wandelt, G. Ertl, *Surface Sci.* **1983**, *131*, 61–91.
- [3] F. Bozso, G. Ertl, M. Grunze, *J. of Catalysis* **1977**, *49*, 18–41.
- [4] G. Ertl, S. B. Lee, M. Weiss, *Surface Sci.* **1982**, *114*, 515–526.
- [5] G. Ertl, M. Weiss, S. B. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *60*, 391–394.
- [6] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, R. J. Behm, *Phys. Rev. B*, **1990**, *42*, 9307–9318.
- [7] G. Ertl, P.R. Norton, J. R stig, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 177–180.
- [8] R. Imbhil, M. P. Cox, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 3519–3534.
- [9] H. H. Rotermund, W. Engel, M. Kordesch, G. Ertl, *Nature*, **1990**, *343*, 355–357.
- [10] S. Jakubith, H. H. Rotermund, W. Engel, A. Von Oertzen, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 3013–3016.
- [11] G. Ertl, *Science*, **1991**, *254*, 1750–1755.
- [12] T. Hertel, E. Knoesel, M. Wolf, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 535–538.