

Реакции на молекулярно- и атомно-модифицированных поверхностях

«Сухой» гетерогенный катализ = surface science

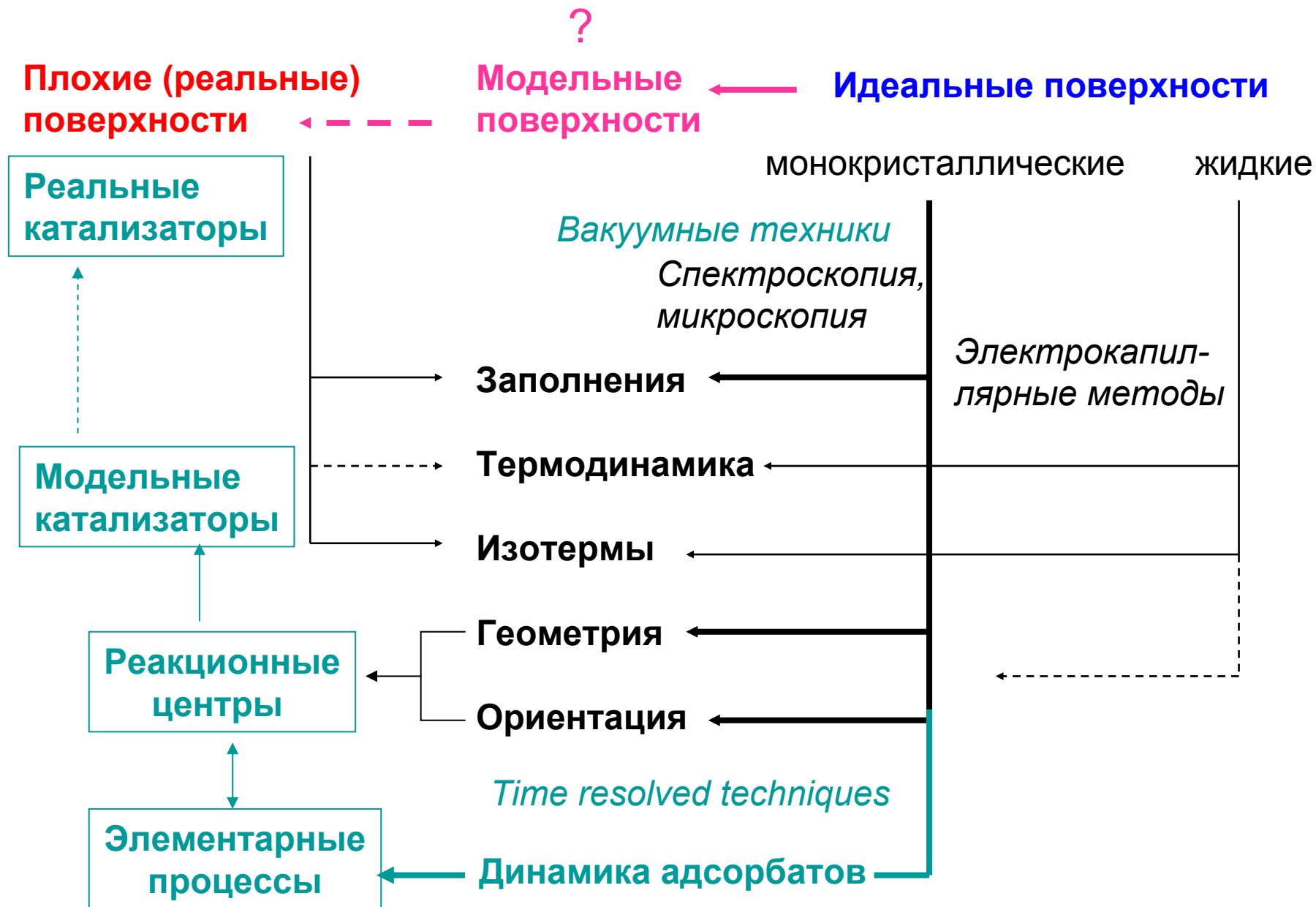
Бифункциональный катализ

Медиаторный катализ

Молекулярное модифицирование поверхности.

Проводимость молекулярных материалов → молекулярная проводимость.

Связи и аналогии с гетерогенным катализом

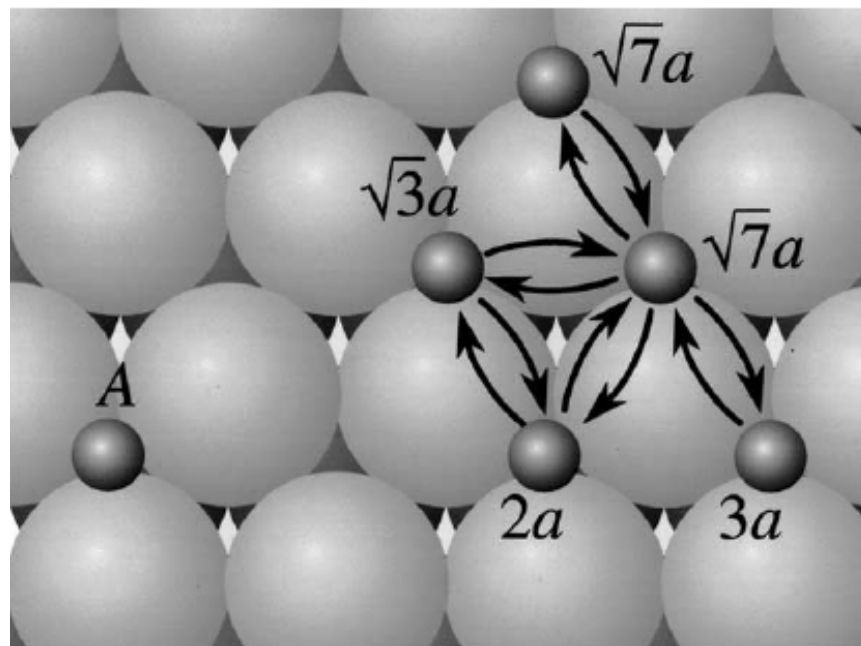




Heterogeneous catalysis on atomic scale

Gerhard Ertl*

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin, Germany



Ru(0001): Residence times at various distances d to neighbouring adatom τ [ms] at 300 K

d/a_0	$\sqrt{3}$	2	$\sqrt{7}$	3	∞
τ	14	220	66	43	60

“Most finely divided catalysts must have structures of great complexity. In order to simplify our theoretical consideration of reactions at surfaces, let us confine our attention to reactions on plane surfaces. If the principles in this case are well understood, it should then be possible to extend the theory to the case of porous bodies. In general, we should look upon the surface as consisting of a checkerboard ...”

I. Langmuir, *Trans. Faraday Soc.* 17 (1922), 607

Из нобелевской лекции (2007),
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007/ertl-lecture.html

Характеристики катализаторов

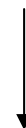
Loading = «загрузка» (мас.% или г/см² геом.)



Catalyst / support	Pt loading / %	Particle size nm
Ion-exchanged / oxidized C	3.5	1.20 ± 0.4
Impregnated / C	4.4	1.70 ± 0.5
Colloidal “Turkevich” / C	5.5	2.50 ± 0.9
Colloidal “Bönnemann” / C	3.7	2.10 ± 1
Sintered impregnated / C	4.0	7.80 ± 2.5

Удельная (specific) активность:
скорость на г или на см²
истинной поверхности катализатора

Истинная поверхность не всегда
равна сумме поверхностей
частиц (бывают блочные катализаторы)



Размерные/«структурные»
эффекты

«Электронные» эффекты

Все еще жив формальный подход (митозэдриа)

Полторак О.М., Воронин В.С.

Митозэдриа как новый метод изучения активных центров кристаллических катализаторов.- Ж. Физ. Хим., 1966, т. XL, вып. И, 2671-2687.



Kinetic analysis of cluster size dependent activity and selectivity

Dmitry Yu. Murzin *

Journal of Catalysis 276 (2010) 85–91

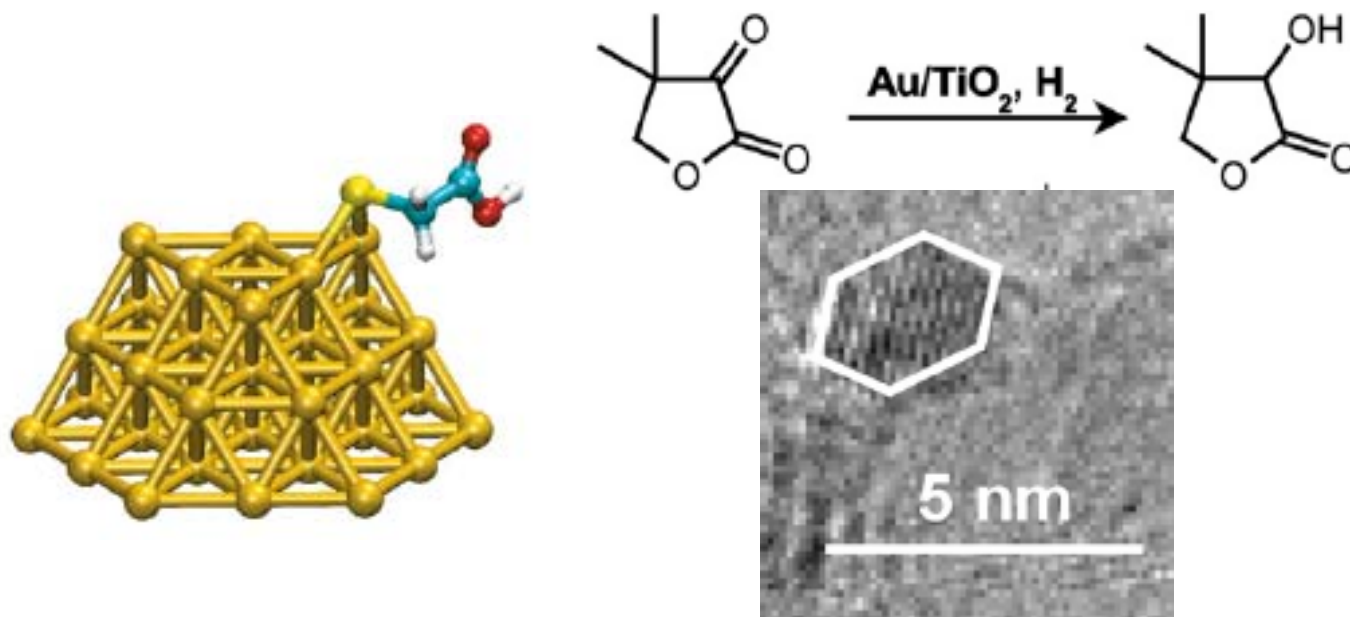
$$\begin{aligned}\Delta G_{ads} &= \Delta G_{ads,terraces}(1 - f_{edges}) + \Delta G_{ads,edges}f_{edges} \\ &= \Delta G_{ads,terraces} + f_{edges}(\Delta G_{ads,edges} - \Delta G_{ads,terraces})\end{aligned}$$

