

Реакции на молекулярно- и атомно-модифицированных поверхностях

Экспериментальное определение скоростей гетерогенных реакций.

Бифункциональный катализ на двухкомпонентных поверхностях.

Медиаторный катализ.

Молекулярное модифицирование поверхности.

Проводимость молекулярных материалов → молекулярная проводимость, контакты для ее определения

Формальная кинетика для процессов на поверхности

$$r = k \theta_A \theta_B \longrightarrow r = kb_A P_A b_B P_B / (1 + b_A P_A + b_B P_B)^2$$

Изотермы \uparrow

$$\theta_i = b_i P_i / (1 + b_i P_i)$$

- Порядки реакции по реагентам

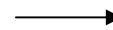
- Температурная зависимость

«Кажущиеся» (apparent) кинетические параметры

$$r = A_{app} \exp(-E_{app}/RT)$$

«Микрокинетический» анализ

Полная стадийная схема



Предполагаемый набор констант скорости для элементарных стадий

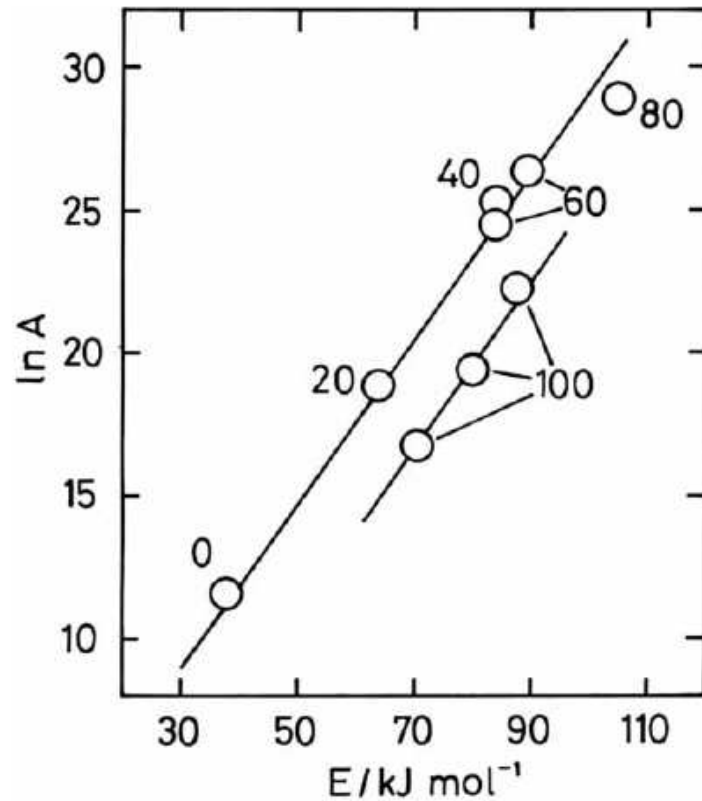
Моделирование наблюдаемых зависимостей

Элементарные стадии, реакционные места

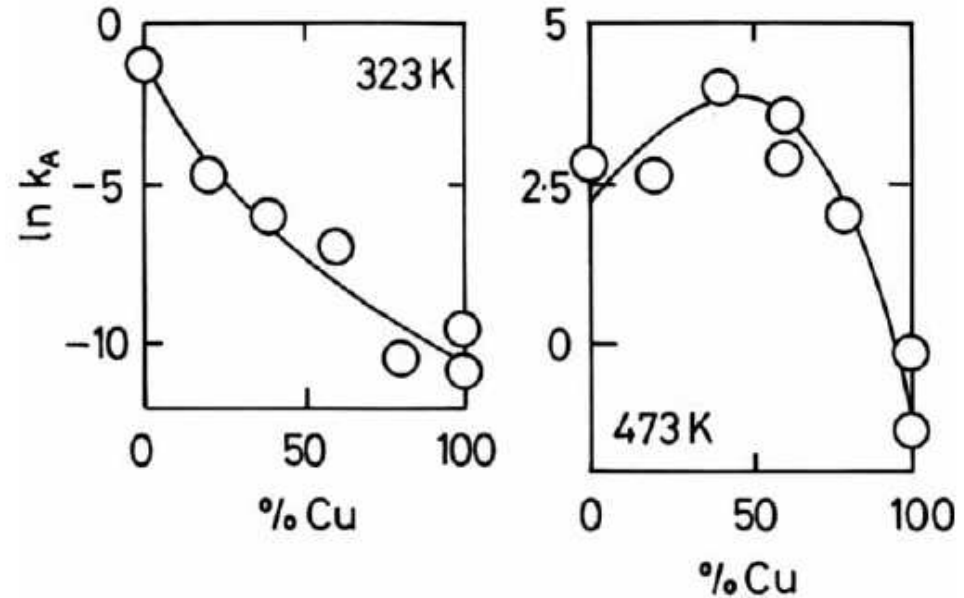
Характеристика катализатора на атомарном уровне

