

Спектроскопия поверхности и адсорбатов

Экспериментальная реализация спектральных и дифракционных методов для двумерных объектов

In situ и ex situ исследования адсорбатов в жидких средах, возможности комбинирования с вакуумными устройствами

Целевая информация: заполнения поверхности, фазовые переходы, ориентация адсорбированных молекул, латеральные взаимодействия в адсорбционных слоях

9/04/2015

tsir@elch.chem.msu.ru

In situ оптические методы

Furier-transformed
infrared spectroscopy
(FTIRS) – ИК-спектро-
скопия с Фурье-пре-
образованием

Electromodulation
infrared spectroscopy
(EMIRS) – с модуляцией
Потенциала

Subtraction normalized
infrared spectroscopy
(SNIFTIRS) – с нормали-
зацией вычитанием

Surface enhanced infrared
absorption spectroscopy
(SEIRAS) – усиление

Нелинейно-оптические методы:
- *second harmonic generation* (SHG) –
генерация второй гармоники;

- surface enhanced Raman scattering
(SERS) – усиленное поверхностью
комбинационное рассеяние

Модуляционная спектроскопия
отражения (электроотражение)

Эллипсометрия

Фотоэлектронная
эмиссия

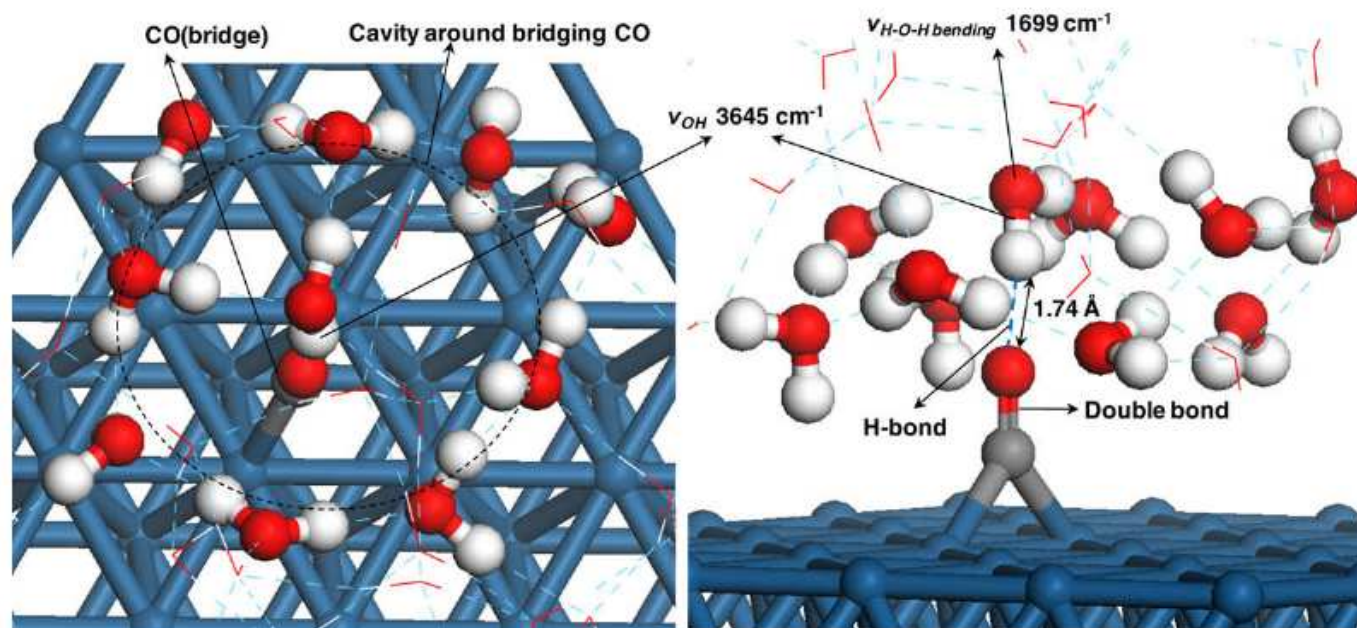
Интерферометрия

ИК
200 – 4000 см⁻¹

Видимая область
350 – 800 нм

УФ

ИК-спектроскопия адсорбированного CO – разные формы



	CO _(atop)	CO _(bridge)	CO _(fcc hollow)
B.E. (kcal/mol)	34.9	25.0	25.8
C-O bond length (Å)	1.15	1.18	1.20
<i>Vibrational frequency (cm⁻¹)</i>			
Theory	2039	1840	1728
Experiment	2040 ^a 2066 ^b	1865 ^a 1851 ^c	1788 ^b

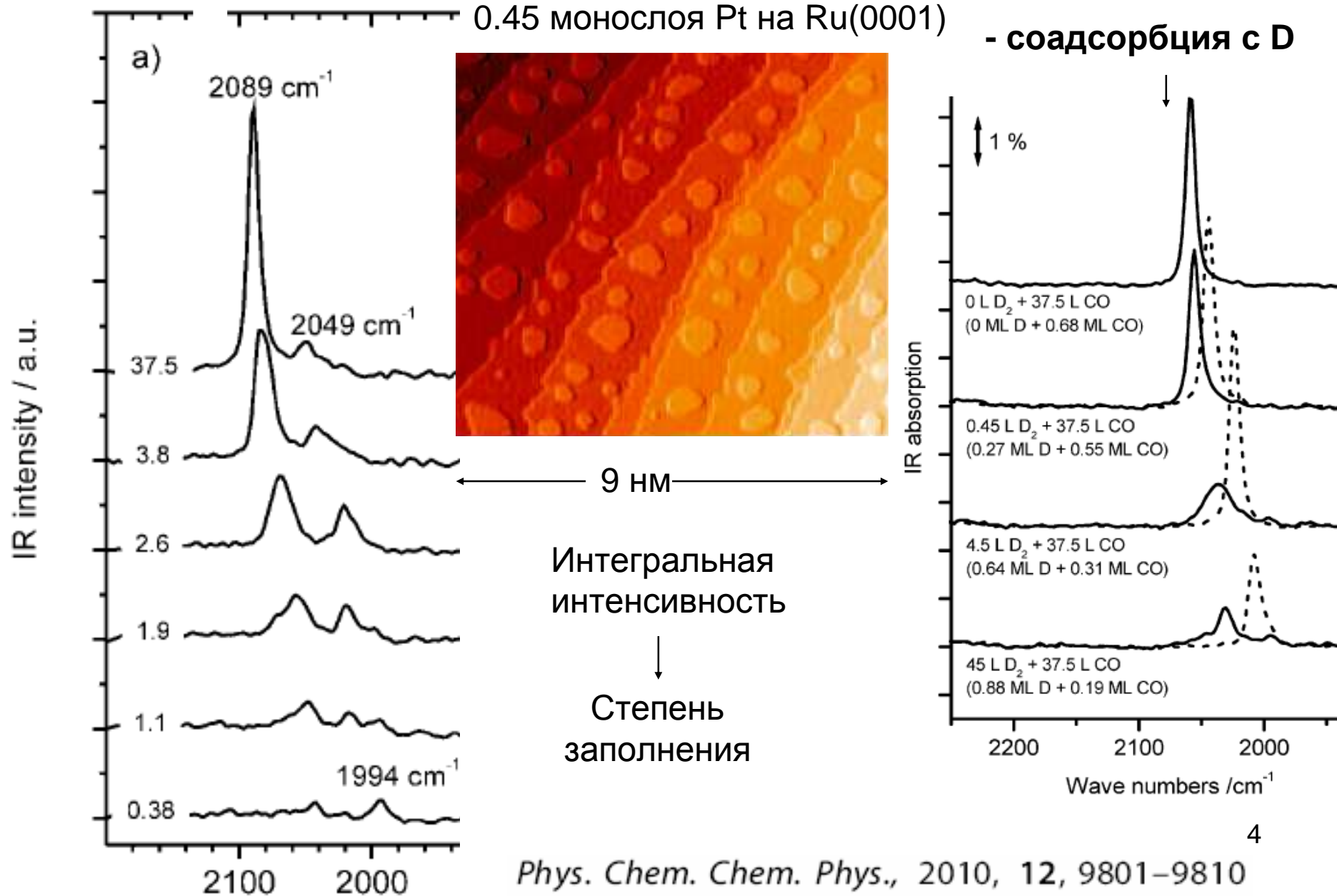
ИК-спектроскопия адсорбированного СО – неоднородная поверхность