$$f_{edges} = \frac{N_{edges}}{N_{edges} + N_{square_faces} + N_{triangular_faces}}$$

И т.д.

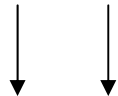
Модификация поверхности:

1. Для создания «бифункциональных» реакционных мест
2. Для блокировки адсорбции «каталитических ядов»
(third body effect for self-poisoning processes)
3. Для выяснения вкладов атомов с низкими координационными числами (полезно и для углубления формальных подходов)



Типичная медленная стадия – реакция второго порядка:

R + O – окисление; R + H - гидрирование

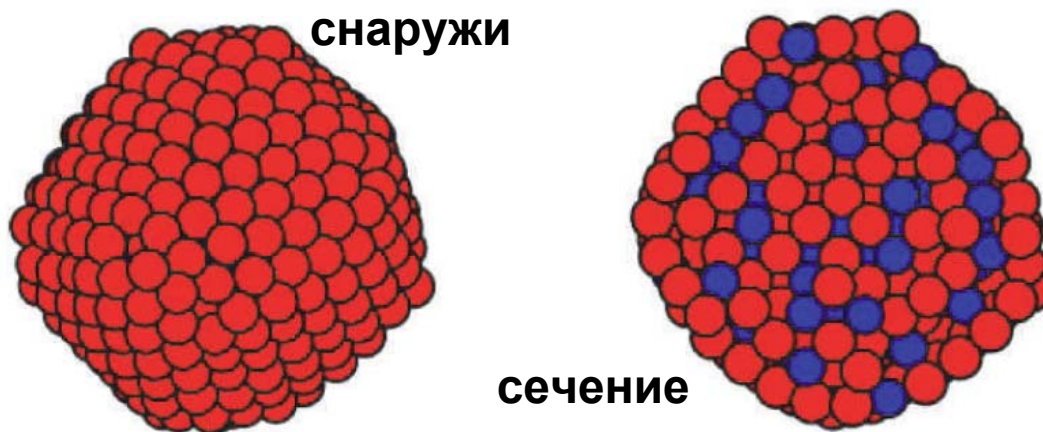
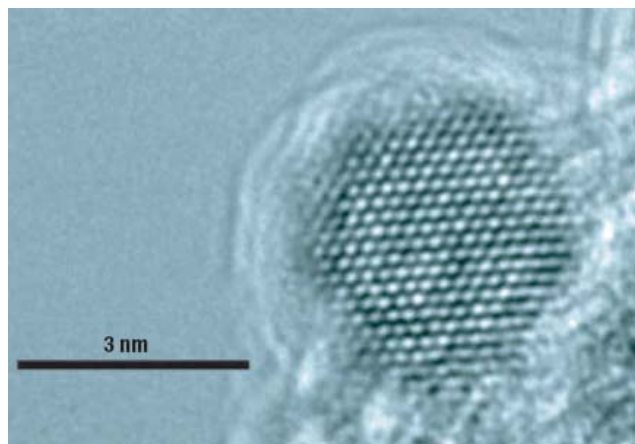
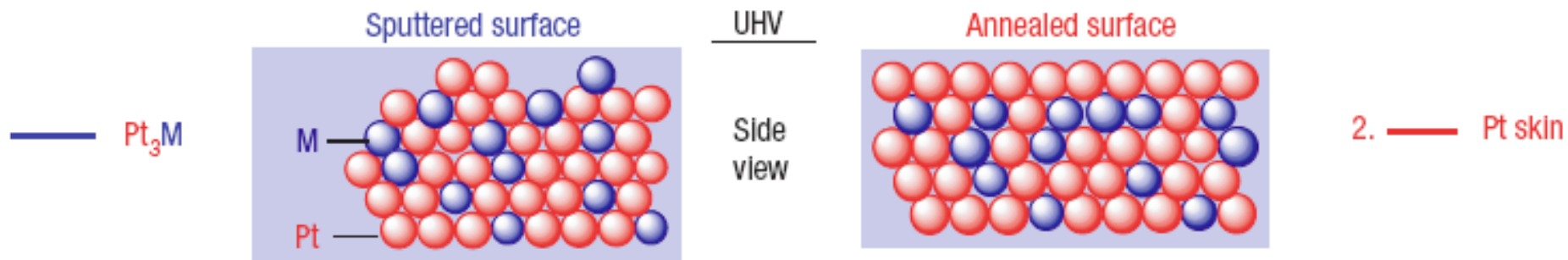


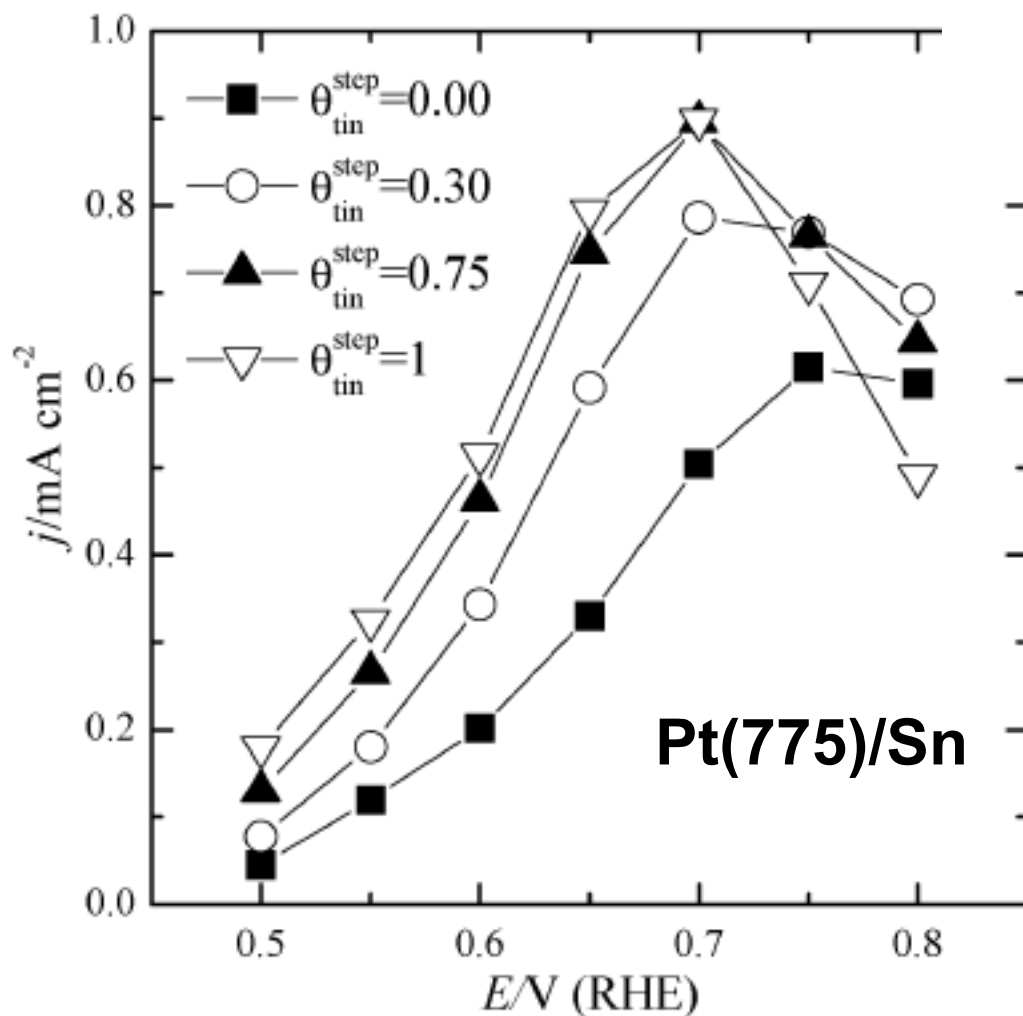
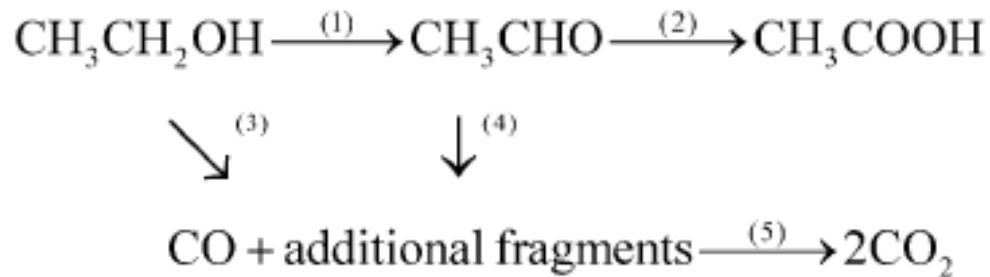
$$V = \text{const} * \theta * \theta'$$