Динамика адсорбатов

Пример: $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ на сплаве $Ni_{(1-x)}Cu_x$



Отклонения от уравнения Аррениуса при $x > 50\%$



Реакционные места – Cu+Ni

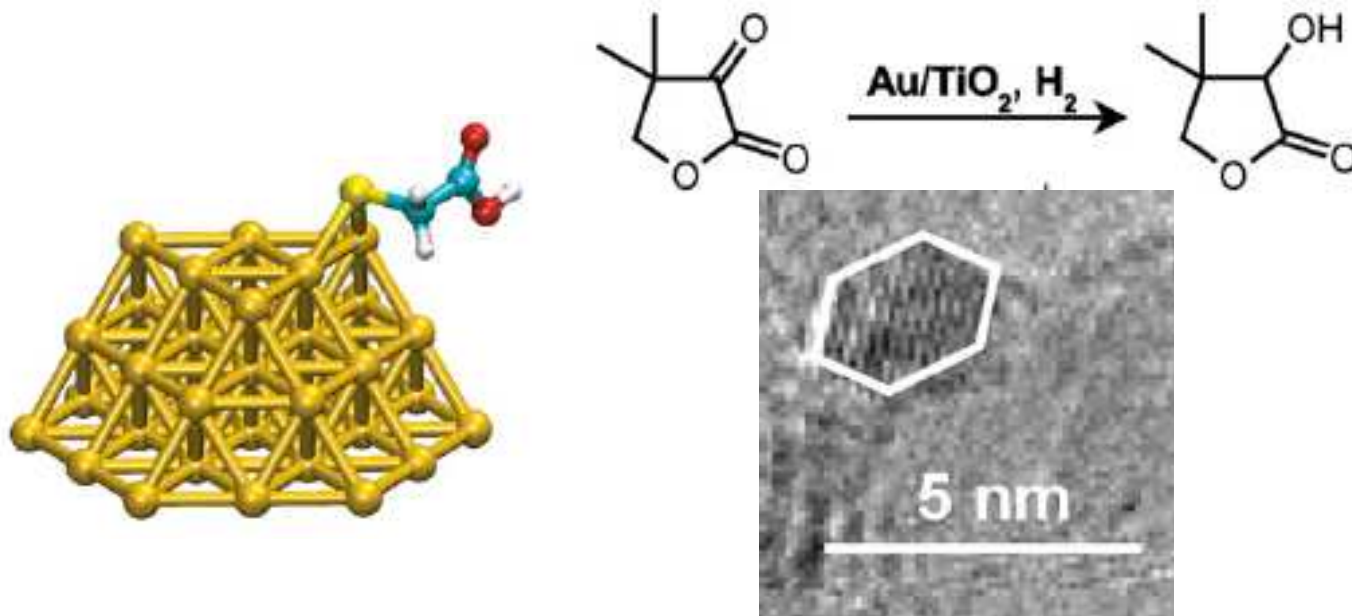
Энергетически неоднородная адсорбция H_2



Часть адатомов водорода реакционно неактивна

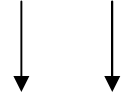
Модификация поверхности:

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)



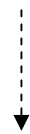
Типичная медленная стадия – реакция второго порядка:

R + O – окисление; R + H - гидрирование



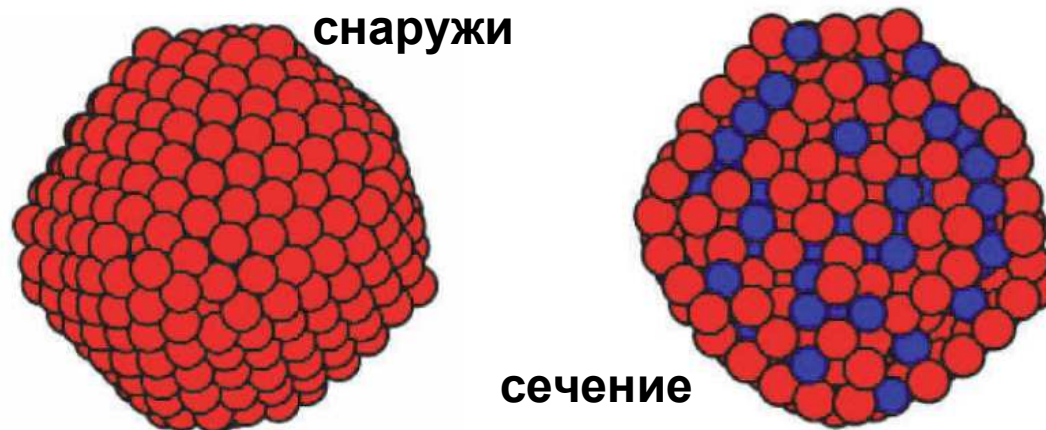
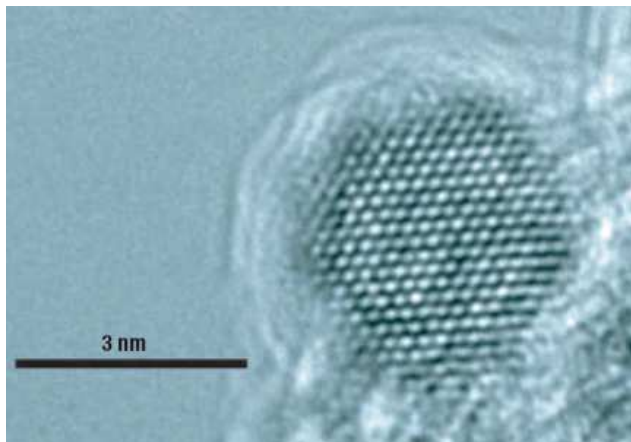
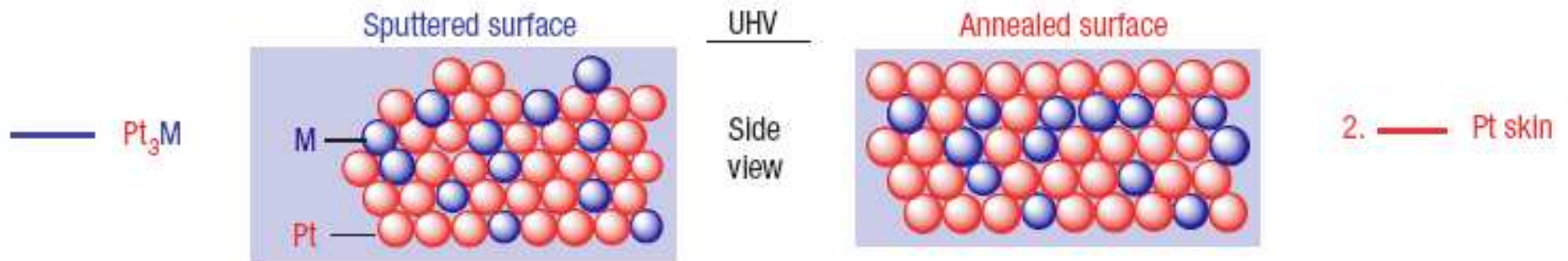
Бифункциональные катализаторы

