

# In situ методы исследования поверхности и адсорбатов

- оптические
- рентгеноспектроскопические
- дифракционные
- зондовые
- кварцевое микровзвешивание
- дифференциальная электрохимическая масс-спектрометрия

Ex situ методы - вакуумно-электрохимические системы

Моделирование заряженных межфазных границ

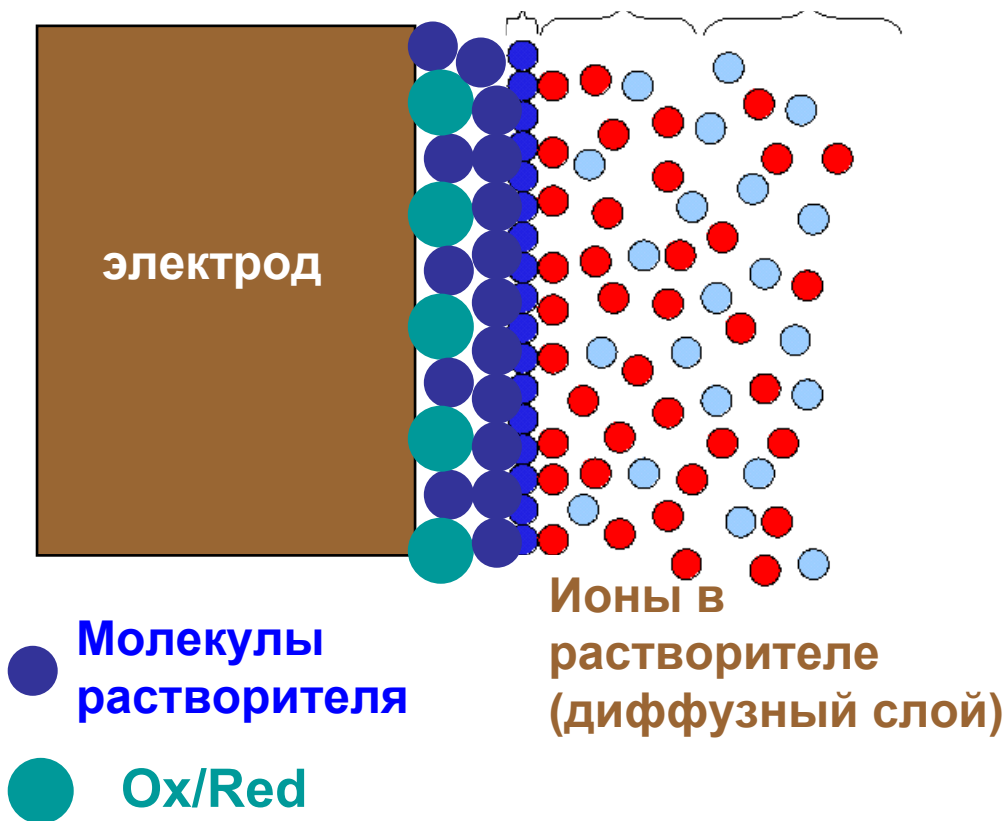
# In situ определение состава и конфигурации адсорбатов - проблемы

*Нужно, чтобы не мешал растворитель*

*Нужно иметь возможность изменять потенциал*



*Особые конструкции ячеек*

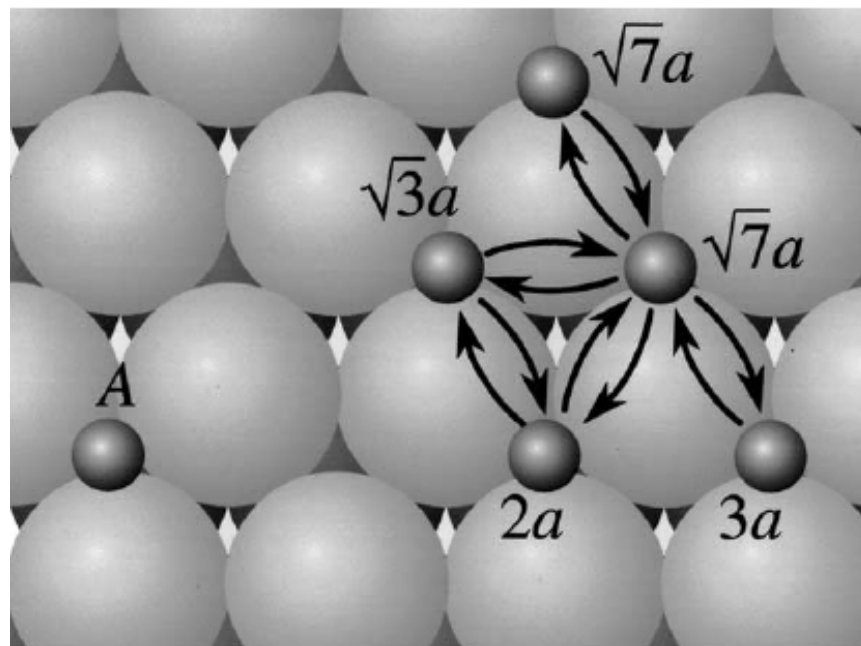




# Heterogeneous catalysis on atomic scale

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  $\tau$  [ms] at 300 K

$d/a_0$	$\sqrt{3}$	2	$\sqrt{7}$	3	$\infty$
$\tau$	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](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007/ertl-lecture.html)

7.7

### In situ оптические методы

Furier-transformed infrared spectroscopy (FTIRS) – ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием

Electromodulation infrared spectroscopy (EMIRS) – с модуляцией Потенциала

Subtraction normalized infrared spectroscopy (SNIFTIRS) – с нормализацией вычитанием

Нелинейно-оптические методы:  
- *second harmonic generation* (SHG) – генерация второй гармоники;  
- *surface enhanced Raman scattering* (SERS) – усиленное поверхностью комбинационное рассеяние

Модуляционная спектроскопия отражения (электроотражение)

Эллипсометрия

Интерферометрия

Фотоэлектронная эмиссия



ИК  
200 – 4000 см<sup>-1</sup>

Видимая область  
350 – 800 нм

УФ

## 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)

\*\*\*\*\*

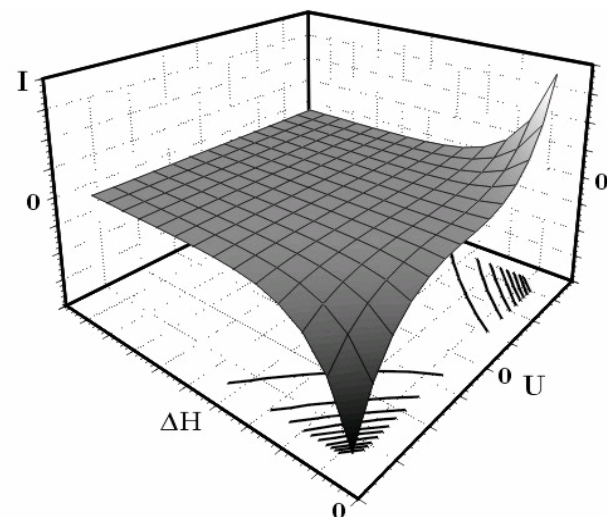
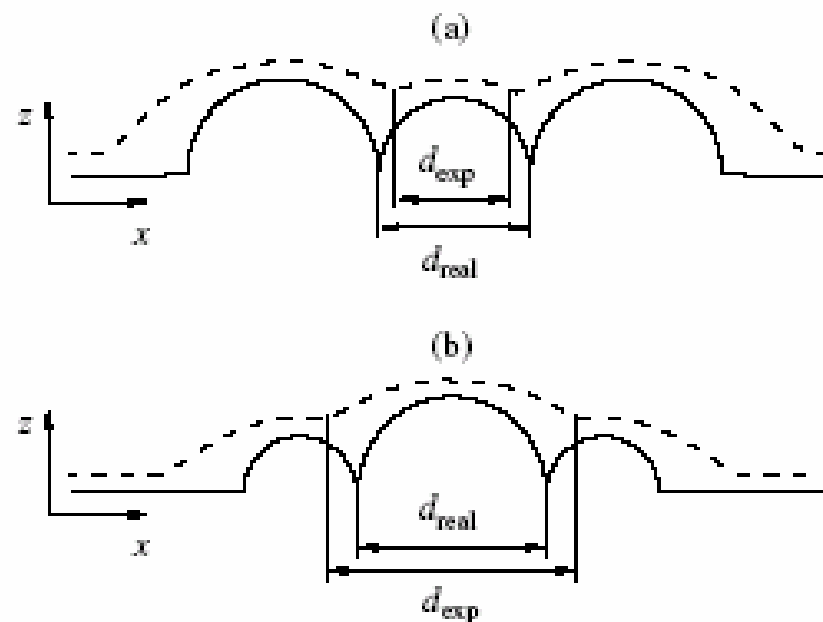
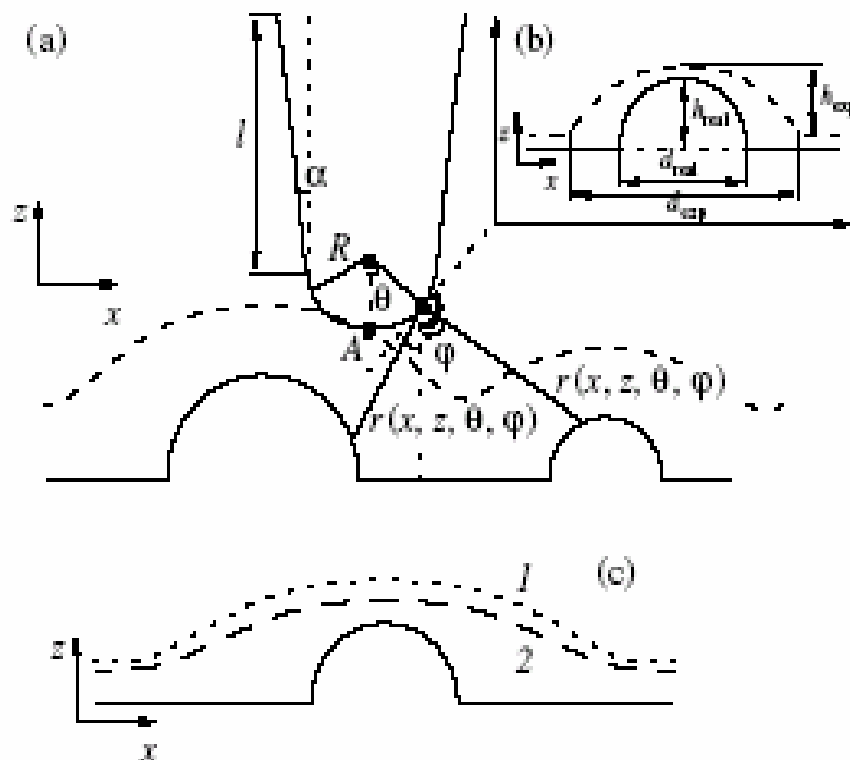
XRD, ND – X-ray and neutron diffraction (рентгеновская и нейтронная дифракция)

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

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

*In situ* зондовые методы при визуализации молекулярных и наноразмерных объектов: искажения (неидеальность зонда)

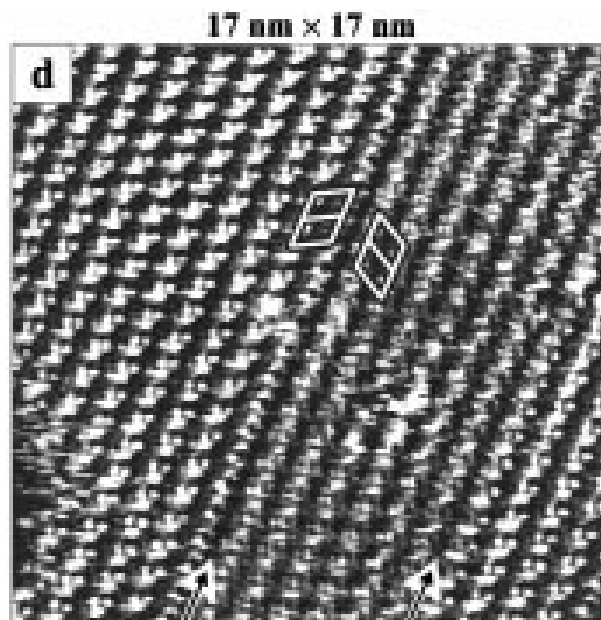
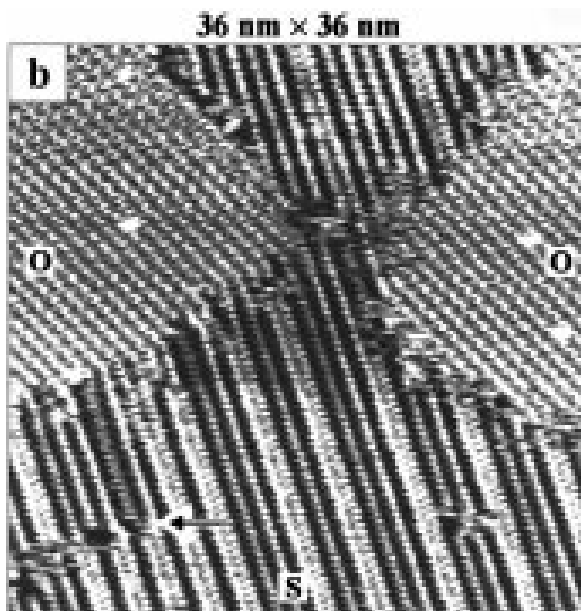
7.8



Туннельная спектроскопия:  
локальное определение проводимости  
в туннельном зазоре

$$I_{\text{тун}} = \text{const} \cdot U_{\text{тун}} \cdot e^{-\text{const}' \sqrt{V_{\text{тун}}} H_{\text{тун}}}$$

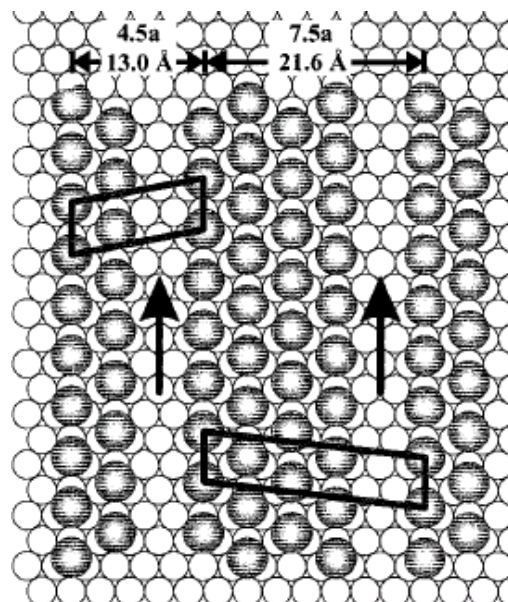
## Этантиол на Au(111)



### Домены в слоях тиолов:

тиолов:

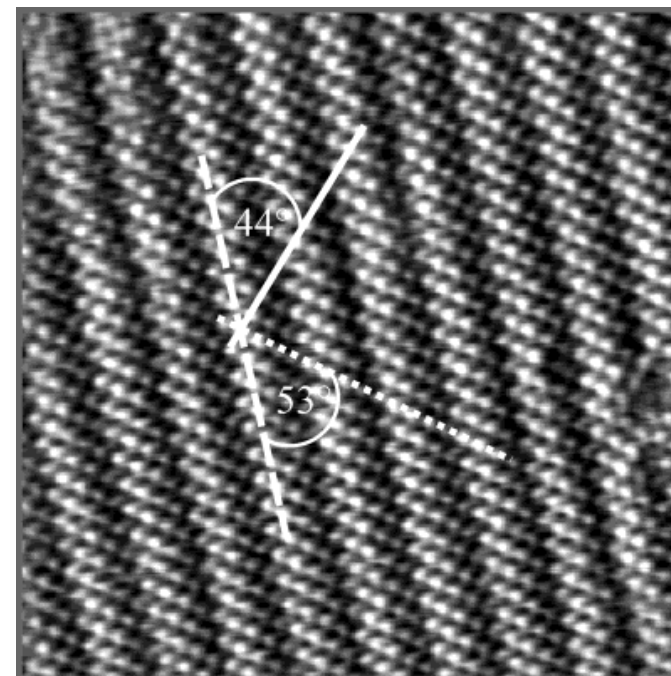
- ступени на подложке
- разная ориентация
- рассогласованность с размерами атомов подложки