? Только для согласованных адсорбционных решеток на однородной поверхности

$$V = \text{const} * \theta * (1-\theta)$$





Step decoration –
 - преимущественная адсорбция на ступенях

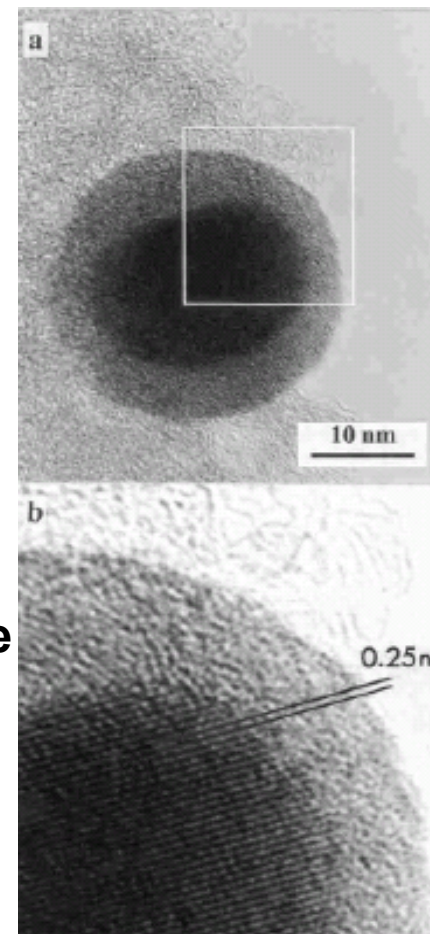
Ступенчатые грани монокристаллов –
 - приближение к модельным катализаторам

Desorption temperatures of CO on C/W(111), 0.3 ML Pt/C/W(111), C/W(110), 0.5 ML Pt/C/W(110), Pt(111), Ru(0001)

Surface	Peak center of CO desorption temperature (K)
C/W(111)	330, 355
0.3 ML Pt/C/W(111)	357
C/W(111)	284, 335
0.5 ML Pt/C/W(110)	329
Pt(111)	~460
Ru(0001)	~475

Субмонослои на глянях монокристаллов

Core-shell – модельные катализаторы



Activities of C/W(111), 0.6 ML Pt/C/W(111), C/W(110), and 0.5 ML Pt/C/W(110) toward decomposition of water

Surface	Activity (water mol per W atom)	% Decomposition relative to C/W(110)
C/W(111)	0.180	118
0.6 ML Pt/C/W(111)	0.056	37
C/W(110)	0.153	100
0.5 ML Pt/C/W(110)	0.130	85

Карбид вольфрама - вместо Pt?

Медиаторный катализ

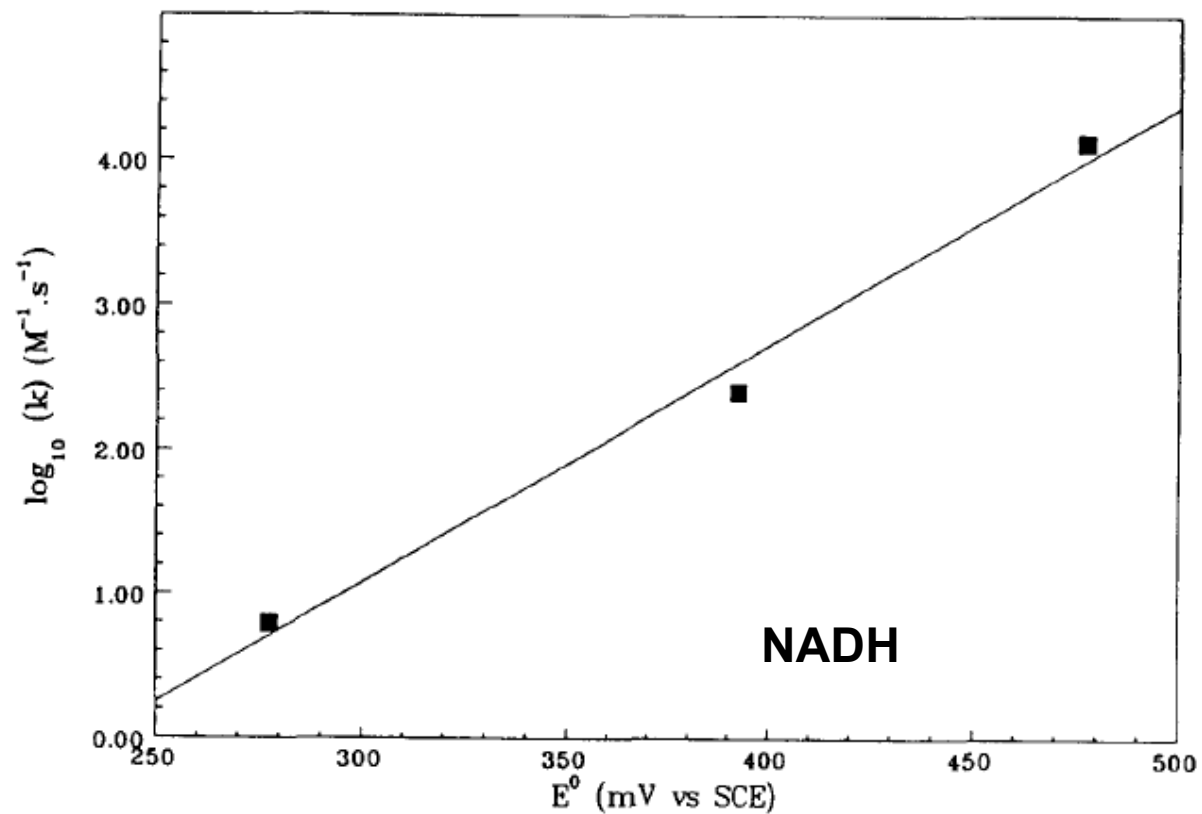
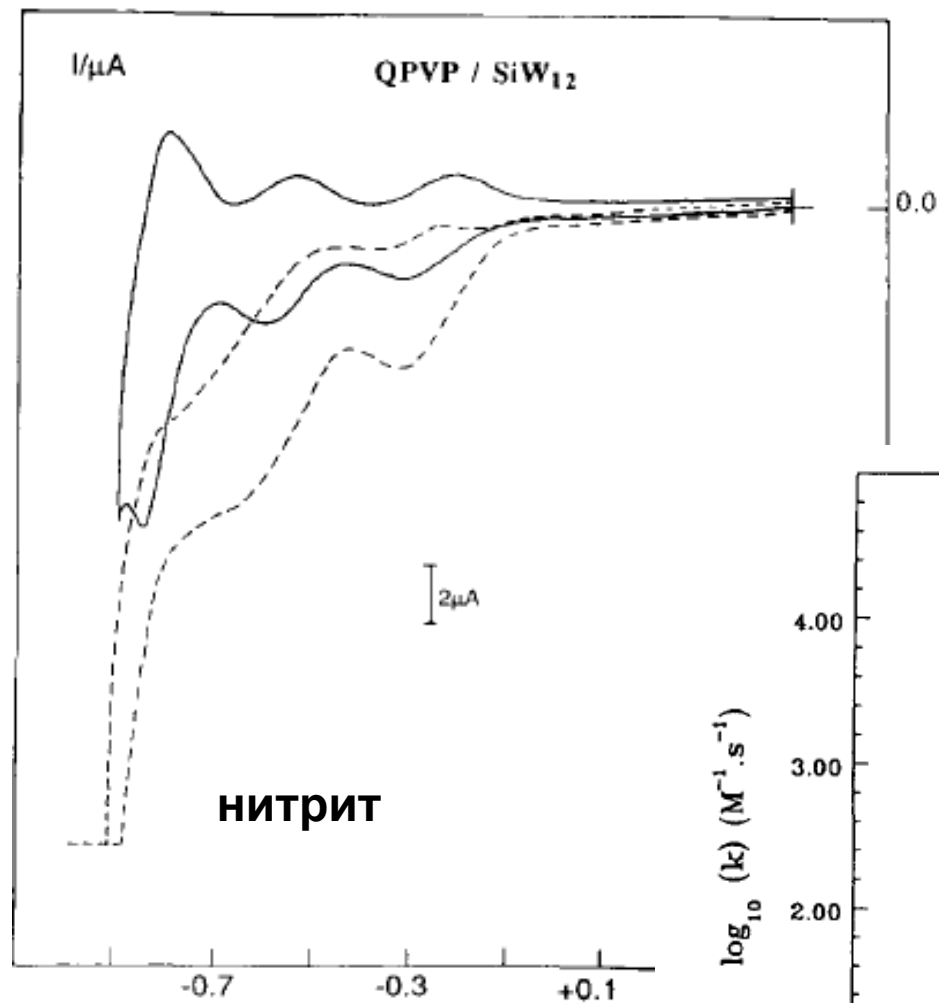
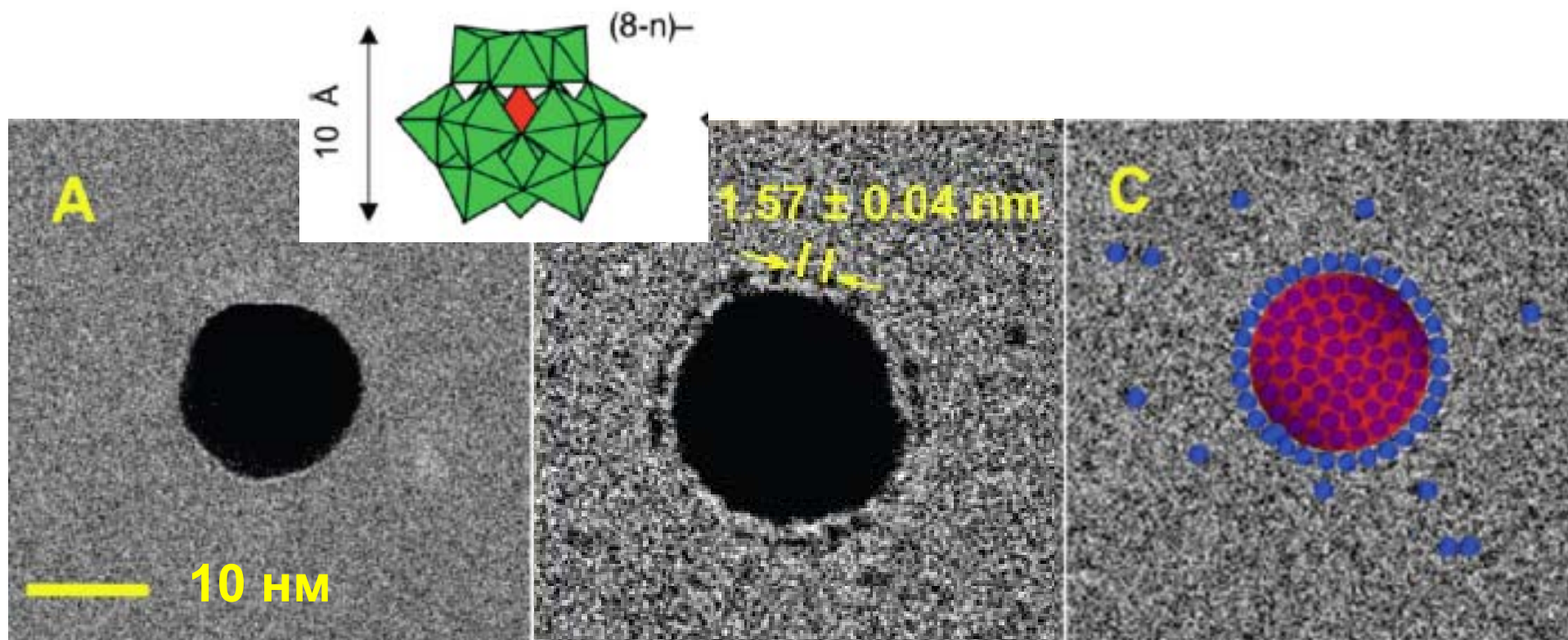