Из газовой фазы



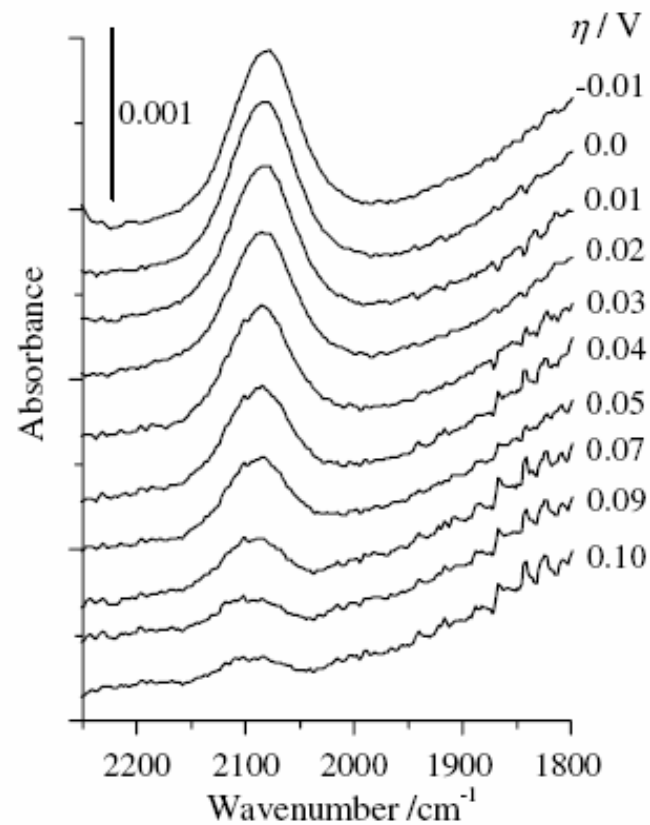
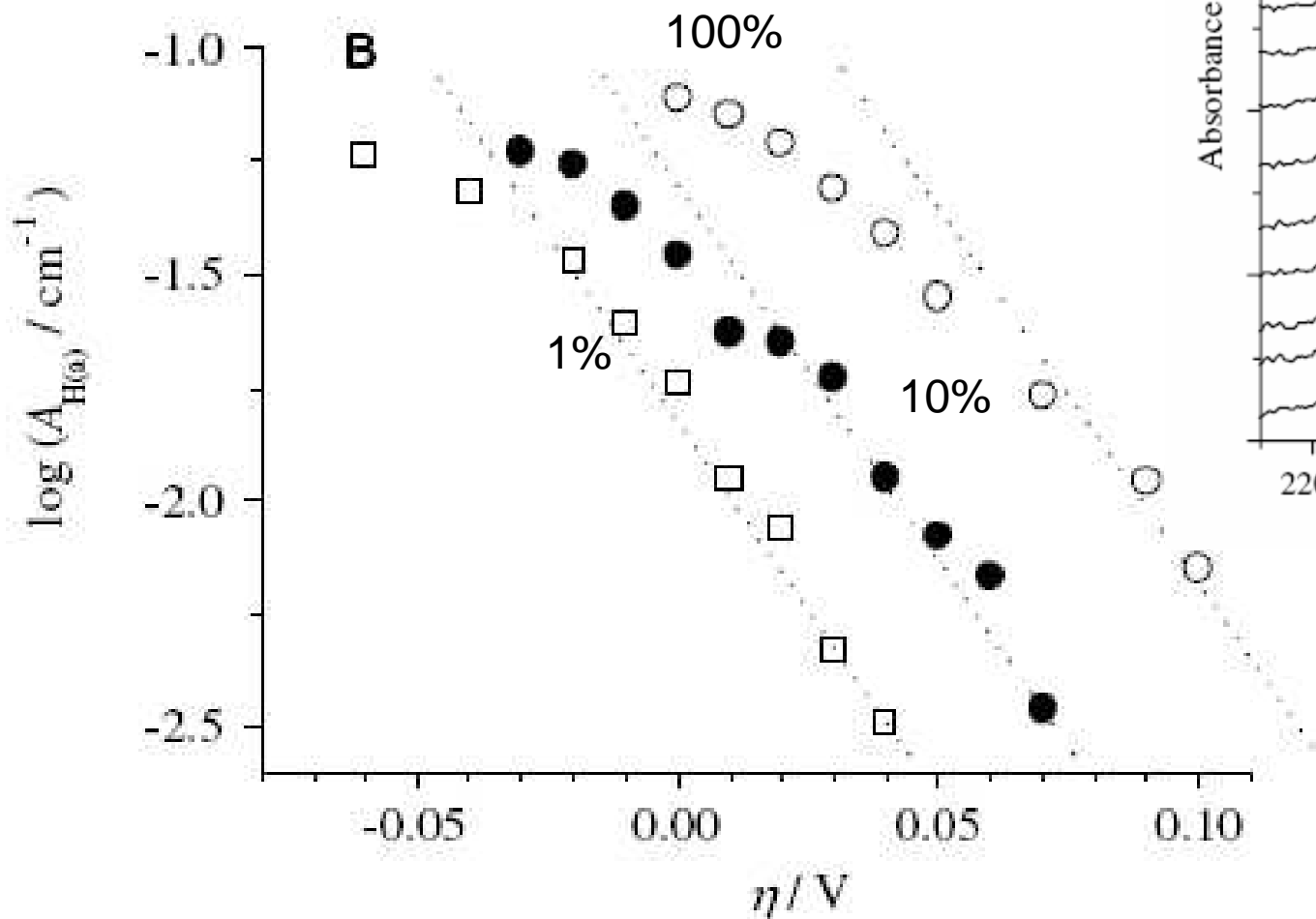
0.45 монослоя Pt на Ru(0001)

