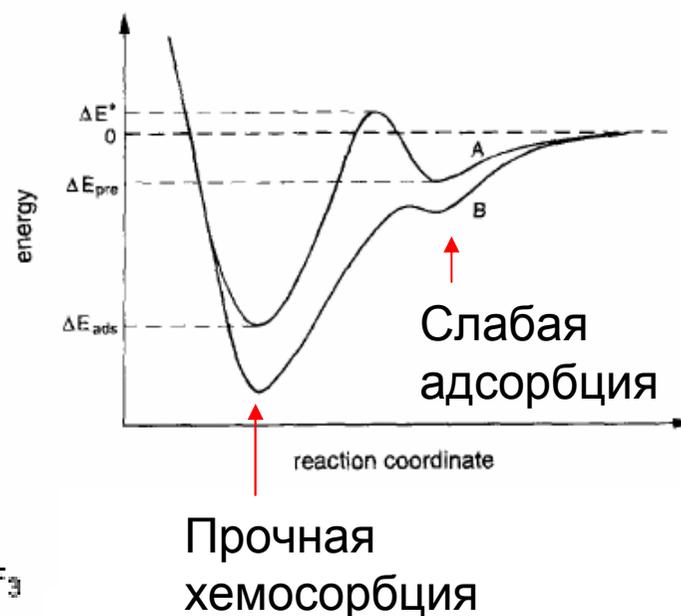
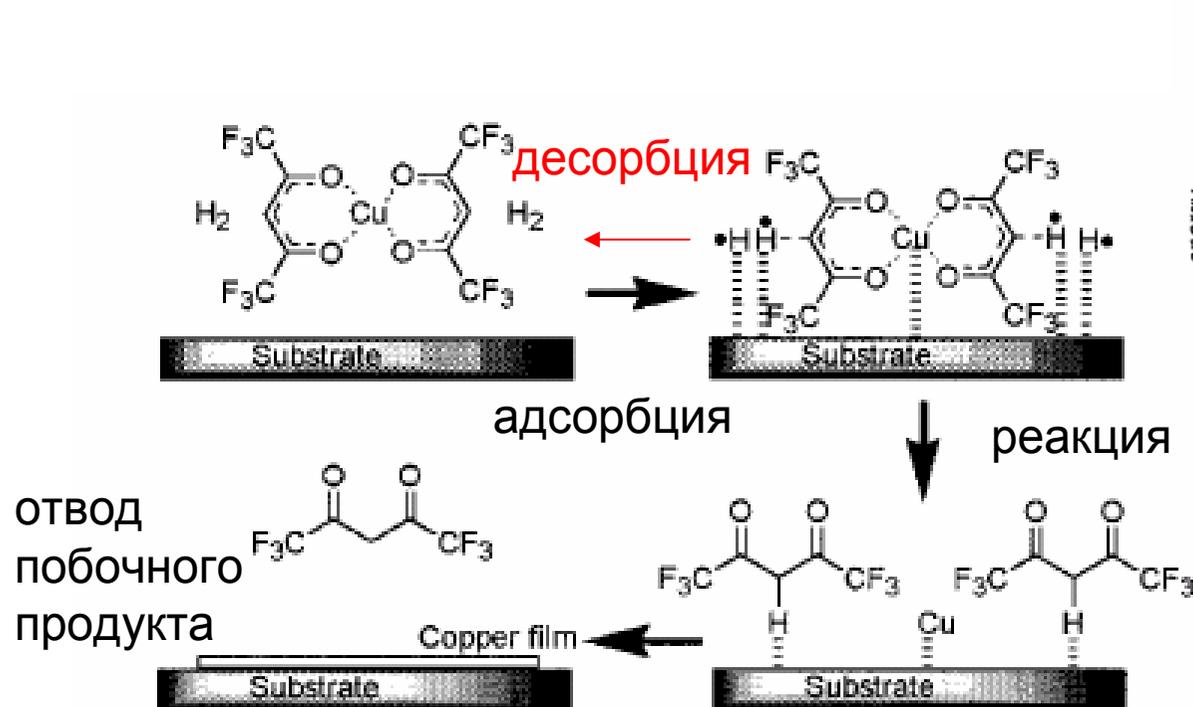


Элементарные стадии химических реакций в адсорбционных слоях

Адсорбция и катализ в физической химии – Surface science как раздел физики конденсированного состояния: начало взаимодействия

Методы фиксации единичных адсорбированных молекул и интермедиатов реакций на поверхности

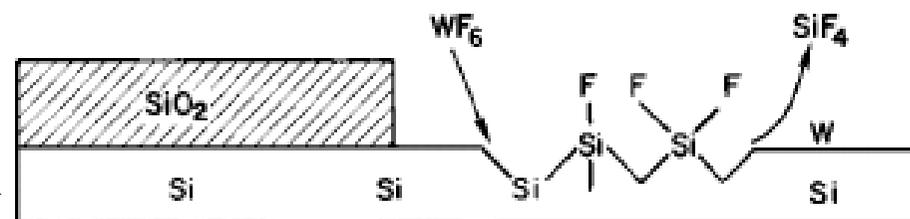
Реакционная зона – на межфазной границе



С участием поверхности



SUBSTRATE CO-REACTANT



Гетерогенный катализ

Surface Science

?

