

Спектроскопия поверхности и адсорбатов

Явления на межфазных границах:

- Адсорбция (положительная, отрицательная)
- Пространственное разделение заряда
- Соадсорбция

Изотермы адсорбции

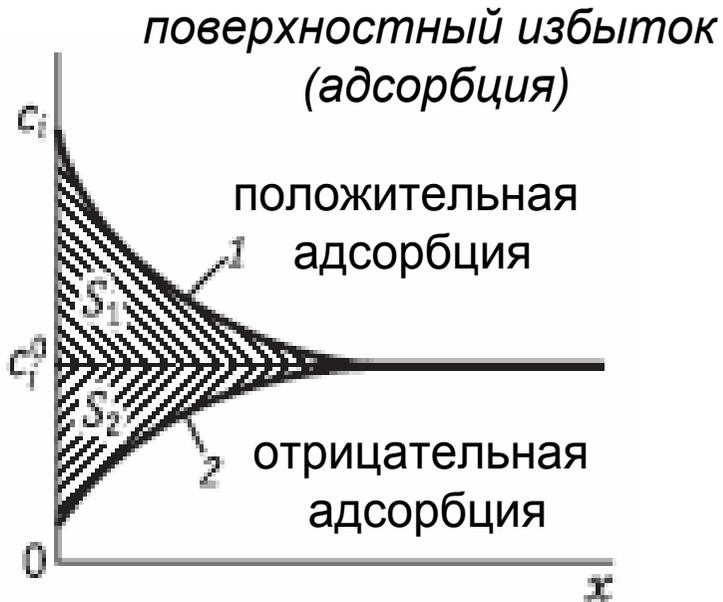
In situ методы исследования

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

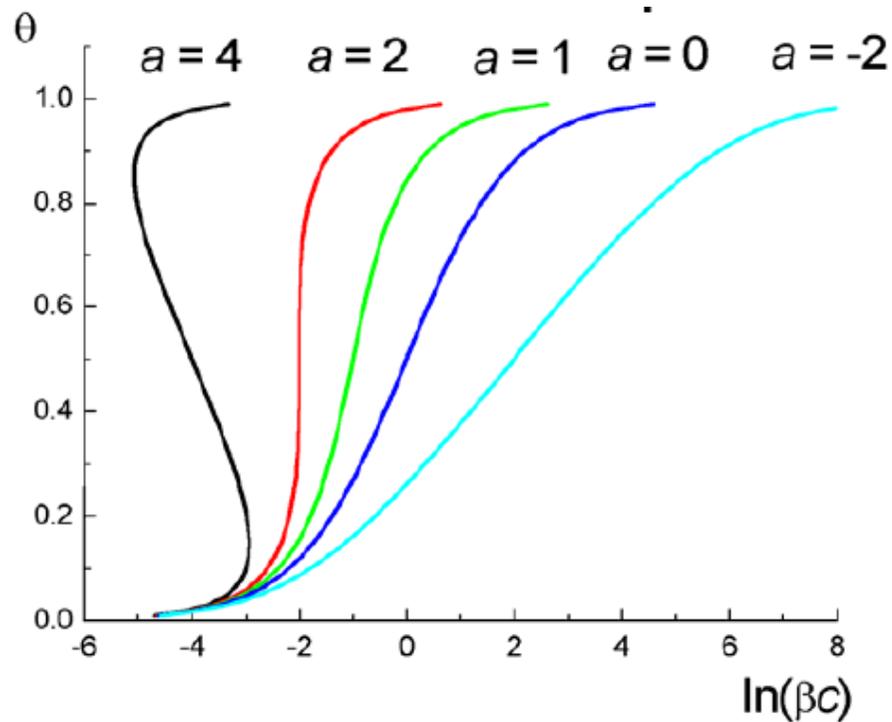
Изотермы - феноменология

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

Изотерма Фрумкина

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

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



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)

$$a = -2g$$

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

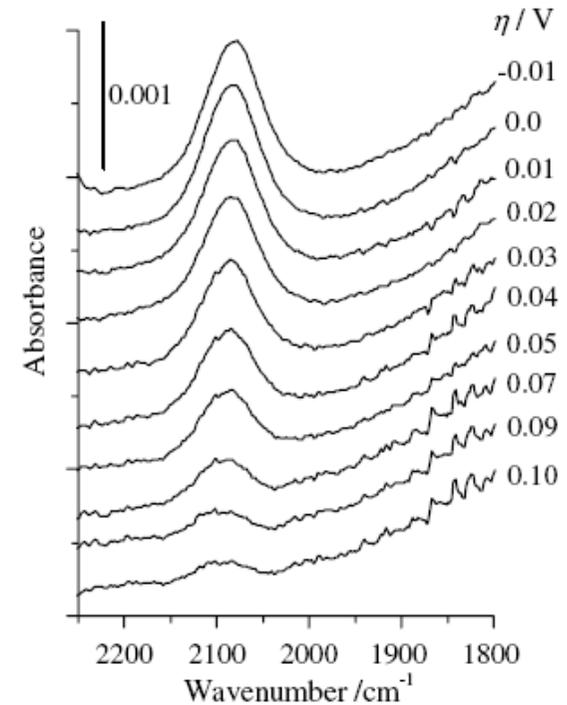
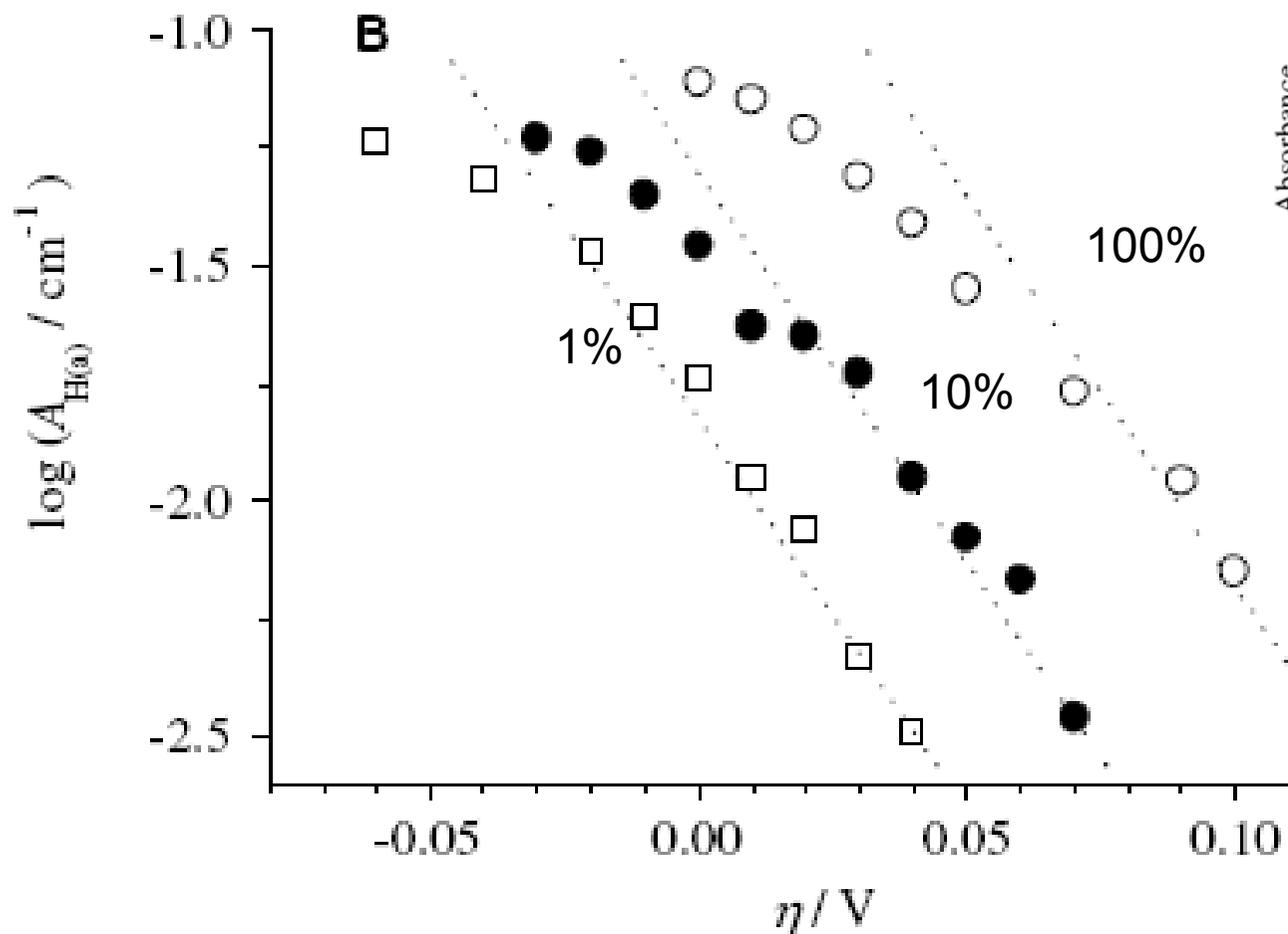
ИК
200 – 4000 см⁻¹

Видимая область
350 – 800 нм

УФ

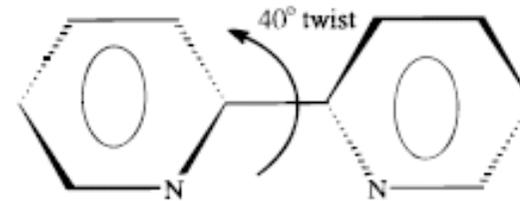
$$a_{\text{H(a)}} = \theta_{\text{H(a)}} / (1 - \theta_{\text{H(a)}}), \quad \text{Langmuir}$$