- соадсорбция с D

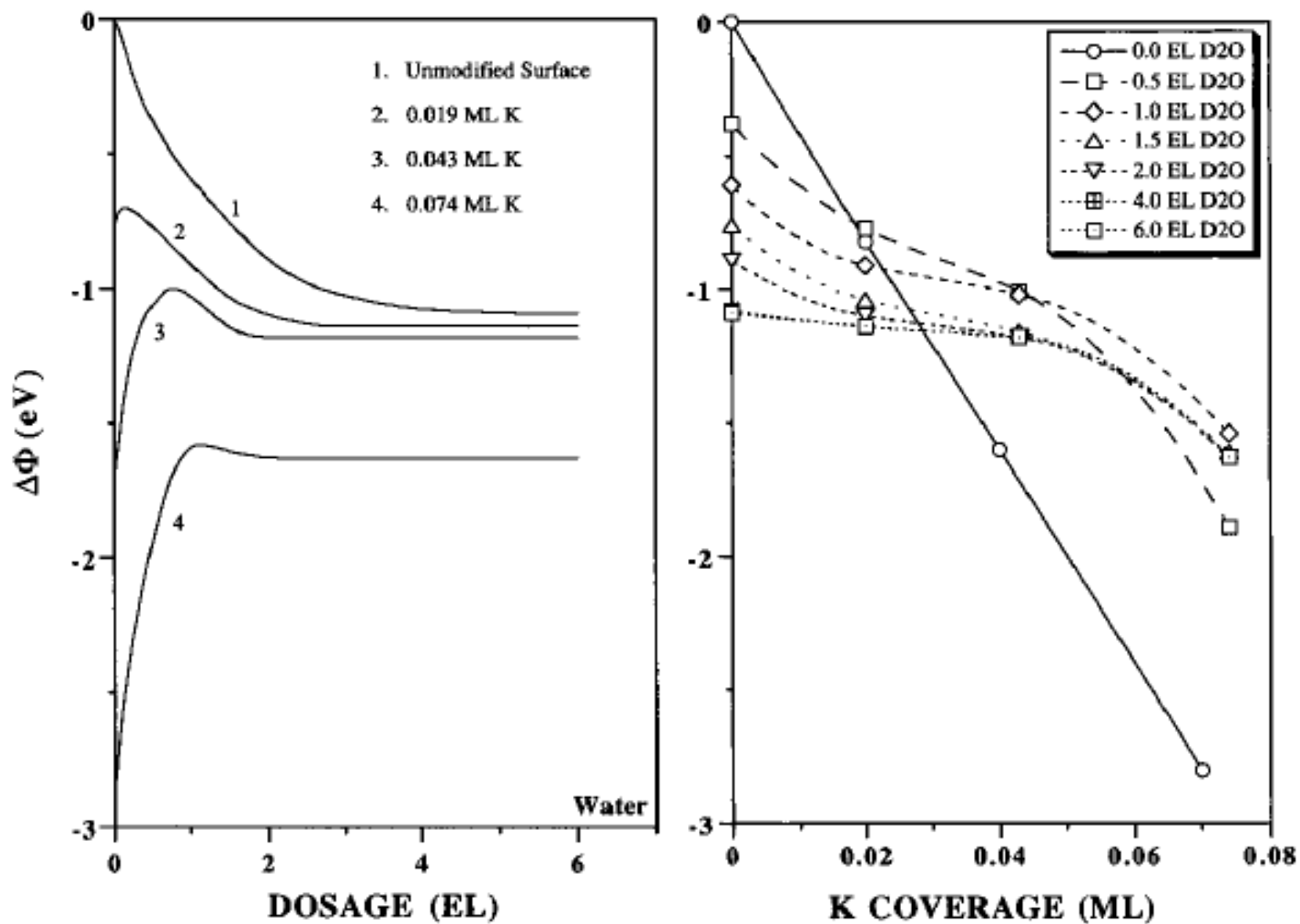


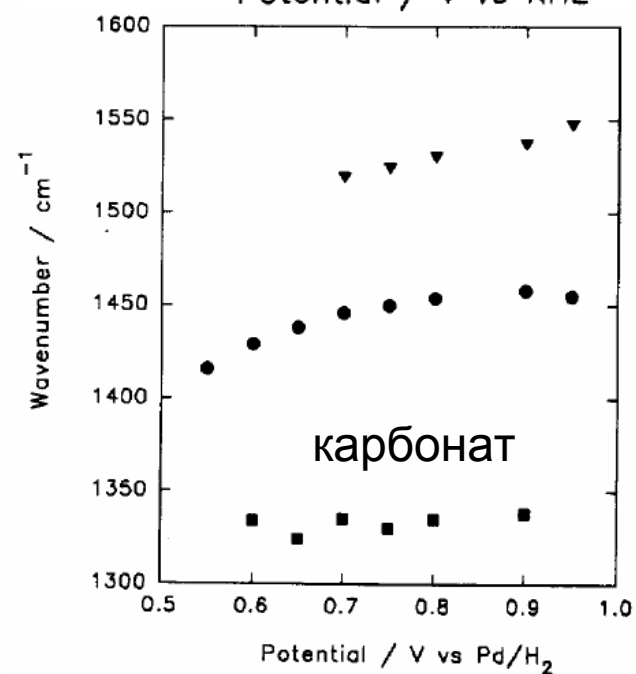
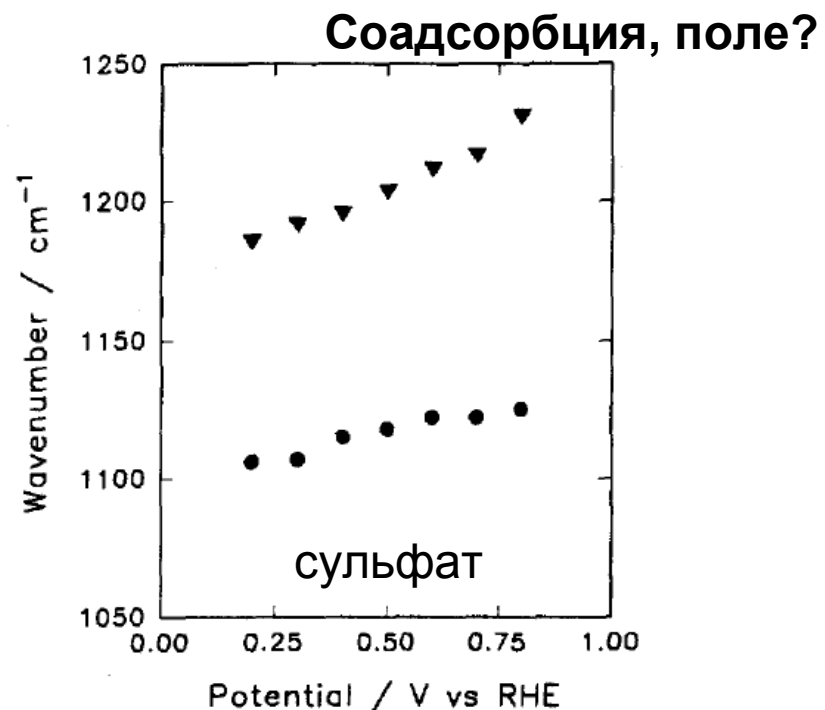
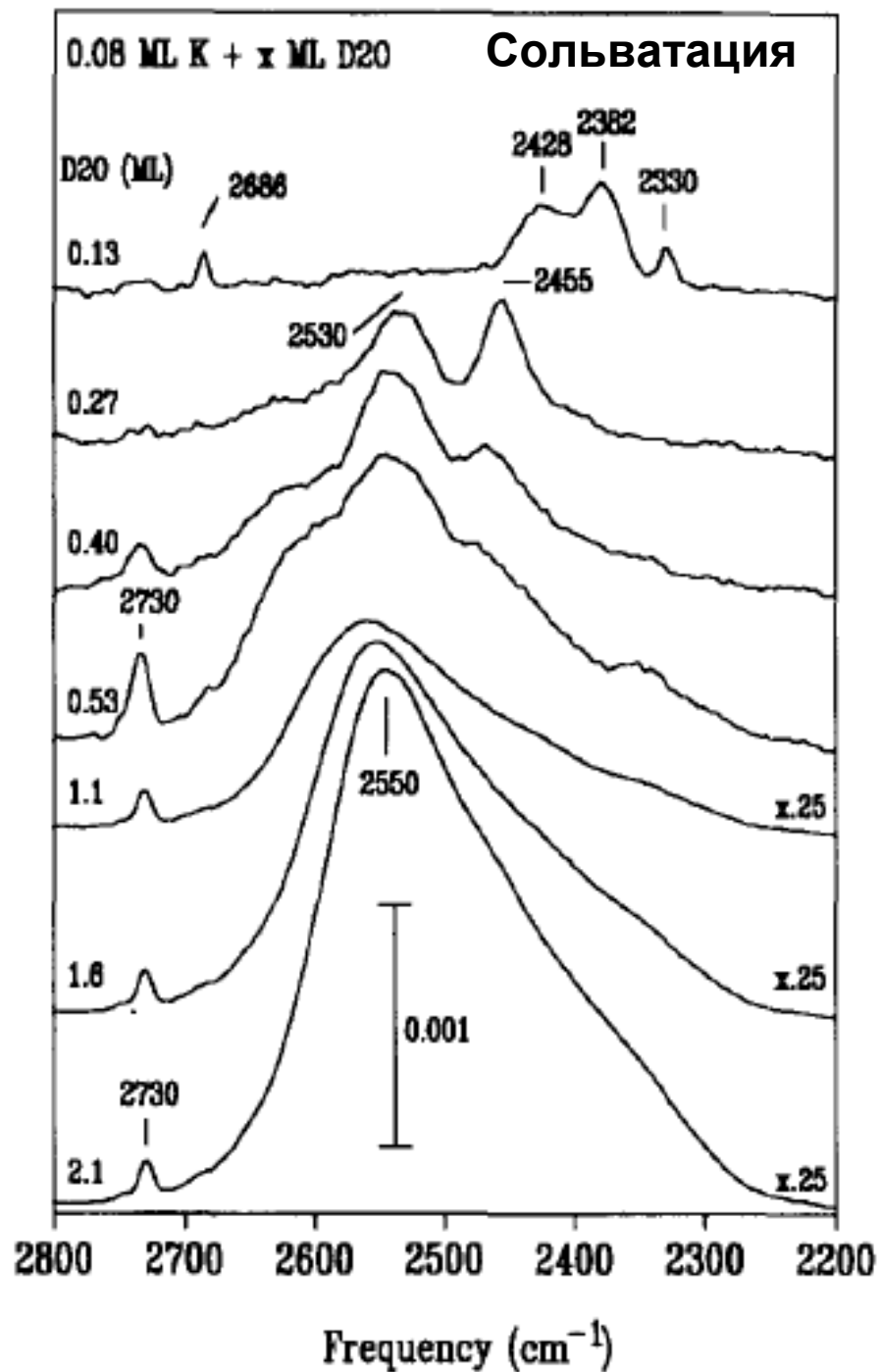
ИК-спектроскопия адсорбированного водорода

Определение заполнения атомами Н при разных содержаниях H_2 в газовой фазе

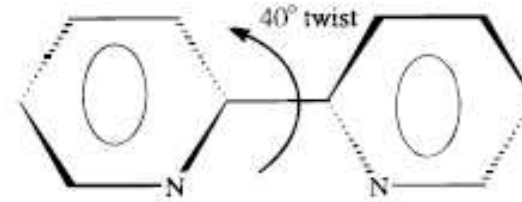


Имитация соадсорбции воды и ионов в вакуумных экспериментах (изменения работы выхода электрона)

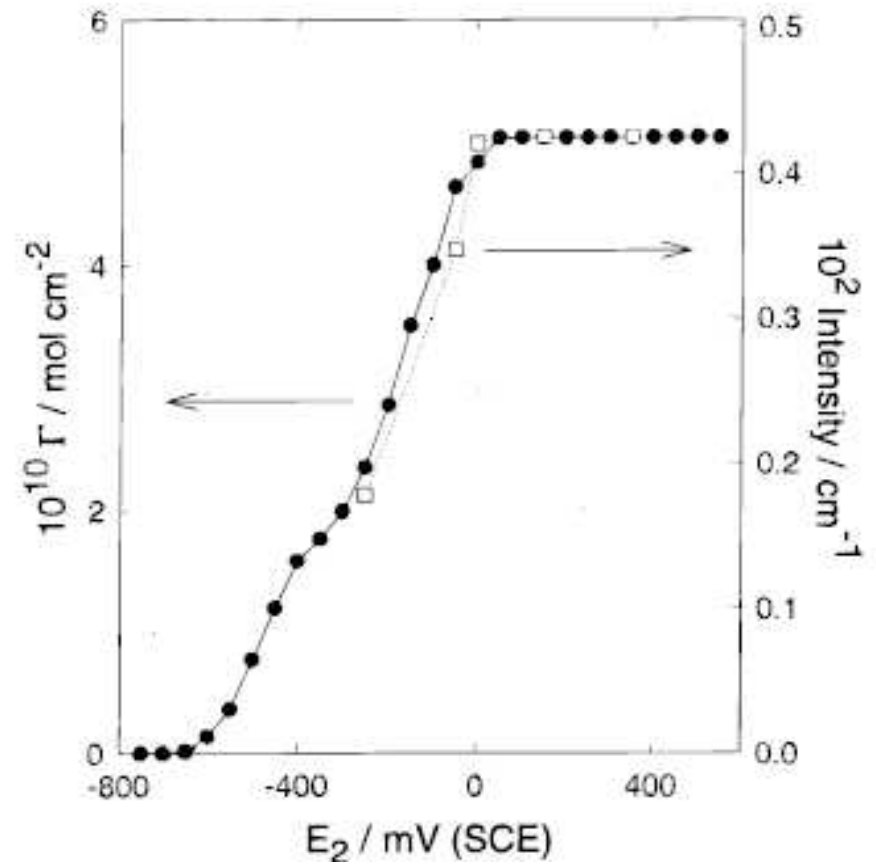
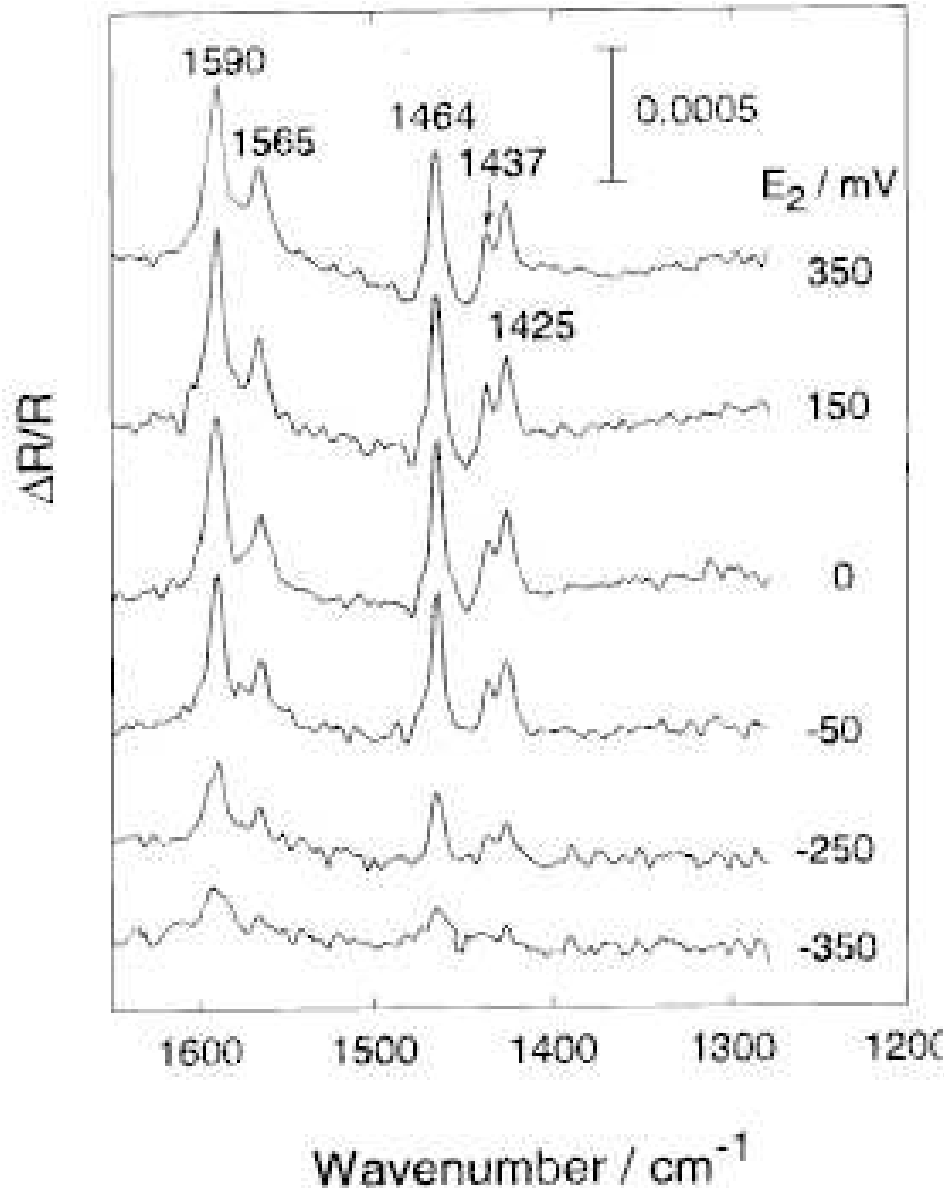