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



? Только для согласованных адсорбционных решеток на однородной поверхности

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

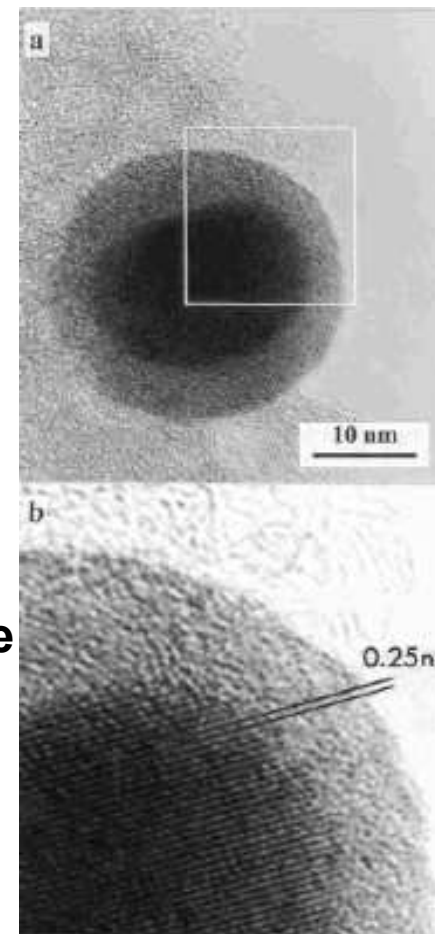


Desorption temperatures of CO on C/W(111), 0.3 ML