Плохие (реальные) поверхности

Модельные поверхности

Идеальные поверхности

Реальные катализаторы

Модельные катализаторы

Реакционные центры

Элементарные процессы

монокристаллические

жидкие

Вакуумные техники

Спектроскопия, микроскопия

Электрокапиллярные методы

Заполнения

Термодинамика

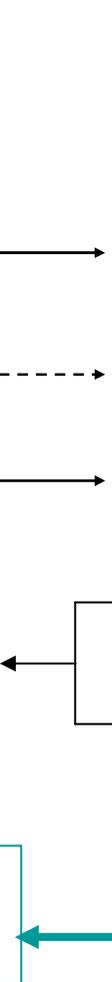
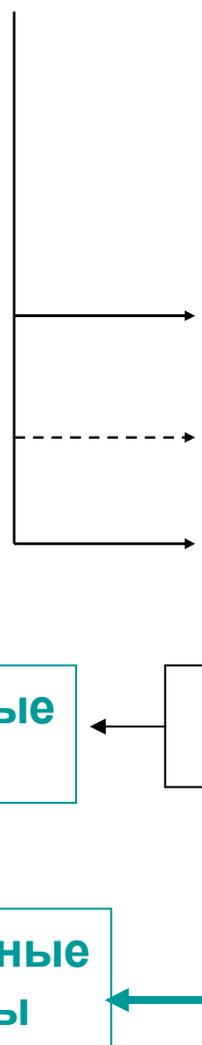
Изотермы

Геометрия

Ориентация

Time resolved techniques

Динамика адсорбатов

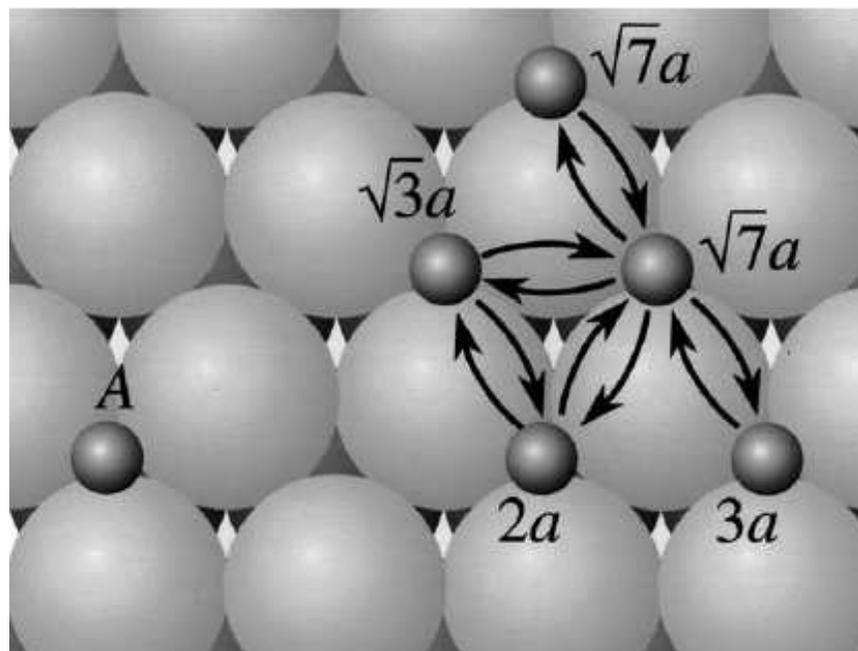




Heterogeneous catalysis on atomic scale

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

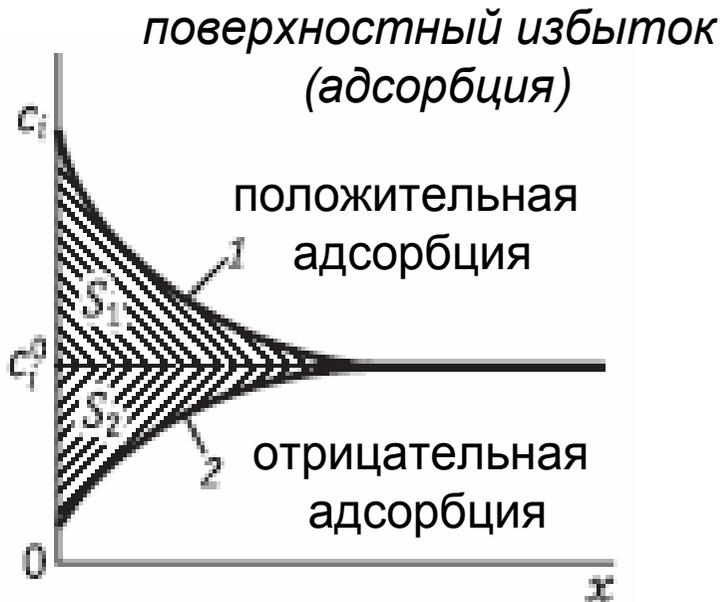
Из нобелевской лекции (2007),
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007/ertl-lecture.html