Пример: SNIFTIRS

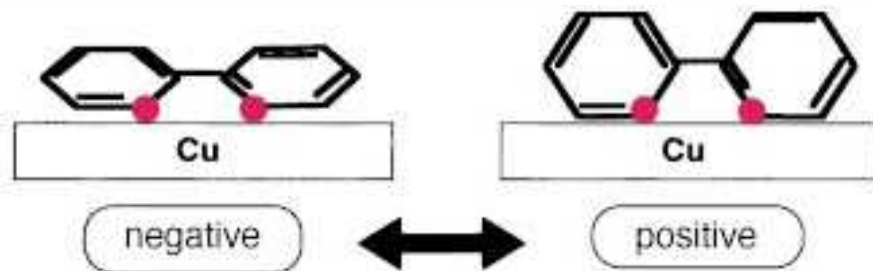
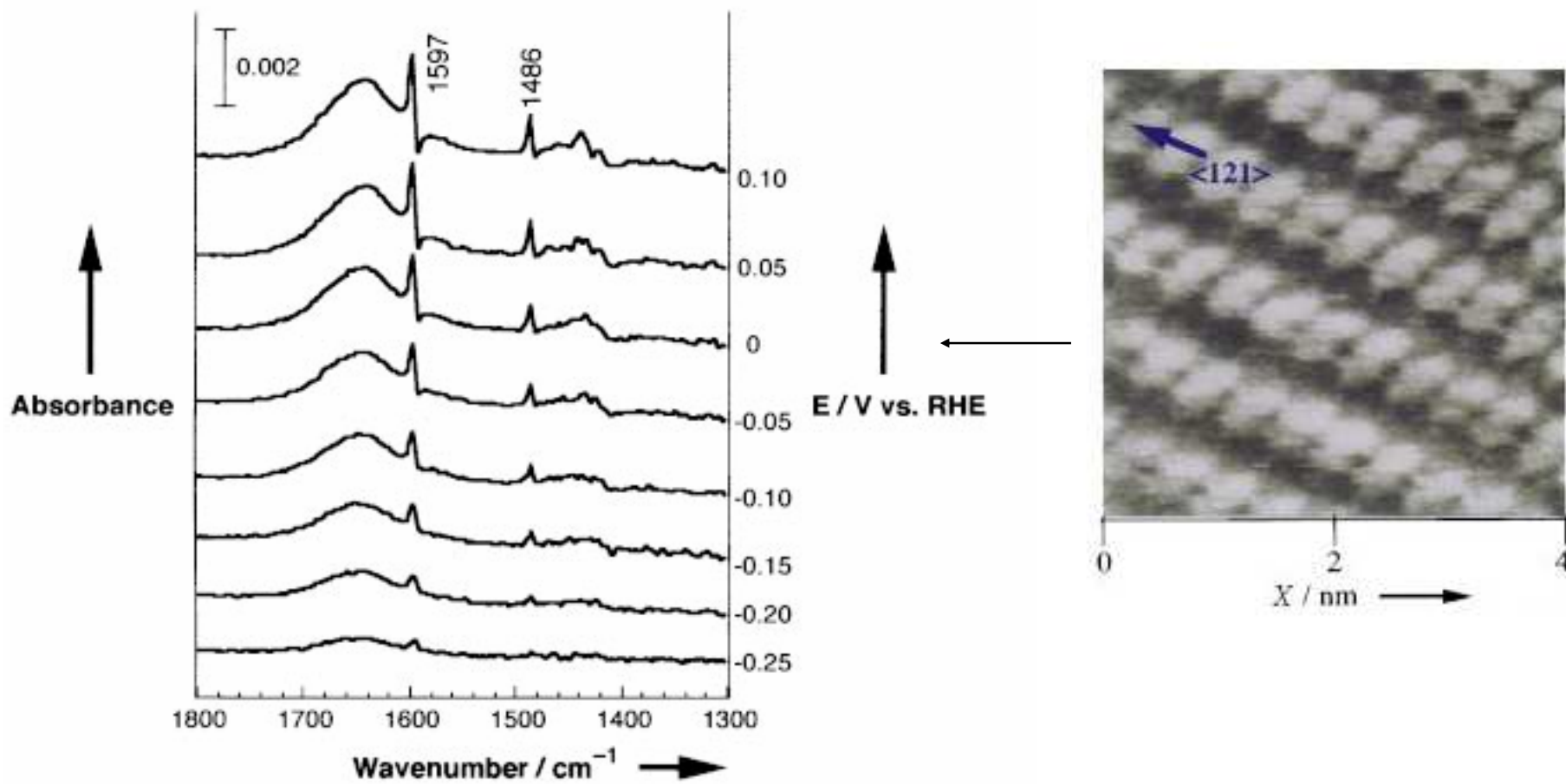


(адсорбция на золоте)

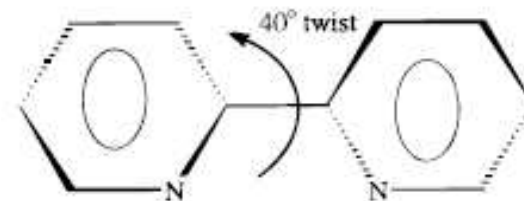
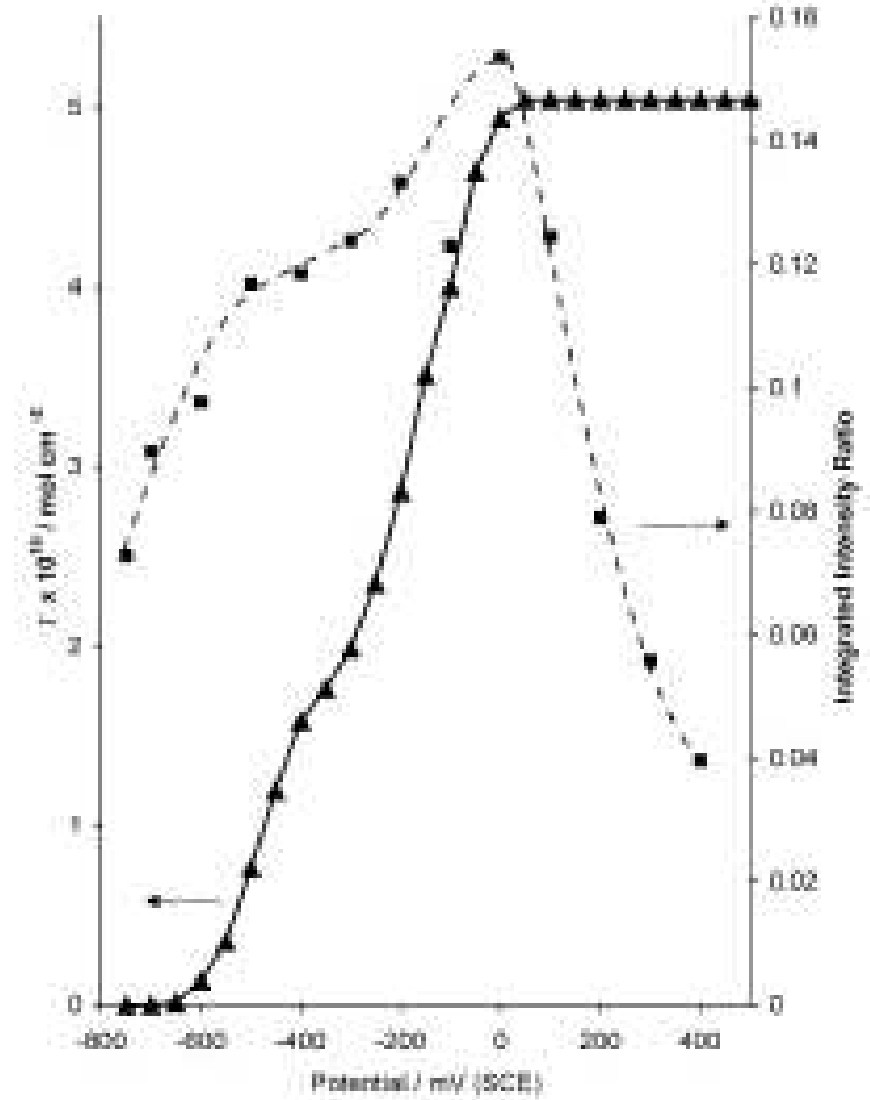
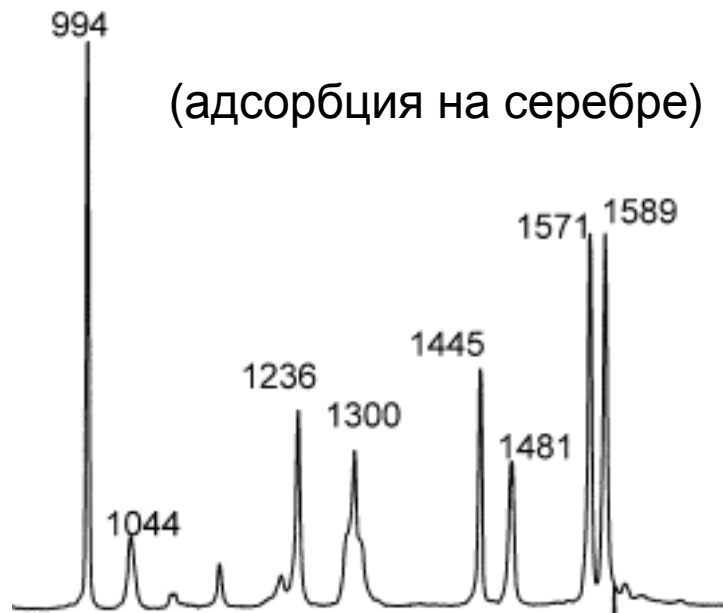
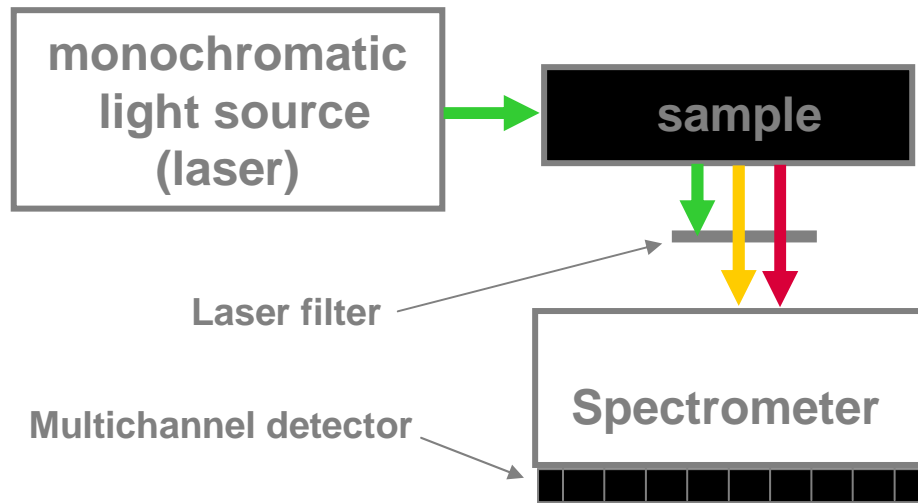