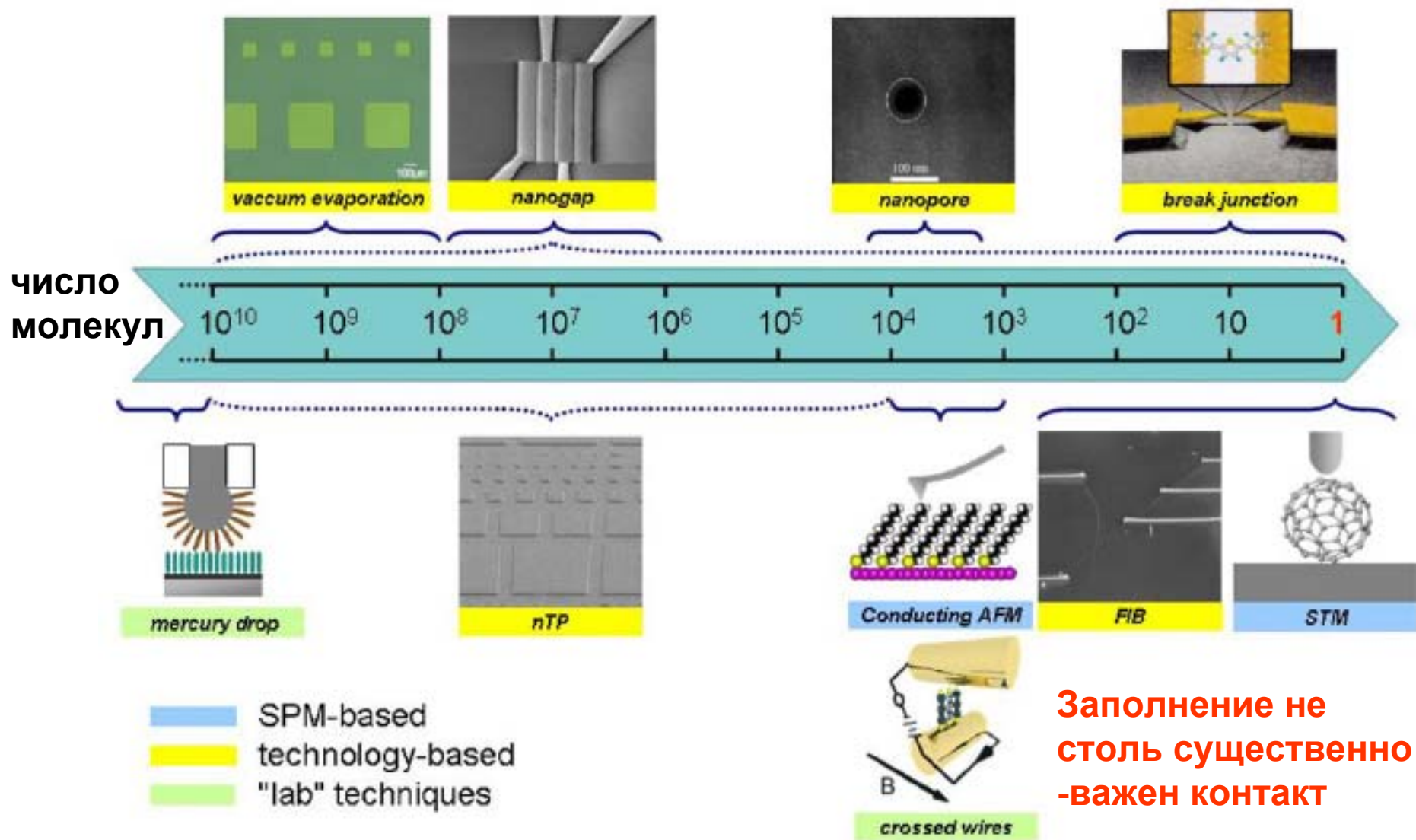
Fig. 3. Plot of $\log k$ versus the one-electron redox potentials E^0 of the heteropolyanions.

Прямая визуализация адсорбатов

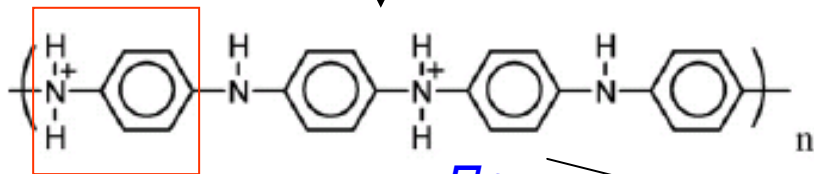
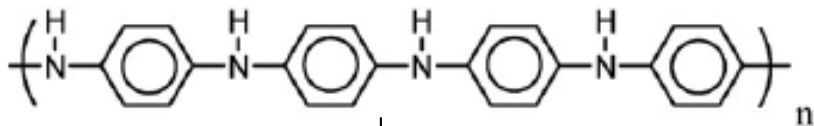


J Amer Chem Soc 131 92009) 17412-17422

Организация контактов MmM (металл-молекула-металл)



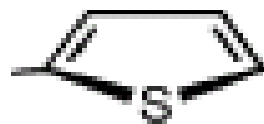
Важны предельное заполнение и бездефектный монослой



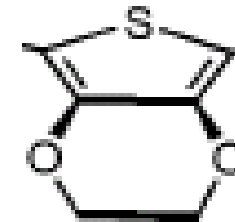
анилин

PANi

При допировании анионами



тиофен



3,4-этилен-диокситиофен (EDOT)

проводящие полимеры

диэлектрики

полупроводники

металлы

10^{-16}

10^{-8}

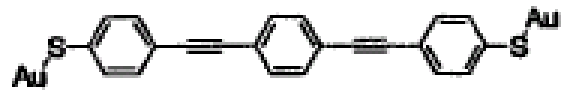
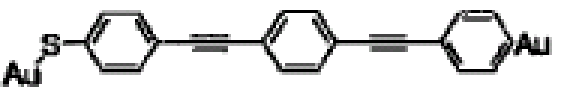
10^0

10^8

Проводимость материалов, См/м

Проводимость молекул?