зеркальные домены

## Бутантиол на Au(100)

15x15 нм<sup>2</sup>

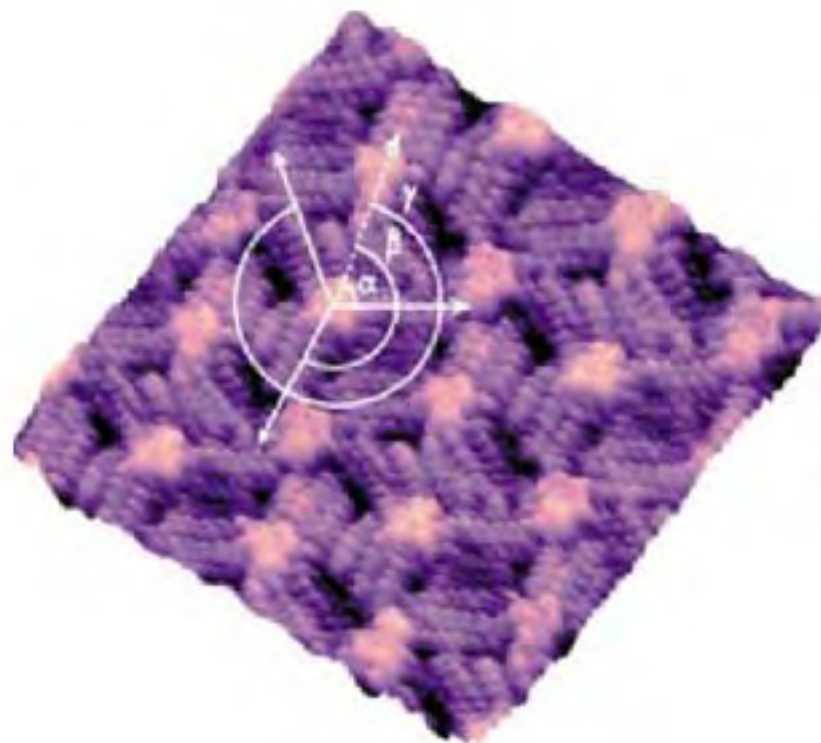
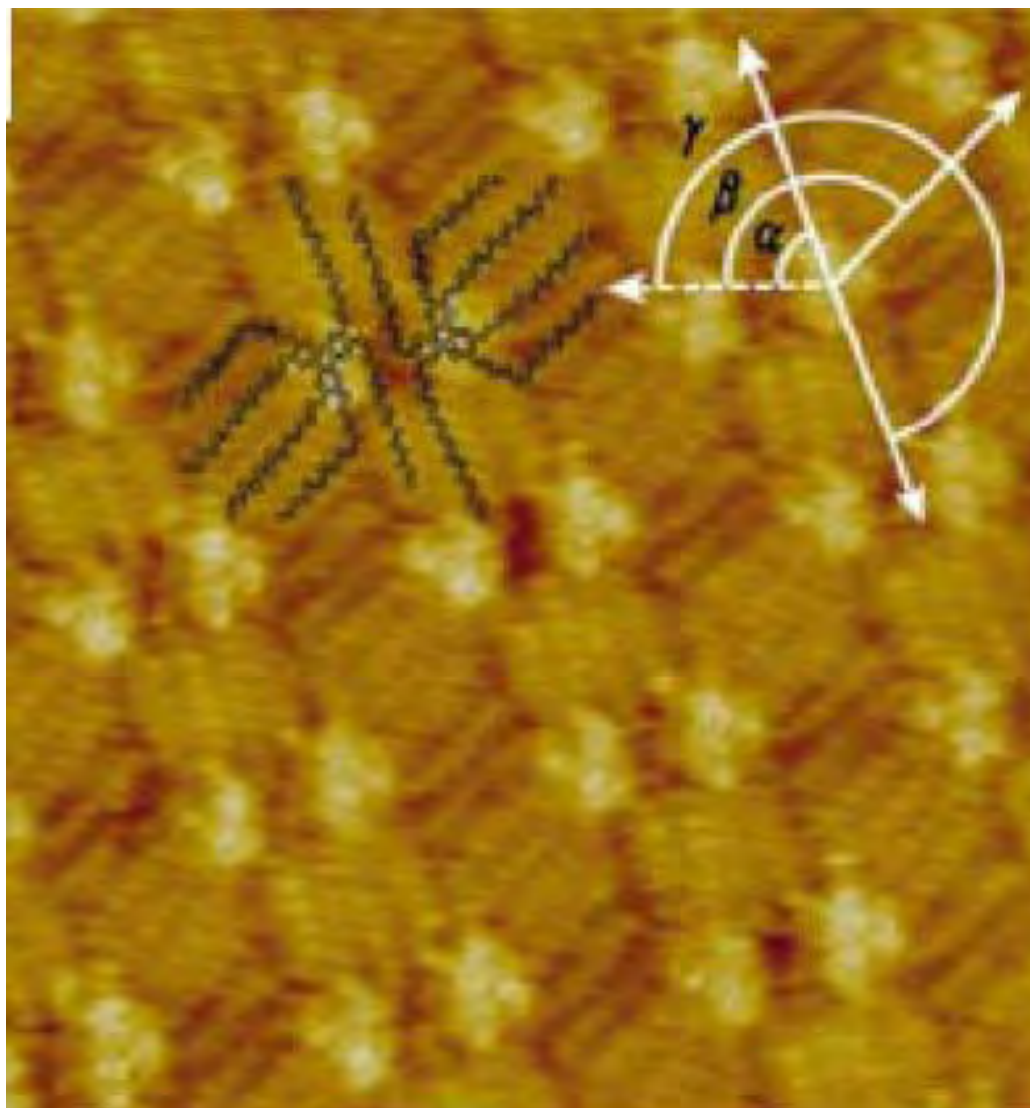


Langmuir 19 (2003) 830

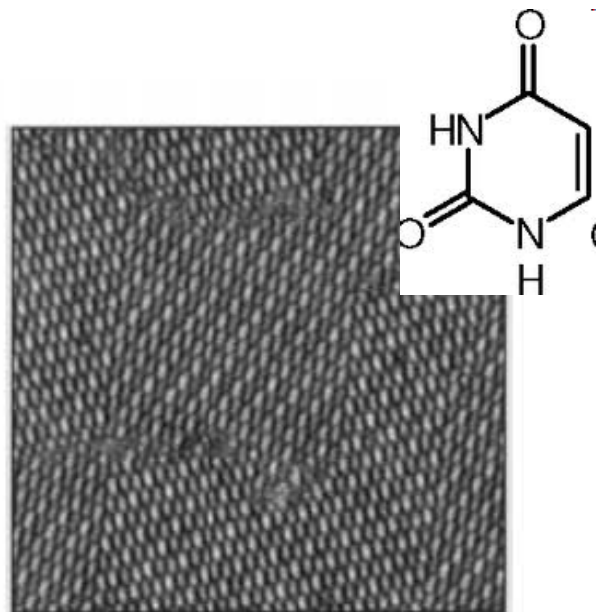
Langmuir 15 (1999) 2435



## Трифенилен-тиолы (C14, C12) на HOPG



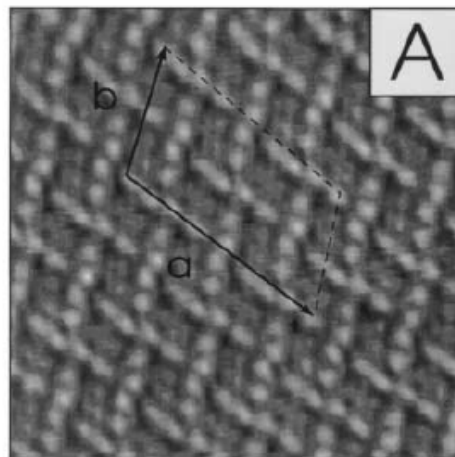




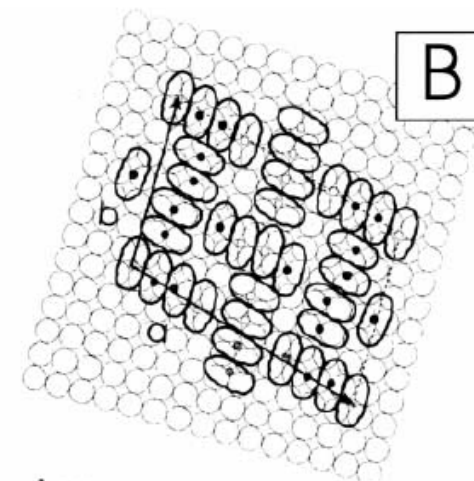
25 nm

## Двумерная конденсация - урацил на золоте

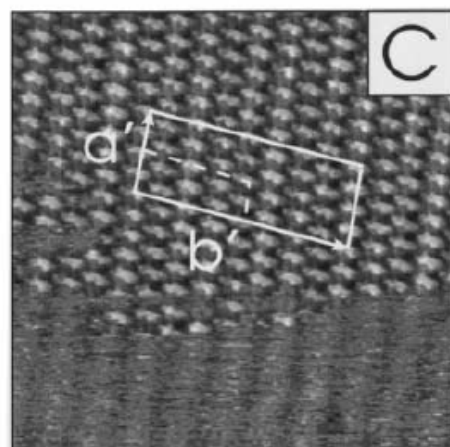
Electrochim Acta  
43 (1998) 2991-3006



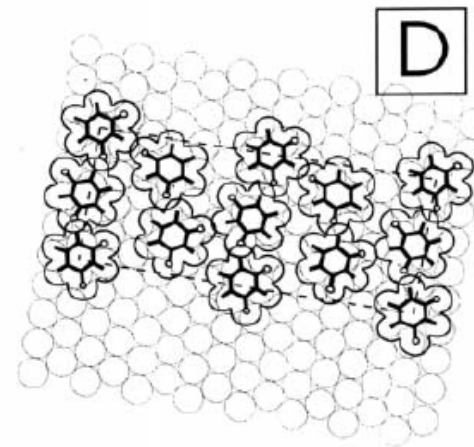
7 nm



1 nm



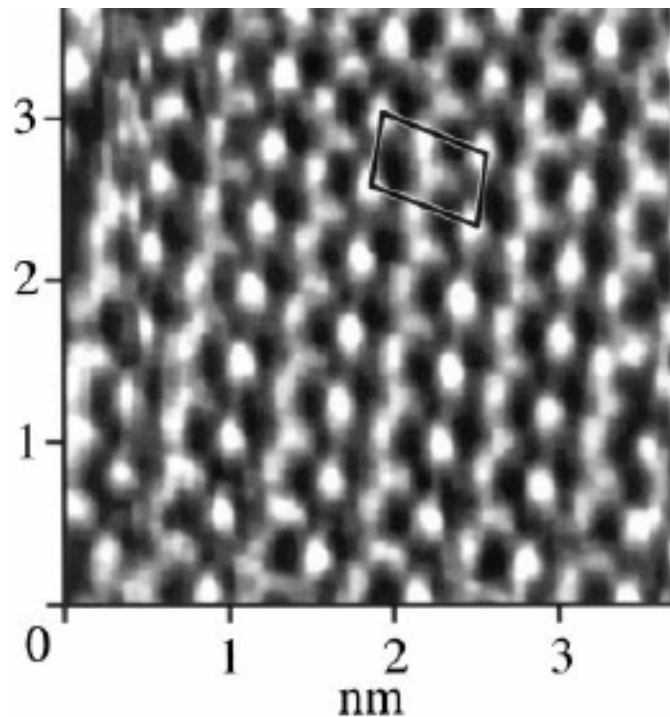
14 nm



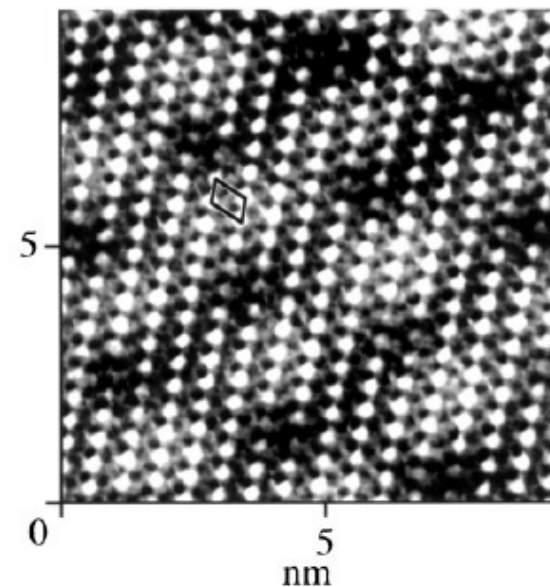
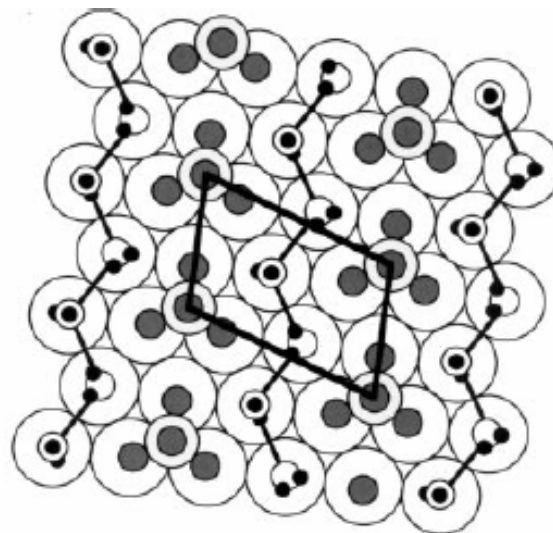
1 nm

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

System	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$A_{ex}$ (Å <sup>2</sup> )	$a'$ (Å)	$b'$ (Å)	$\alpha'$ (°)	$\beta''$ (°)	$A_{th}$ (Å <sup>2</sup> )
Au(100)-(hex)	$6.4 \pm 0.3$	$8.7 \pm 0.4$	$68 \pm 3$	$2 \pm 2$	$52 \pm 5$	26	65	90	0	53
Au(100)-(1 × 1)	$6.6 \pm 0.5$	$8.4 \pm 0.7$	$70 \pm 2$	—	$52 \pm 5$	12.9	29.7	87.4	26.5	48