Физическая химия: обратимая адсорбция

Уравнение Гиббса

$$d\sigma = -\sum_i (\Gamma_i d\mu_i)$$

↑
Обратимая
поверхностная
работа



Пограничное натяжение

$$\gamma = \sigma + \frac{d\sigma}{d \ln s}$$

$$\sim 10^{15} \text{ атомов/см}^2$$



$$\sim 10^{-9} \text{ моль/см}^2$$



Ограничения на использование
прямолинейного анализа

*Термодесорбция,
радиоактивные индикаторы,
кварцевое микровзвешивание*

Физическая химия: изотермы адсорбции

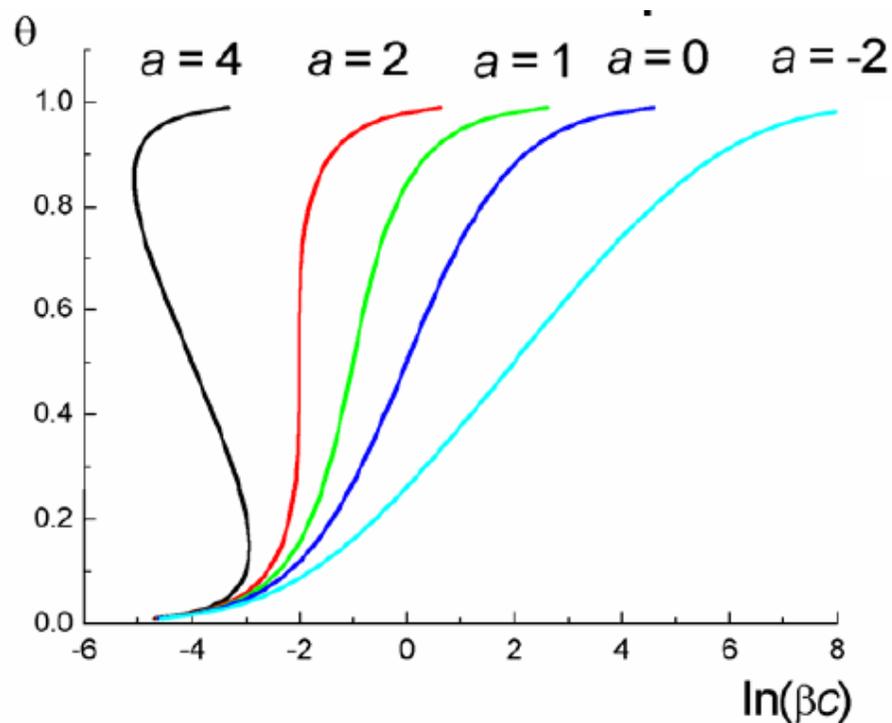
См. С.Л.Киперман, Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций, М., Наука, 1964, глава III.

Изотерма Фрумкина

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \theta$$

$$\beta(E)c = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta)$$

аттракционная постоянная



Внимание!

$$a_{H(a)} = \left\{ \frac{\theta_{H(a)}}{1 - \theta_{H(a)}} \right\} \exp(g\theta_{H(a)})$$

Это просто другая форма записи (чаще в зарубежных источниках)

$$a = -2g$$

Физическая химия: объекты (катализаторы)

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

Физическая химия: «структурные» интерпретации размерных эффектов

Полтораки О.М., Воронин В.С.

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

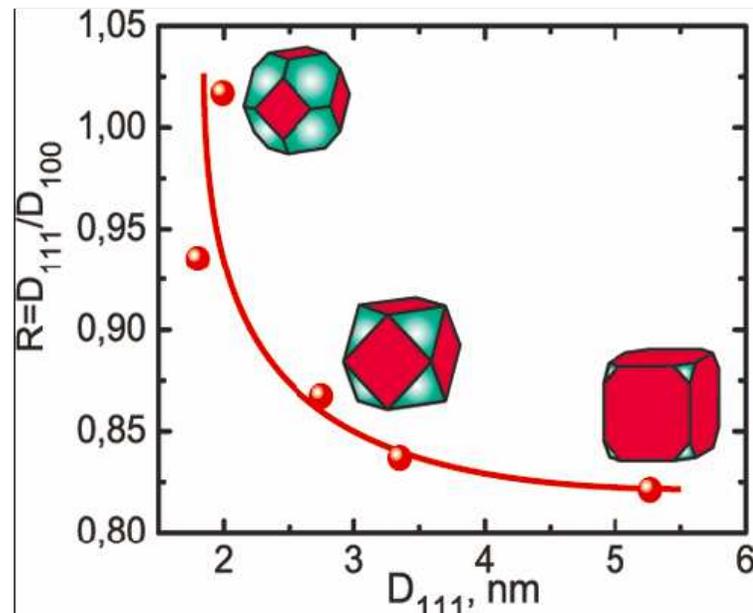
Kinetic analysis of cluster size dependent activity and selectivity