Pt/C/W(111), C/W(110), 0.5 ML Pt/C/W(110), Pt(111), Ru(0001)

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 гребнях монокристаллов

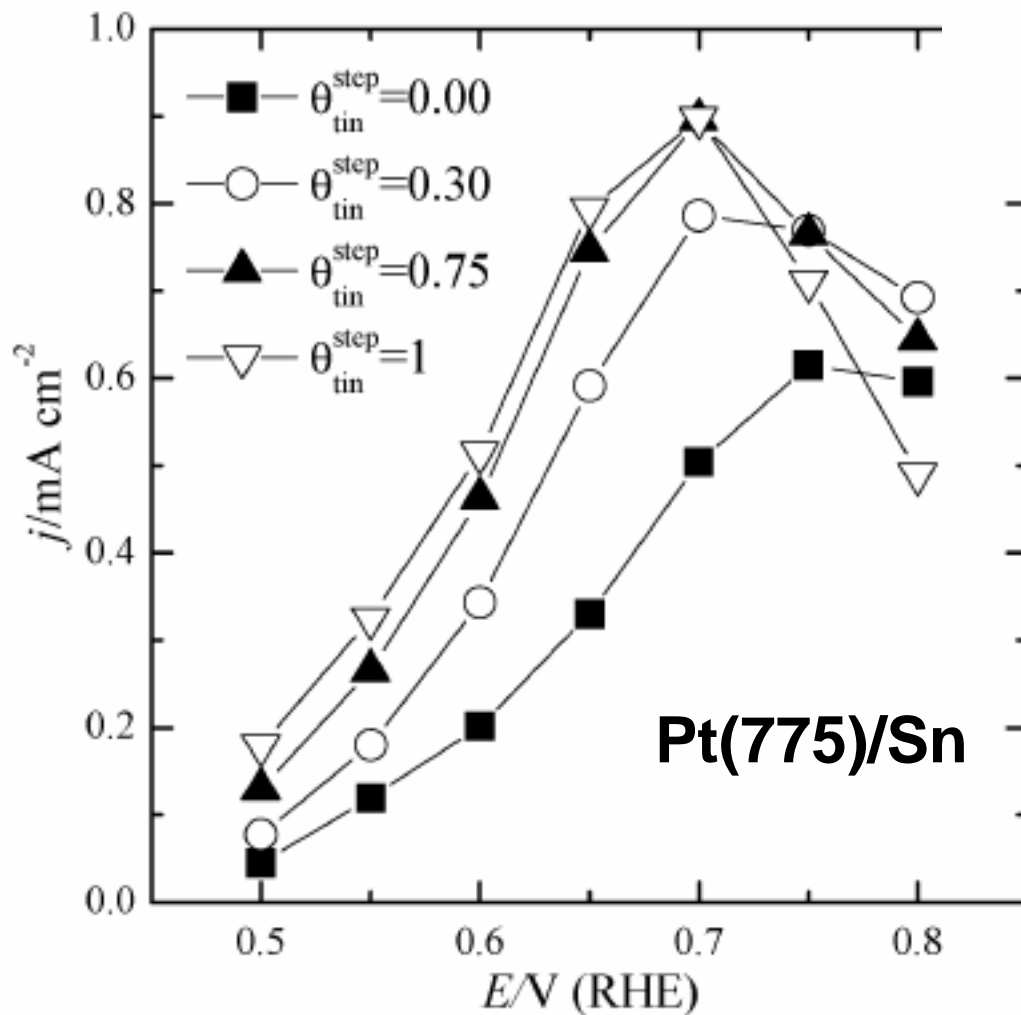
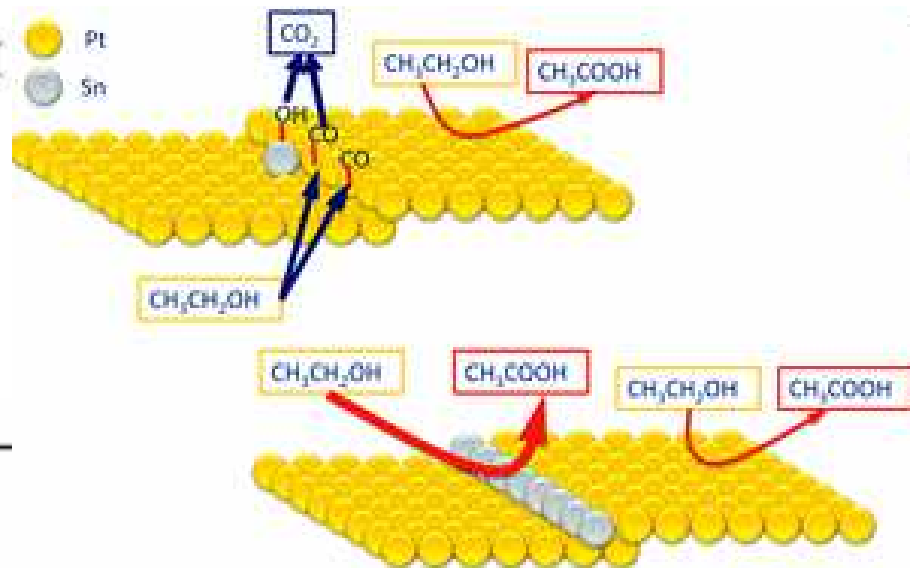
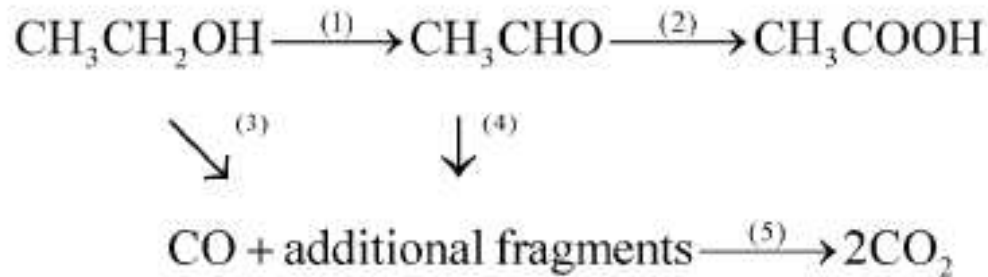
Core-shell – модельные катализаторы