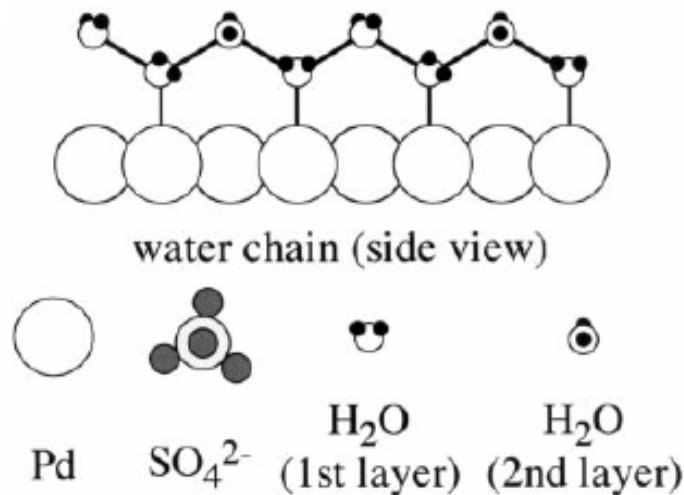
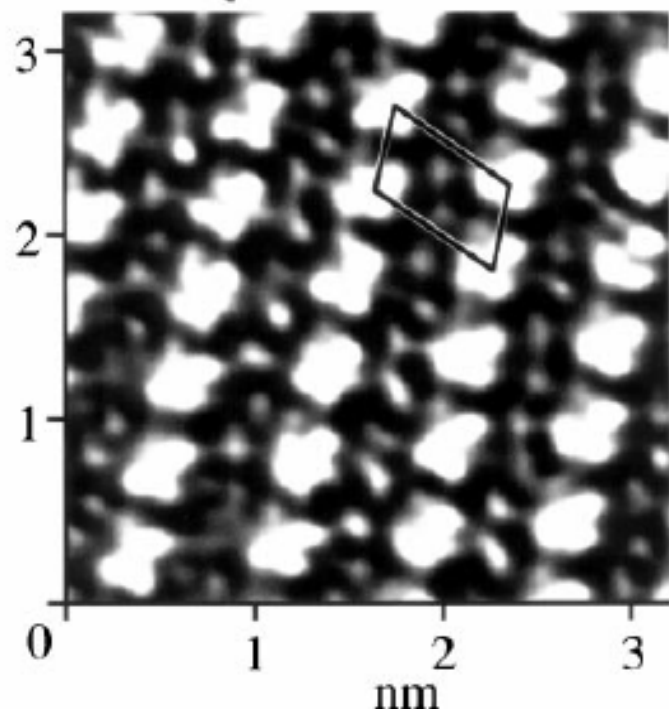


**Pd(111)**



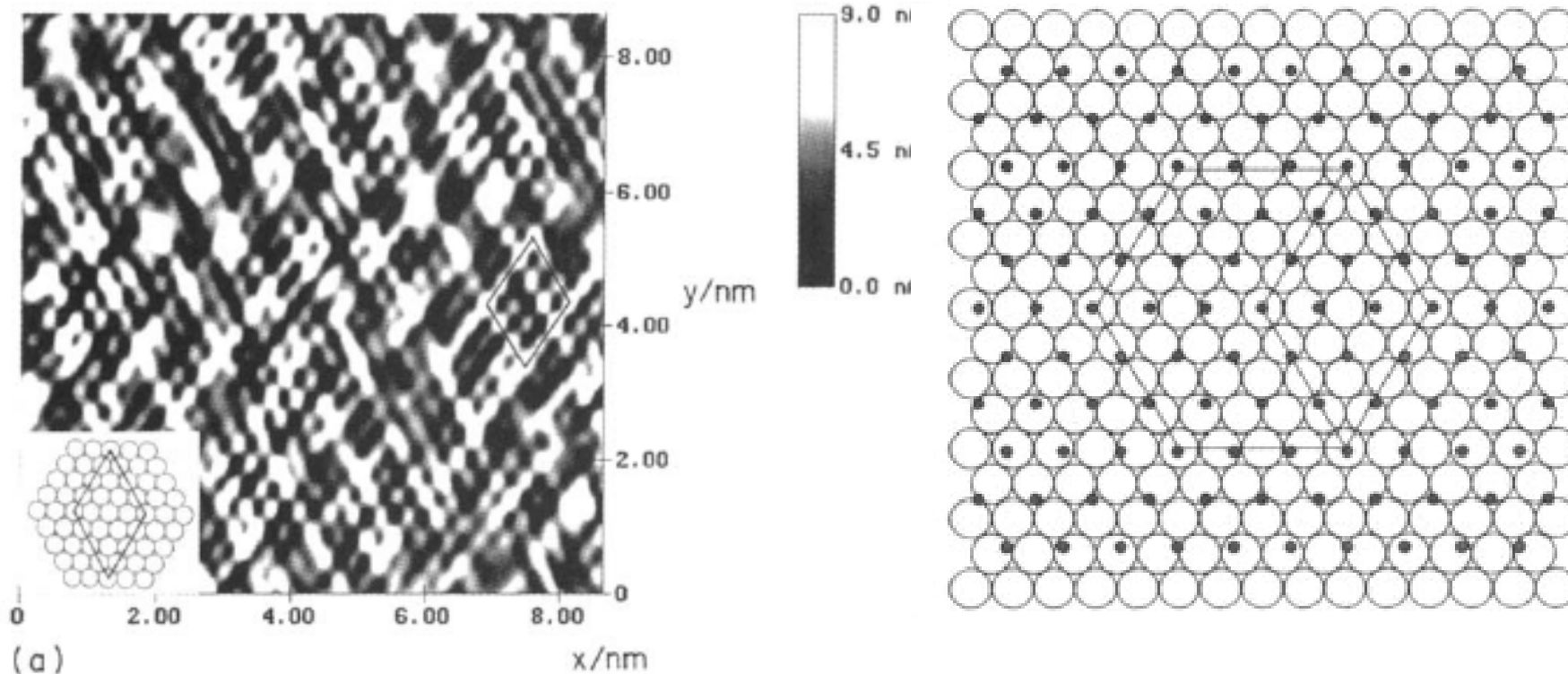
**Сu - полислой**

**Commensurated  
adlayer**



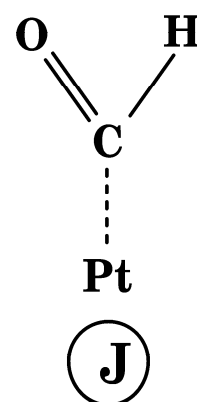
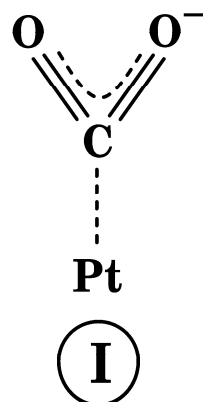
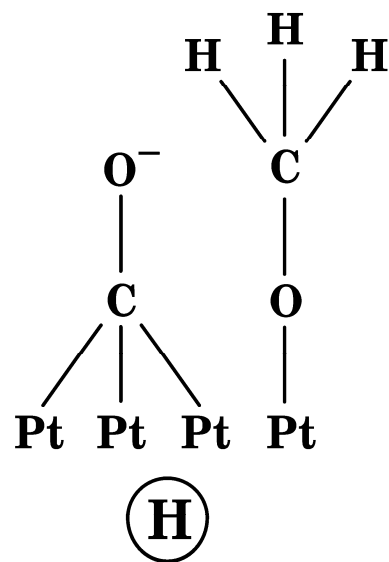
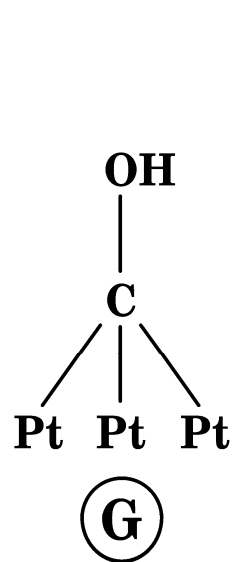
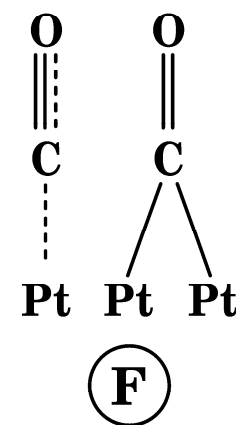
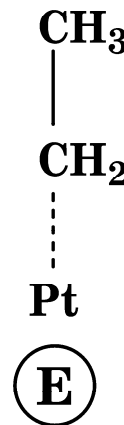
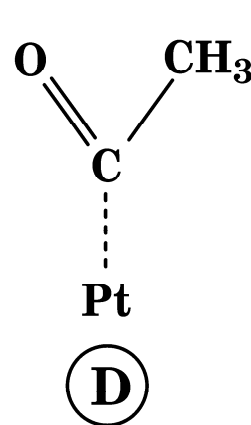
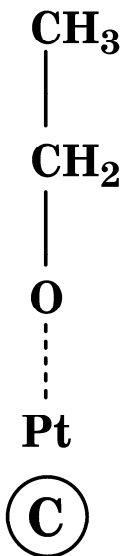
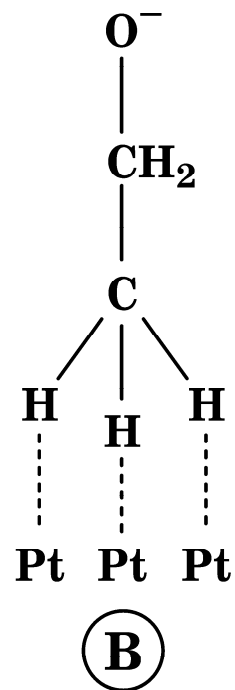
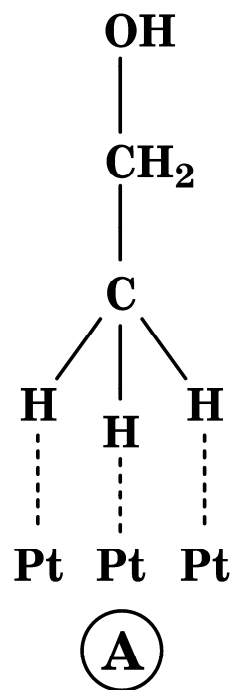
**Cu/Pd(111) - монослой**

Incommensurated  
adlayer

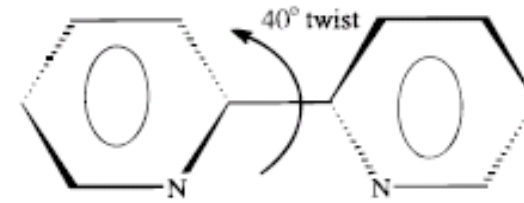


Phase <sup>a</sup>	Tl-Tl separation/Å		Rotation angle/deg		Tl coverage	
	STM	SXS	STM	SXS	STM	SXS
Rotated hexagonal	3.4	3.33	6	5.1	0.74	0.73
Aligned hexagonal	3.8	3.92	0	0	0.56	0.55
Low coverage hexagonal	–	3.92	0	1.5	–	0.5

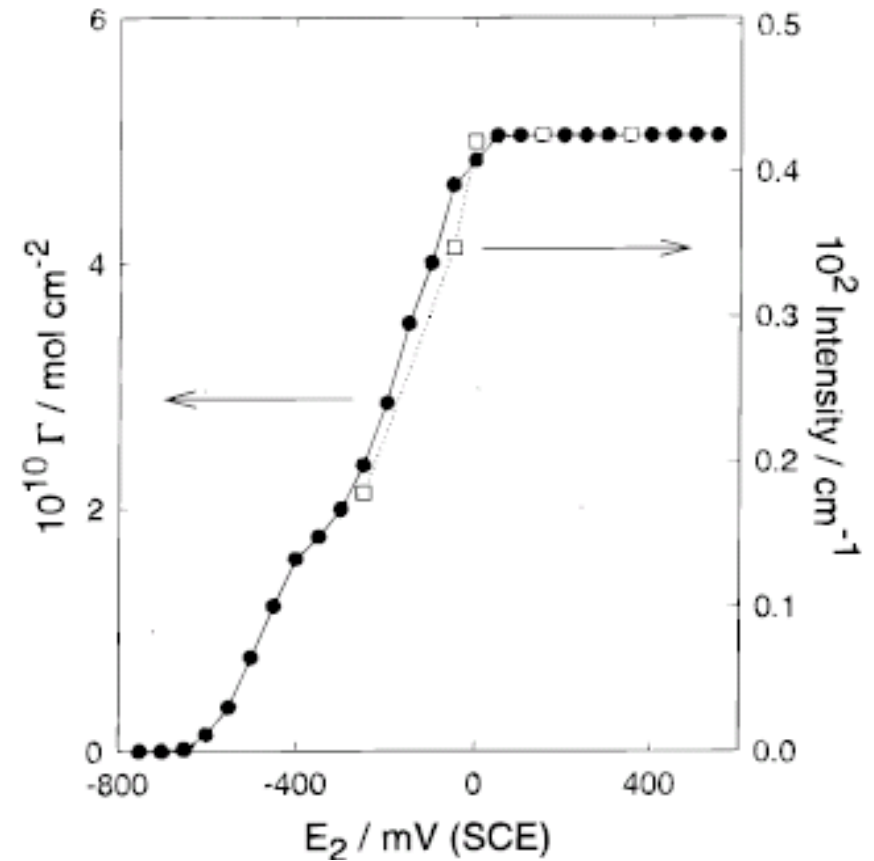
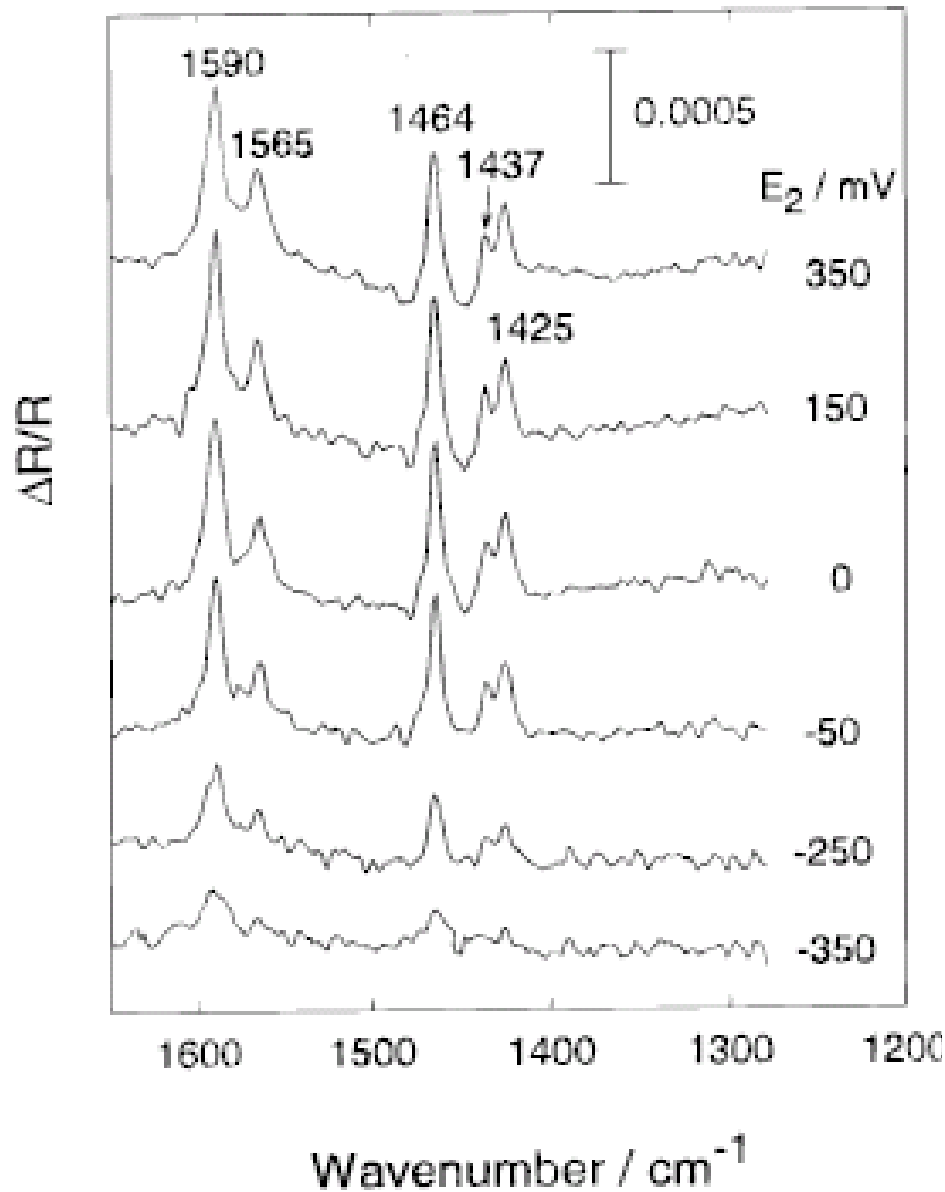
Примеры адсорбатов, идентифицированных методом *in situ* ИК-спектроскопии