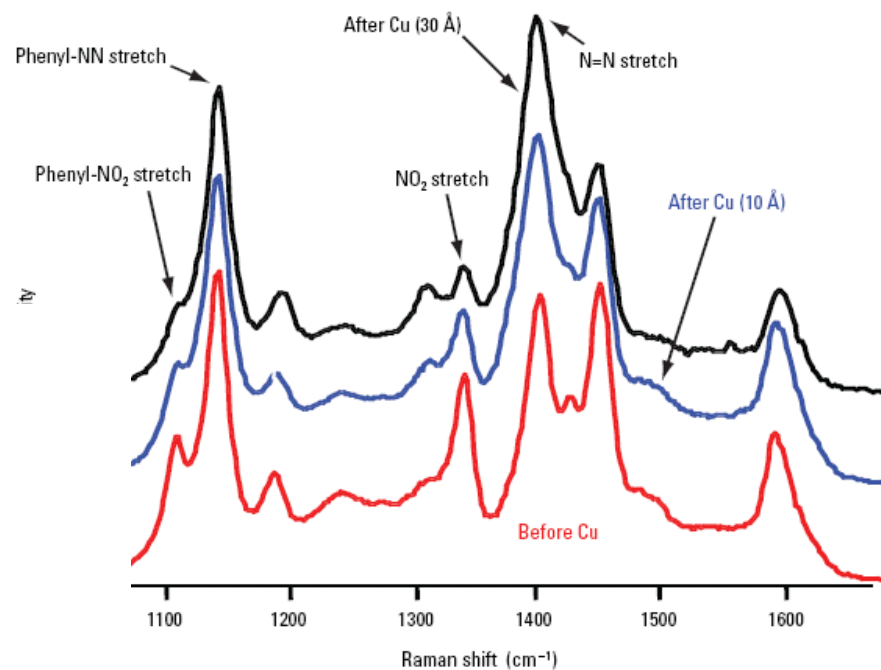
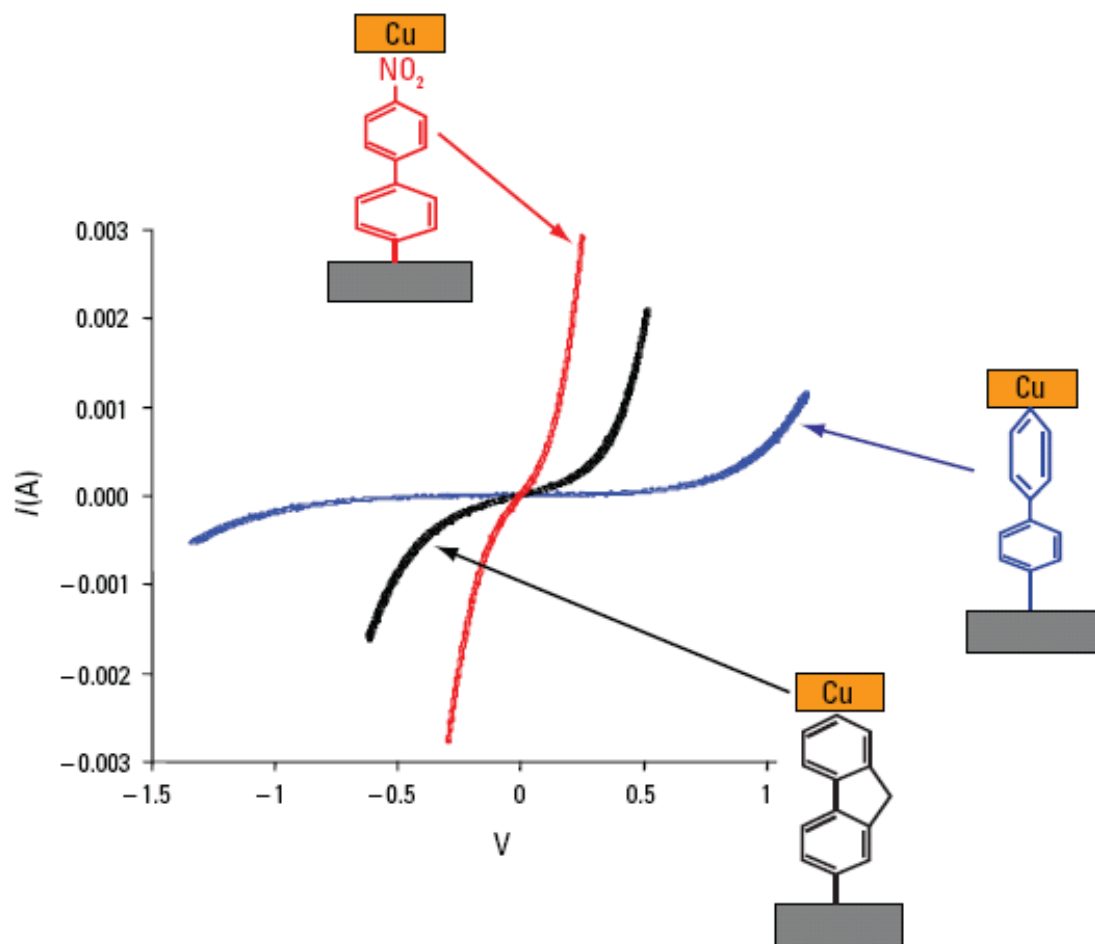
$$\eta = 1 - \frac{\rho_1}{\rho_1 + \rho_2} = \frac{\rho_2}{\rho_1 + \rho_2}$$

Junction	ρ_1 (1/eV)	ρ_2 (1/eV)	η
	0.041	0.041	0.50
	0.042	0.005	0.11

Распределение напряжения между молекулой и «контактами» (alligator clips)

«Макро» эксперименты ($10^{-4} - 10^{-3} \text{ cm}^2$) с «условно» мономолекулярными слоями (до 5 нм)

Контроль состояния молекул после напыления Cu контактов: рамановские спектры



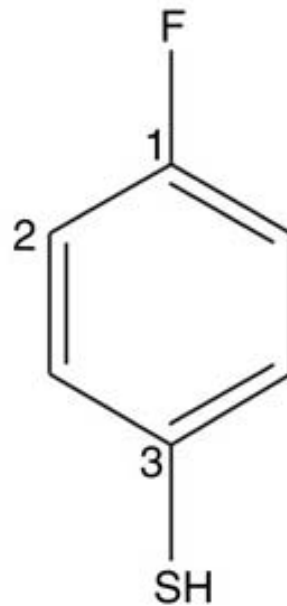
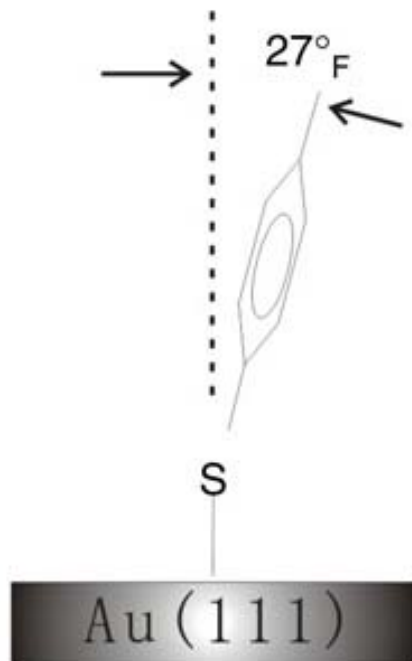
Anal. Chem. 78 (2006) 3490

Надежный метод нанесения монослоев – адсорбционная иммобилизация

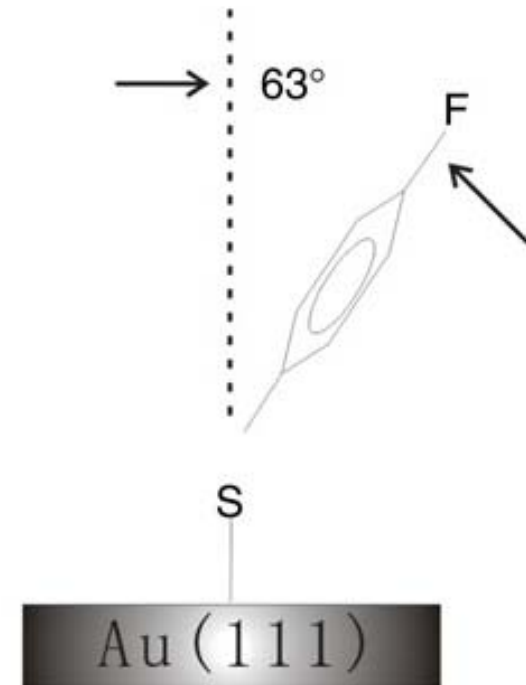


Заполнение поверхности влияет на ориентацию молекул (tilt angle)

Плотнупакованный слой (из раствора)



Неплотный слой (из газовой фазы)

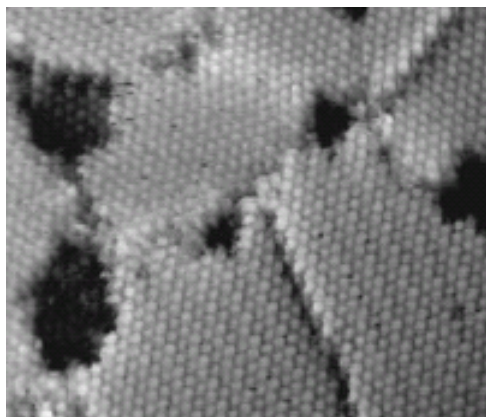
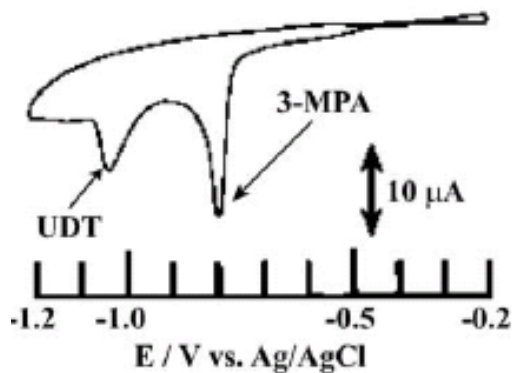