Переориентация – два Γ_{max}

Пример: SEIRAS

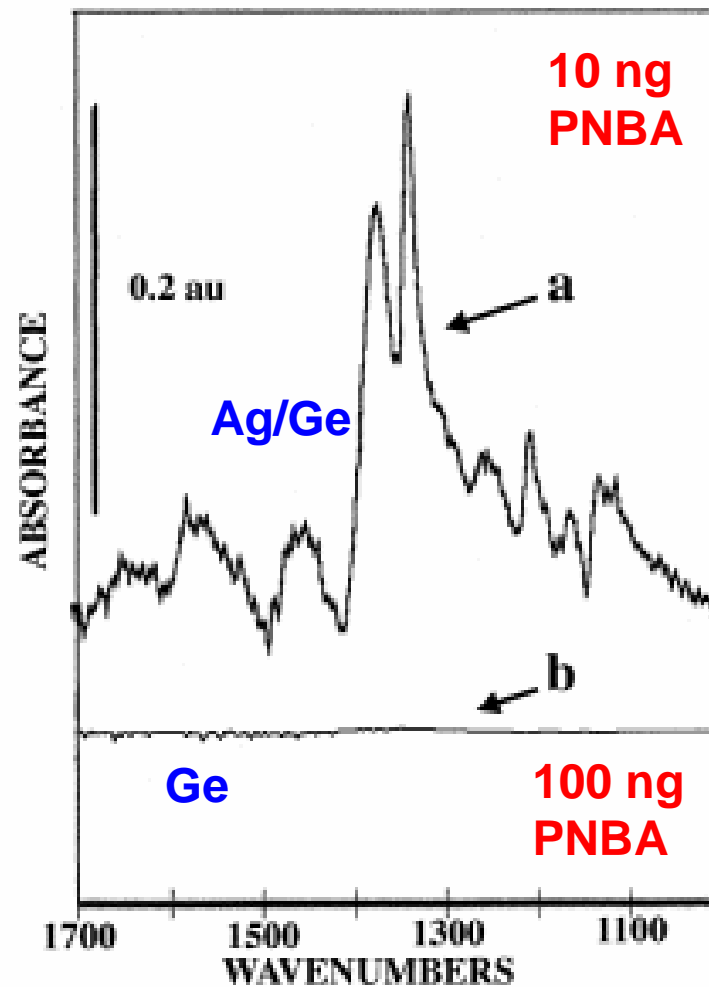
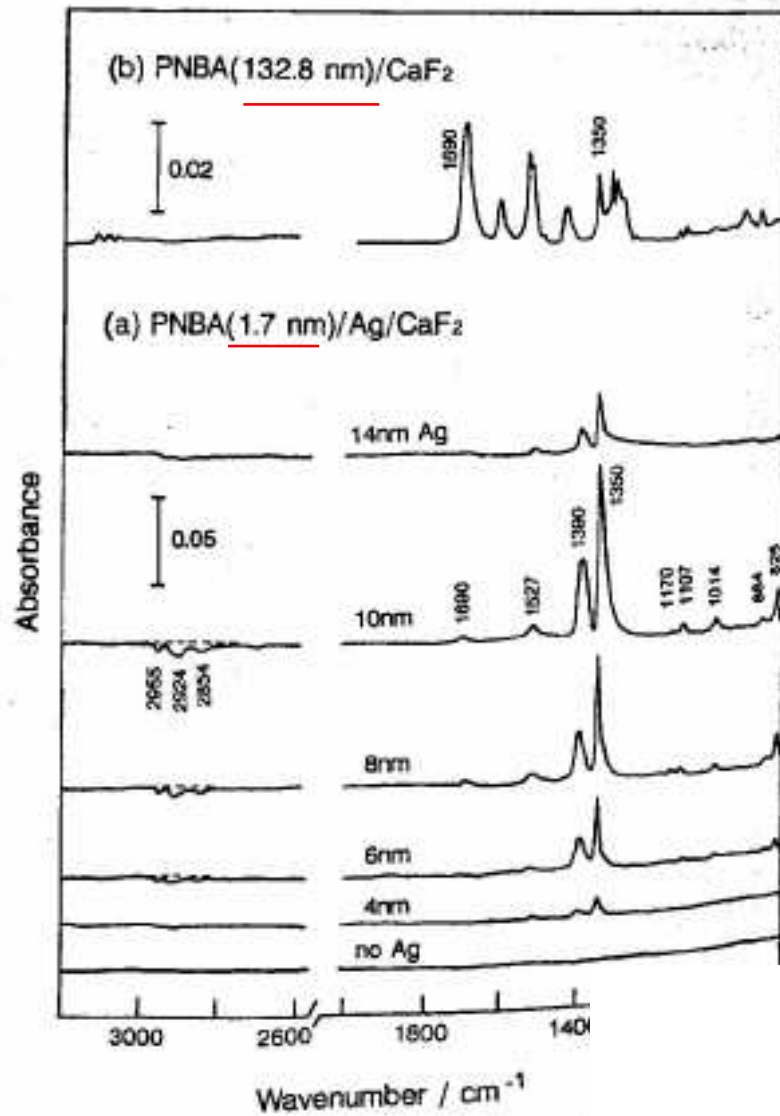


SERS



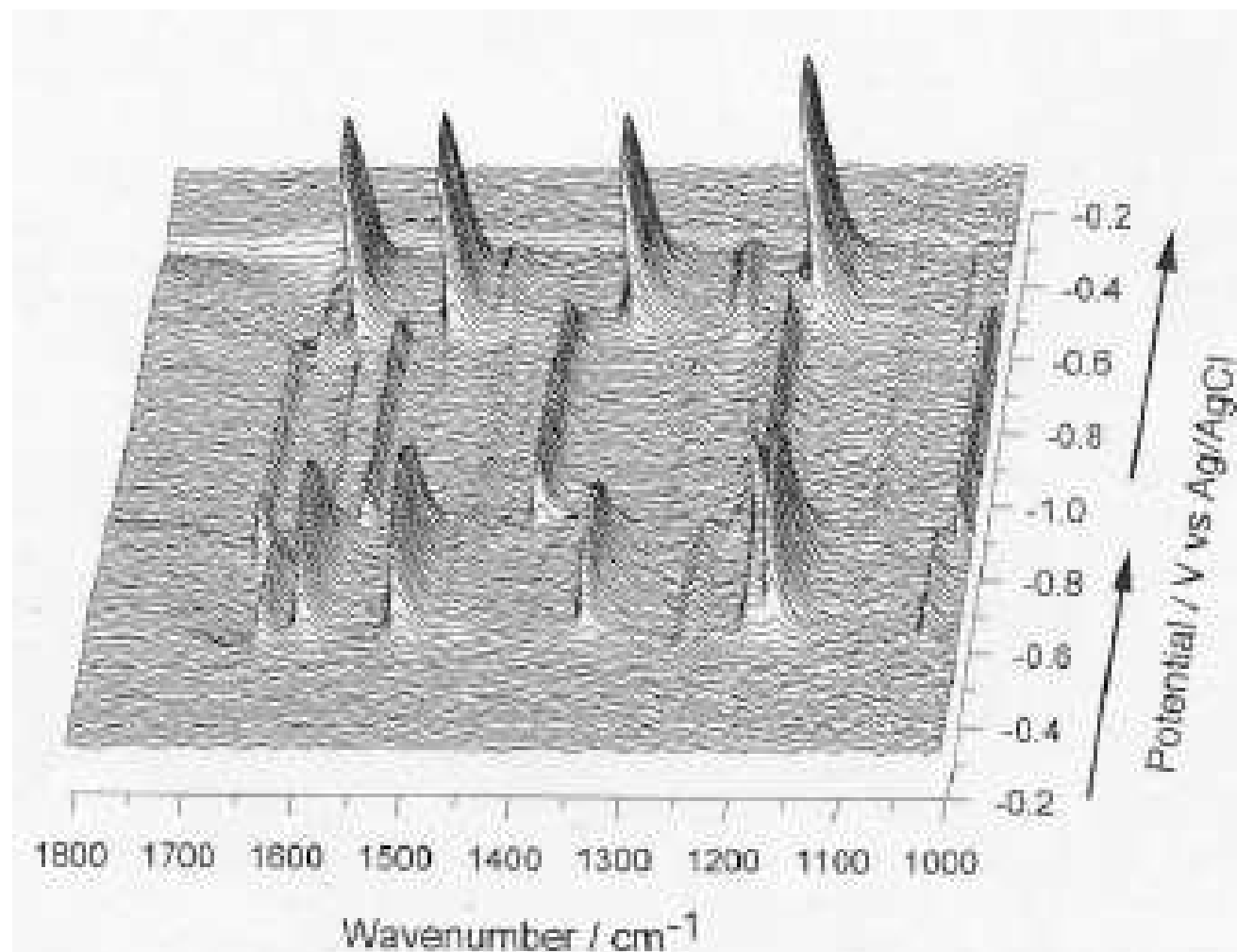
п-нитробензойная кислота (PNBA)