Dmitry Yu. Murzin *

Journal of Catalysis 276 (2010) 85–91

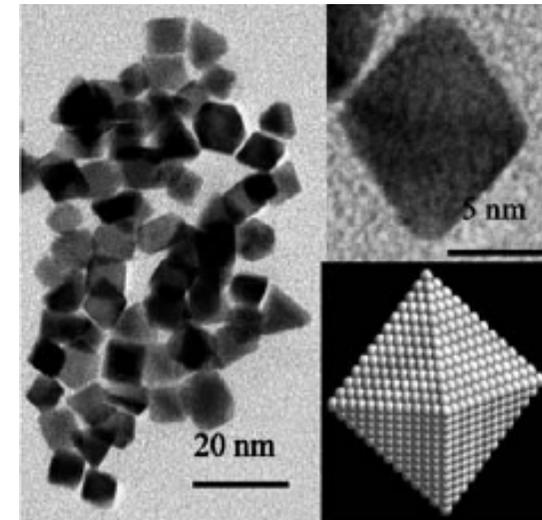
$$\begin{aligned}\Delta G_{ads} &= \Delta G_{ads,terraces}(1 - f_{edges}) + \Delta G_{ads,edges}f_{edges} \\ &= \Delta G_{ads,terraces} + f_{edges}(\Delta G_{ads,edges} - \Delta G_{ads,terraces})\end{aligned}$$

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



J. Phys. Chem. C 2011, 115, 5429–5434

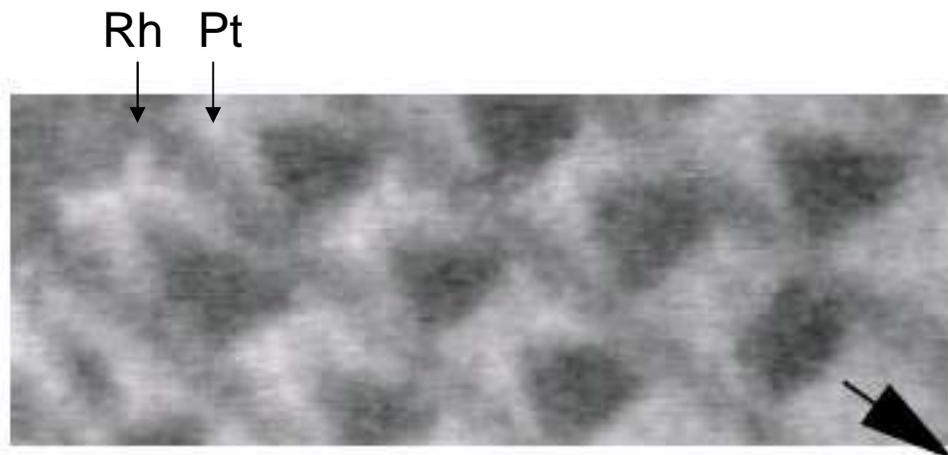
Преимущественная кристаллографическая ориентация поверхности



Chem. Sci., 2012, 3, 136–147

Surface Science: фотоэмиссионная электронная микроскопия (РЕЕМ)

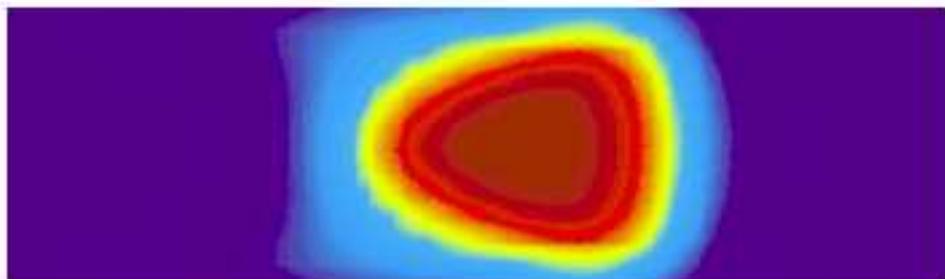
H. H. Rotermund, W. Engel, M. Kordesch, and G. Ertl,
Nature (London) **343**, 355 (1990).