Chemical systems of adsorbates and substrates that form SAMs

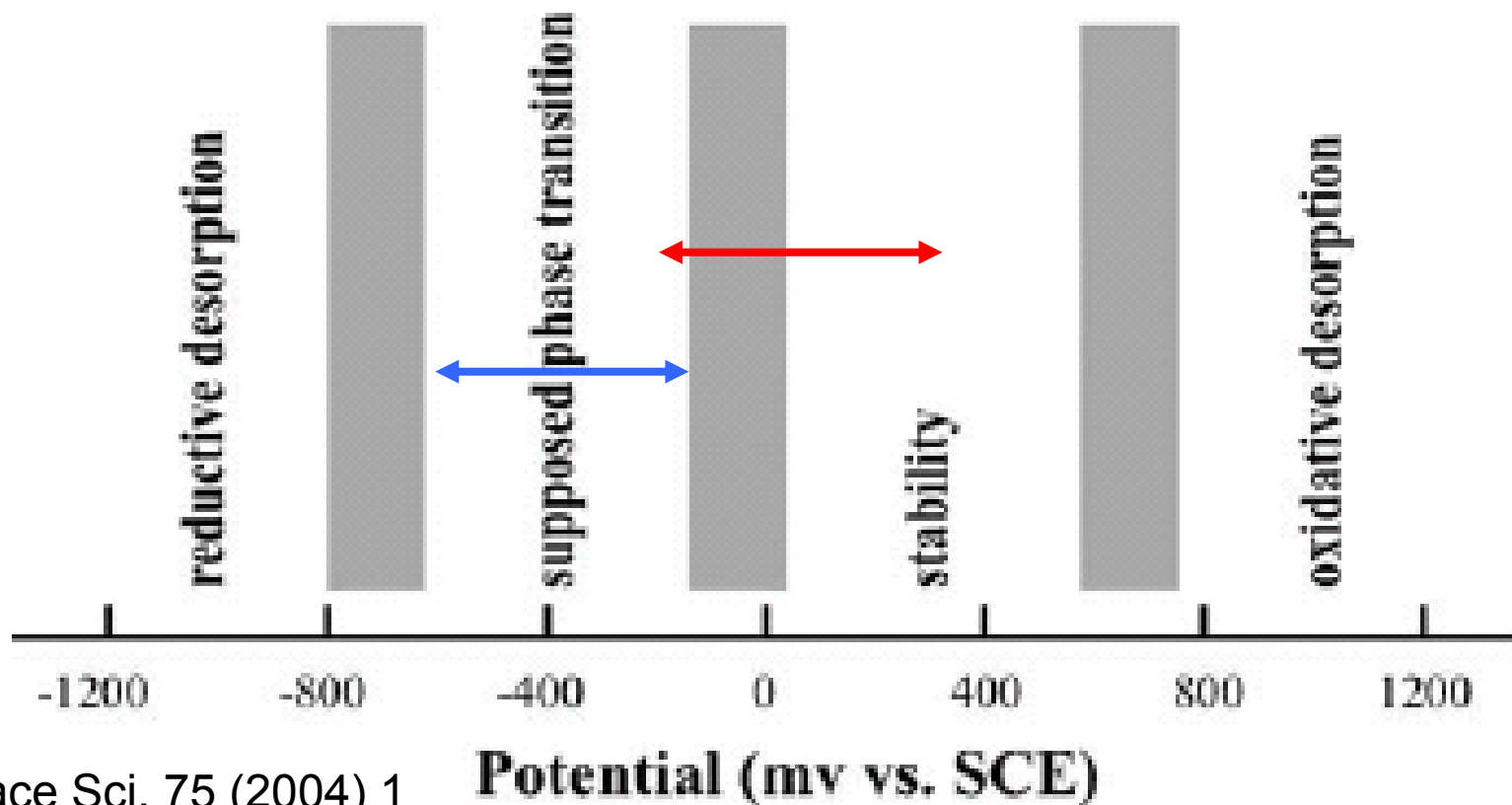
Surface	Substrate	Adsorbate(s)
Metal	Au	R-SH, R-SS-R, R-S-R, R-NH ₂ , R-NC, R-Se, R-Te
	Ag	R-COOH, R-SH
	Pt	R-NC, R-SH
	Pd	R-SH
	Cu	R-SH
	Hg	R-SH
Semiconductor	GaAs (III-V)	R-SH
	InP (III-V)	R-SH
	CdSe (II-VI)	R-SH
	ZnSe (II-VI)	R-SH
Oxide	Al ₂ O ₃	R-COOH
	TiO ₂	R-COOH, R-PO ₃ H
	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	R-NH ₂
	Tl-Ba-Ca-Cu-O	R-SH
	ITO	R-COOH, R-SH, R-Si(x) ₃
	SiO ₂	R-Si(x) ₃

R - алкил

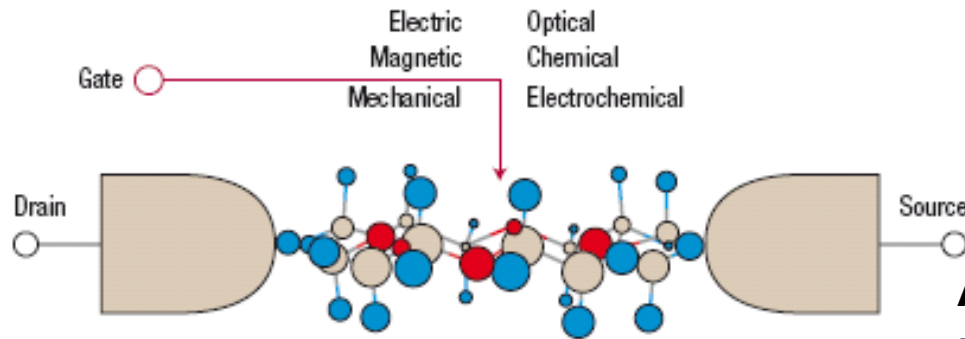
Электрохимическое управление состоянием слоев тиолов



Осаждение металлов:
 - **благородные**
 - **неблагородные**



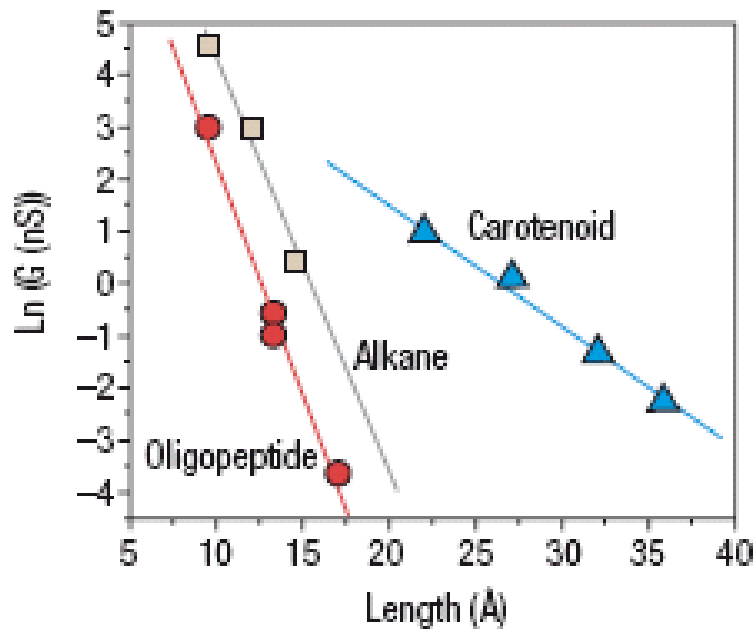
Пришивка мостиков – концевые дитиолы



Тиольные группы влияют на молекулярную проводимость

Альтернативные функциональные группы для пришивки молекул

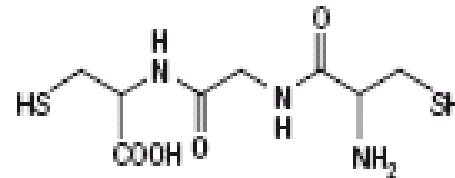
- SeH, - GeH, - NH₂ ...