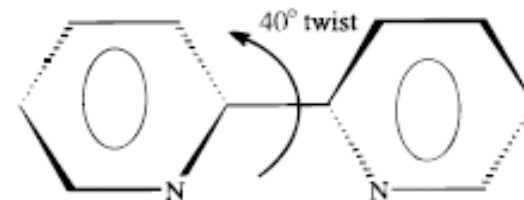
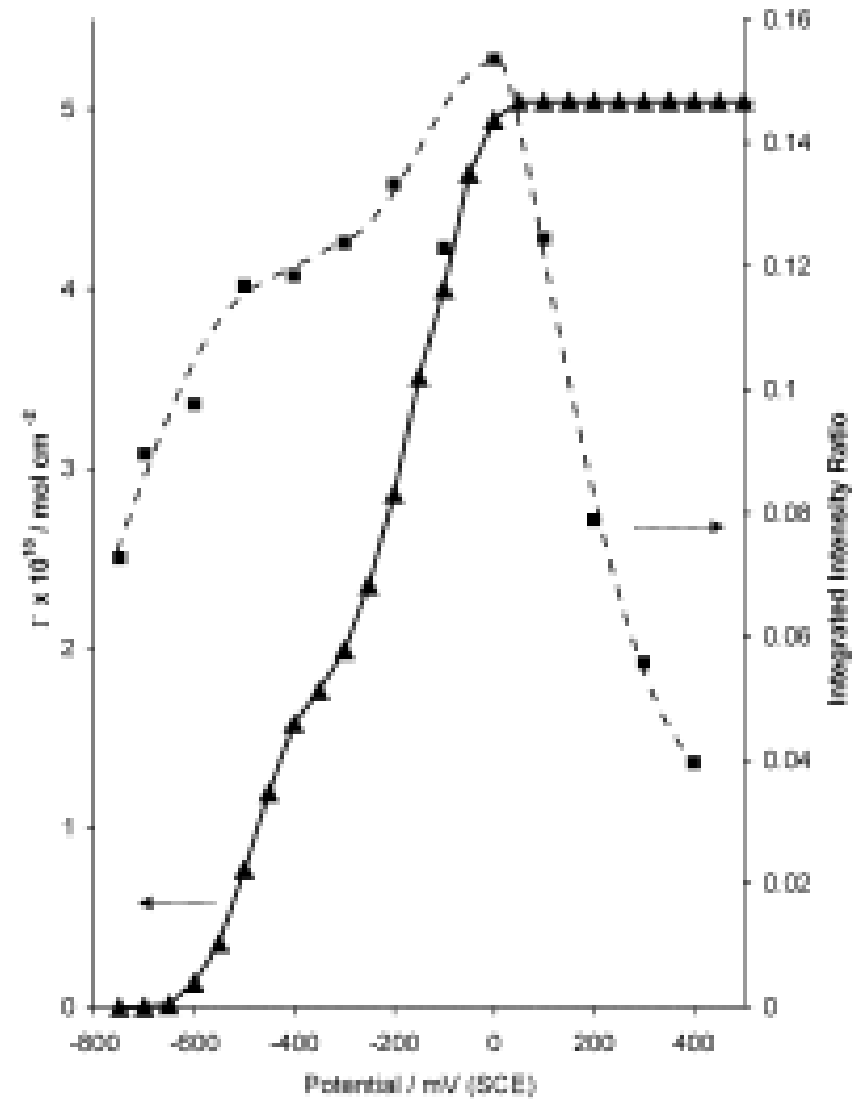
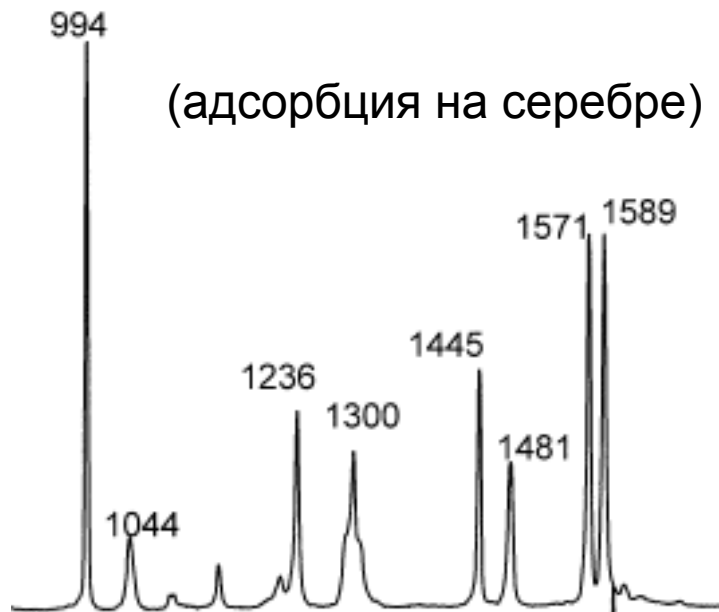
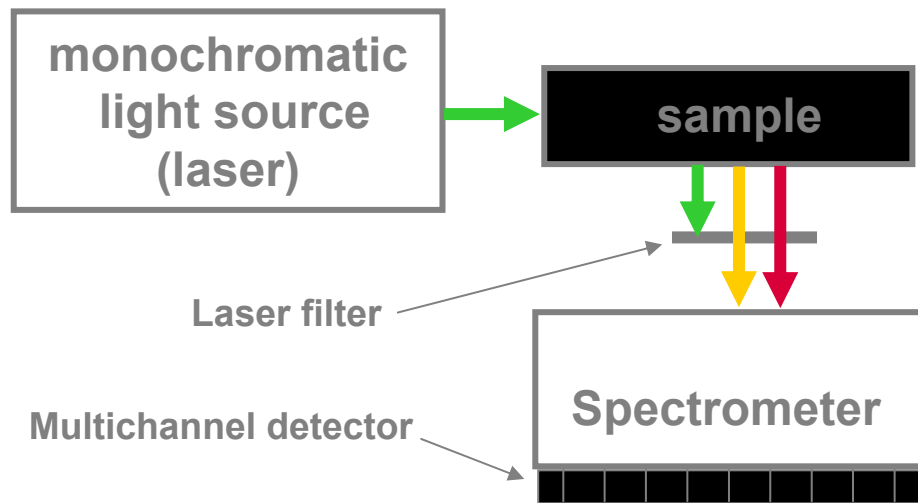
# Пример: SNIFTIRS



(адсорбция на золоте)



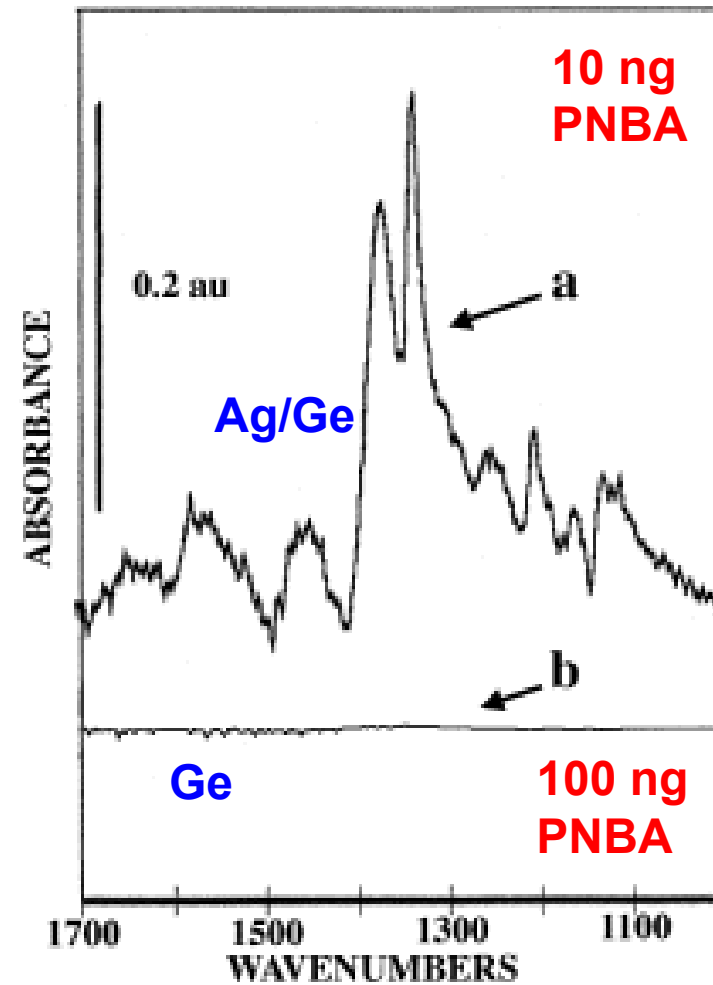
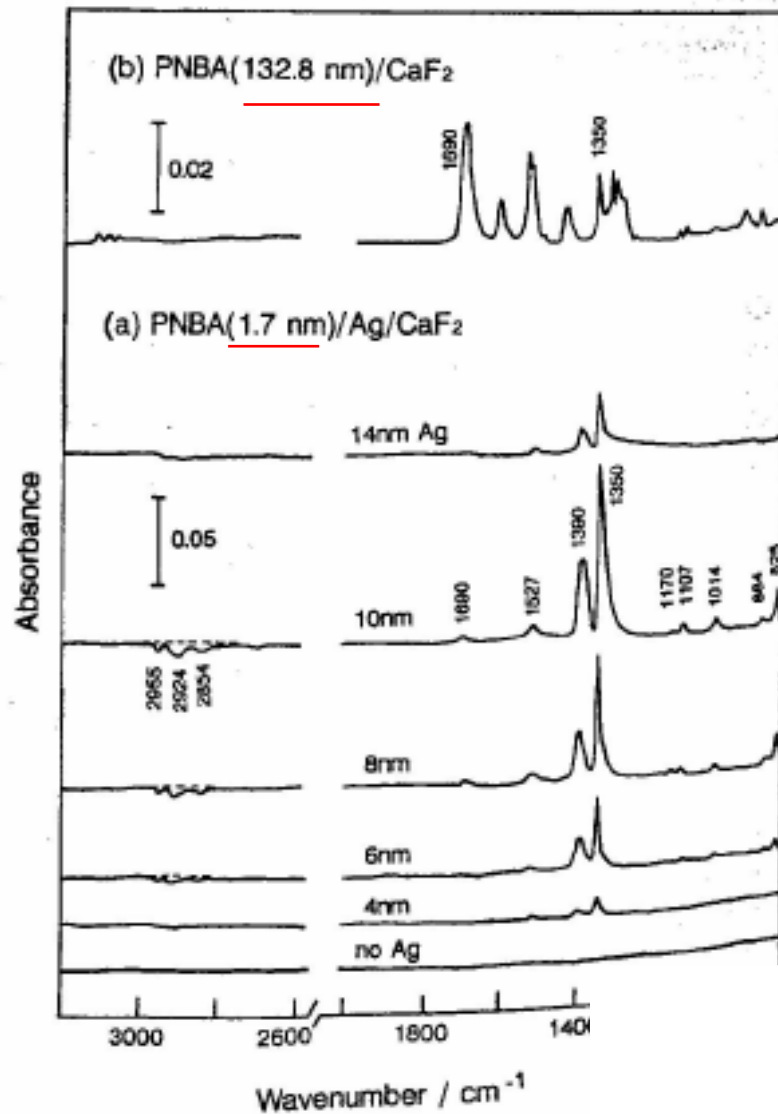
# SERS





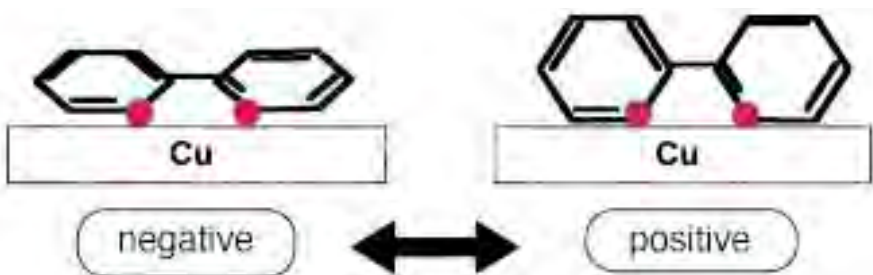
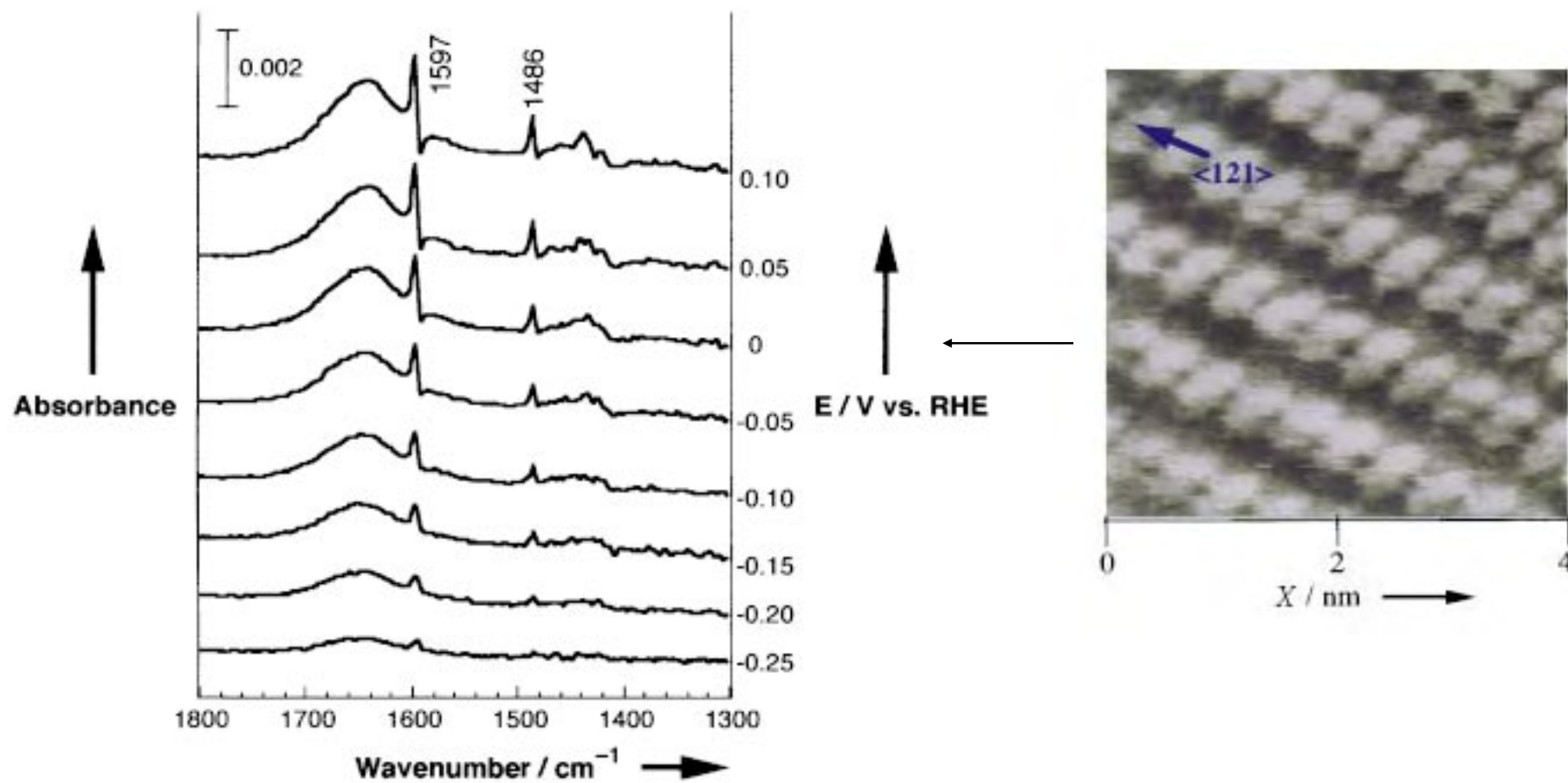
# п-нитробензойная кислота (PNBA)