SEIRAS



25 mm × 5 mm

Виологен, окисление и восстановление на серебре (один спектр за 0.6 с)

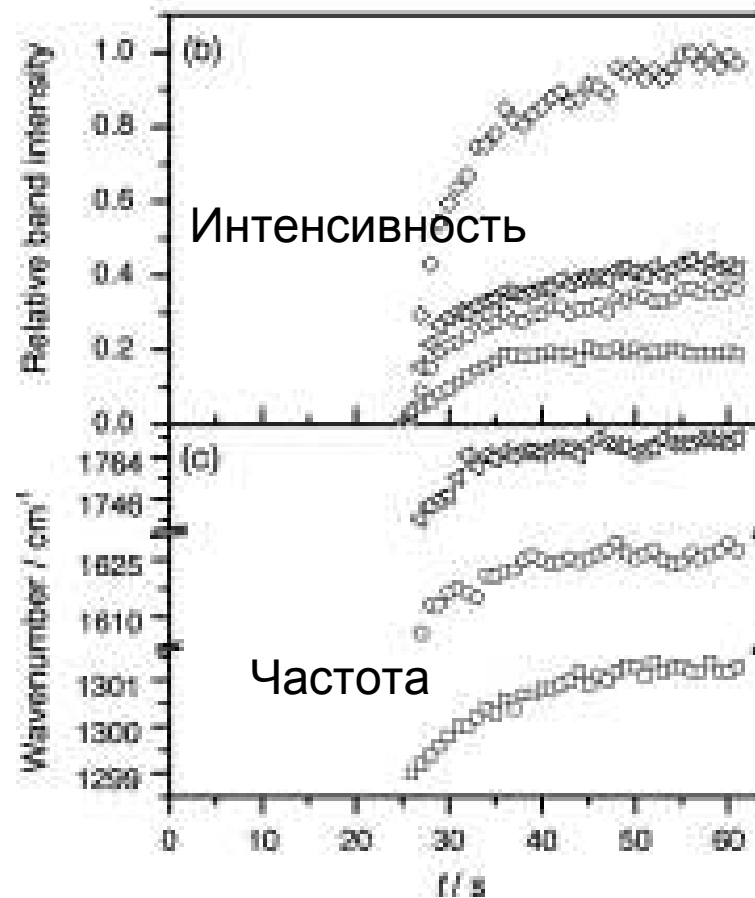
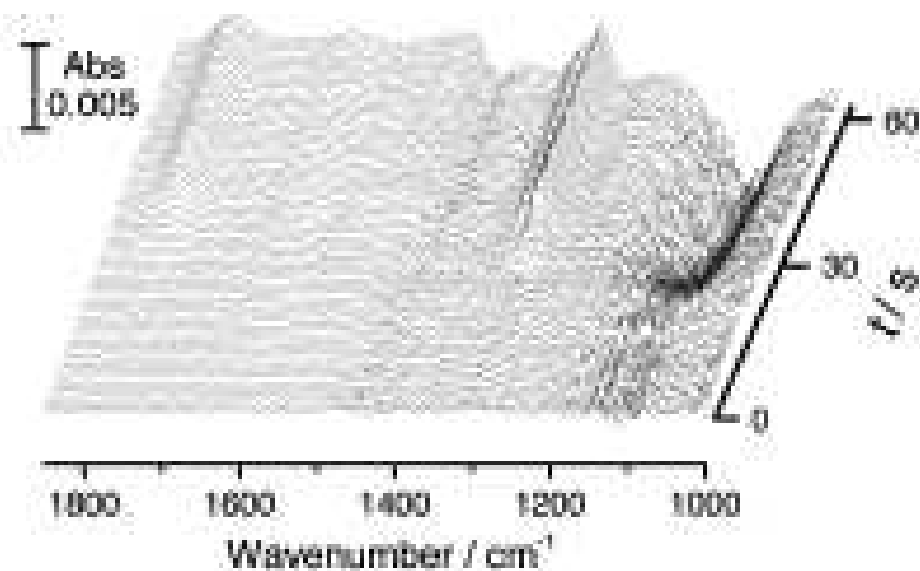


Окисленная форма

Восстановленная форма

Окисленная форма

Кинетика адсорбции



Nitro		
<chem>M-N(=O)=O</chem>	$\nu_s(\text{NO}_2)$ (1343-1488 cm^{-1}) *	$\nu_s(\text{NO}_2)$ (1306-1364 cm^{-1})
Nitrito		
<chem>M-O-N=O</chem>	$\nu(\text{N=O})$ (1393-1485 cm^{-1})	$\nu(\text{N-O})$ (1048-1114 cm^{-1})
Chelating Nitrito		
<chem>M(O)2-N</chem>	$\nu_s(\text{NO}_2)$ (1241-1390 cm^{-1}) *	$\nu_s(\text{NO}_2)$ (1160-1230 cm^{-1})

Нитрит-анион на платине

Другие in situ методы

Зондовые методы

STM – scanning tunneling microscopy (сканирующая туннельная микроскопия)

AFM – atomic force microscopy (атомно-силовая микроскопия)

Рентгеновская спектроскопия

EXAFS – extended X-ray absorption fine structure (метод расширенной тонкой структуры рентгеновского поглощения)

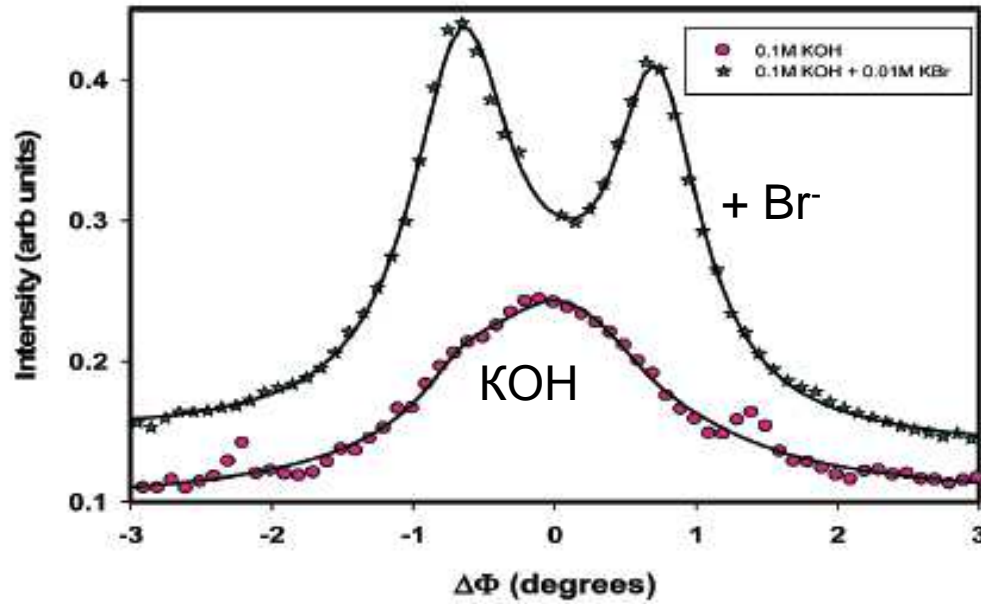
XANES – X-ray absorption near edge structure (спектроскопия структуры рентгеновского поглощения вблизи порога поглощения)

XRD, ND – X-ray and neutron diffraction (рентгеновская и нейтронная дифракция)

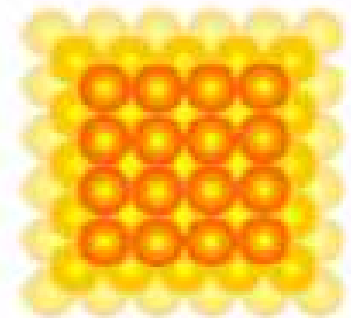
DEMS – differential electrochemical mass-spectroscopy (дифференциальная электрохимическая масс-спектрометрия)

EQCM (EQCN) – electrochemical quartz crystal micro(nano)balance (кварцевое₁₄ микро- или нановзвешивание)

Пример: SXS



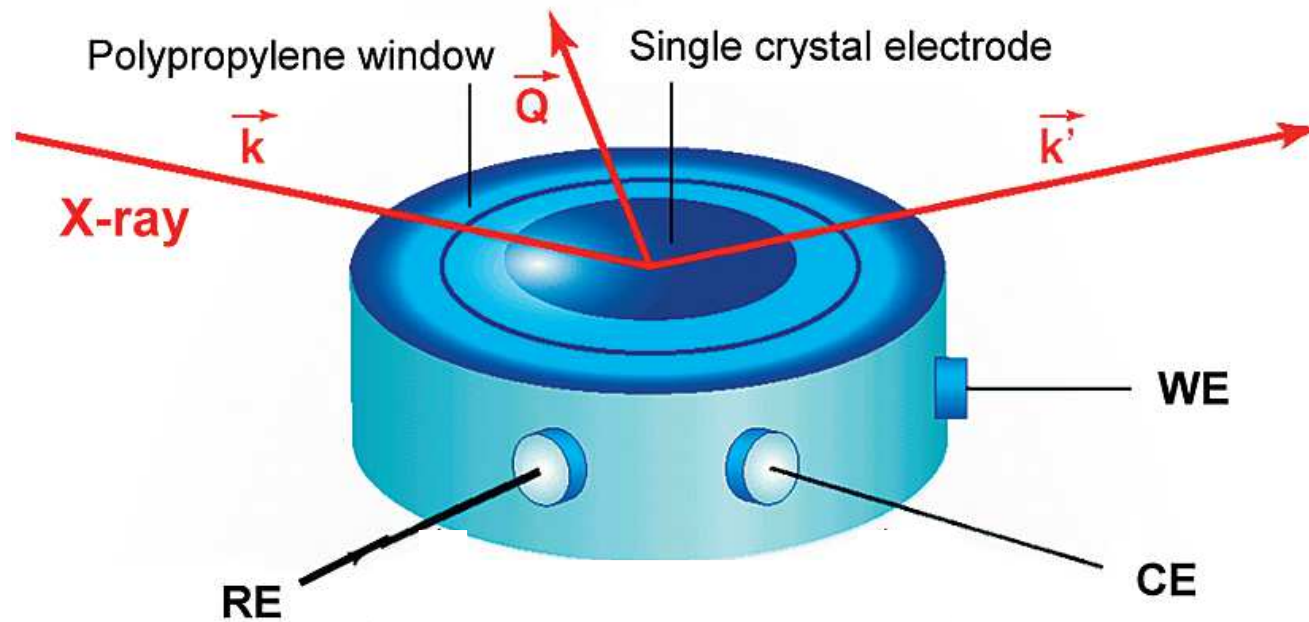
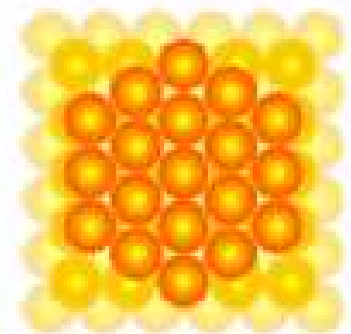
Индукцированная
адсорбцией бромидов
реконструкция Au