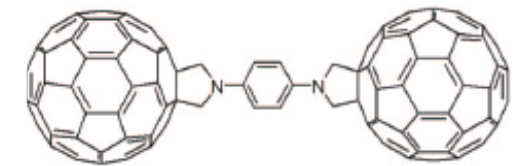
Alkane



Oligopeptide



Carotenoid

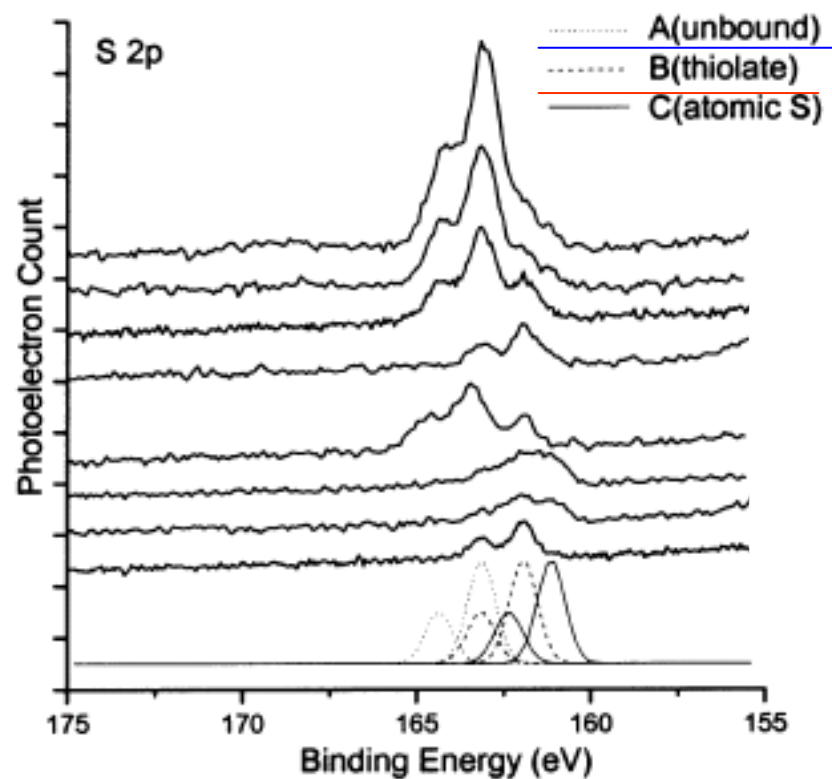
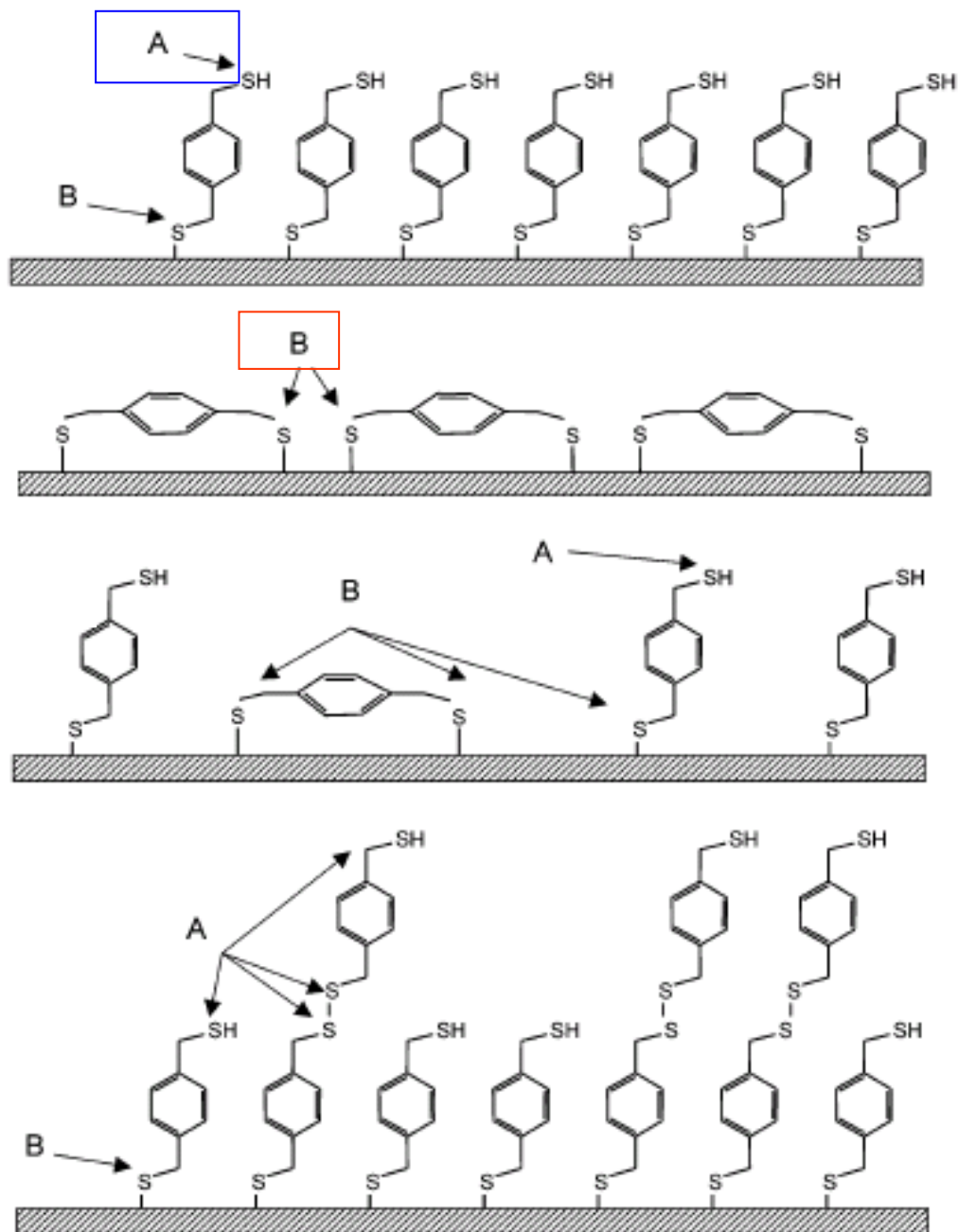


Самоорганизация фуллеренов:

J. Amer. Chem. Soc. 130 (2008) 13198

Nature Nanotechnol. 1 (2006) 173

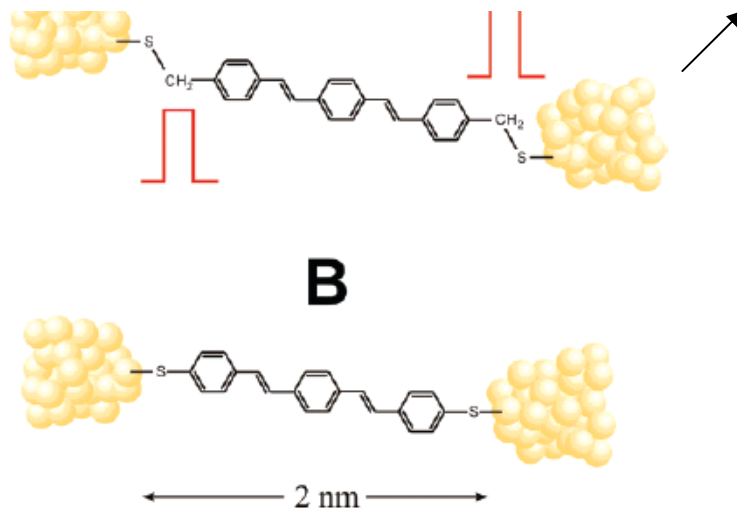
Концевые дитиолы - «неоднозначная» пришивка



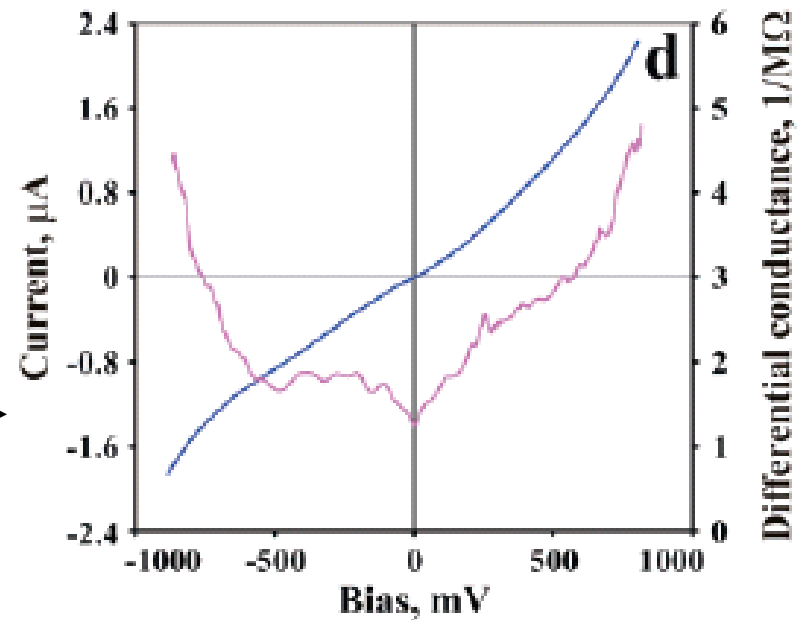
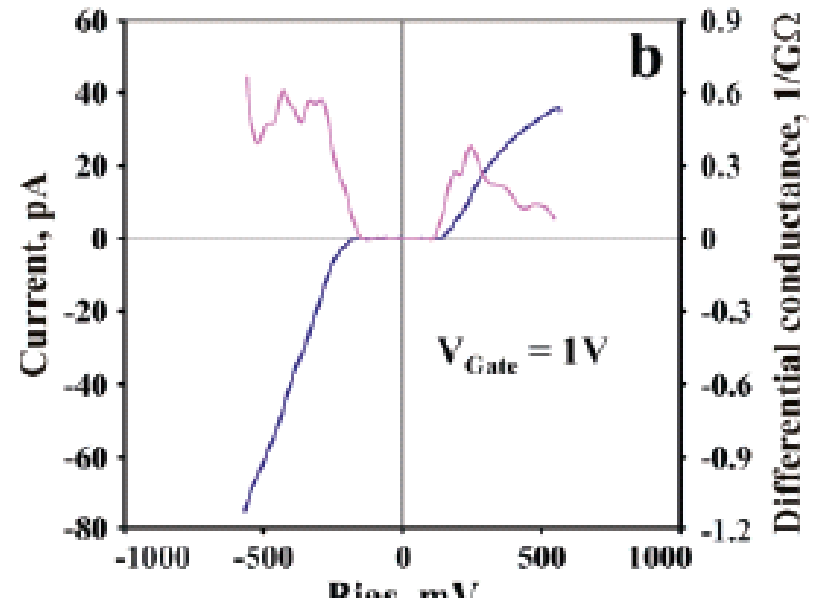
Диагностика состояния серы на поверхности - XPS