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

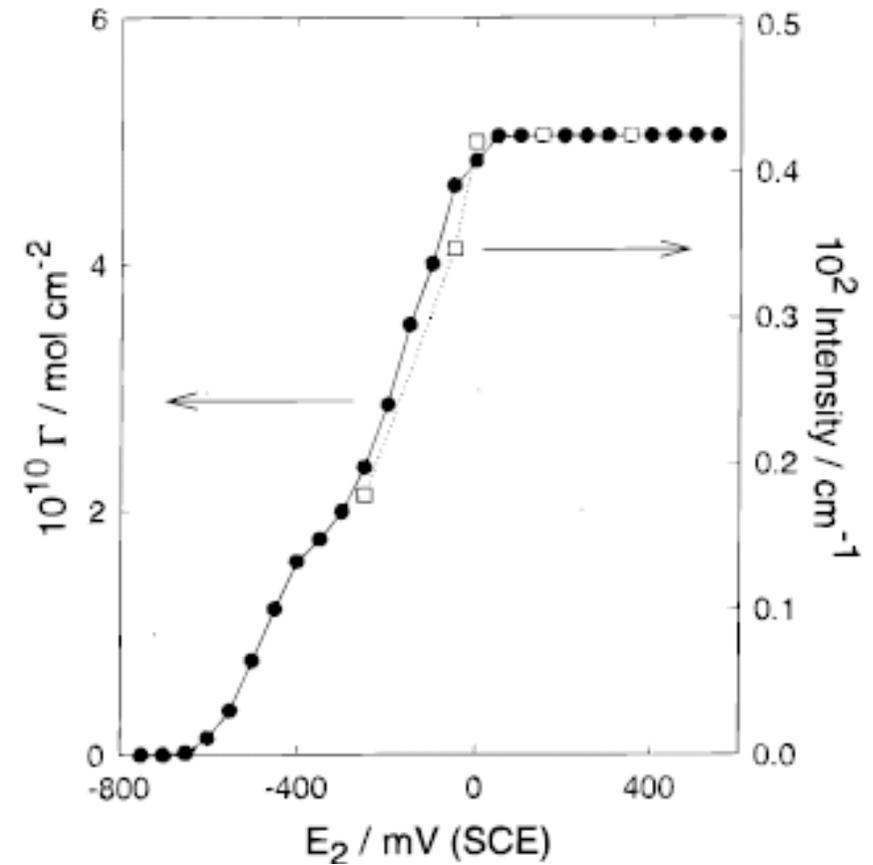
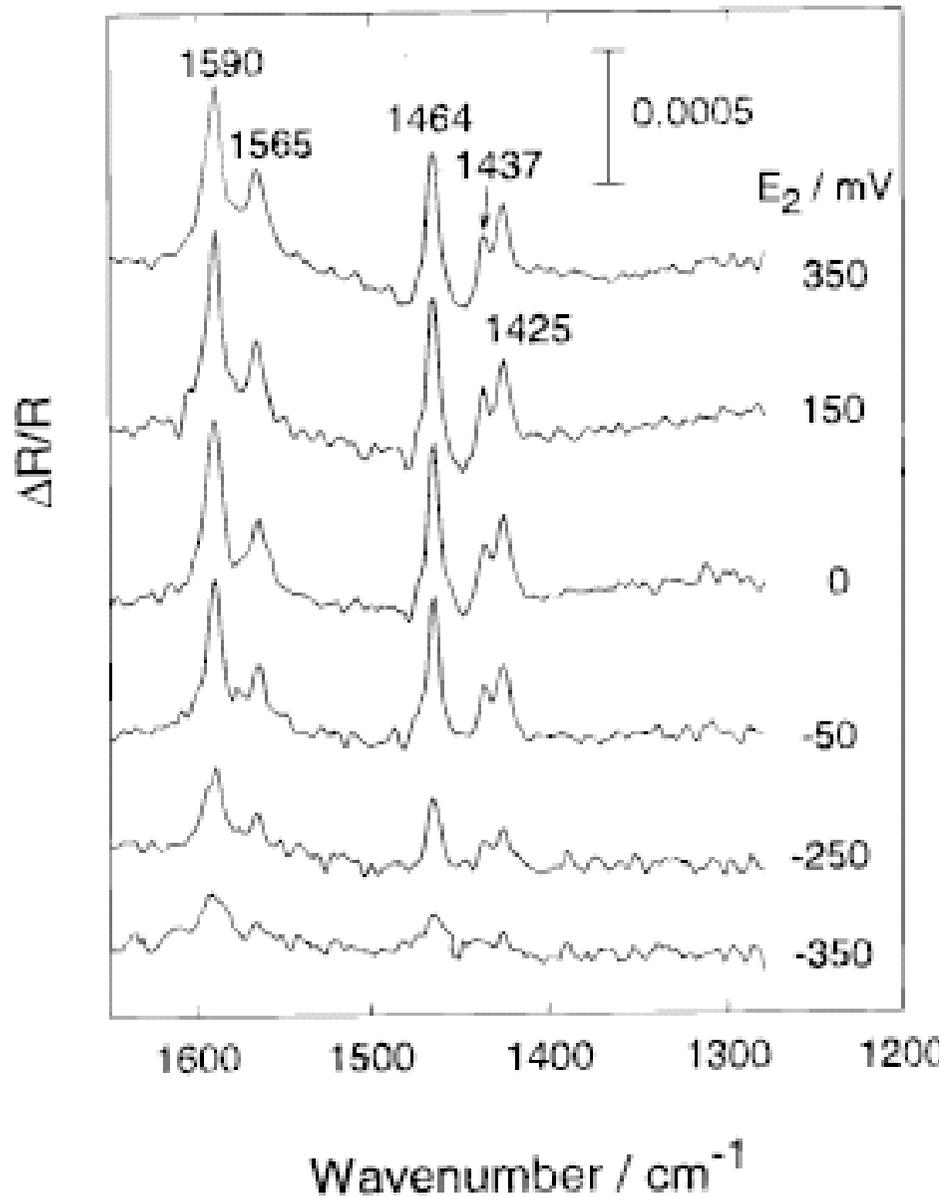


Определение
заполнения атомами
Н при разных
содержаниях H_2 в
газовой фазе

Пример: SNIFTIRS

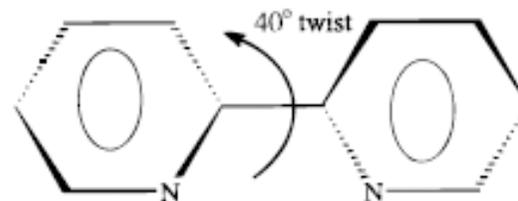
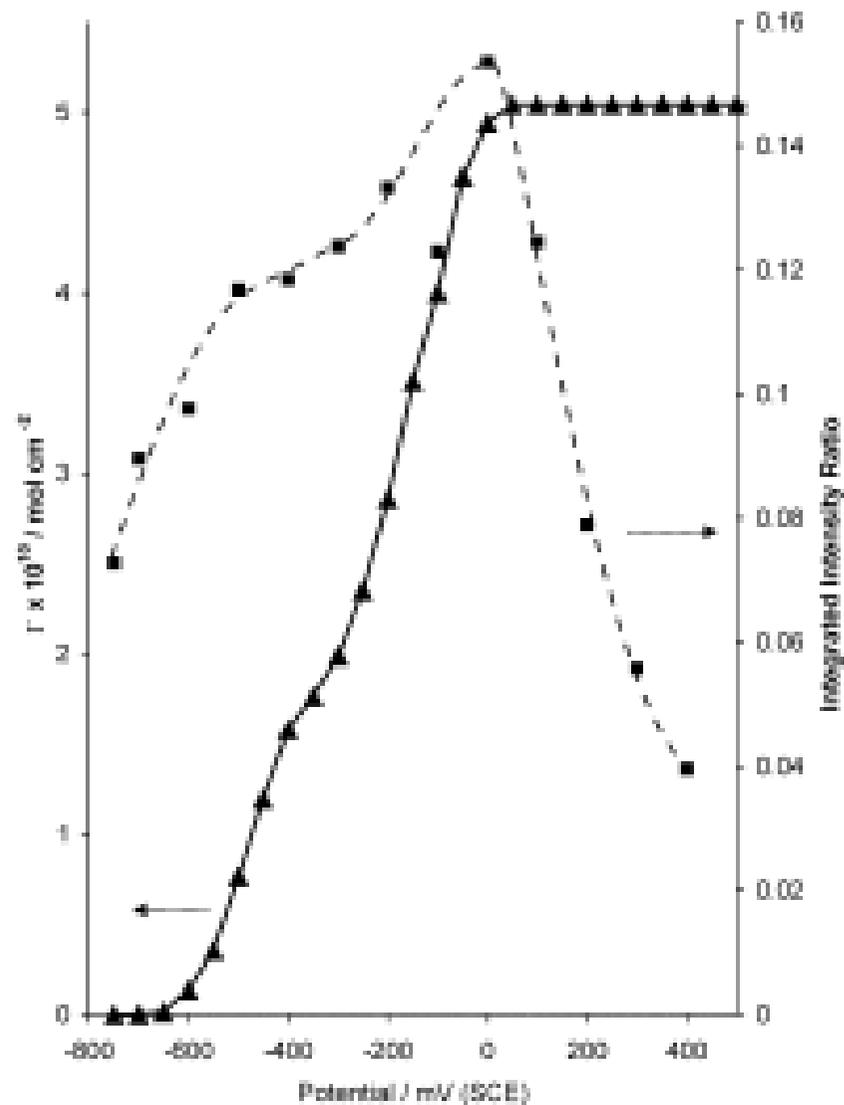
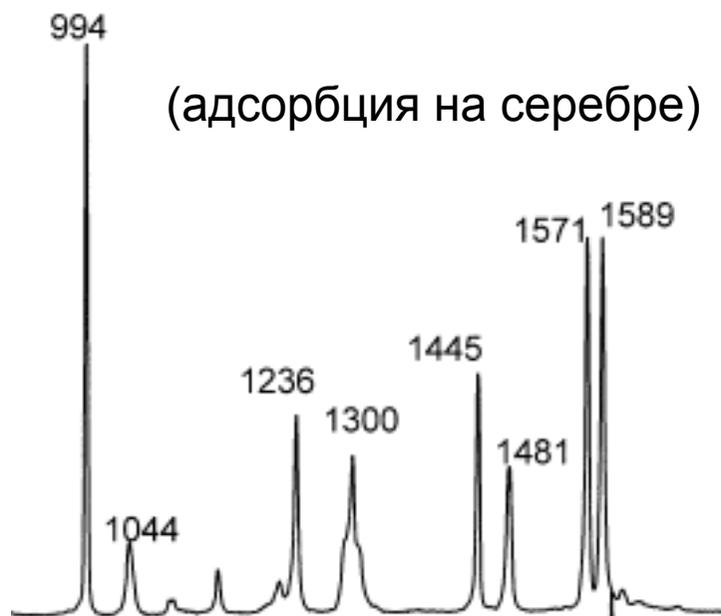
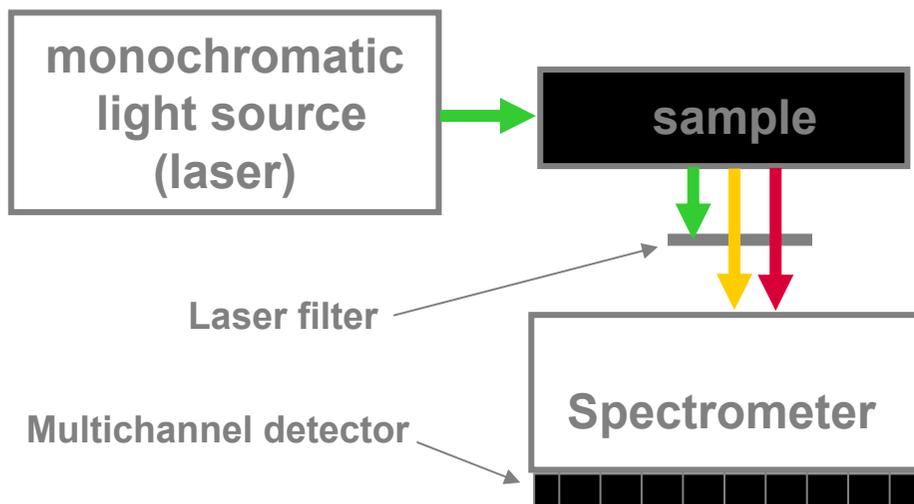


(адсорбция на золоте)