10 мкм

Пространственное разрешение:
~ 1 мкм

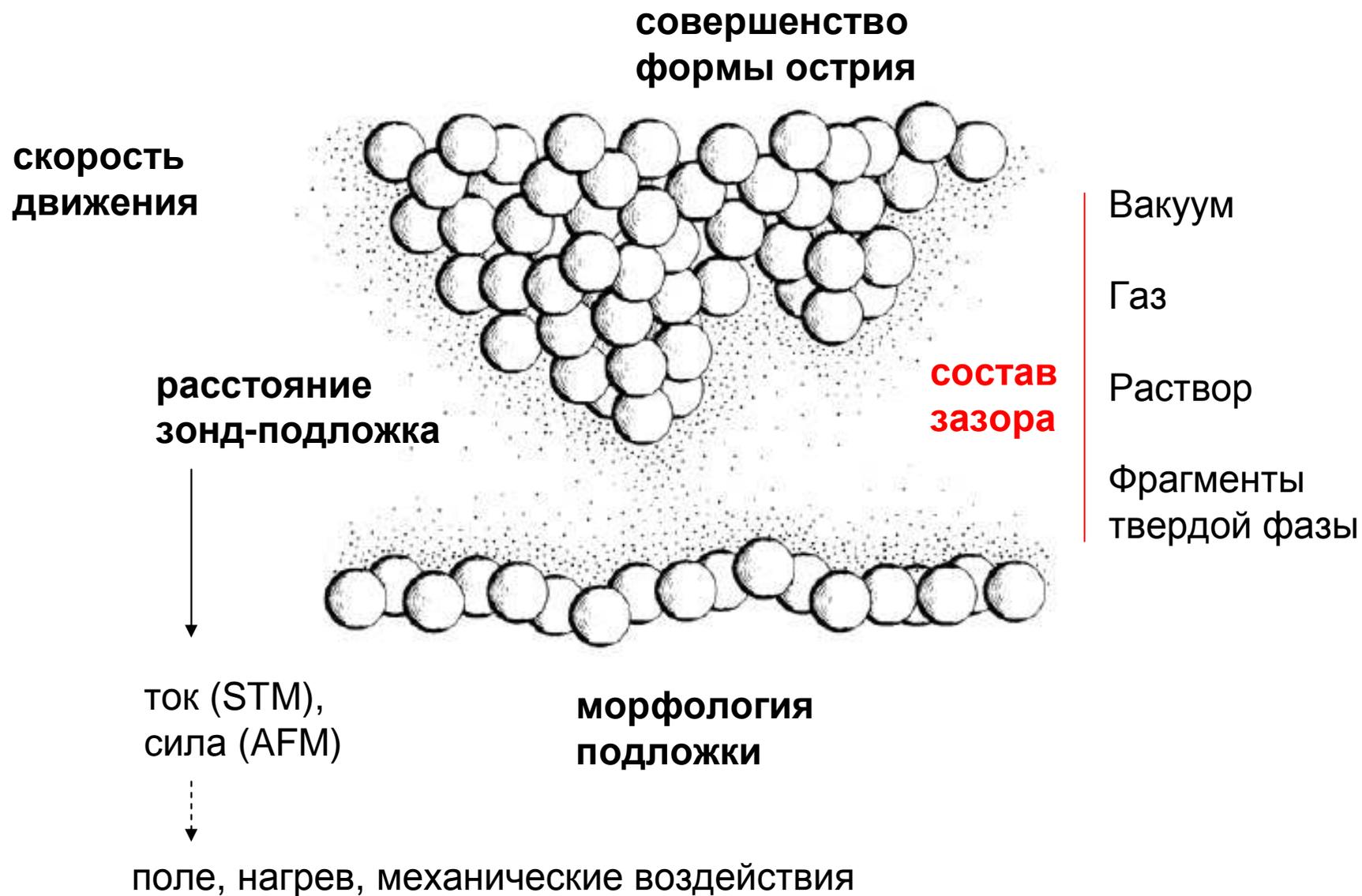
(b)