# SEIRAS

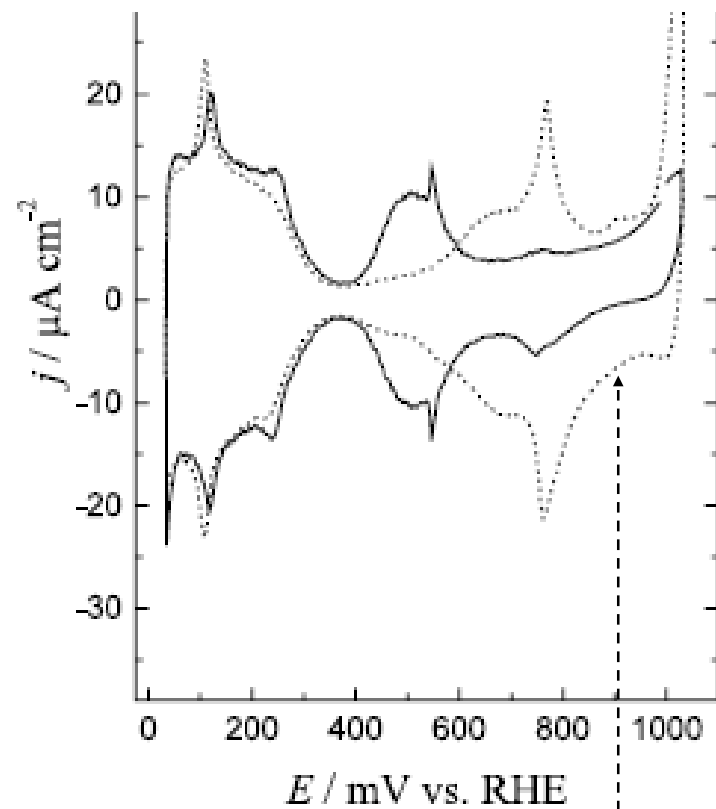
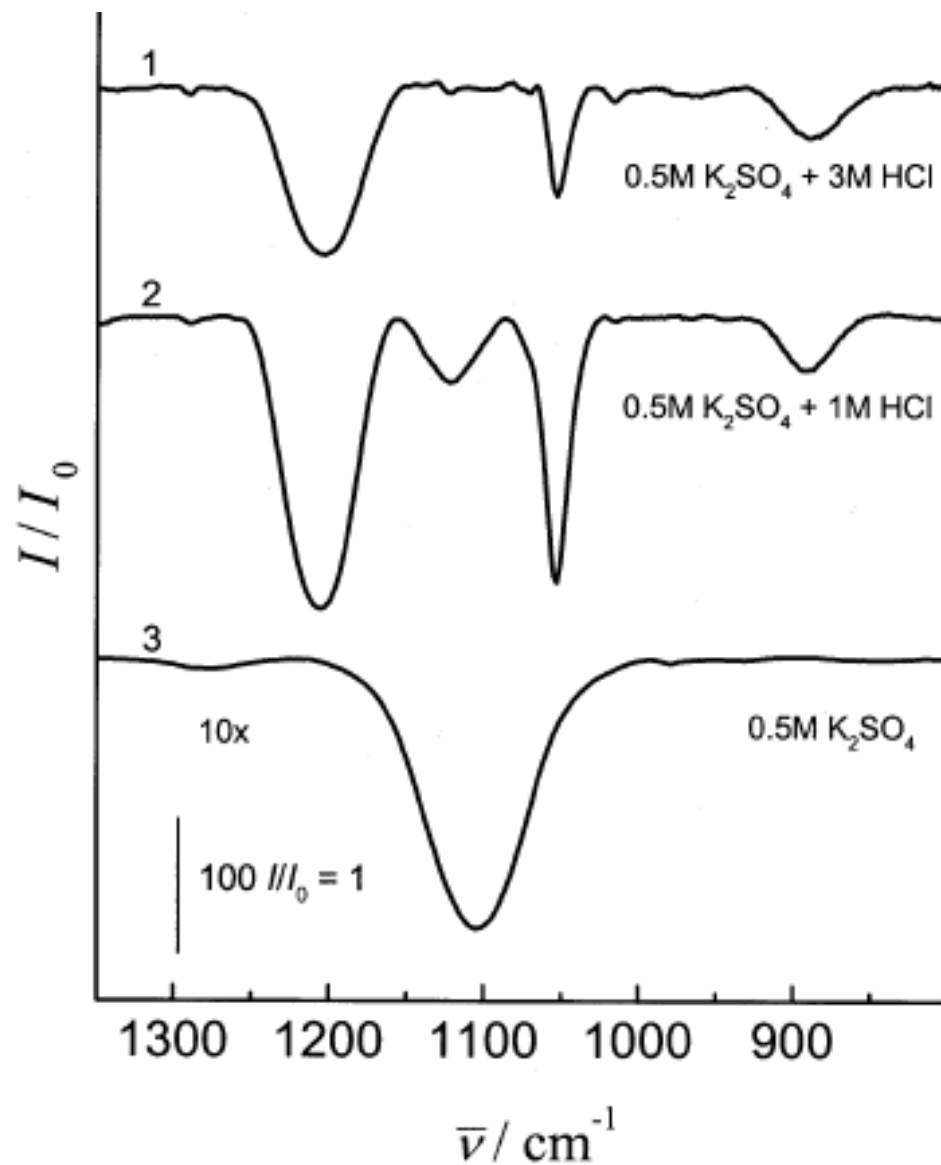


25 mm × 5 mm

# Пример: SEIRAS

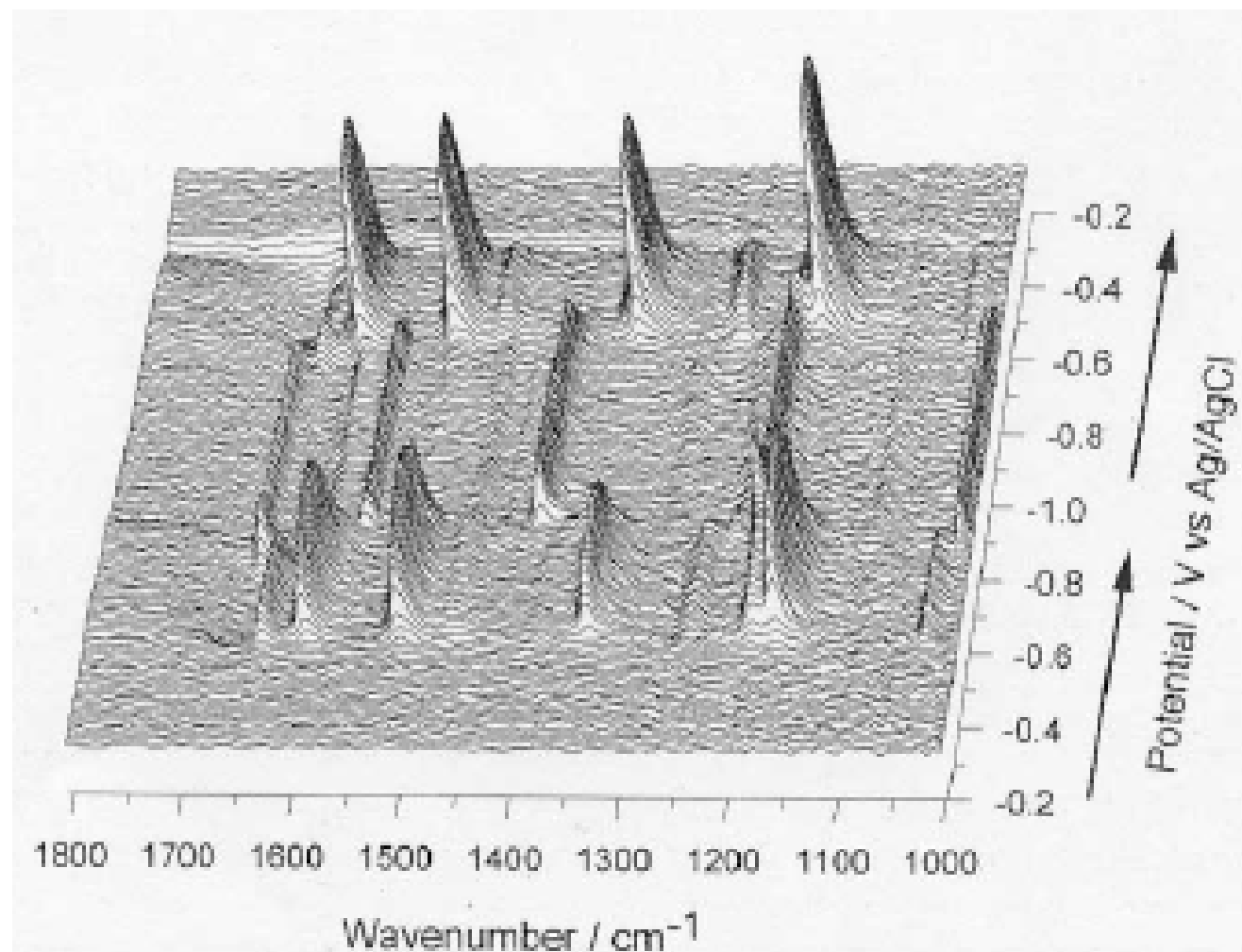


Сульфат/бисульфат на платине («избыточное» протонирование на поверхности)



Без сульфата

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

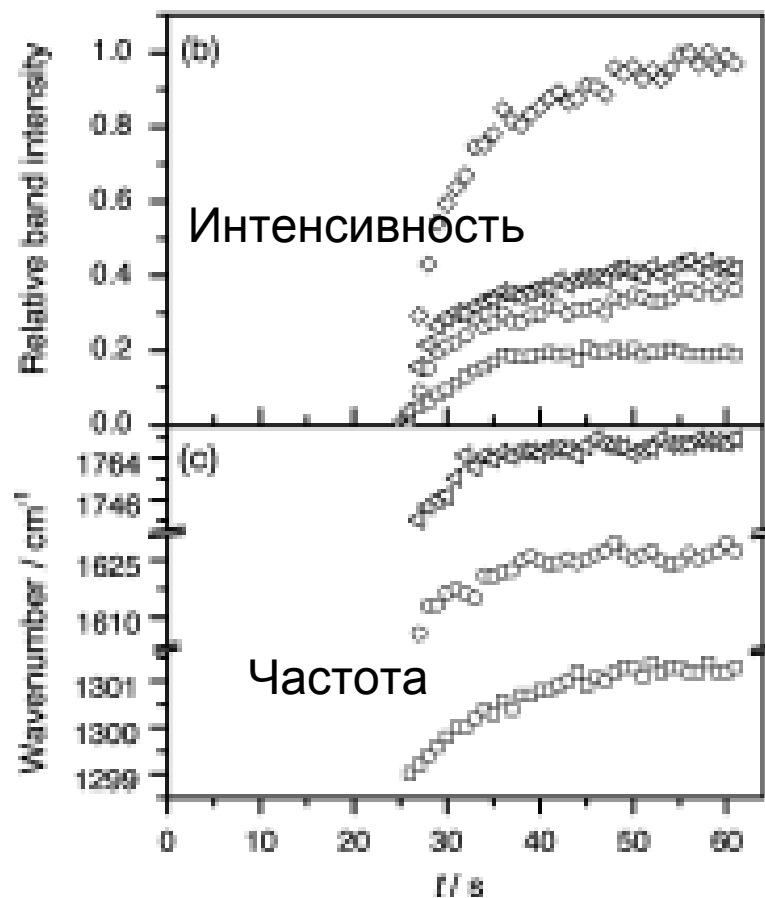
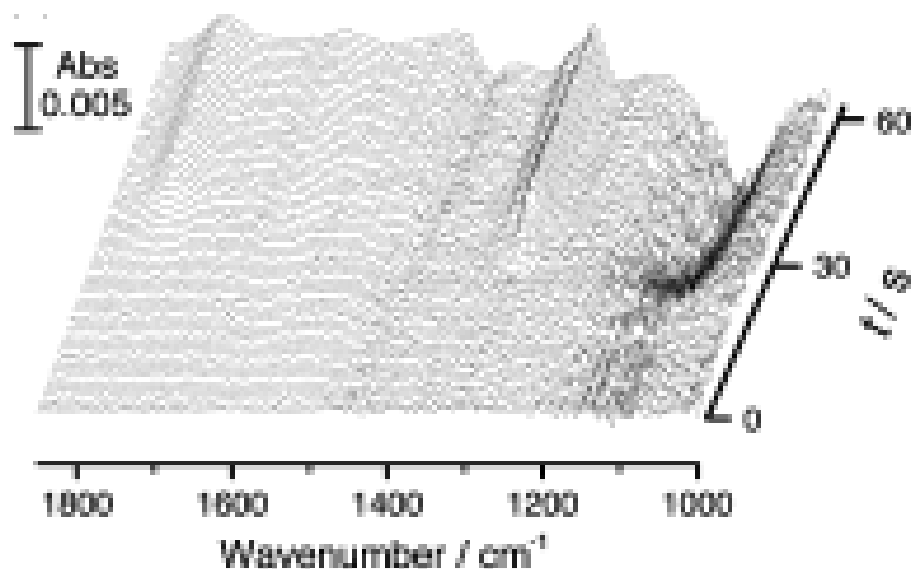