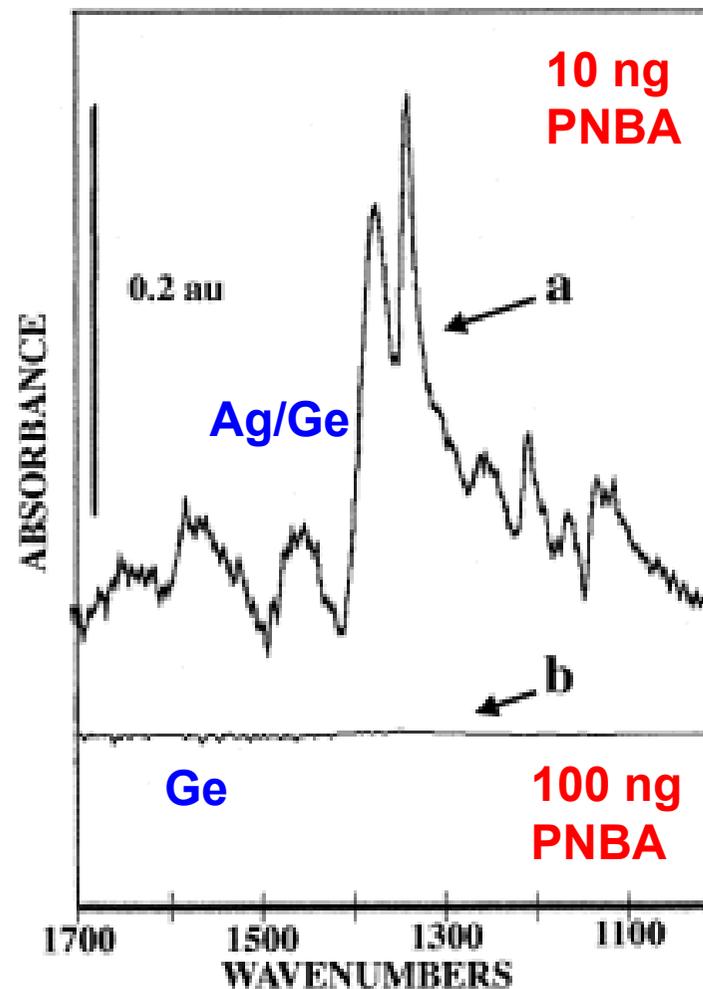
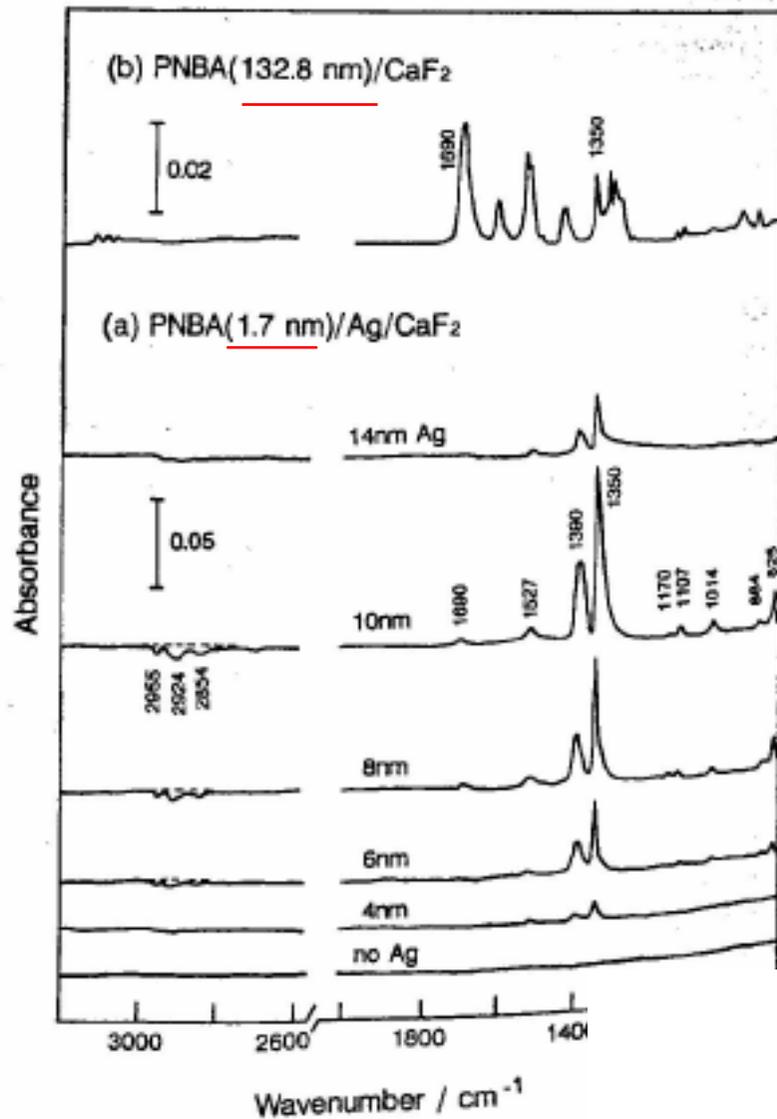
Переориентация – два Γ_{max}

SERS



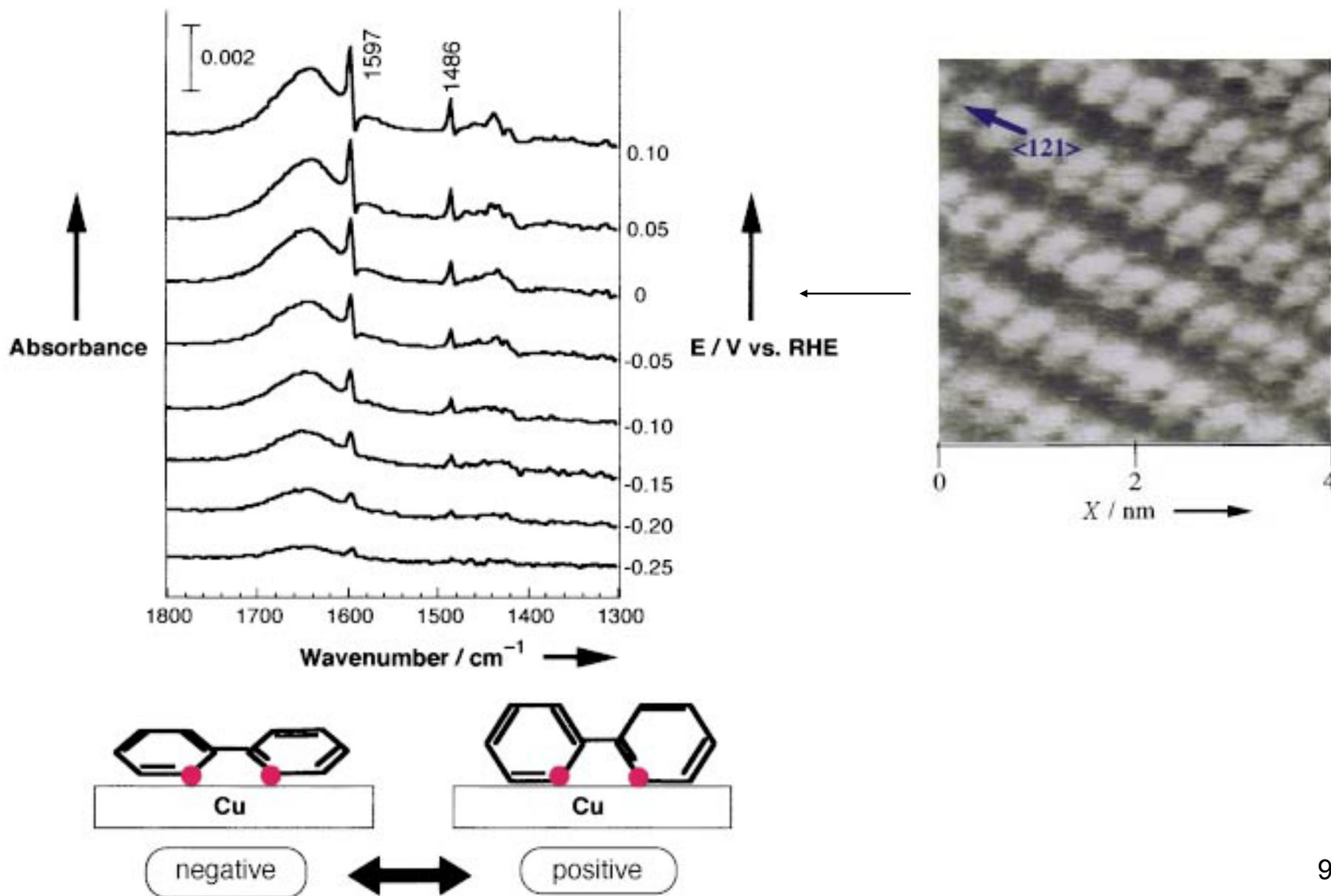
п-нитробензойная кислота (PNBA)