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?

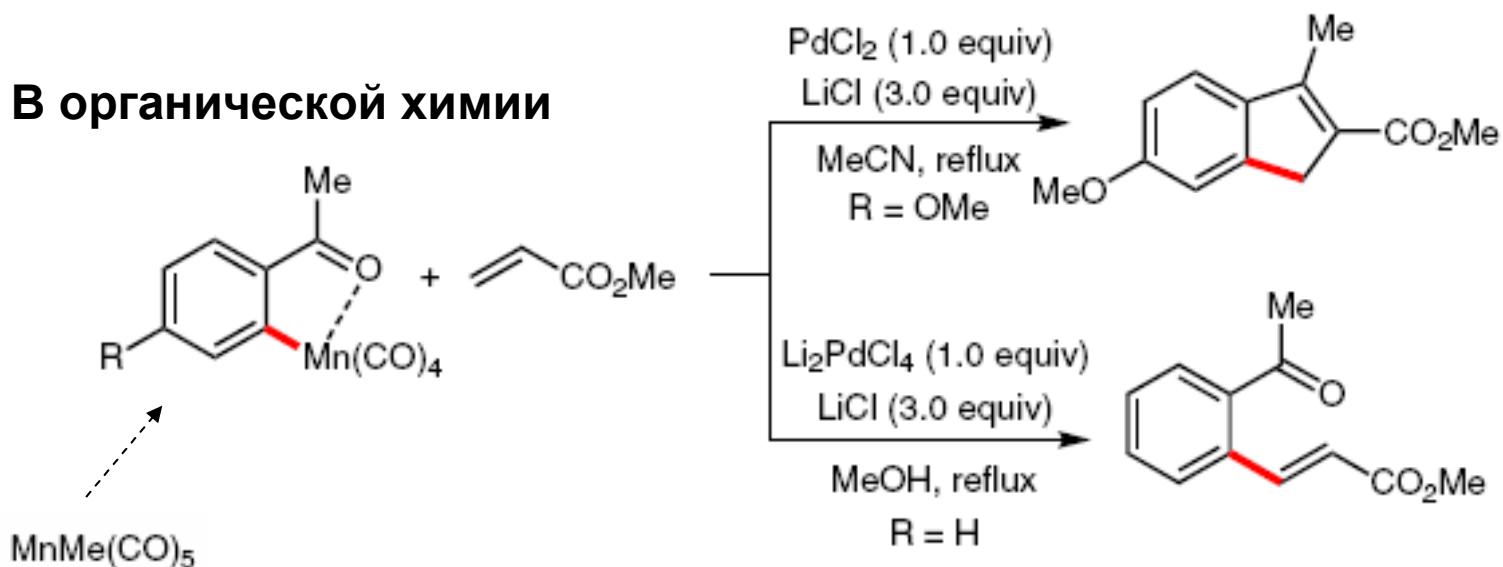


Step decoration –
 - преимущественная адсорбция на ступенях

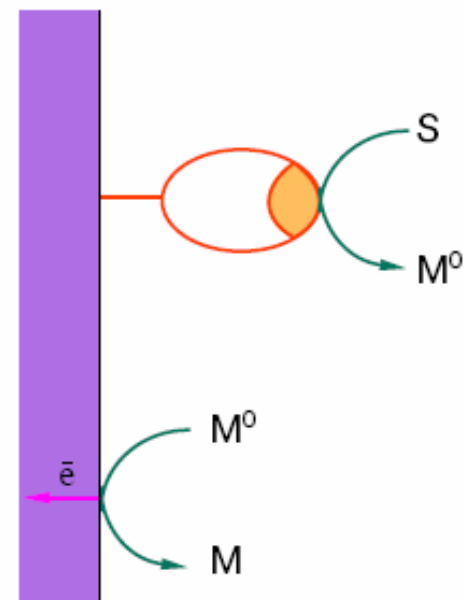
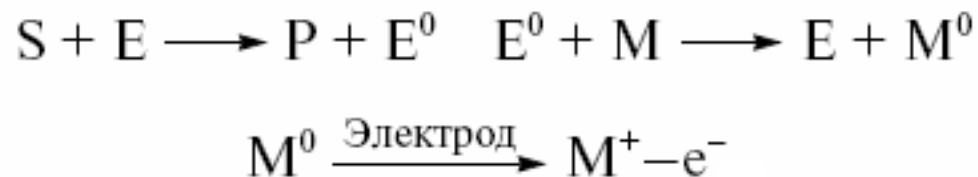
Ступенчатые грани монокристаллов –
 - приближение к модельным катализаторам