Окисленная форма

Восстановленная  
форма

Окисленная форма

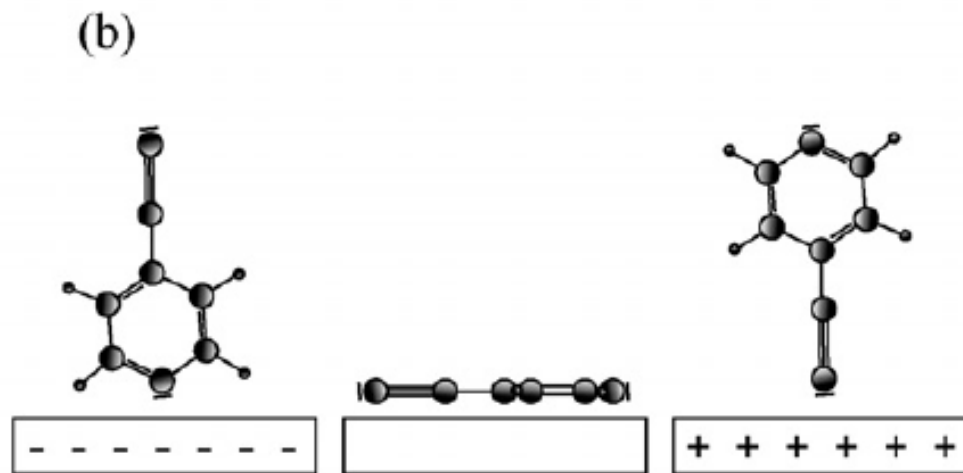
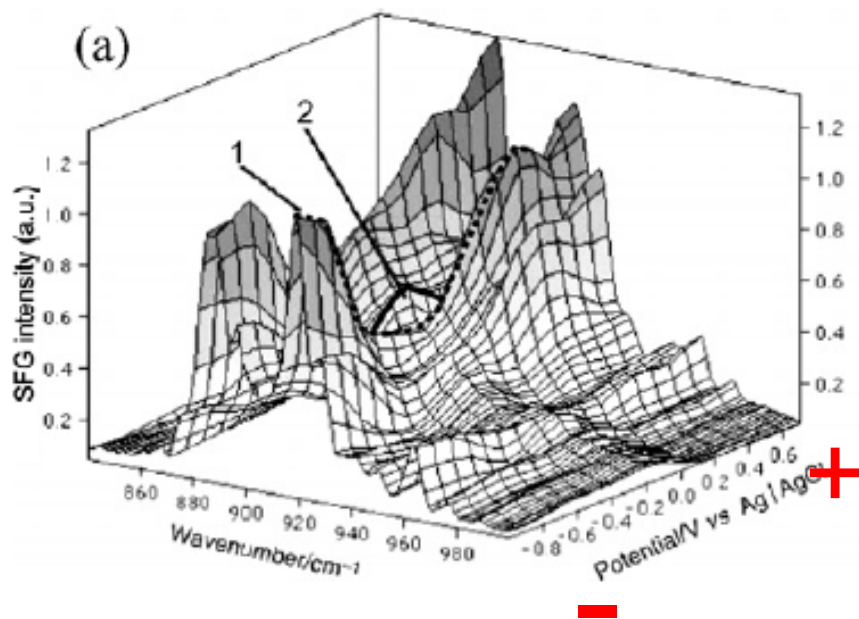
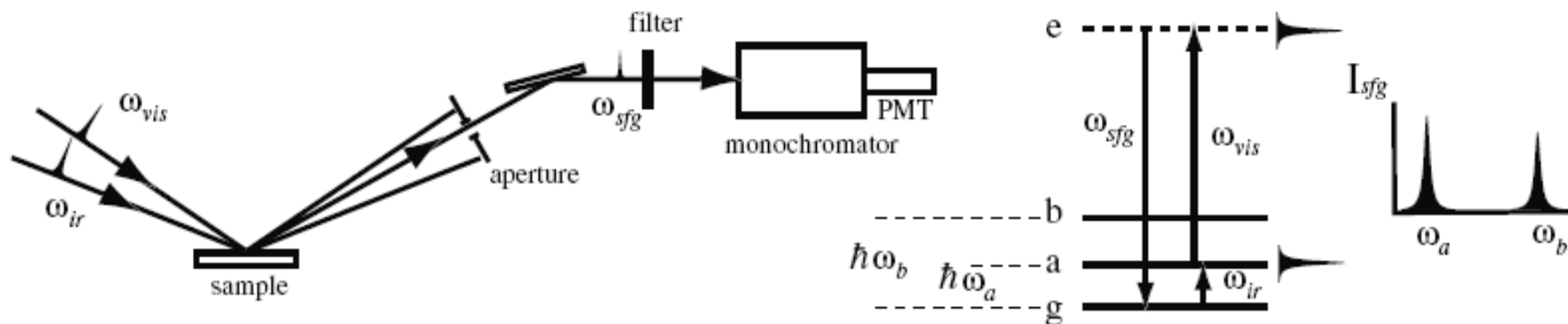
# Кинетика адсорбции



## Нитрит-анион на платине

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

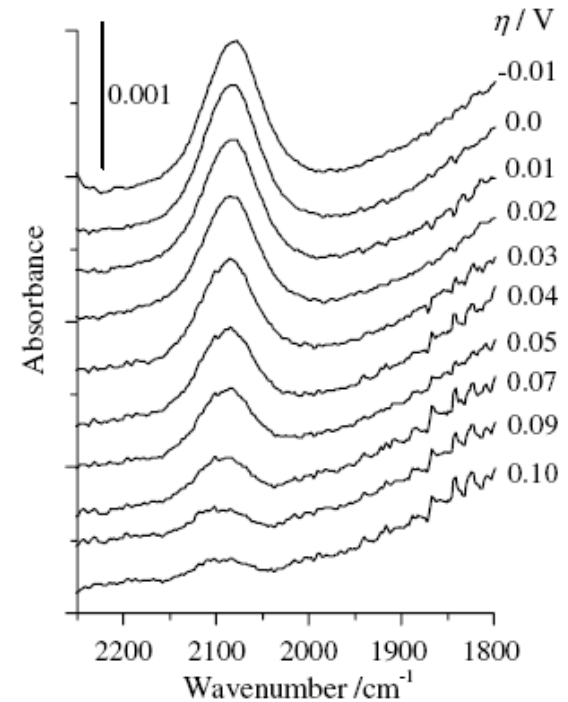
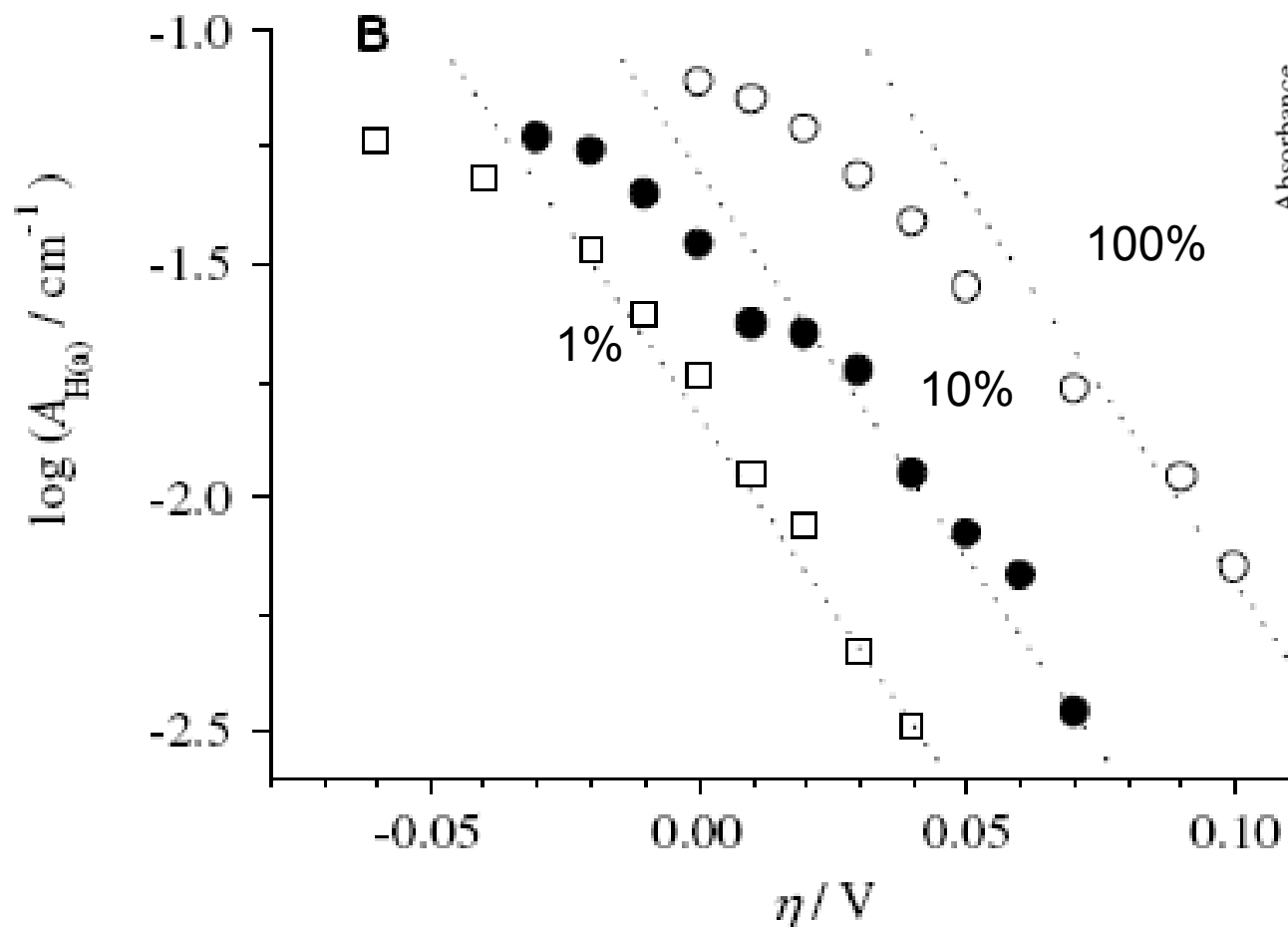
# Sum frequency generation (SFG)





$$a_{\text{H(a)}} = \theta_{\text{H(a)}} / (1 - \theta_{\text{H(a)}}), \quad \text{Langmuir}$$

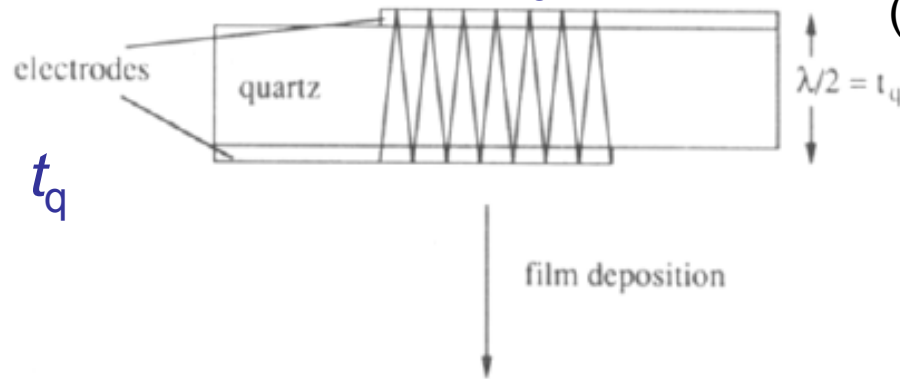
$$a_{\text{H(a)}} = \{ \theta_{\text{H(a)}} / (1 - \theta_{\text{H(a)}}) \} \exp(g\theta_{\text{H(a)}}), \quad \text{Frumkin}$$



Определение  
заполнения атомами  
Н при разных  
содержаниях  $\text{H}_2$  в  
газовой фазе

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

Резонансная частота  $f_0$



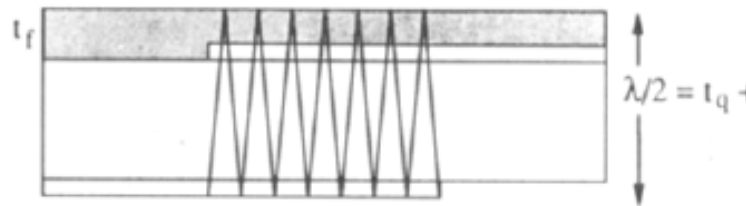
$3.34 \cdot 10^4$  м/с  
(звук в кварце)

Модуль сдвига

$$f_0 = v_{tr} / 2t_q = (\mu_q^{1/2} / \rho_q^{1/2}) / 2t_q$$

$$\Delta f / f_0 = -\Delta t / t_q = -2f_0 \Delta t / v_{tr}$$

$t_q + \Delta t$



$$\Delta f = -2f_0^2 \Delta m / A (\mu_q \rho_q)^{1/2}$$

Геометрическая  
поверхность

Плотность  
кварца

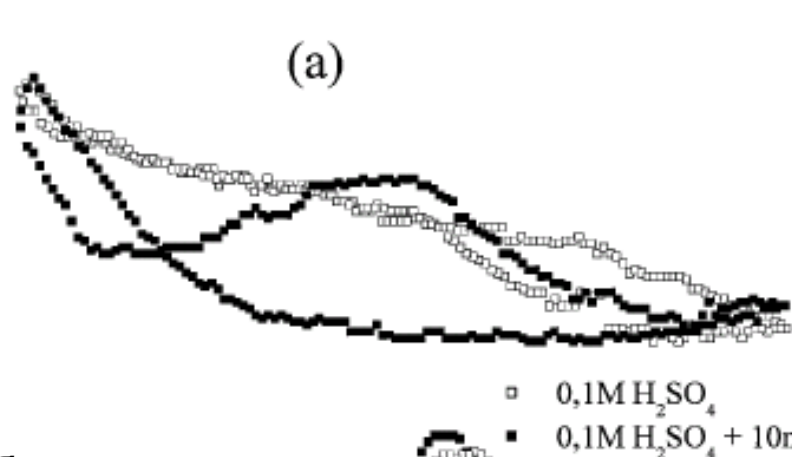
Резонансная частота  $f_0 + \Delta f$

Chem. Rev. 92 (1992) 1355 - 1379

# Пример: EQCM, соадсорбция

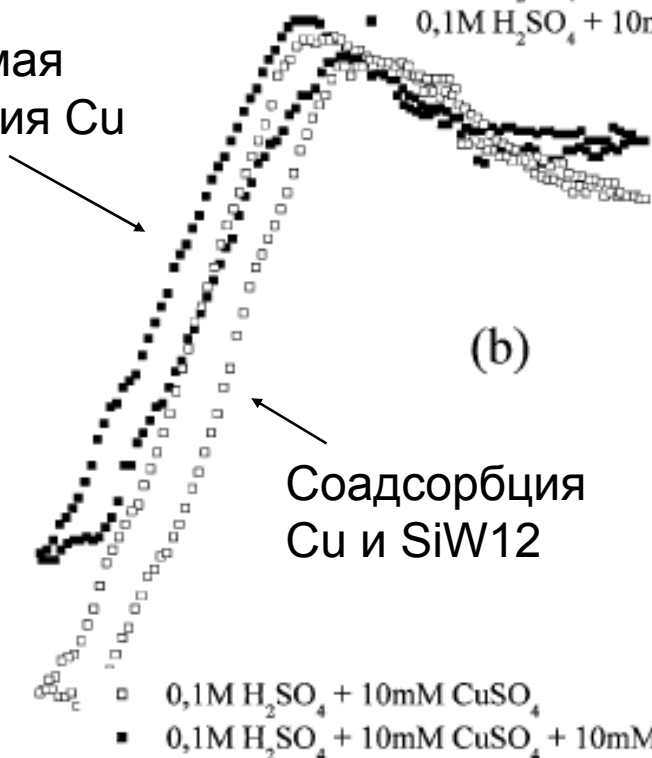
Приближенное соотношение для изменений резонансной частоты и массы:

$$\Delta f_0 = -A f_0^2 \Delta m$$

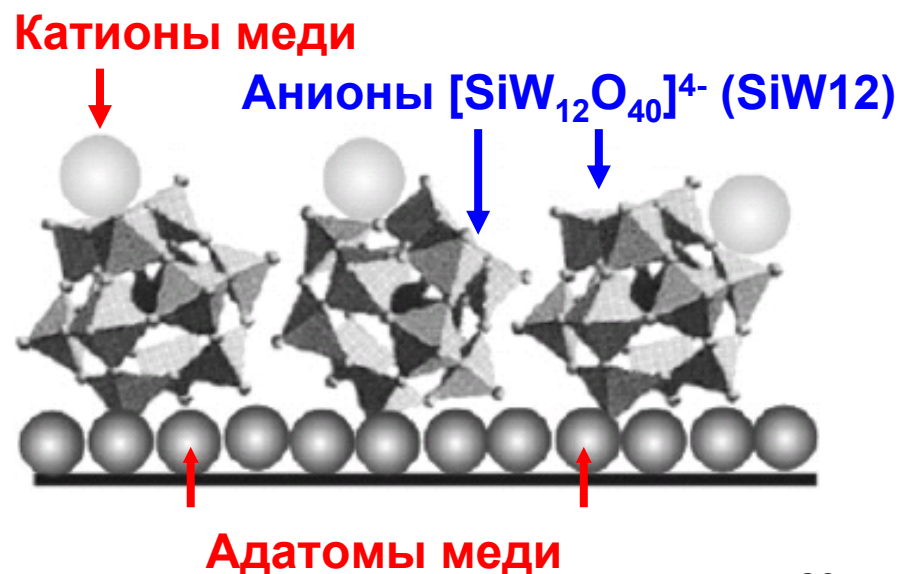


← Необратимая адсорбция SiW12

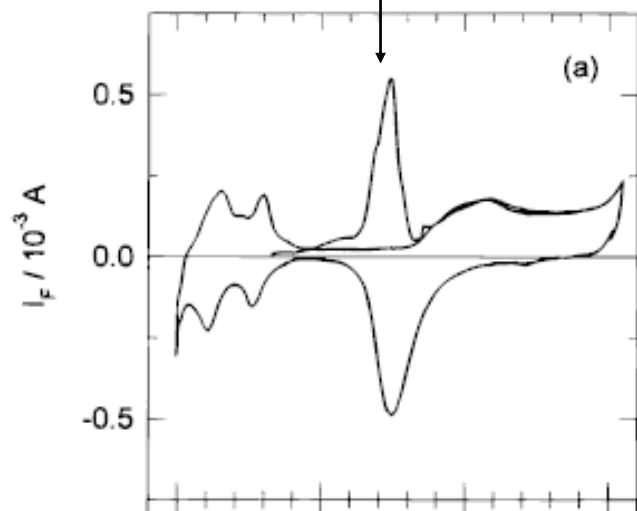
Обратимая адсорбция Cu



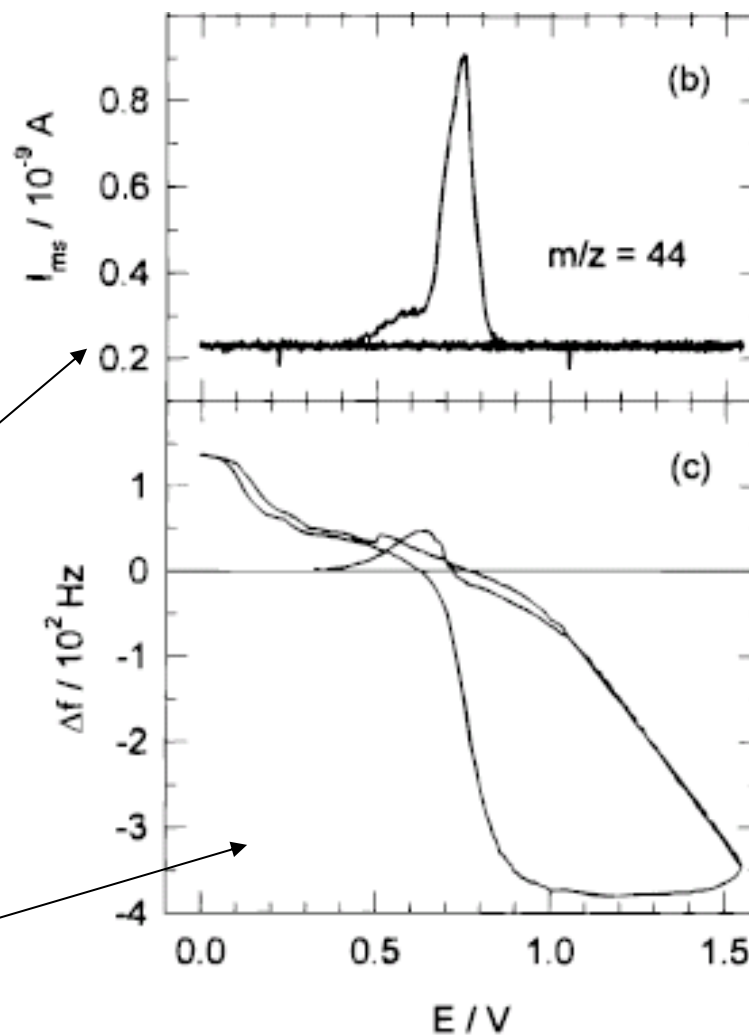
Сoadсорбция Cu и SiW12



# Диссоциативная адсорбция – необратимая

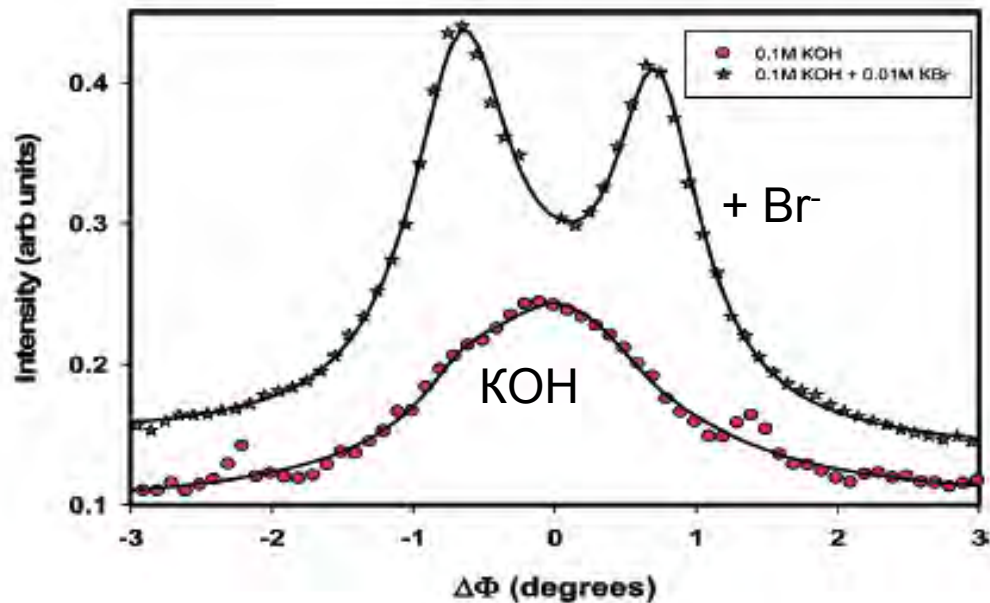


Дифференциальная  
электрохимическая  
масс-спектрометрия  
(DEMS)

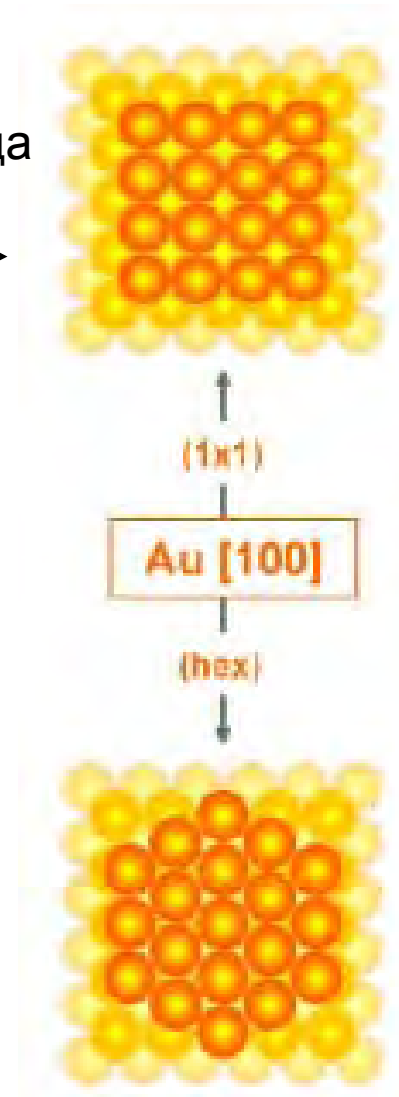
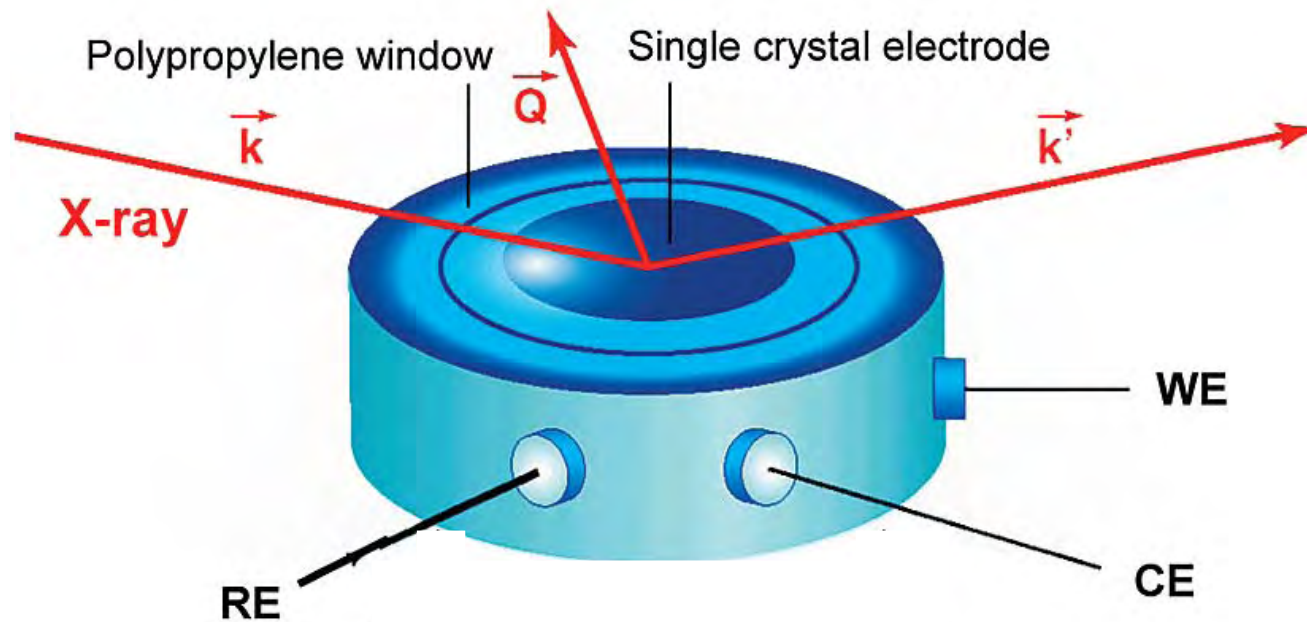