SEIRAS

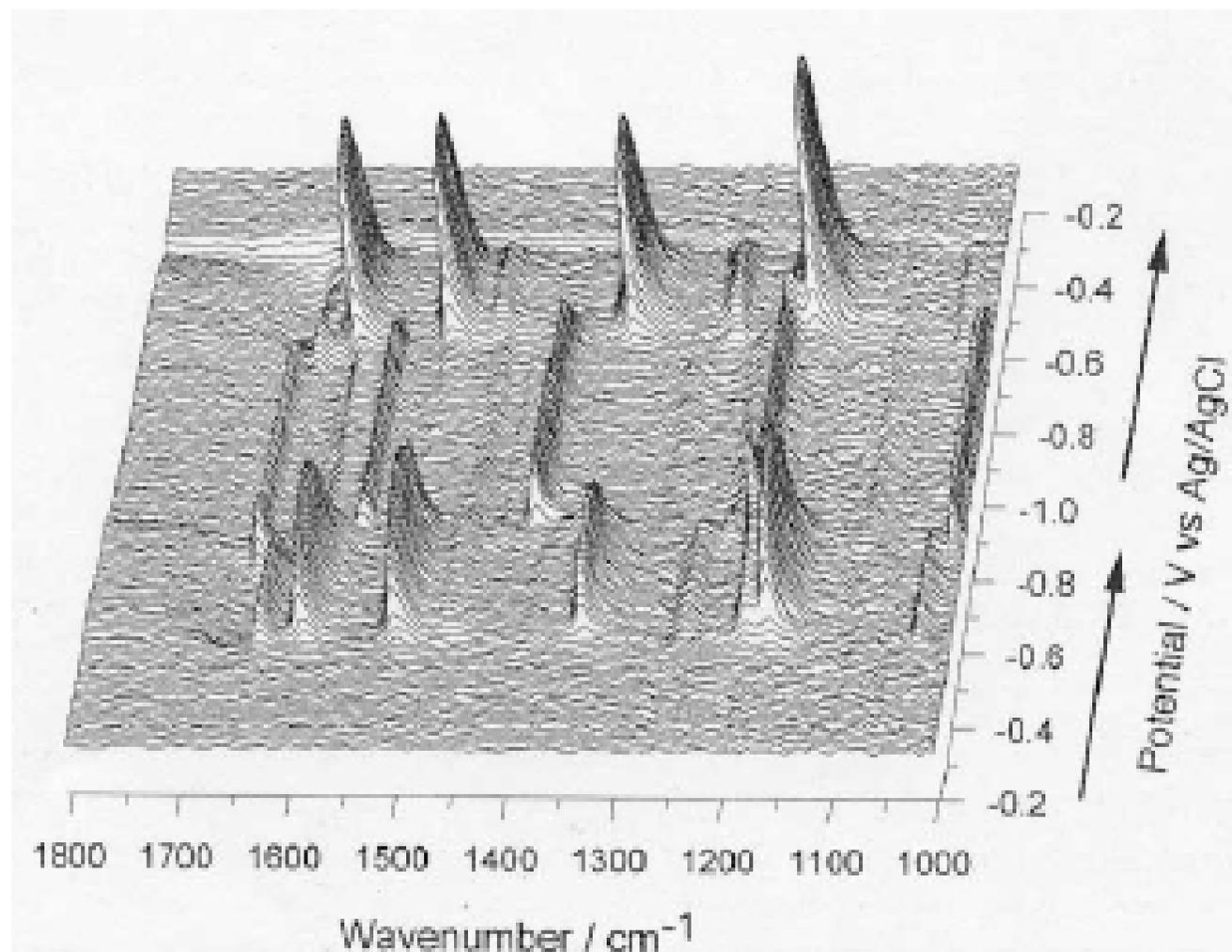


25 mm × 5 mm

Пример: SEIRAS



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

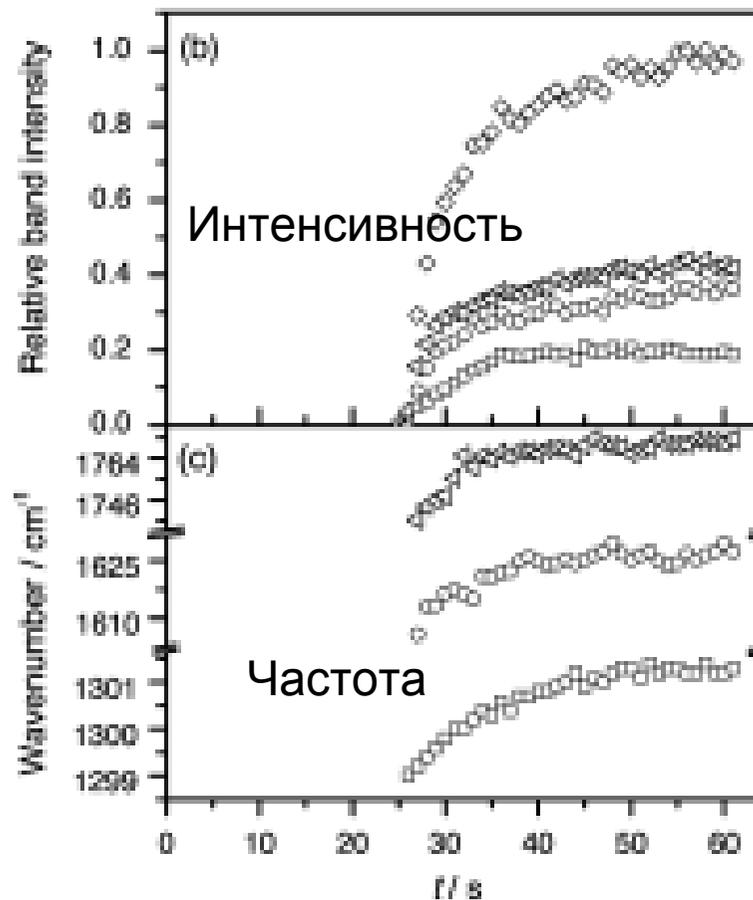
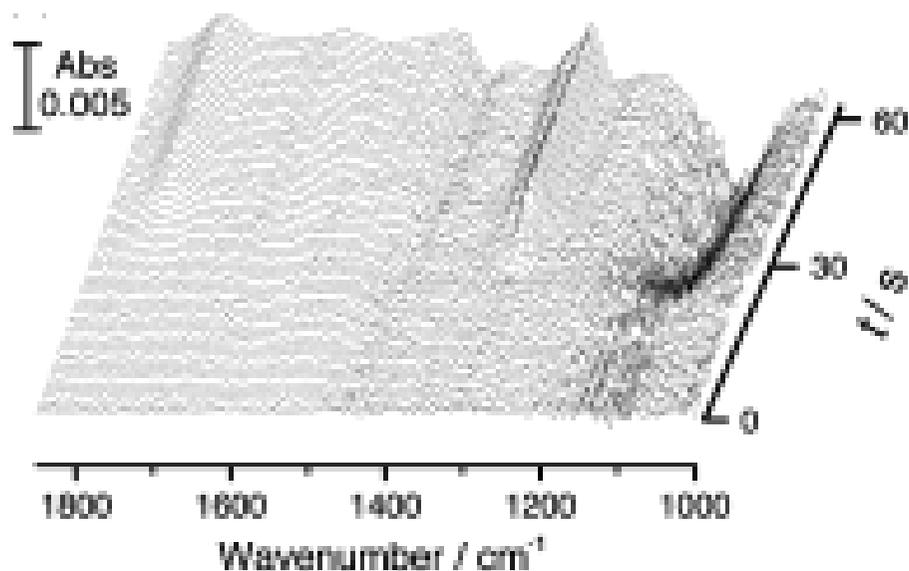


Окисленная форма

Восстановленная форма

Окисленная форма

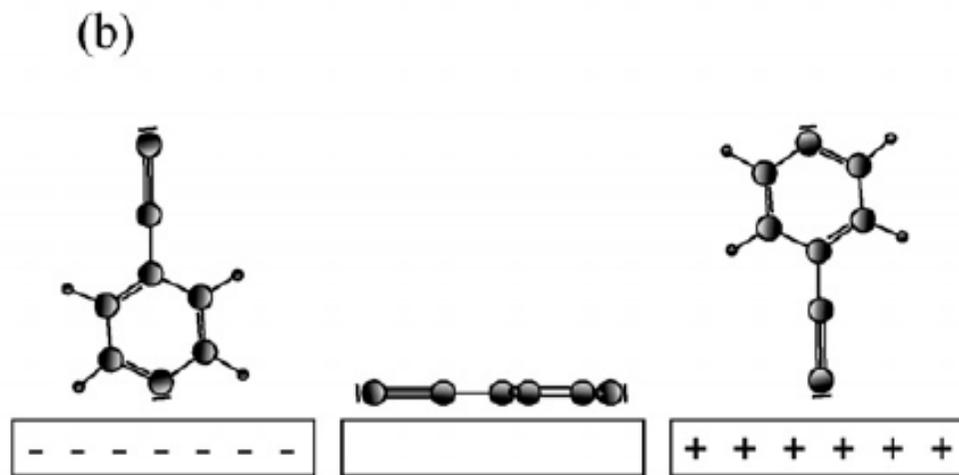
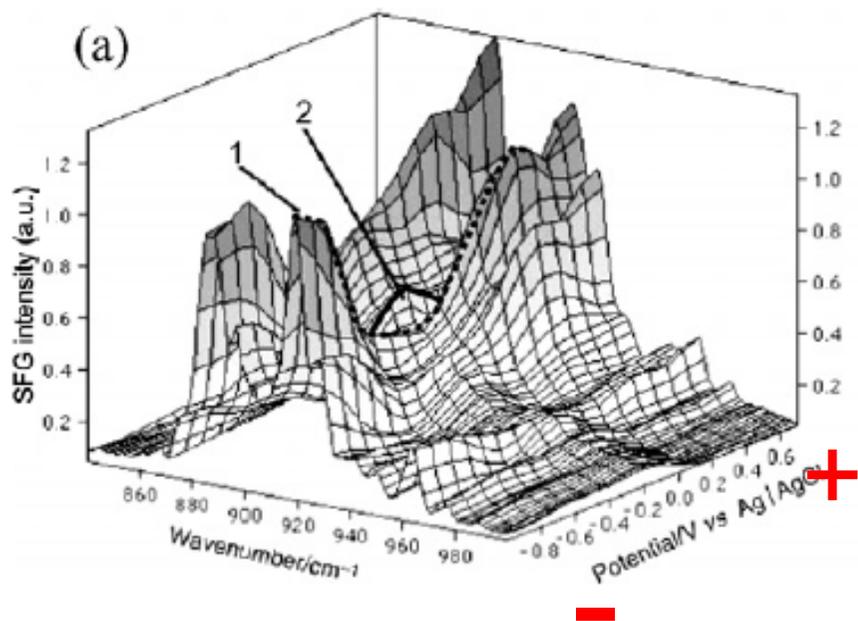
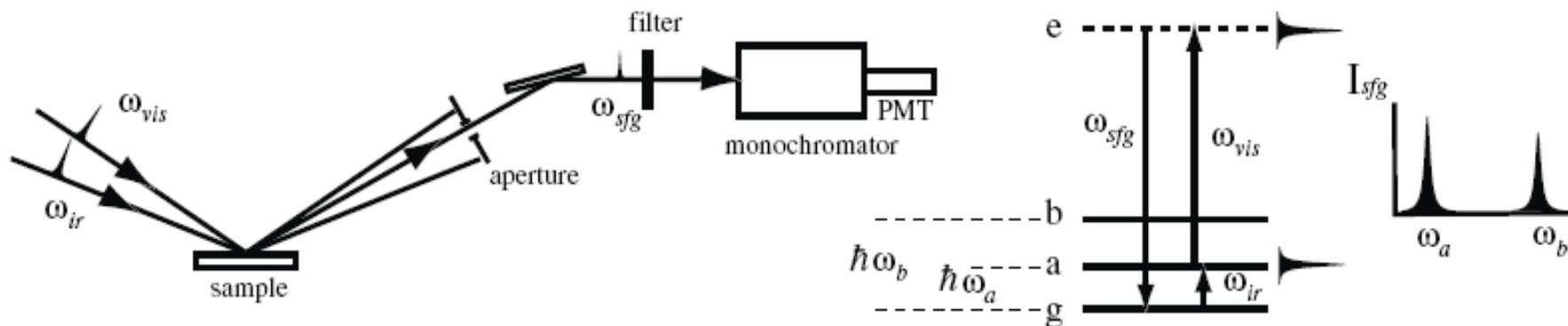
Кинетика адсорбции