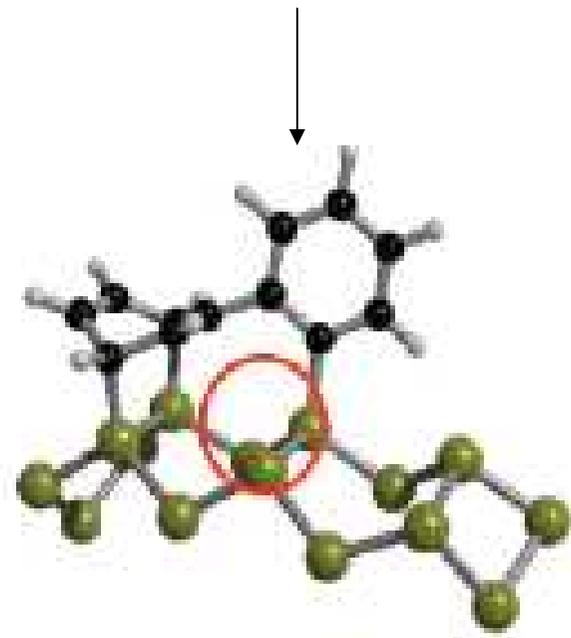
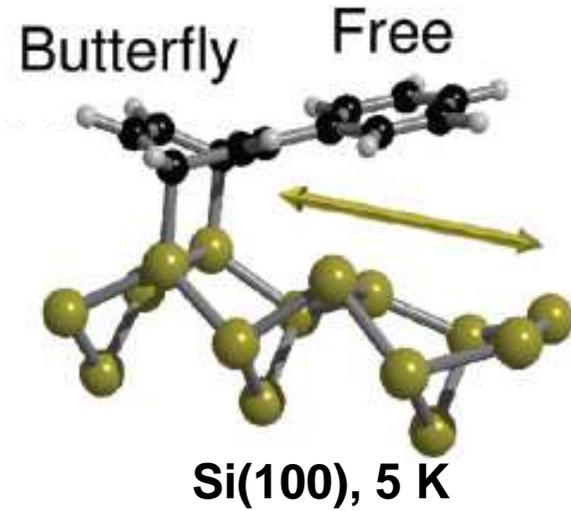
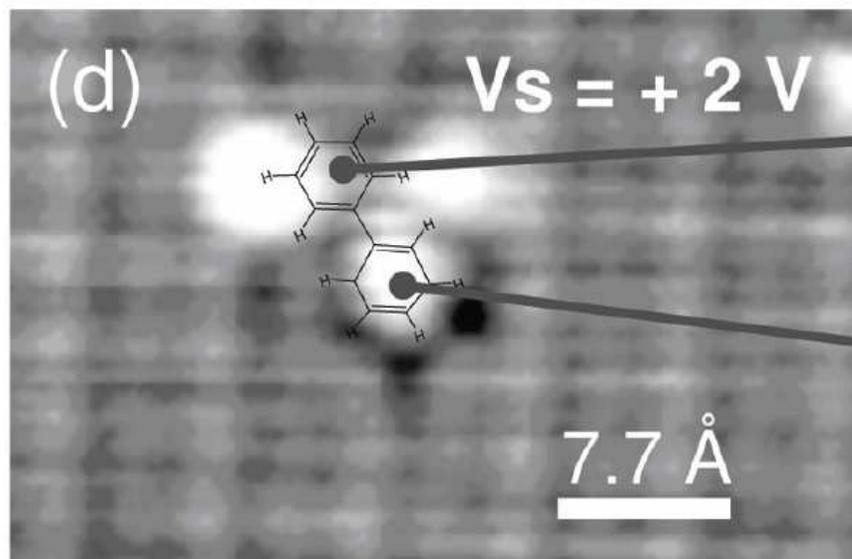
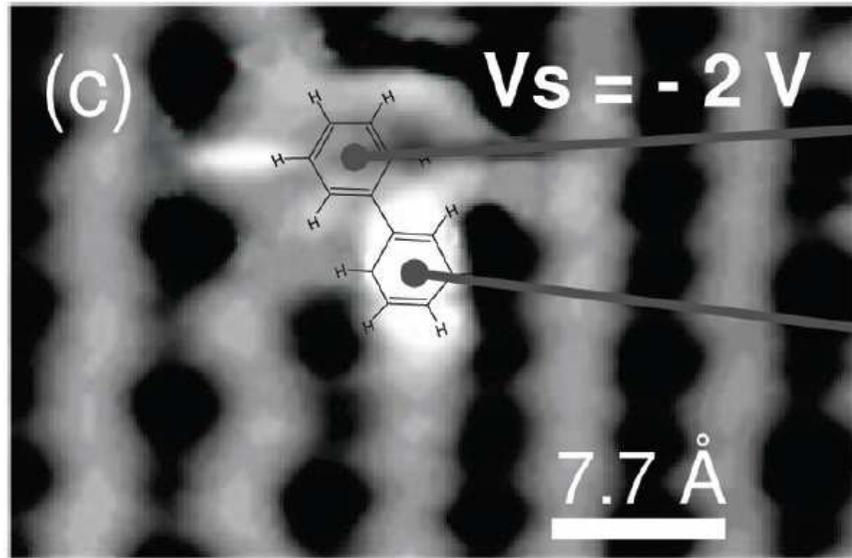
Разрешение по времени: ~ 1 мс

PRL 86 (2001) 6038 - 6041

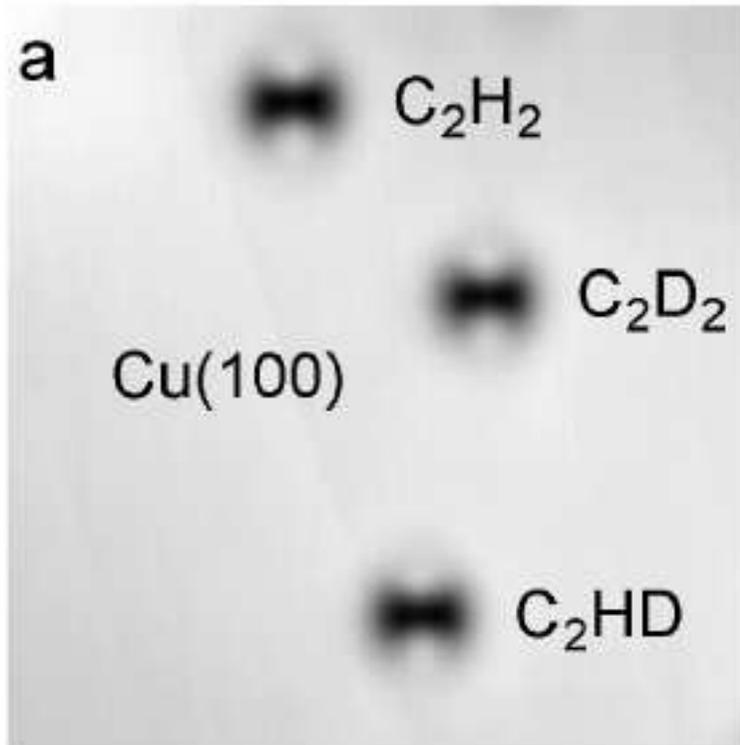
Зондовая микроскопия: факторы, определяющие локальность