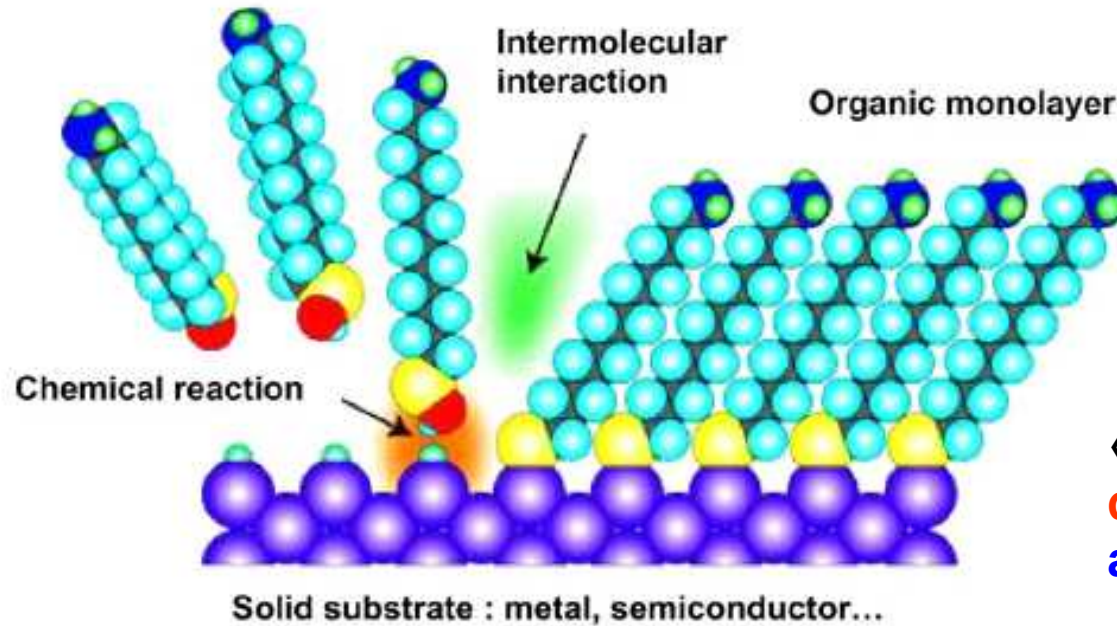
(1x1)

Au [100]

(hex)



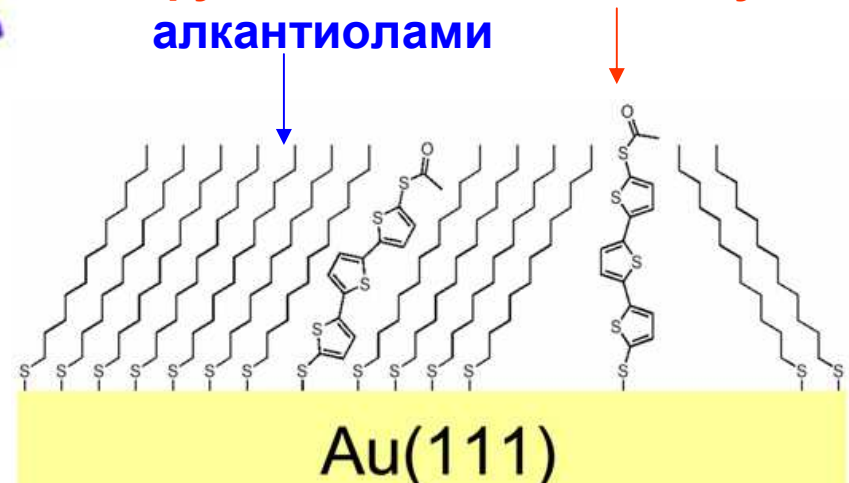
SAM - самоорганизованные (self-arranged) монослои молекул с концевыми SH-группами (thiol terminated) – необратимая адсорбция



Самопроизвольное осаждение:

- из спиртовых растворов
- из газовой фазы

«Разбавление» функциональных молекул алкантиолами



Удаление тиолов с поверхности:

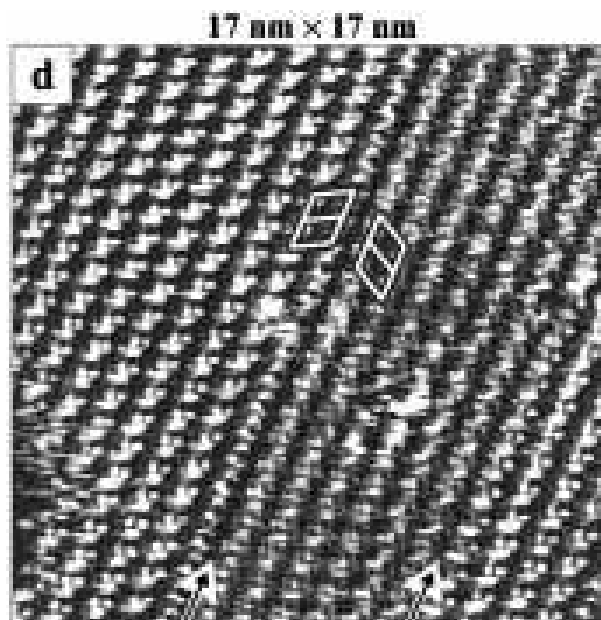
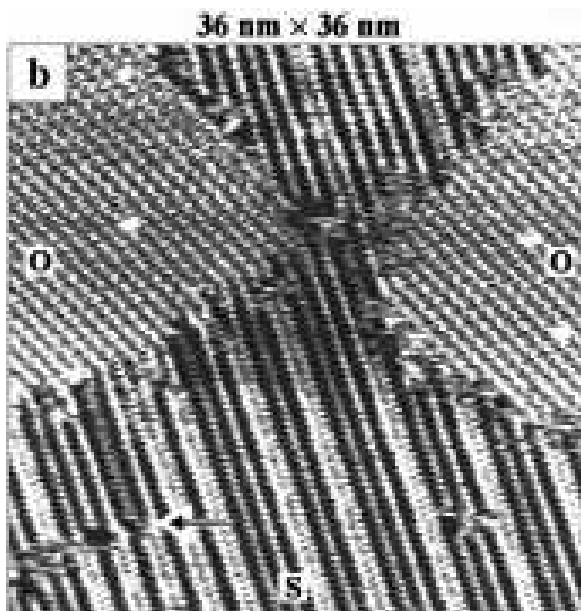
восстановительное



окислительное

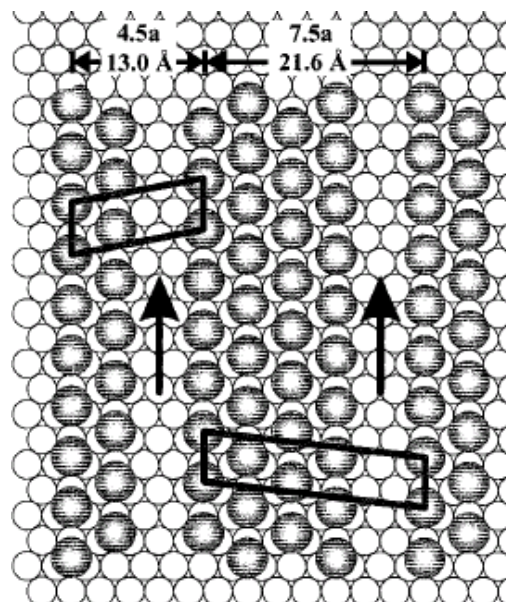


Этантиол на Au(111)



Домены в слоях тиолов:

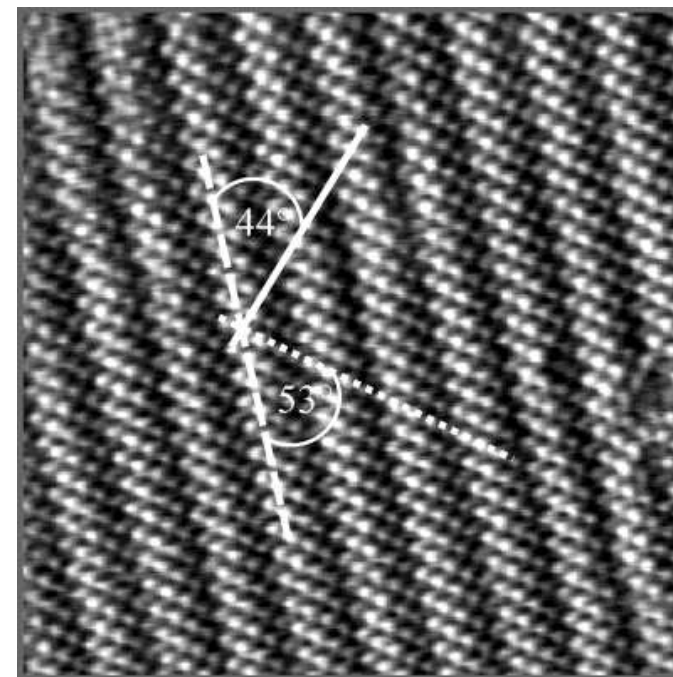
- ступени на подложке
- разная ориентация
- рассогласованность с размерами атомов подложки



зеркальные
домены

Бутантиол на Au(100)