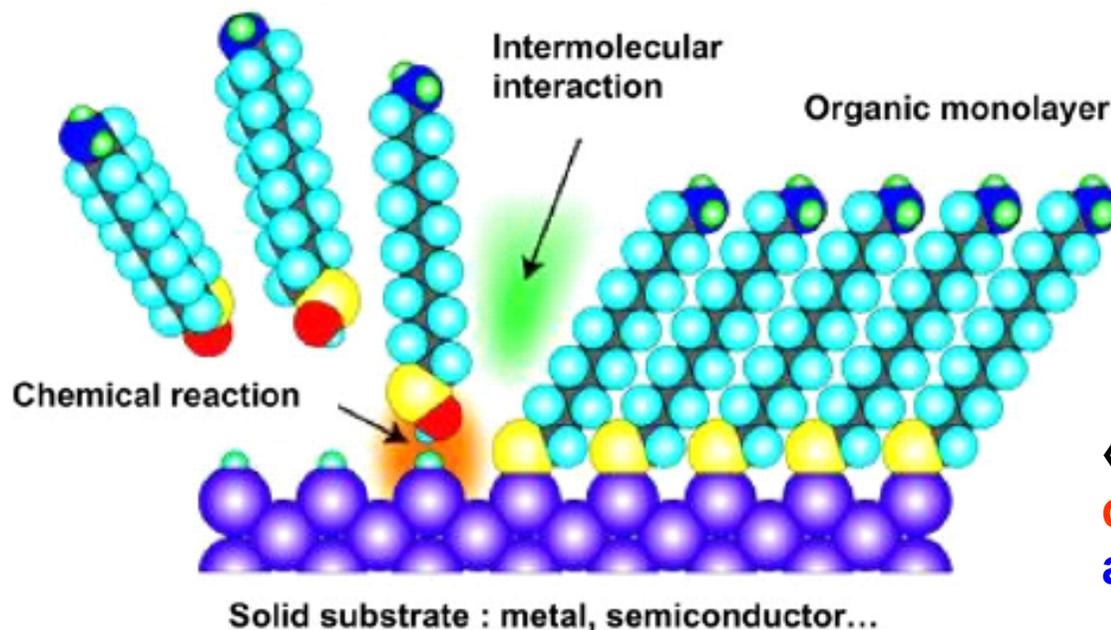
Нитрит-анион на платине

Nitro		
<chem>M-N(=O)=O</chem>	$\nu_a(\text{NO}_2)$ (1343-1488 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)2N</chem>	$\nu_a(\text{NO}_2)$ (1241-1390 cm^{-1}) *	$\nu_s(\text{NO}_2)$ (1160-1230 cm^{-1})

Sum frequency generation (SFG)



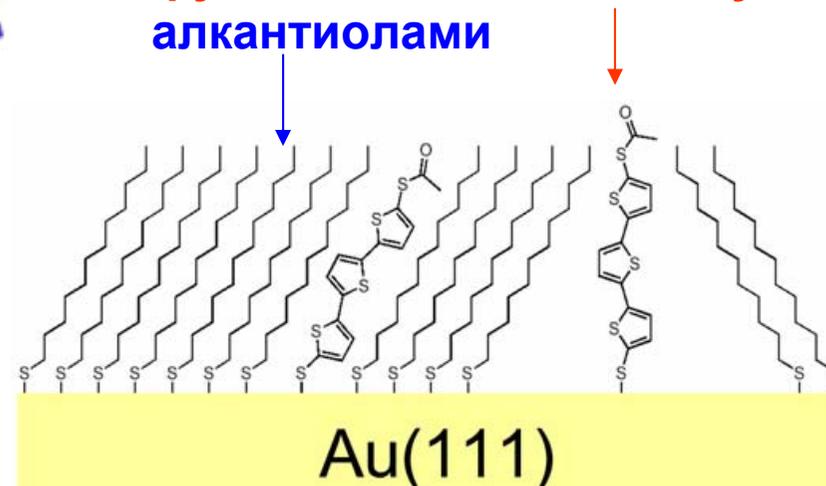
SAM - самоорганизованные (self-arranged) монослои молекул с концевыми SH-группами (thiol terminated) – необратимая адсорбция



Самопроизвольное осаждение:

- из спиртовых растворов
- из газовой фазы

«Разбавление» функциональных молекул алкантиолами



Удаление тиолов с поверхности:

восстановительное



окислительное



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)

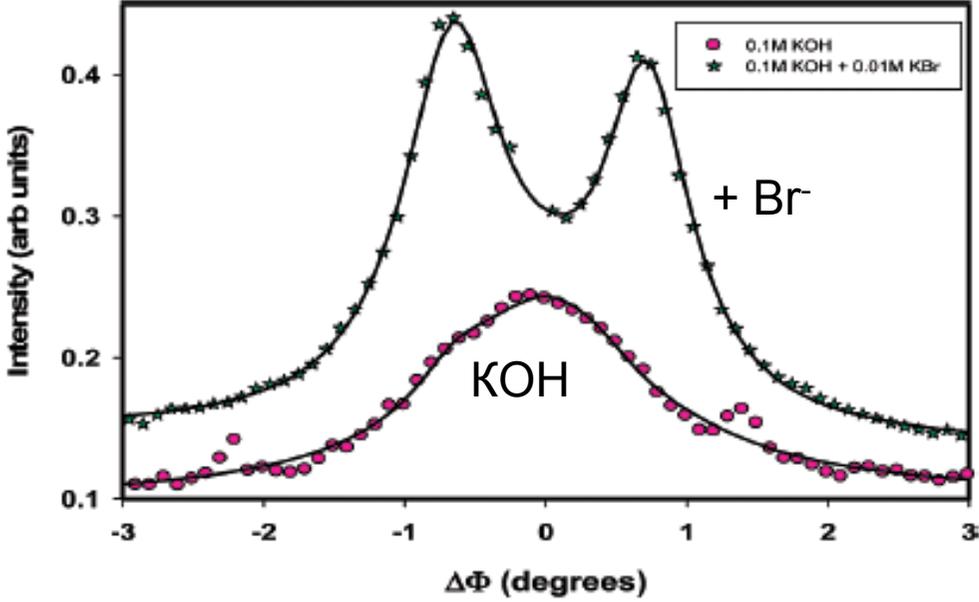
XANES – X-ray absorption near edge structure (спектроскопия структуры рентгеновского поглощения вблизи порога поглощения)

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

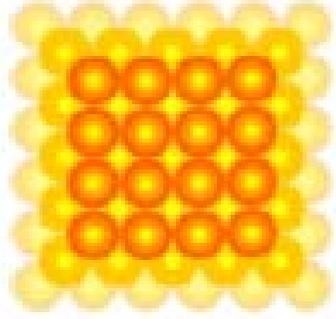
DEMS – differential electrochemical mass-spectroscopy (дифференциальная электрохимическая масс-спектрометрия)

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

Пример: SXS



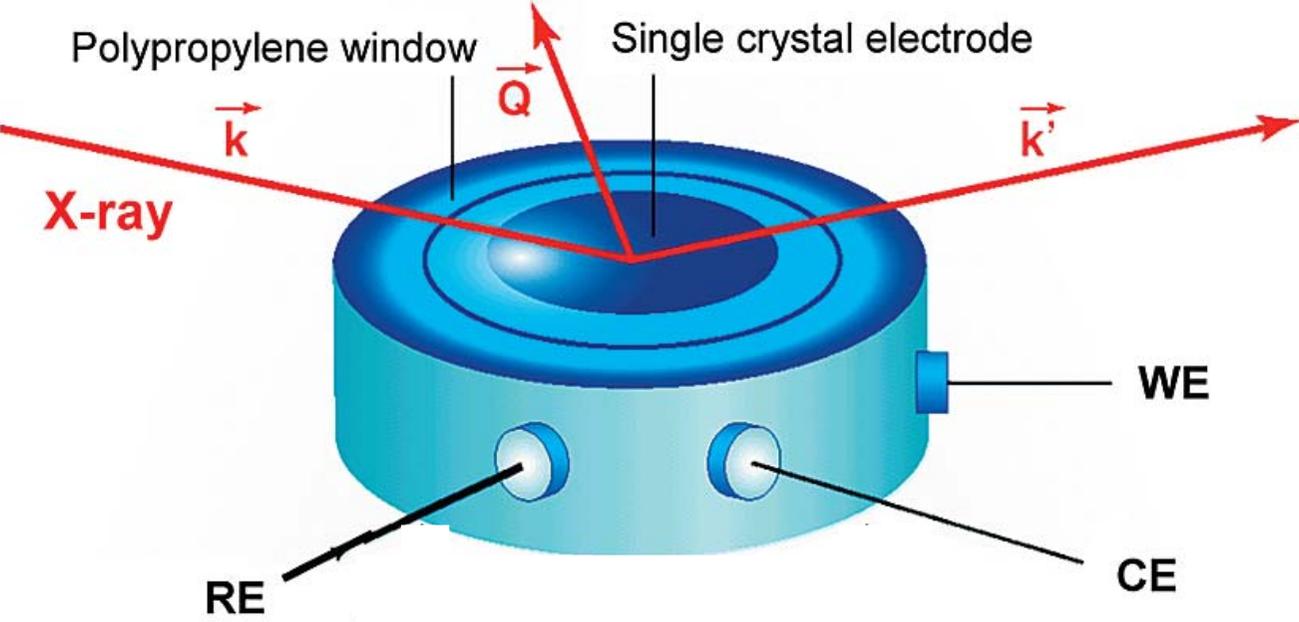
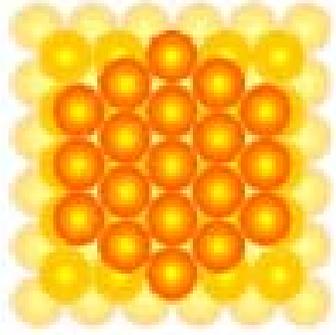
Индукцированная адсорбцией бромидов реконструкция Au



(1x1)

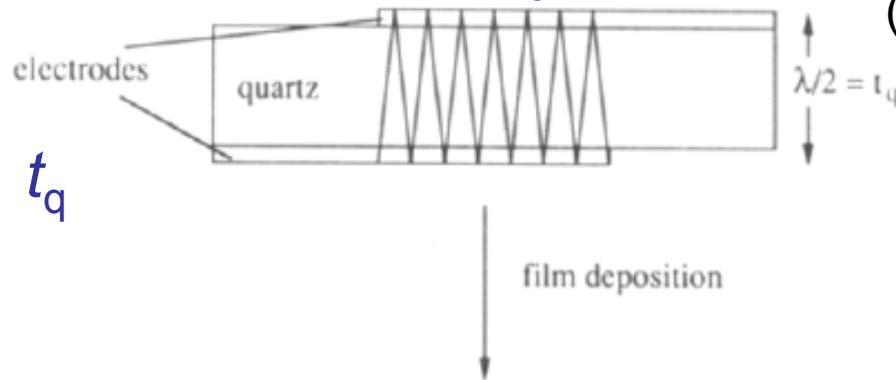
Au [100]

(hex)



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

Резонансная частота f_0



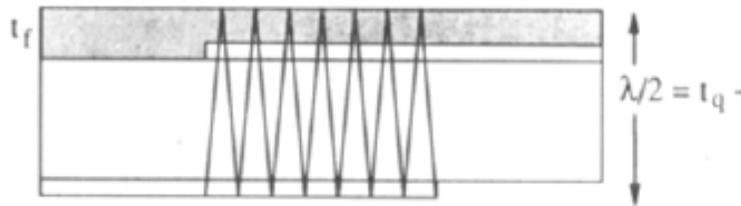
$3.34 \cdot 10^4$ м/с
(звук в кварце)