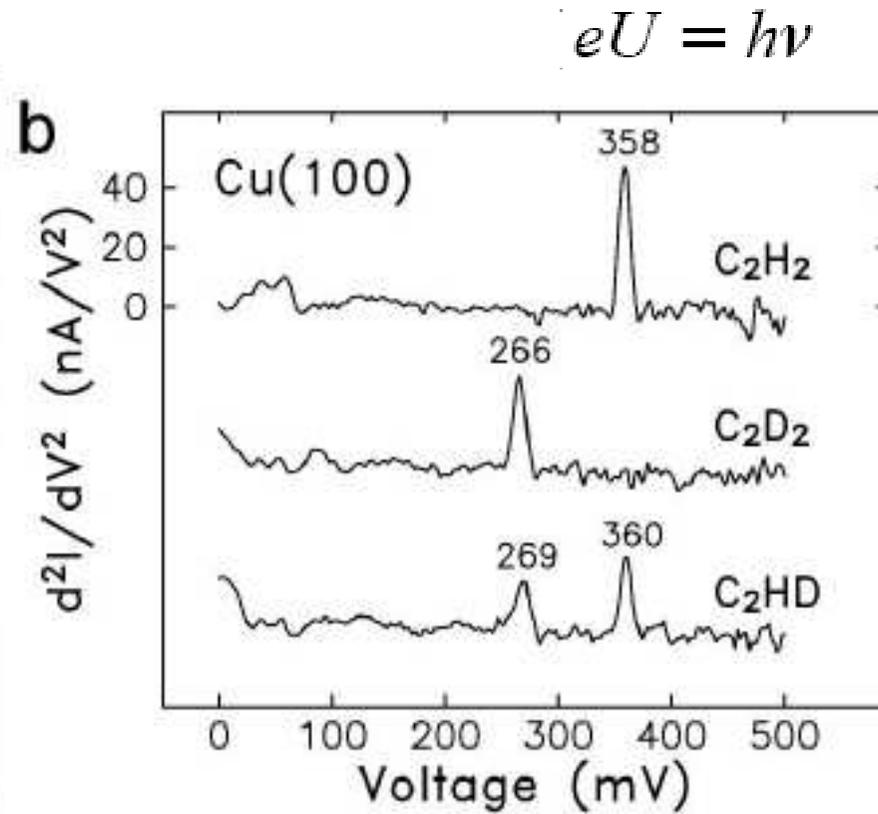
СТМ: превращения адсорбированных молекул