Медиаторный катализ

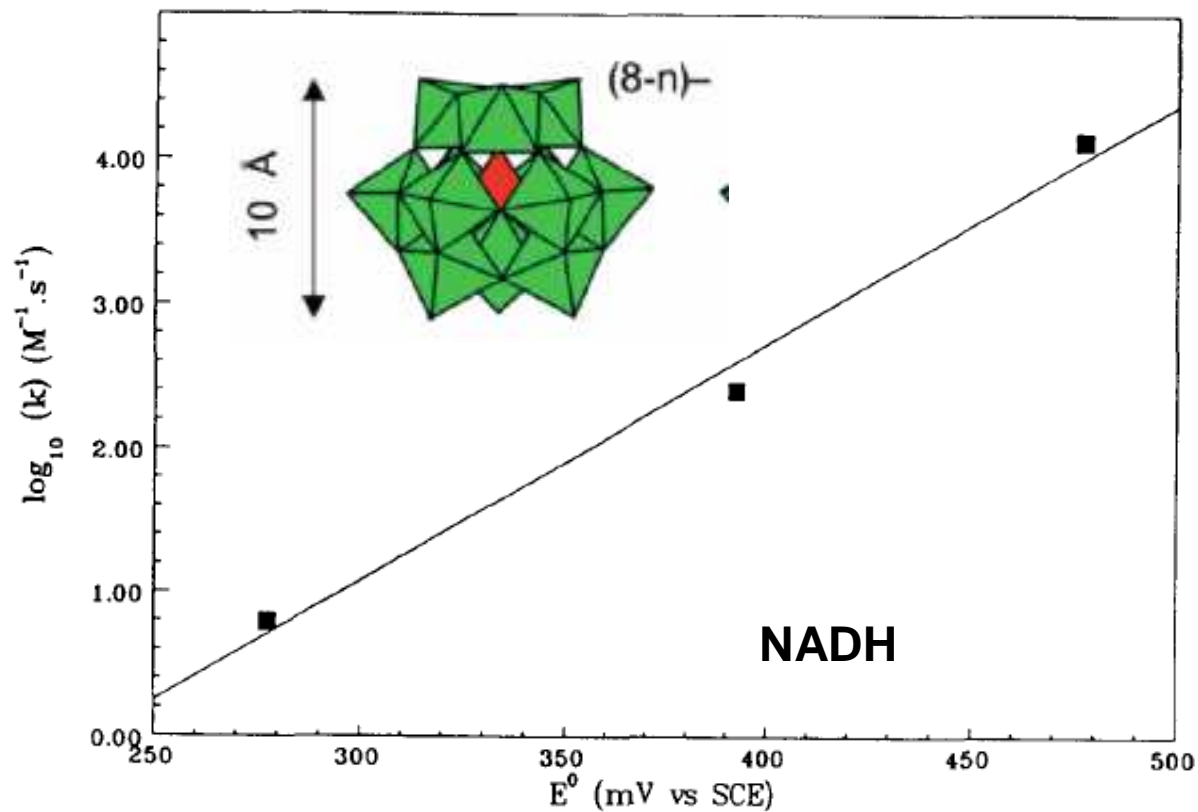
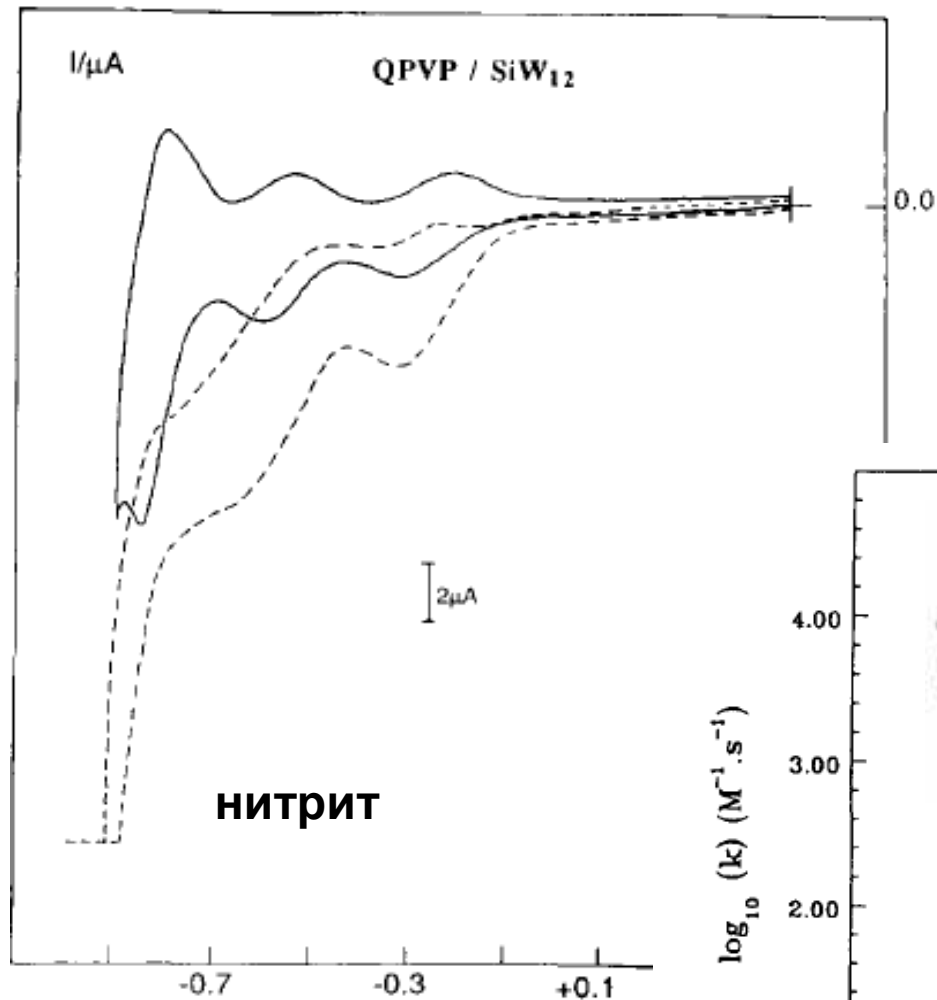
В органической химии