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

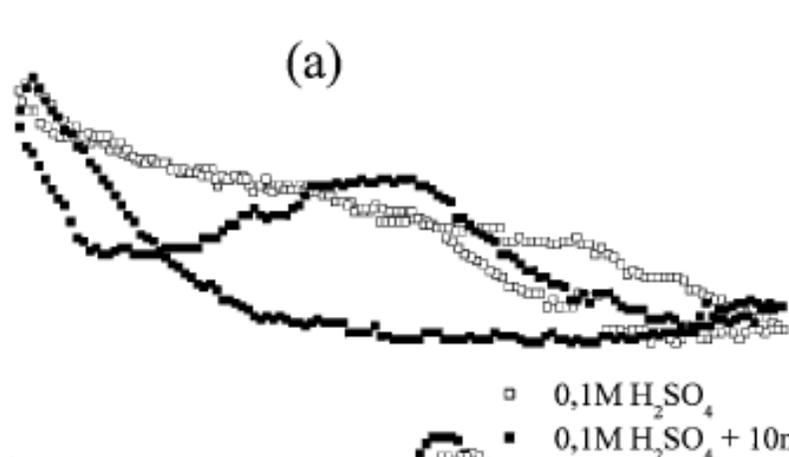
Резонансная частота $f_0 + \Delta f$

Chem. Rev. 92 (1992) 1355 - 1379

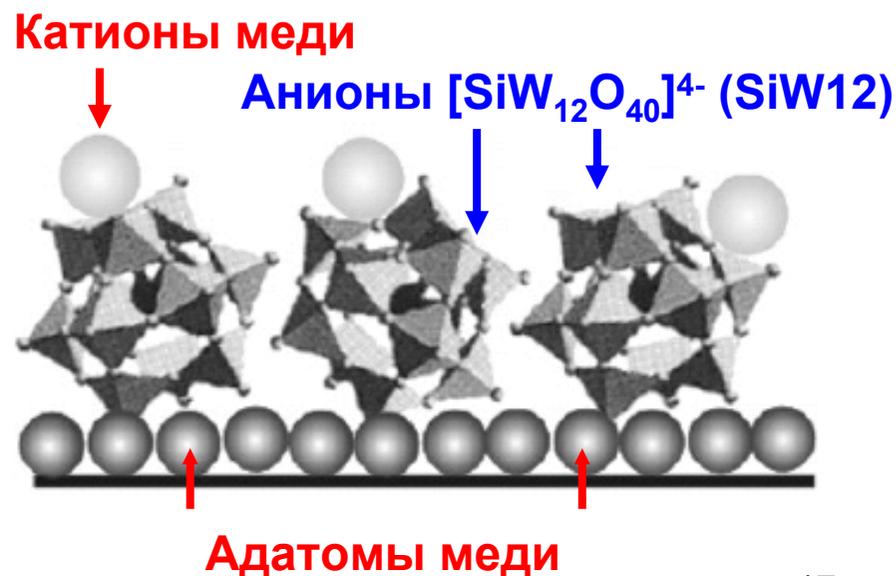
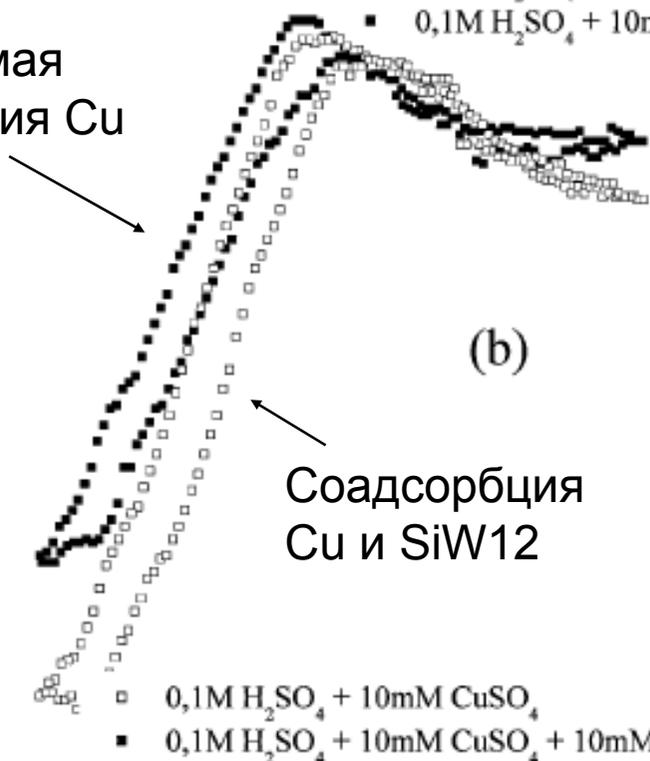
Пример: EQCM, соадсорбция

Приближенное соотношение для изменений резонансной частоты и массы:

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

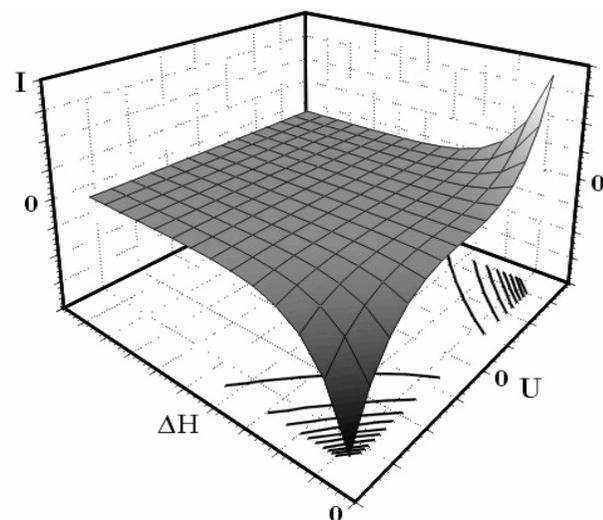
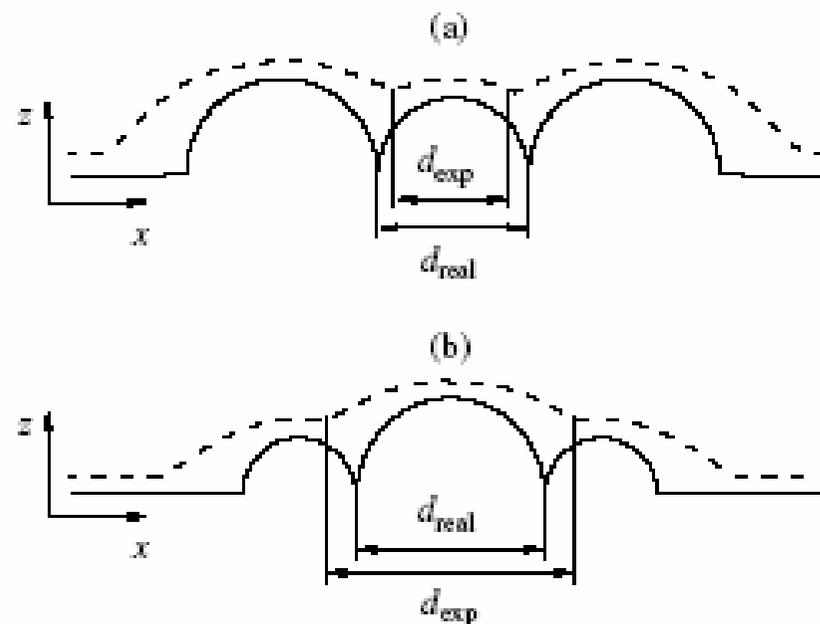
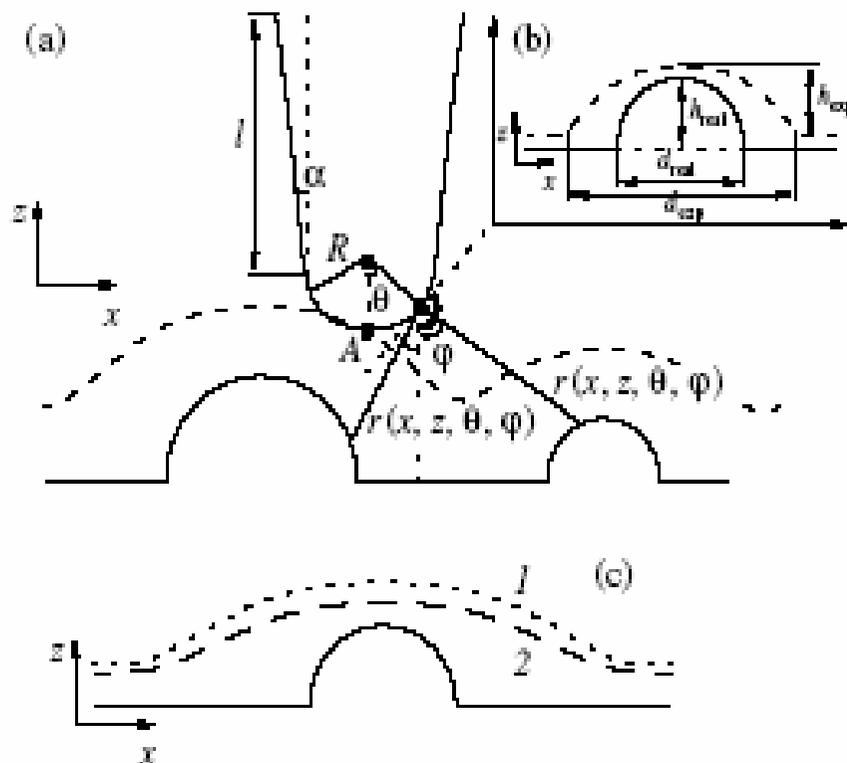


Обратимая адсорбция Cu



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

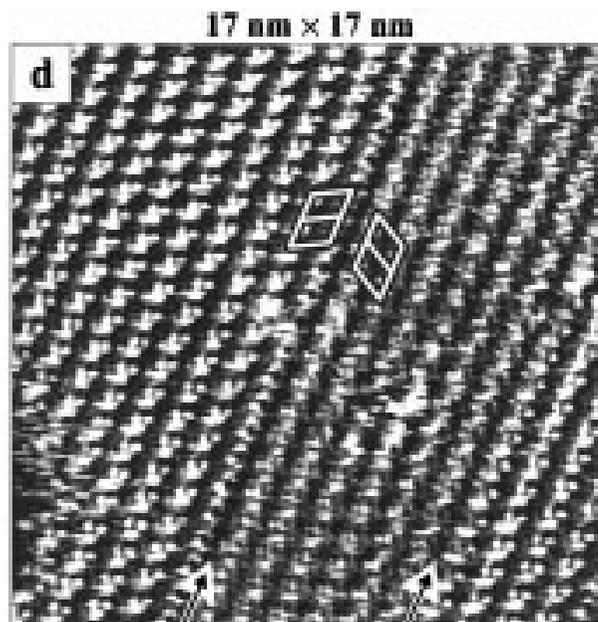
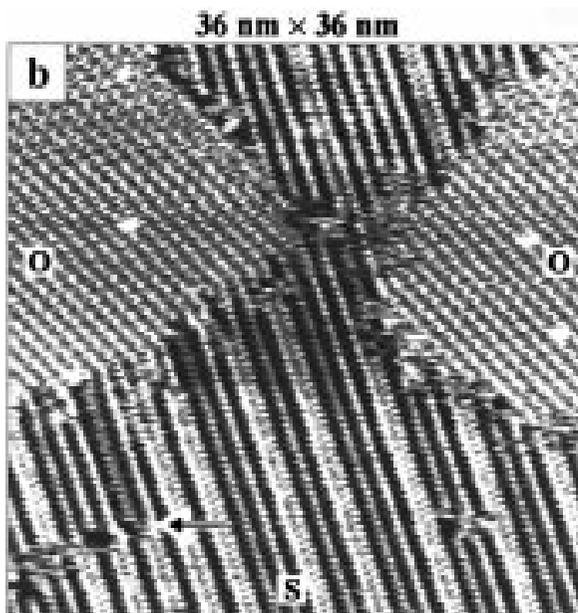
7.8