IETS, inelastic tunneling spectroscopy:
колебания адсорбированных молекул



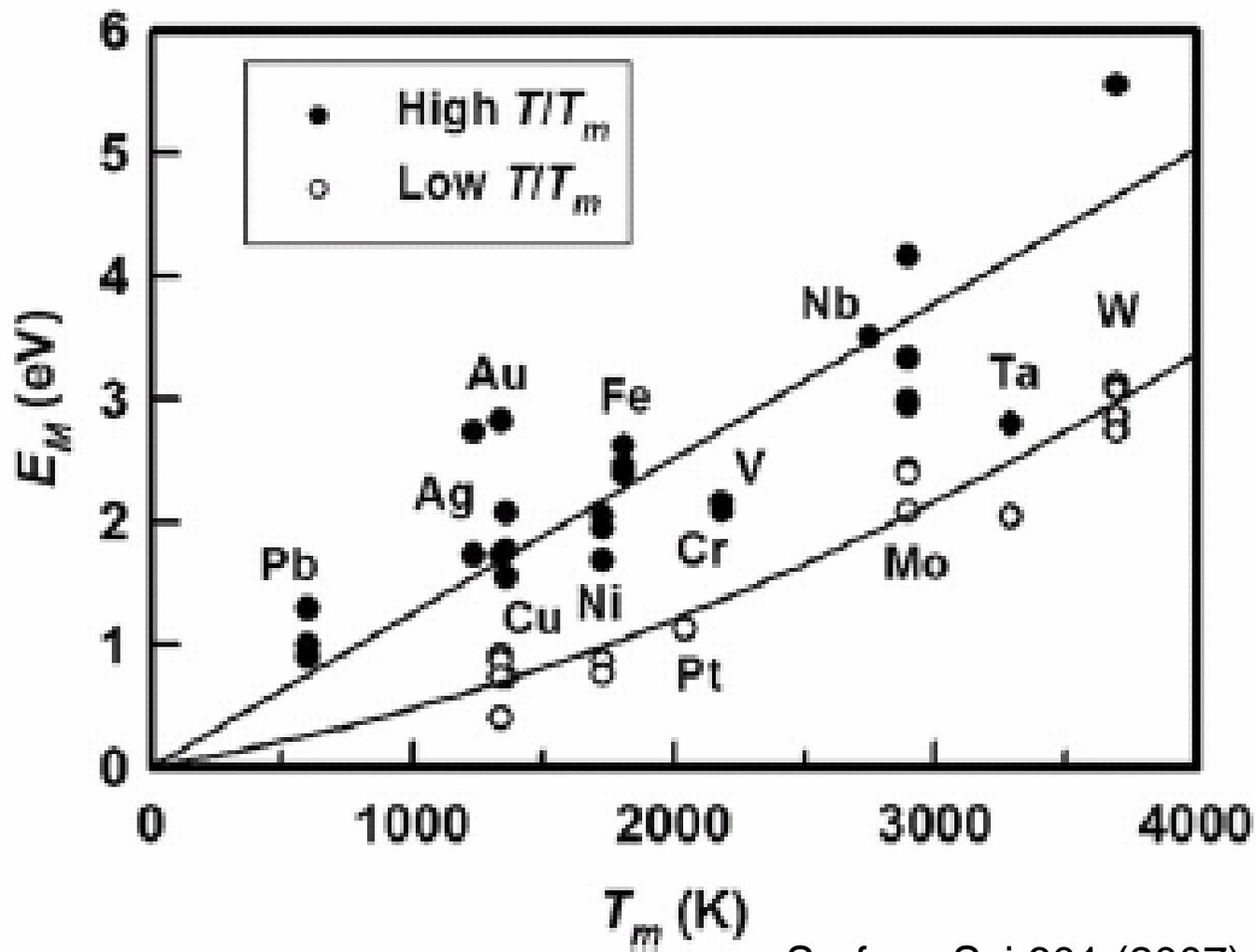
5.6 x 5.6 nm²



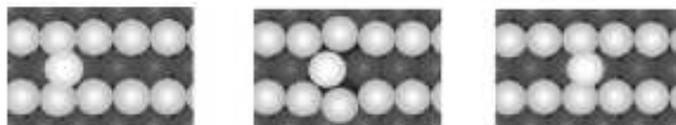
PRL 82 (1999) 1724 - 1727

Surface Science: поверхностная диффузия, косвенные данные

Расчет по температурной зависимости скорости роста островков

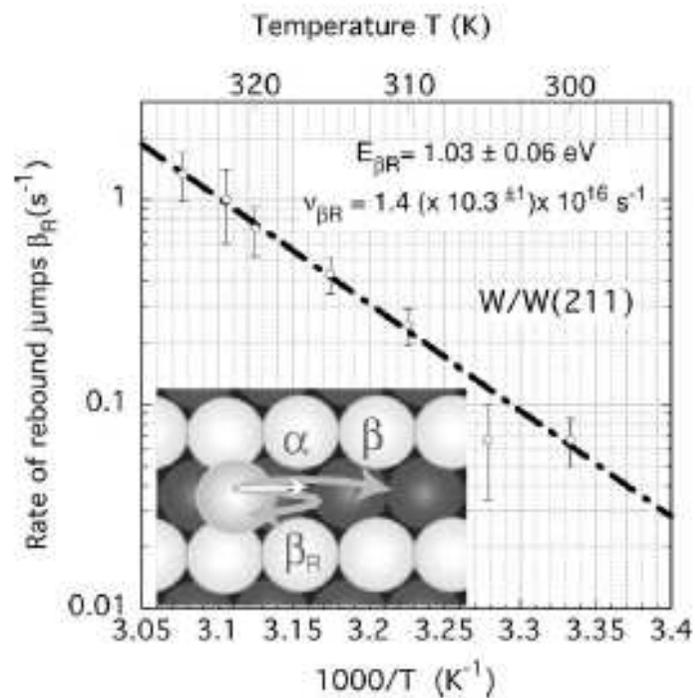


Surface Science: поверхностная диффузия, элементарные события



	Activation energy E (eV)	Frequency prefactor ν (s^{-1})
Single jumps α	0.84 ± 0.06	$2.2(\times 11.3^{\pm 1}) \times 10^{13}$
Double jumps β	1.44 ± 0.13	$7.9(\times 127.3^{\pm 1}) \times 10^{21}$
Rebound jumps β_R	1.03 ± 0.06	$1.4(\times 10.3^{\pm 1}) \times 10^{16}$

из статистики смещений



Движения с возвратом – на поверхностях высокоиндексных граней монокристаллов (при наличии «каналов»).