EQCM

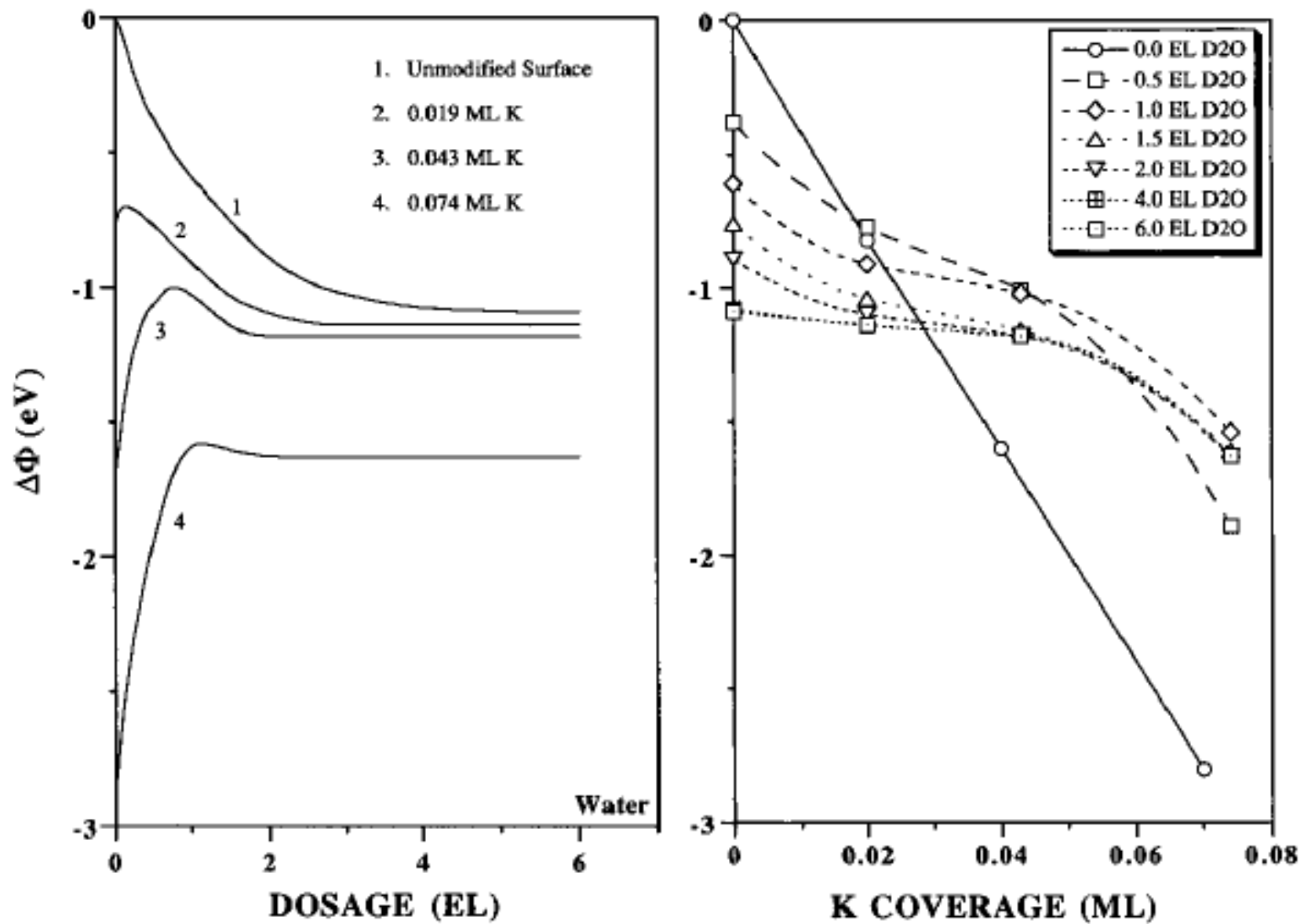
# Пример: SXS



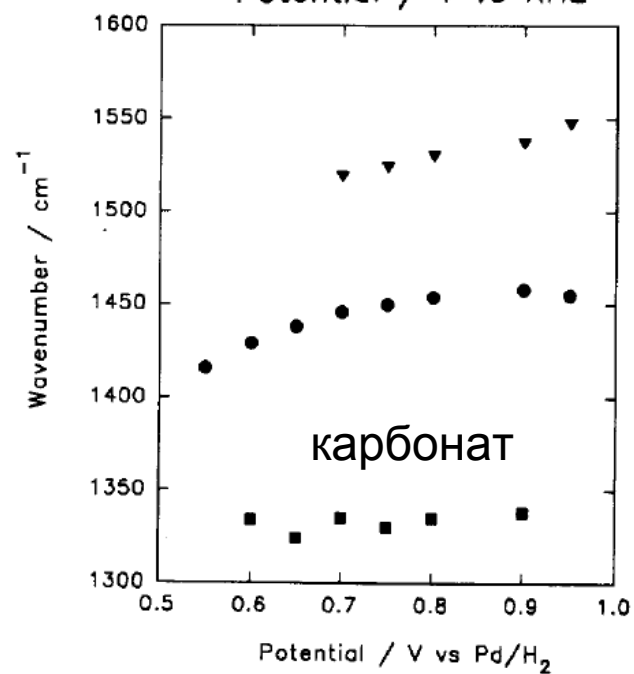
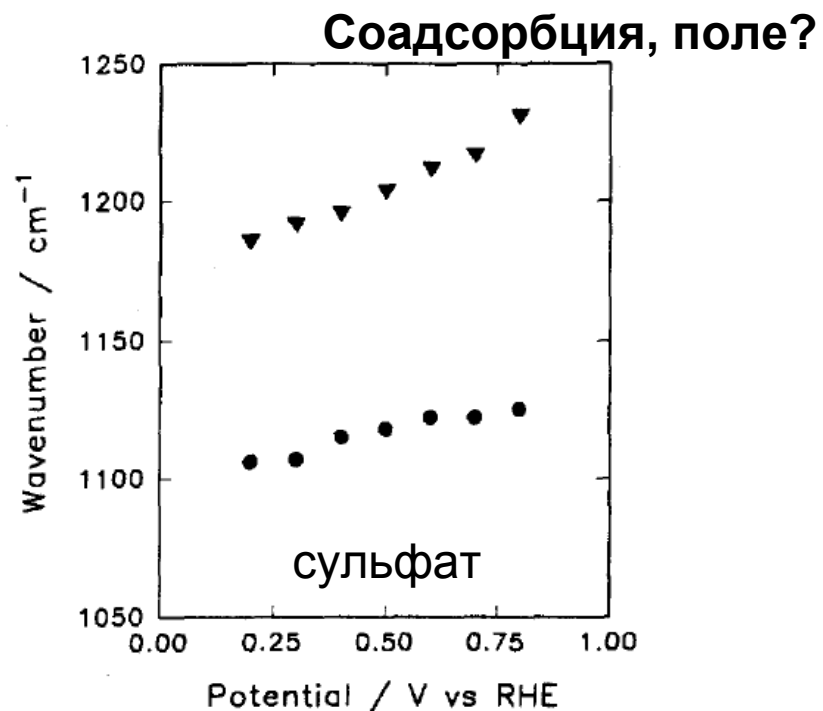
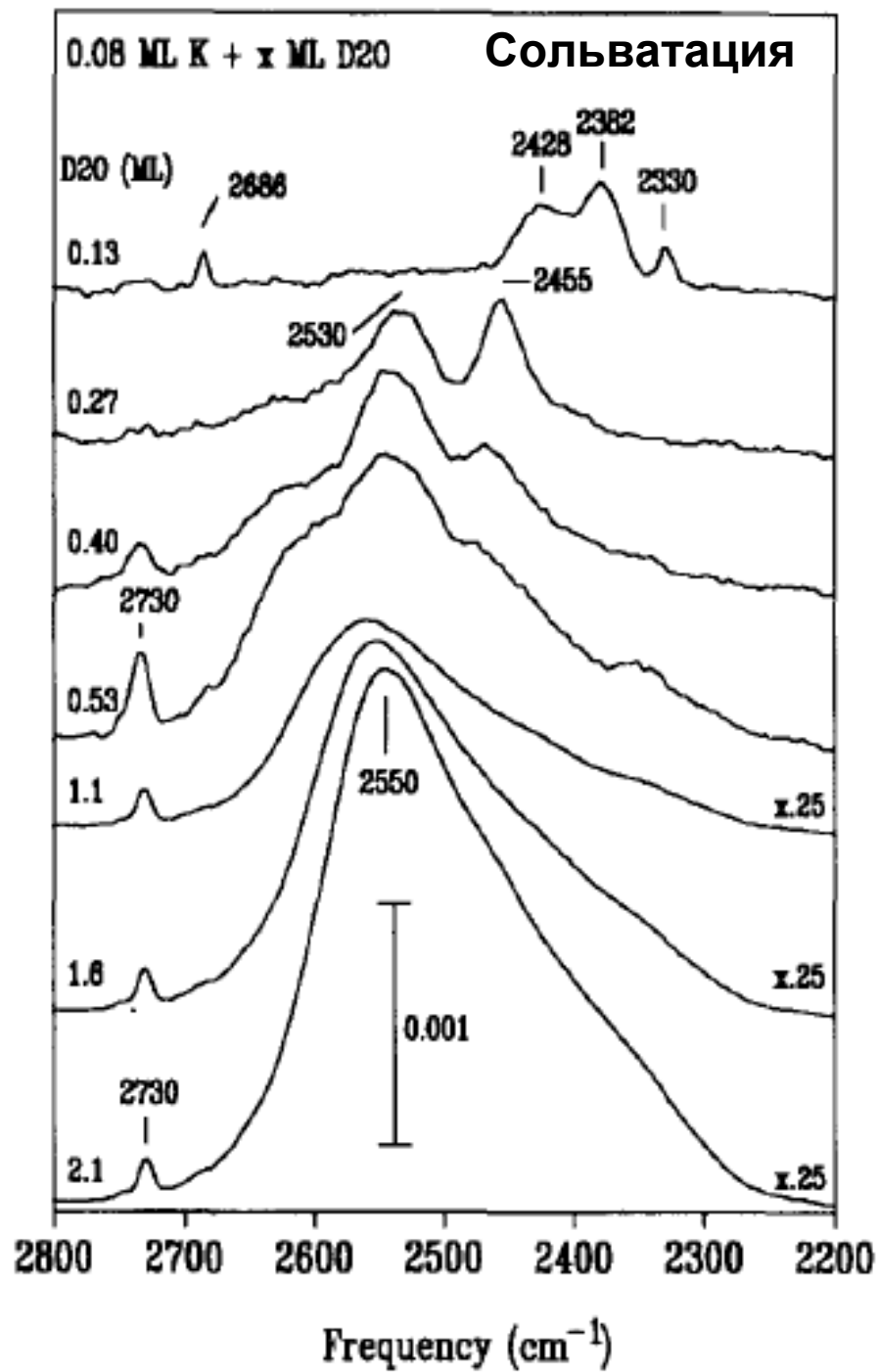
Индуцированная адсорбцией бромидов реконструкция Au



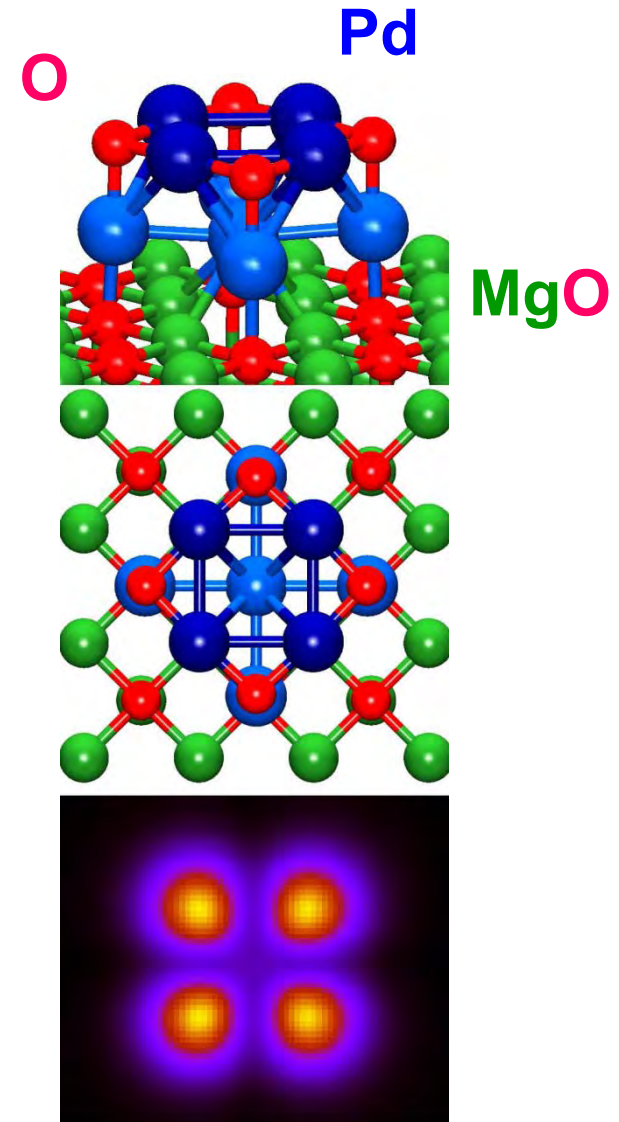
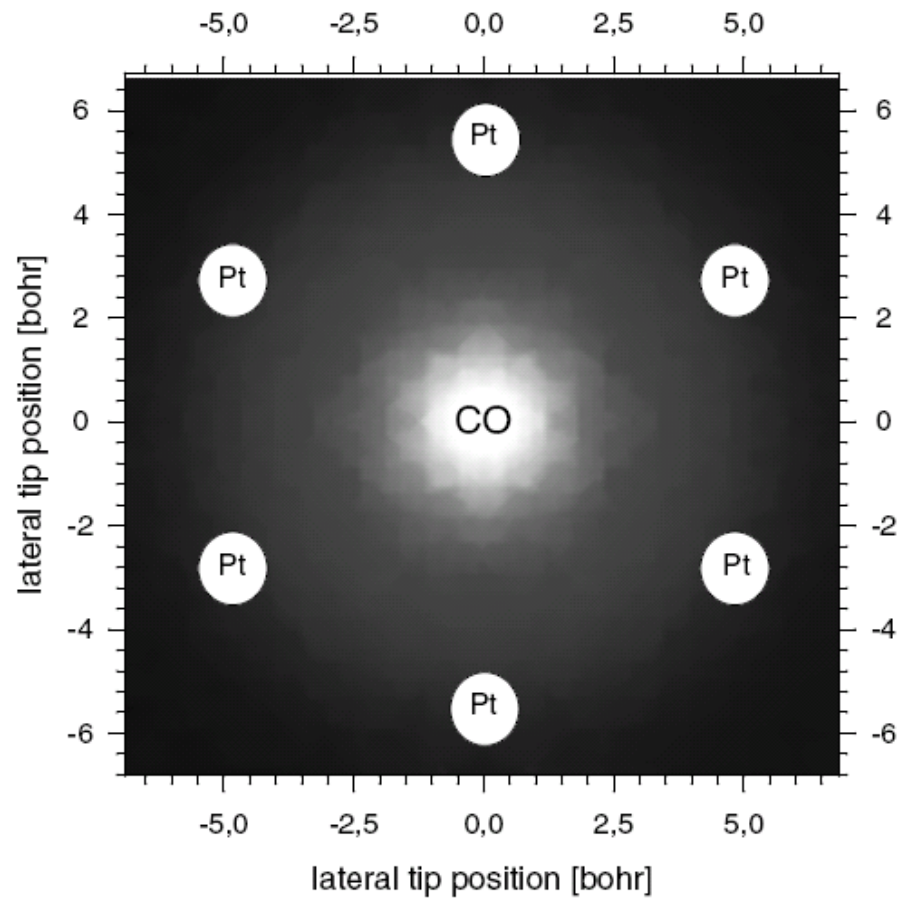
**Имитация соадсорбции воды и ионов в вакуумных экспериментах  
(изменения работы выхода электрона)**







## Моделирование СТМ-изображений



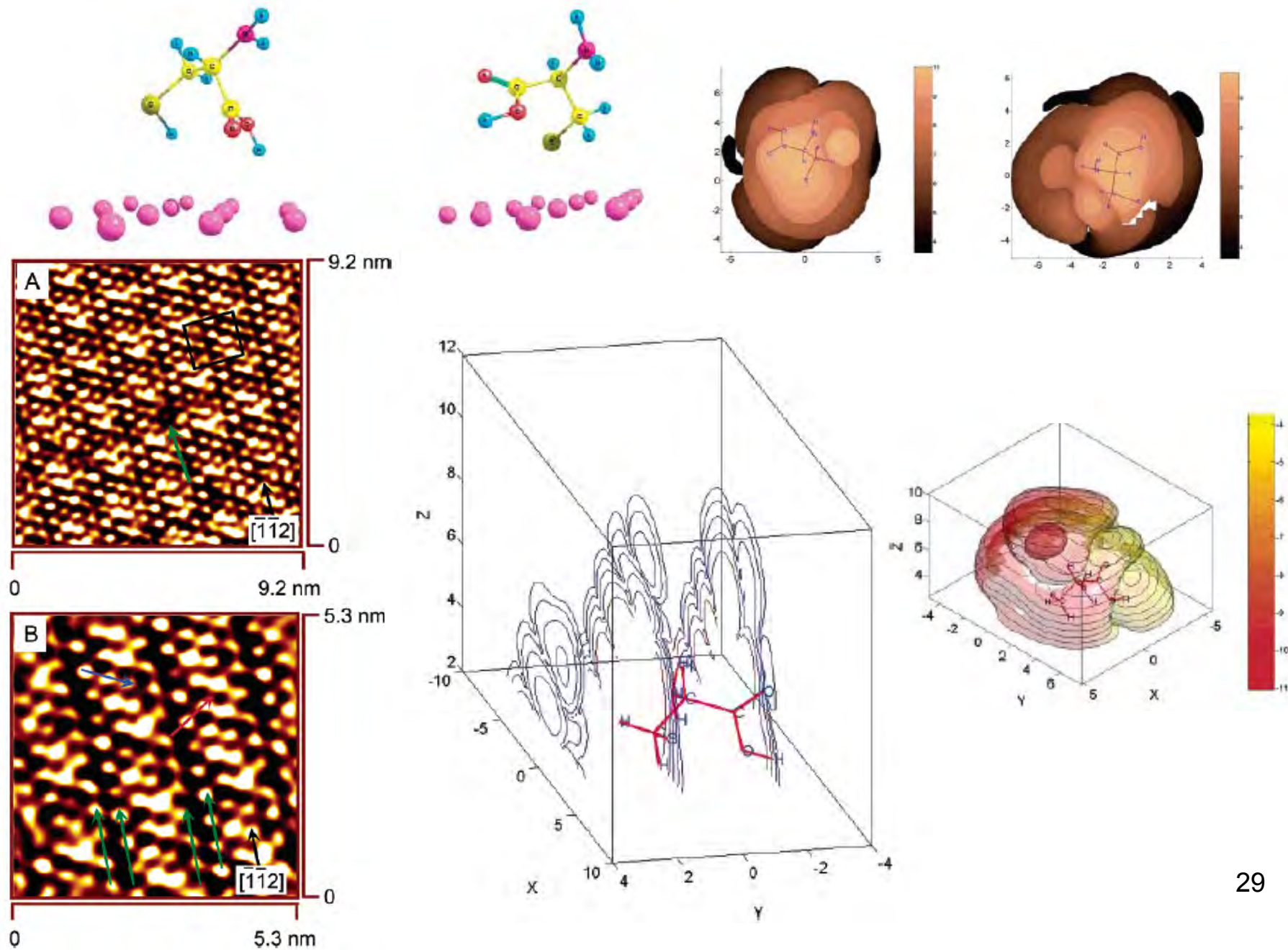
Rep. Prog. Phys. 64 (2001) 205

NIC Series, V. 39, pp. 177-184, 2008

<http://www.fz-juelich.de/nic-series/volume39>

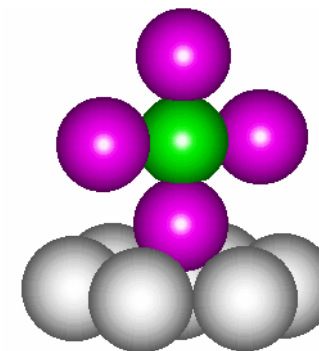
# Моделирование in situ STM-изображений

ЦИСТЕИН



**Ab Initio Quantum-Chemical Calculations  
in Electrochemistry**

**Marc T. M. Koper**



Кластерные модели электрода

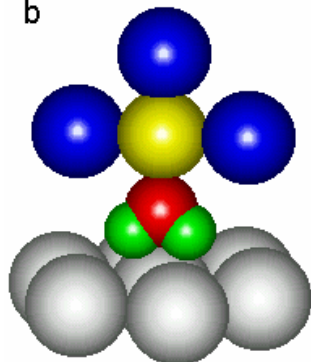
Моделирование заряда и потенциала металла

Моделирование хемосорбции на заряженной поверхности

Моделирование адсорбции и диссоциативной адсорбции воды

Ab initio моделирование электродных реакций

b



Запросы на полный текст: [tsir@elch.chem.msu.ru](mailto:tsir@elch.chem.msu.ru)