Туннельная спектроскопия:
локальное определение проводимости
в туннельном зазоре

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

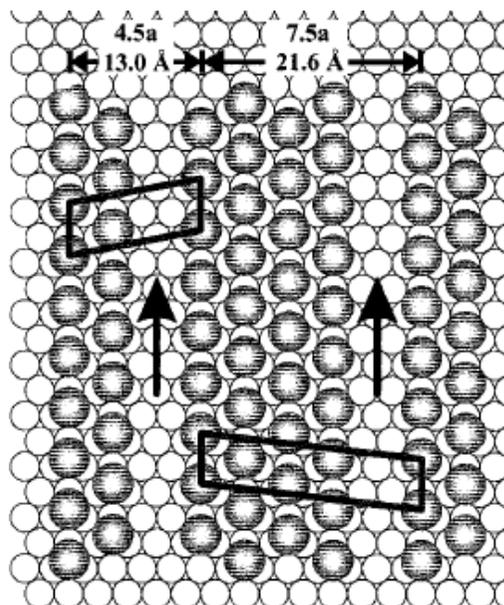
Этантиол на Au(111)



Домены в слоях тиолов:

тиолов:

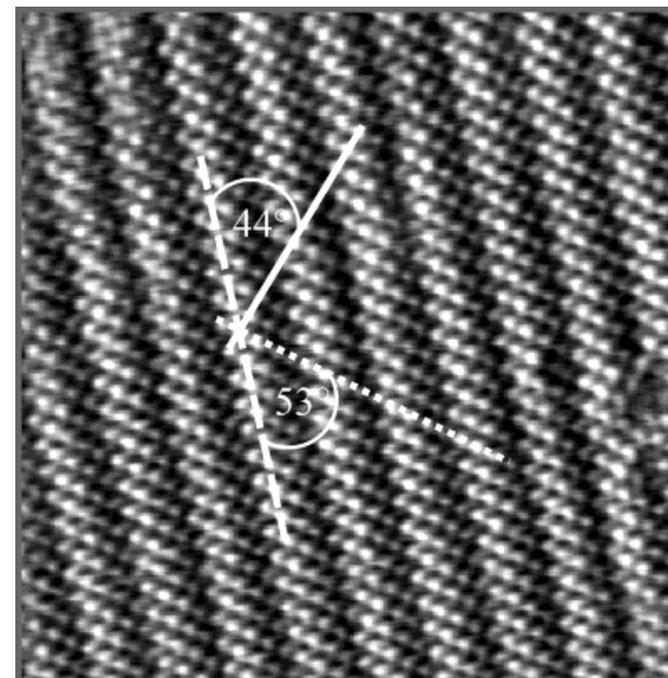
- ступени на подложке
- разная ориентация
- рассогласованность с размерами атомов подложки



зеркальные
домены

Бутантиол на Au(100)

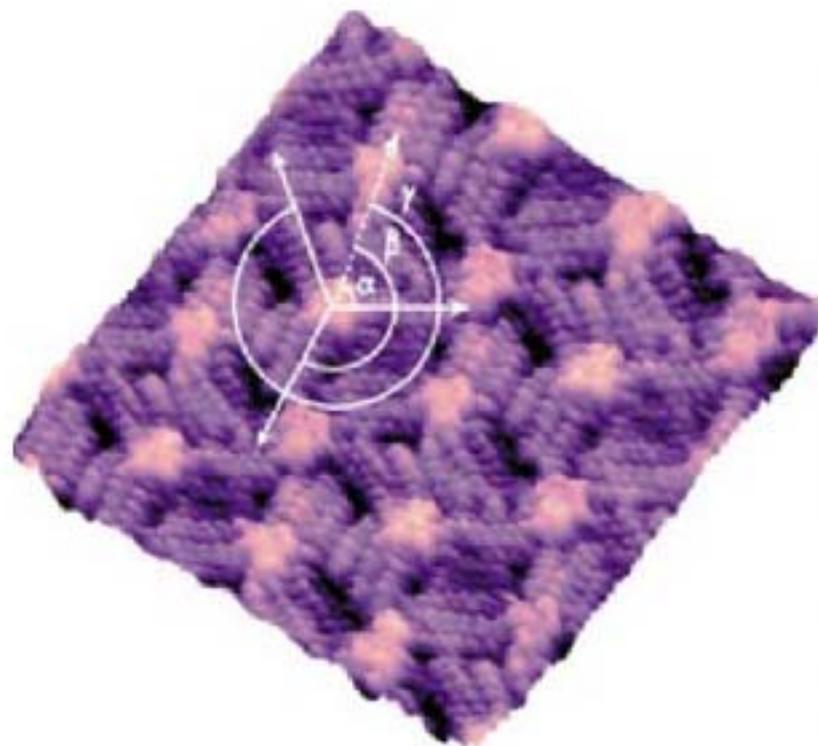
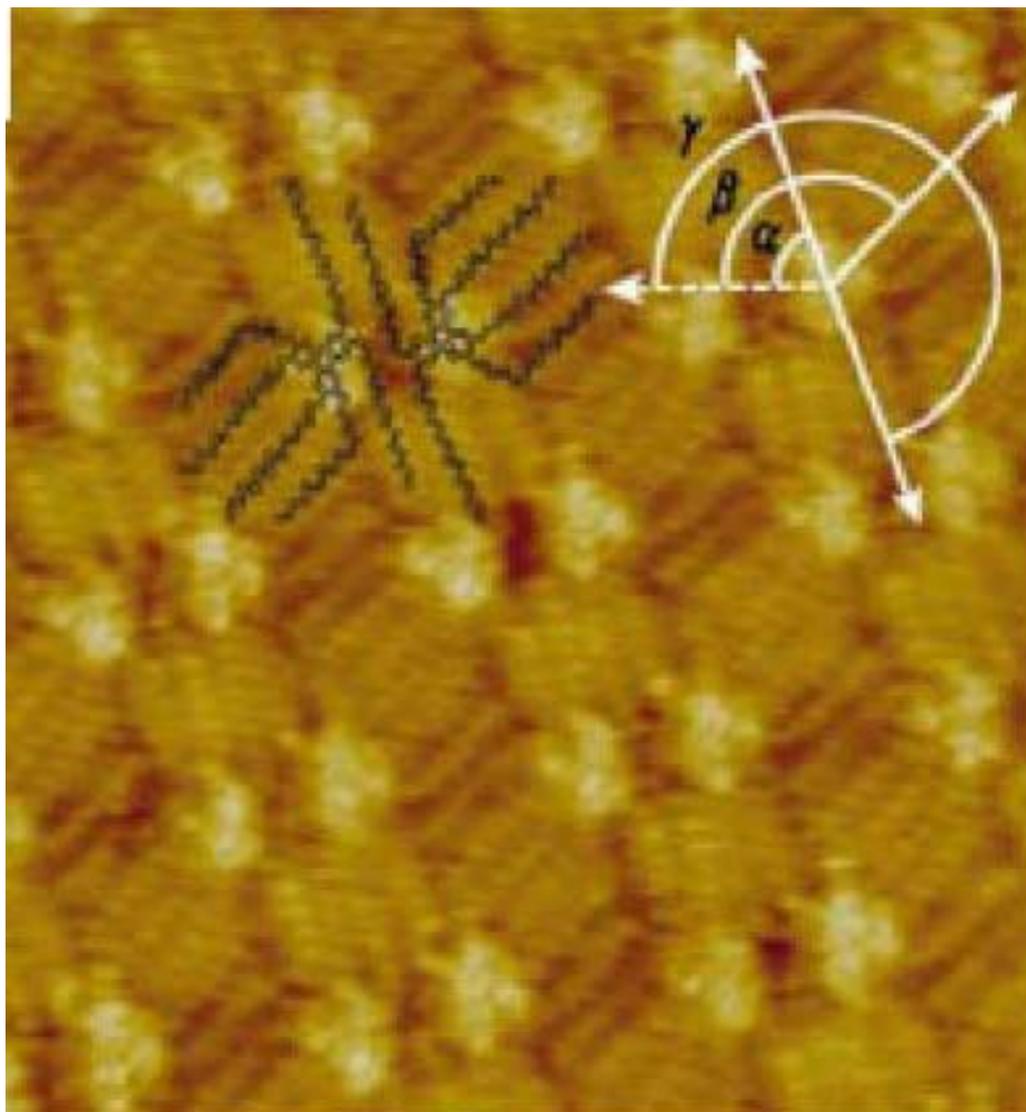
15x15 нм²