Langmuir 19 (2003) 3720

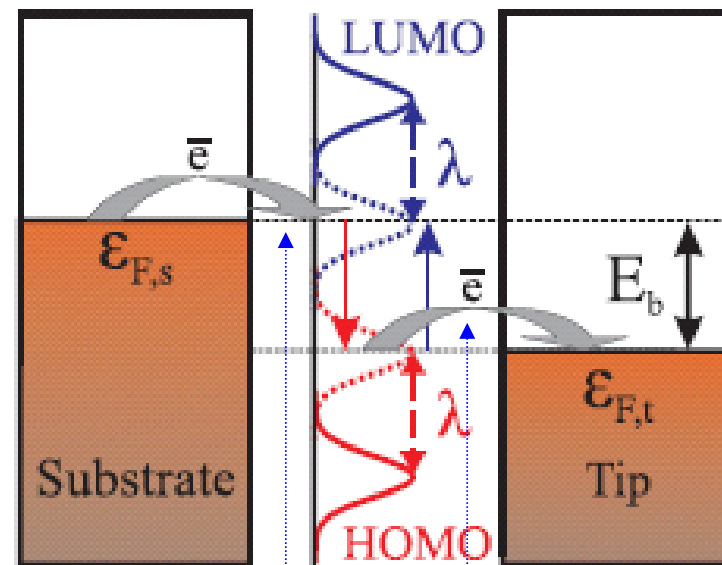
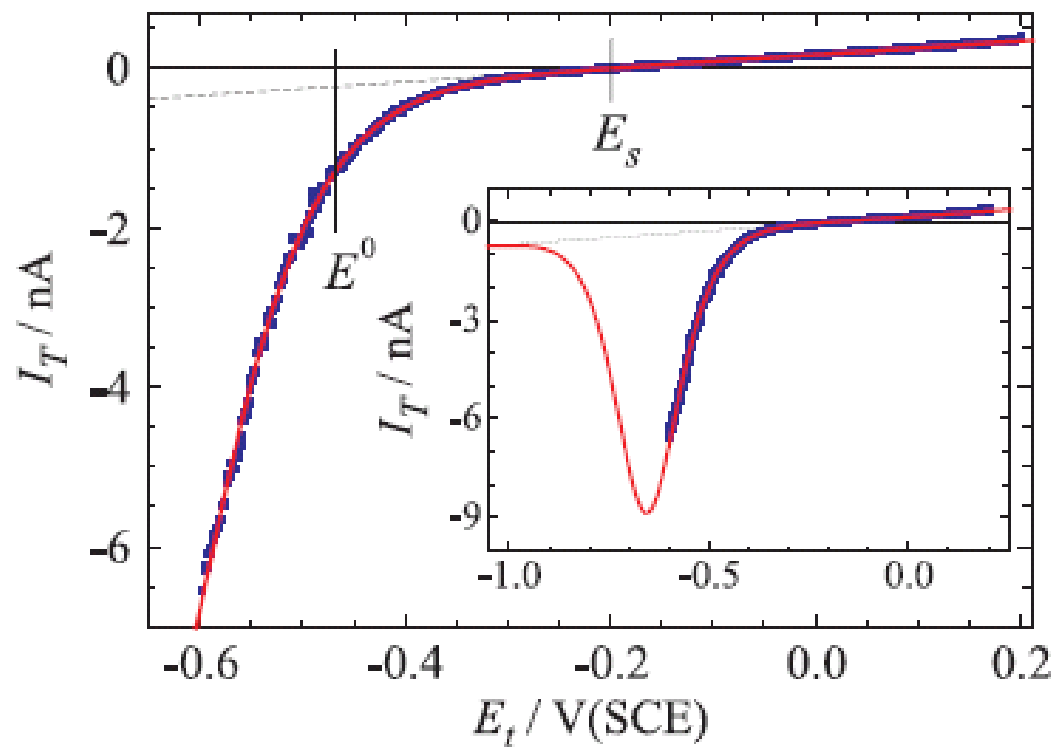
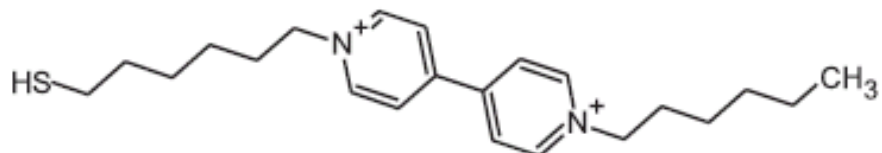
device	$dV/dI(\text{M}\Omega) _{\text{at bias } 50 \text{ mV}}$
5	5.6–6.4
6	4.2–5.8
7*	3.7–3.8
8	1.6
9*	2.3
10*	17–53
11	23
12	2.4
13	0.34–0.38
14	0.43–0.55
15	0.33–0.51
16	0.49



Проблема воспроизводимости



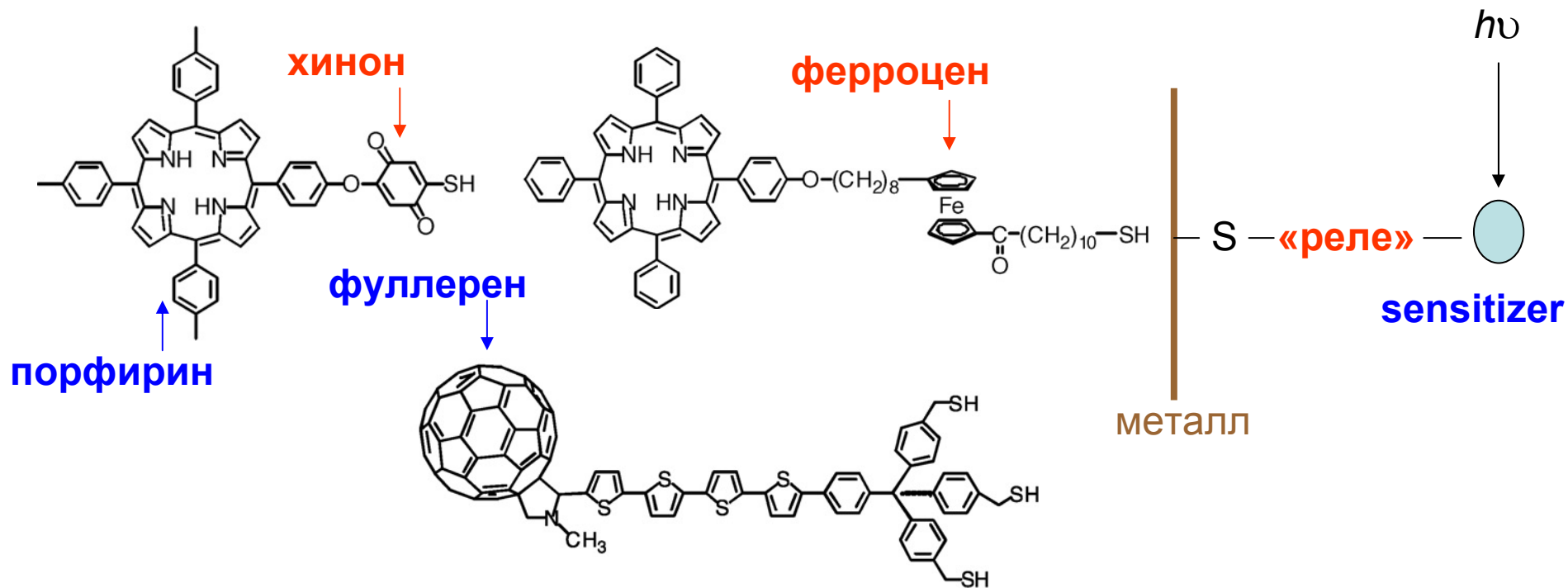
Молекулярная проводимость в зазоре электрохимического СТМ



Контролируются потенциалами поверхности подложки и зонда

Скорости (вероятности переноса электрона) могут быть рассчитаны для разных потенциалов

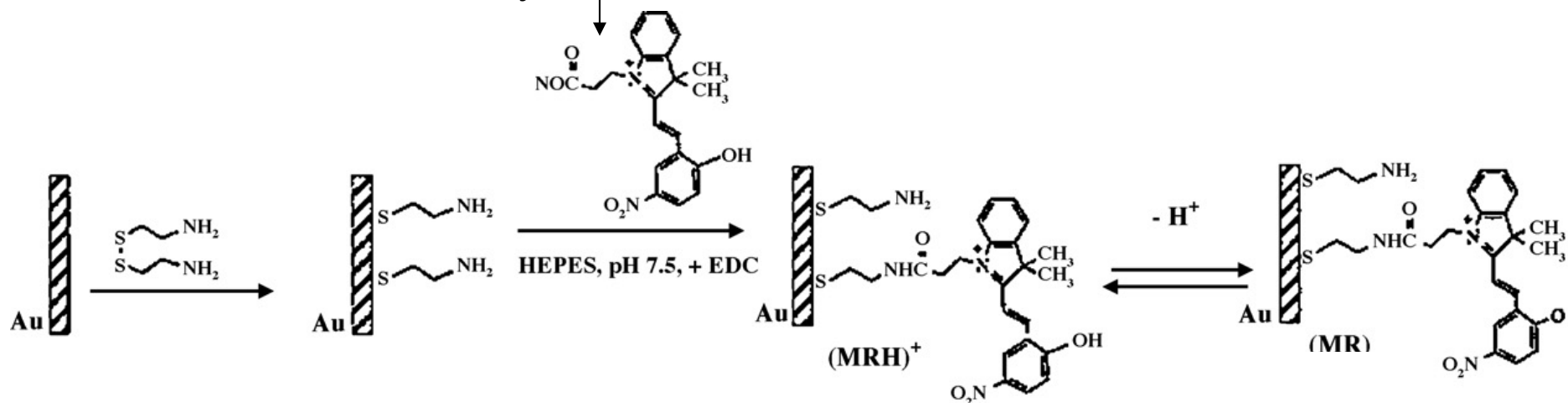
Монослойные фотопреобразователи и люминесцентные устройства



Двухэтапная пришивка

«люминесцентной» молекулы

J. Photochem. Photobiol. C 8 (2007) 1–17



Тиолы на ртути: интерферометрия

- Создание «искусственного» заряда поверхности
путем концевое замещения тиолов

- Почти прямые наблюдения изменения pK при
адсорбции