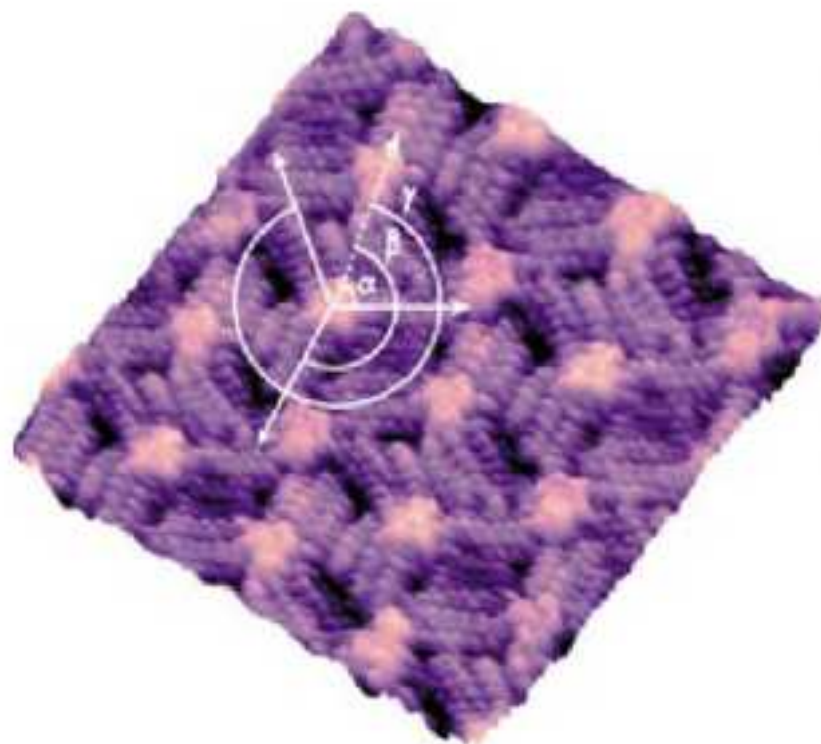
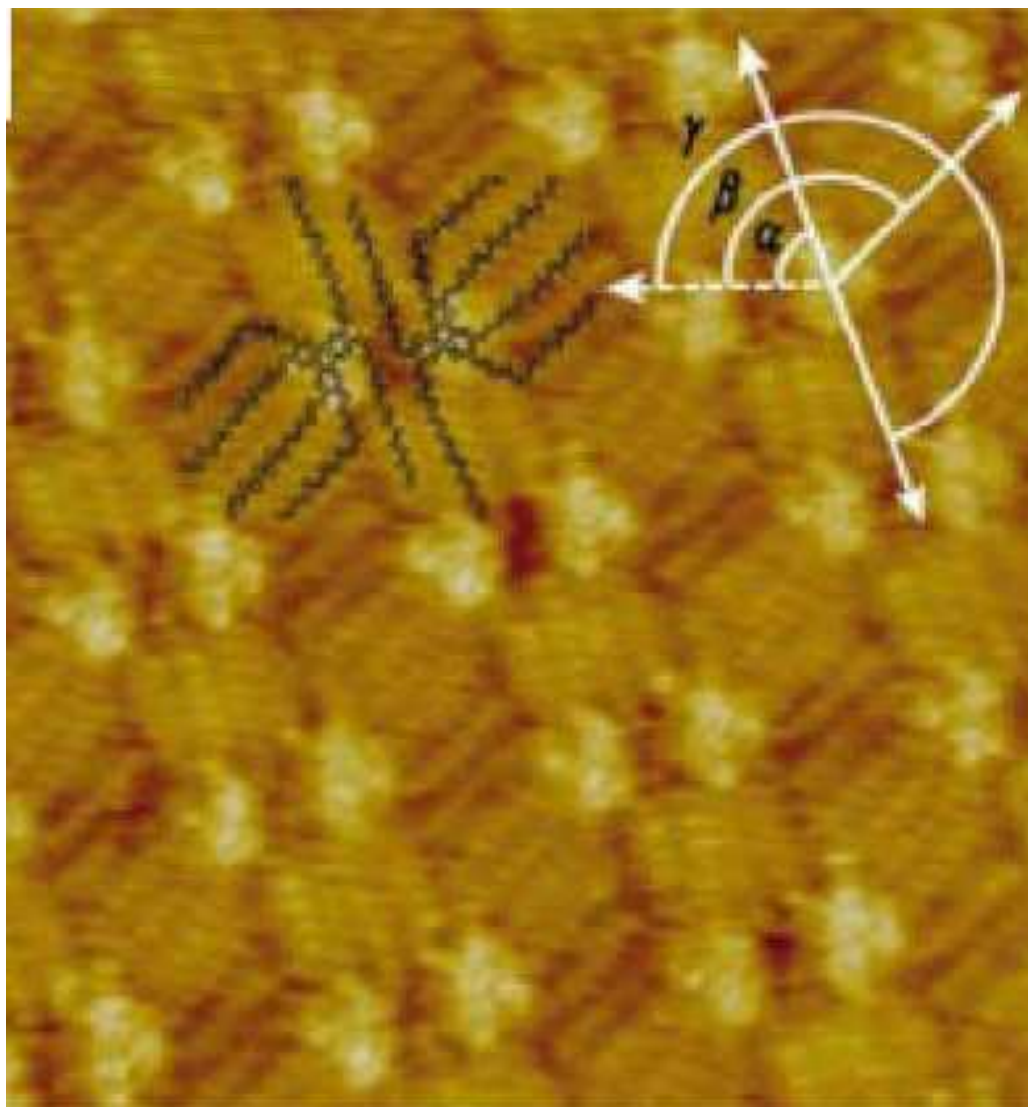
15x15 нм²

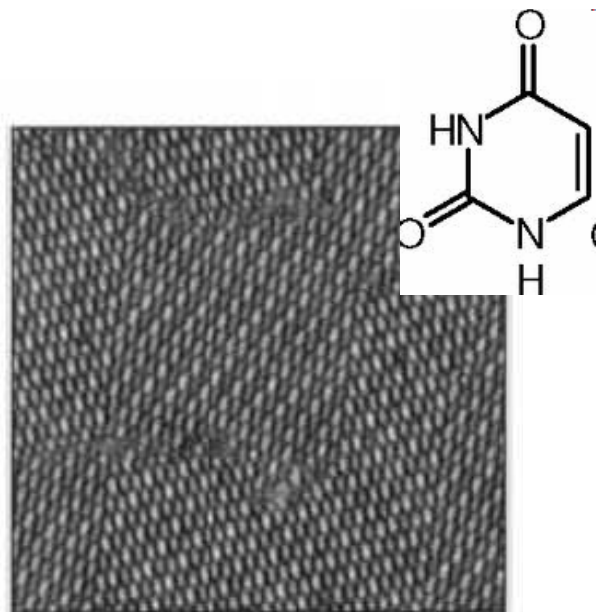


Langmuir 19 (2003) 830

Langmuir 15 (1999) 2435

Трифенилен-тиолы (C14, C12) на HOPG

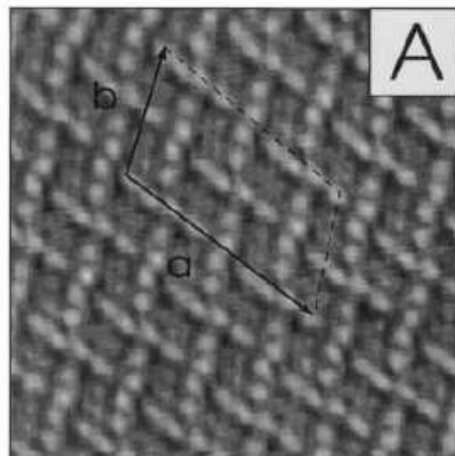




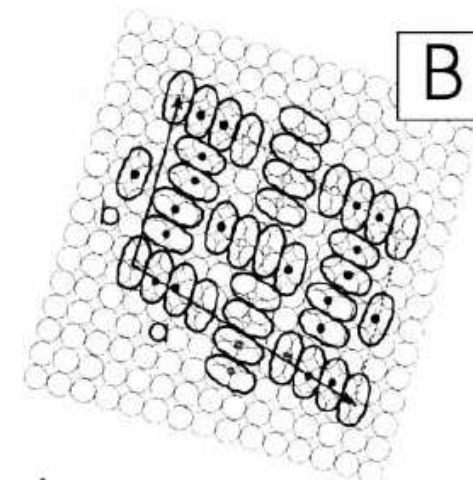
25 nm

Двумерная конденсация - урацил на золоте

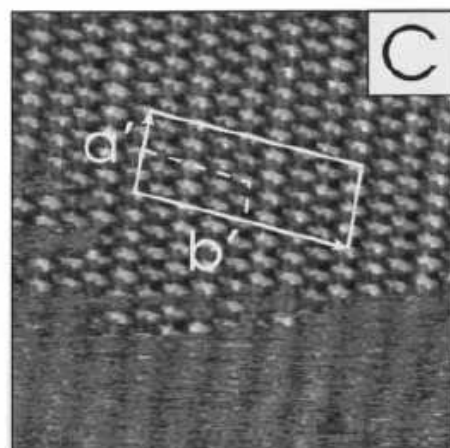
Electrochim Acta
43 (1998) 2991-3006



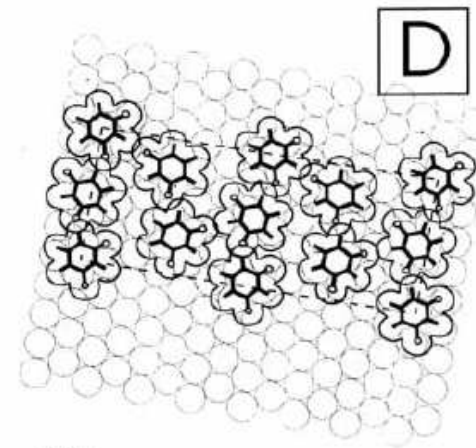
7 nm



1 nm



14 nm



1 nm

Parameters of the primitive unit cells (a , b , α , β , A_{ex}) and of the coincidence lattices (a' , b' , α' , β'' , A_{th}) of physisorbed uracil films on Au(hkl)

System	a (Å)	b (Å)	α (°)	β (°)	A_{ex} (Å ²)	a' (Å)	b' (Å)	α' (°)	β'' (°)	A_{th} (Å ²)
Au(100)-(hex)	6.4 ± 0.3	8.7 ± 0.4	68 ± 3	2 ± 2	52 ± 5	26	65	90	0	53
Au(100)-(1 × 1)	6.6 ± 0.5	8.4 ± 0.7	70 ± 2	—	52 ± 5	12.9	29.7	87.4	26.5	48

ИТОГО