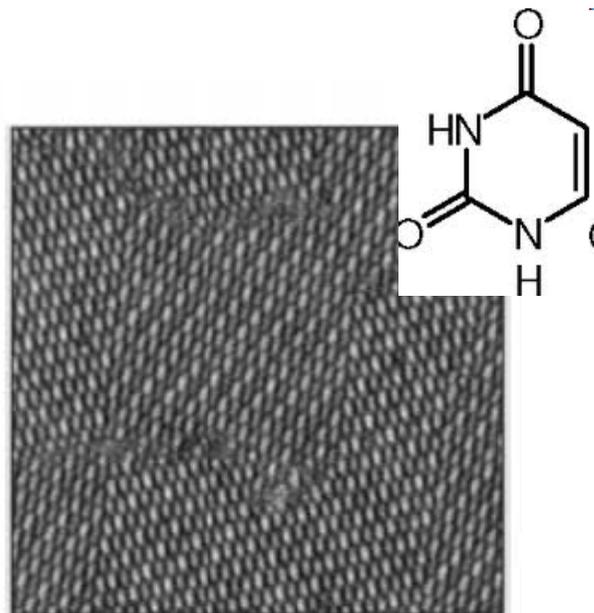


Langmuir 19 (2003) 830

Langmuir 15 (1999) 2435

Трифенилен-тиолы (C14, C12) на HOPG

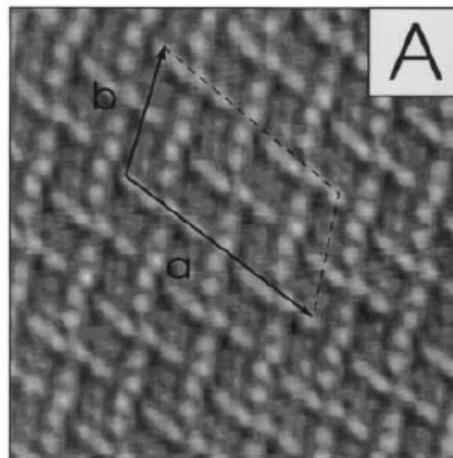




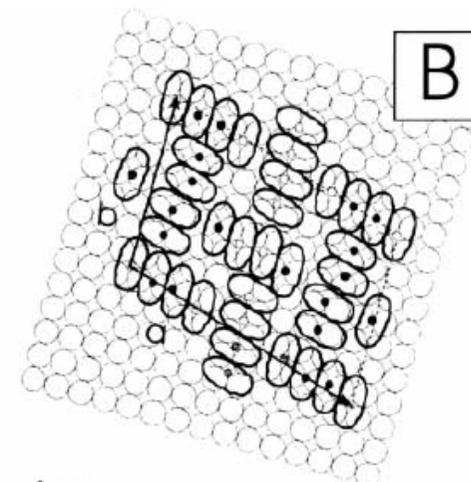
25 nm

Двумерная конденсация - урацил на золоте

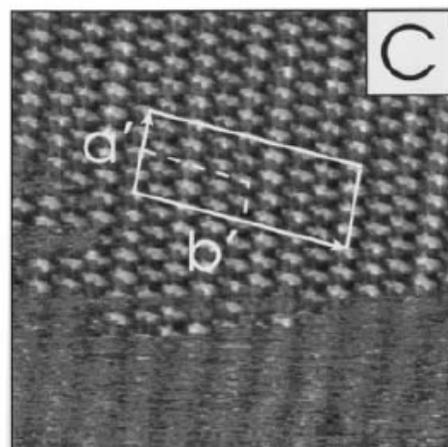
Electrochim Acta
43 (1998) 2991-3006



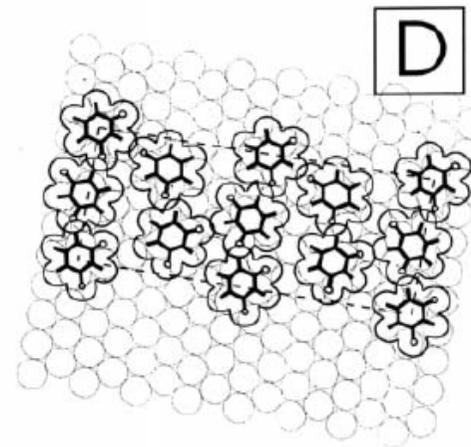
7 nm



1 nm



14 nm

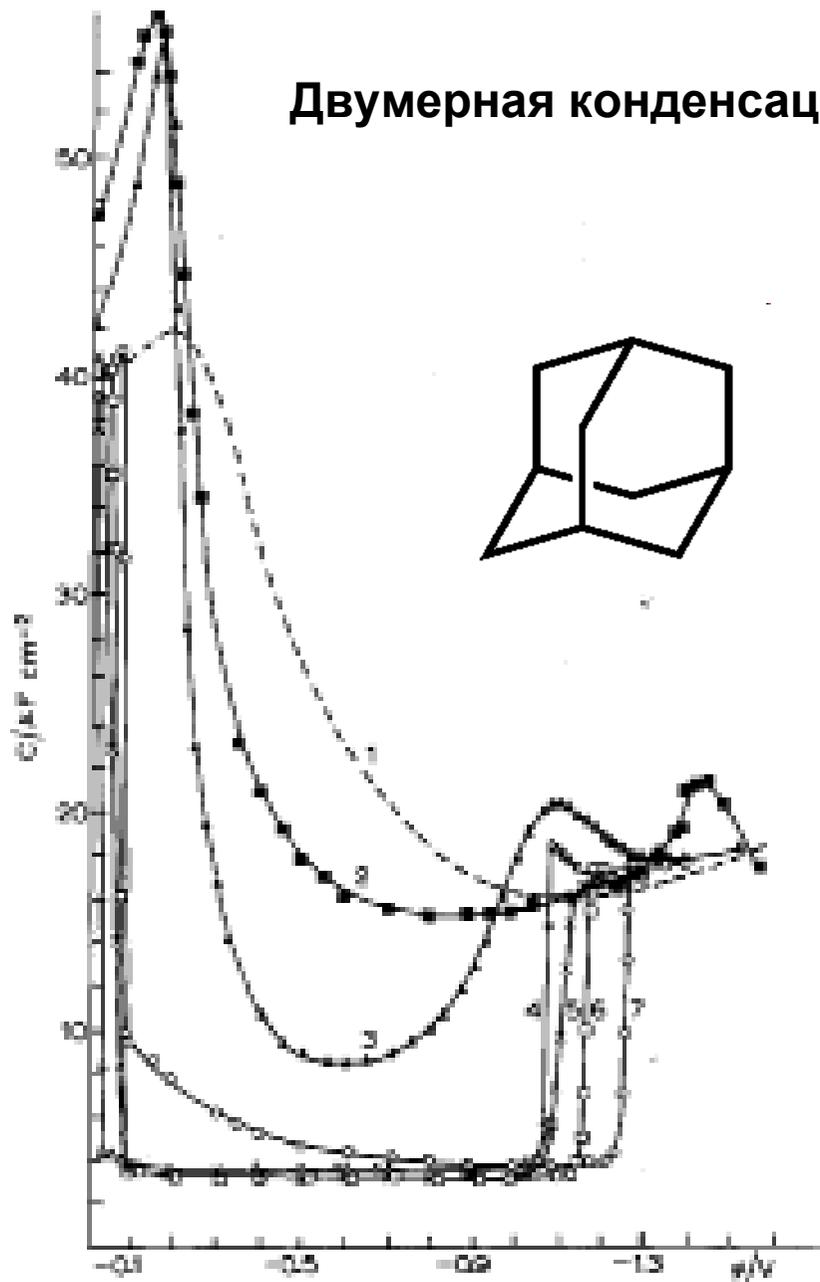


1 nm

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

Двумерная конденсация на границе ртуть/раствор



Уротропин

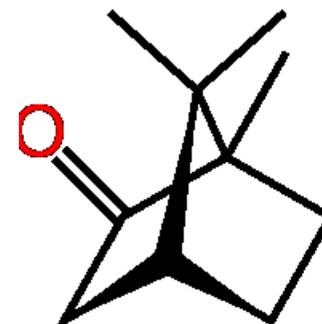
Адамантан-диол

Борнеол

Адамантановая к-та

Адамантанол-1

Камфора



J Electroanal Chem 62 (1975) 11-20

Fig. 1. Dependence of differential capacity on potential in 1 M Na_2SO_4 (1); with additions of (2) 0.1 M urotropin; (3) 2×10^{-3} M adamantane diol; (4) 6×10^{-4} M borneol; (5) 2.8×10^{-4} M adamantan-1-ol; (6) 3×10^{-4} M adamantanol-1; (7) 7×10^{-4} M camphor.

ИТОГО

Плохие (реальные)
поверхности



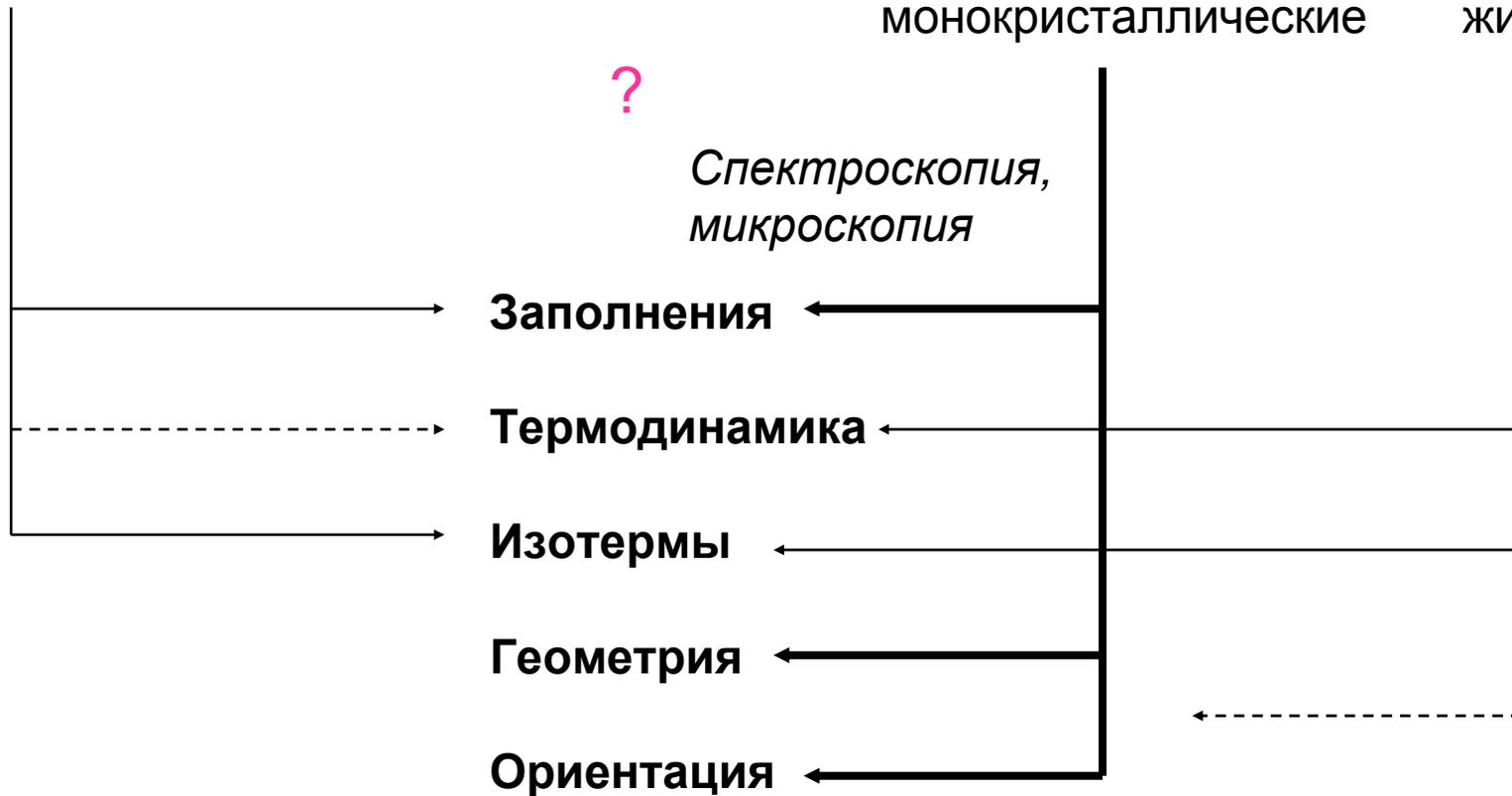
Модельные
поверхности



Идеальные поверхности

монокристаллические

жидкие



Новые методические идеи

Electrochimica Acta 53 (2008) 6058–6063

Nanotribology at single crystal electrodes: Influence of ionic adsorbates on friction forces studied with AFM

Florian Hausen, Michael Nielinger, Siegfried Ernst, Helmut Baltruschat*



REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS 81, 083701 (2010)

High-resolution friction force microscopy under electrochemical control

Aleksander Labuda,¹ William Paul,¹ Brendan Pietrobon,² R. Bruce Lennox,²
Peter H. Grütter,¹ and Roland Bennewitz^{1,3}

Journal of Physics: Conference Series 61 (2007) 389–393

Controlled Atmosphere High Temperature SPM for electrochemical measurements

K Vels Hansen¹, C Sander², S Koch¹ and M Mogensen¹

*В газовой
фазе до
800°C*