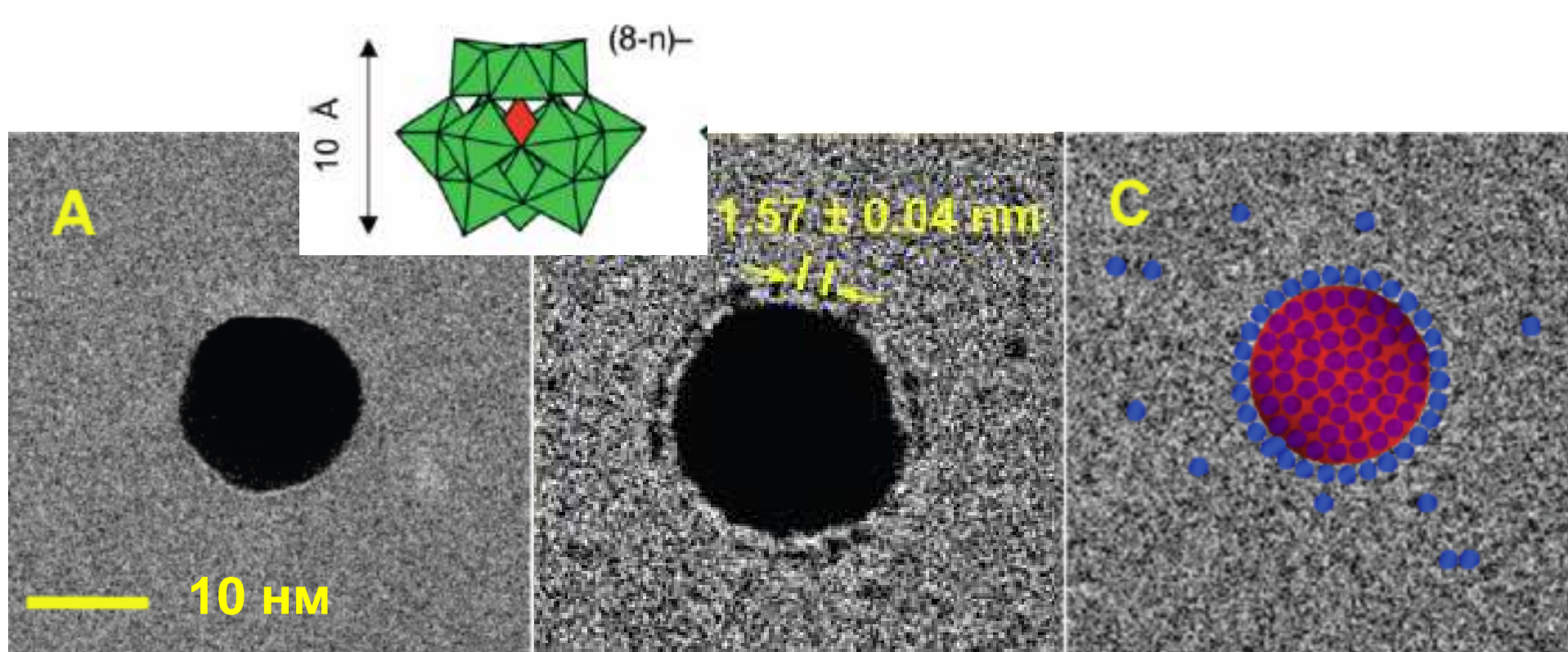
В энзимологии



Медиаторный электрокатализ

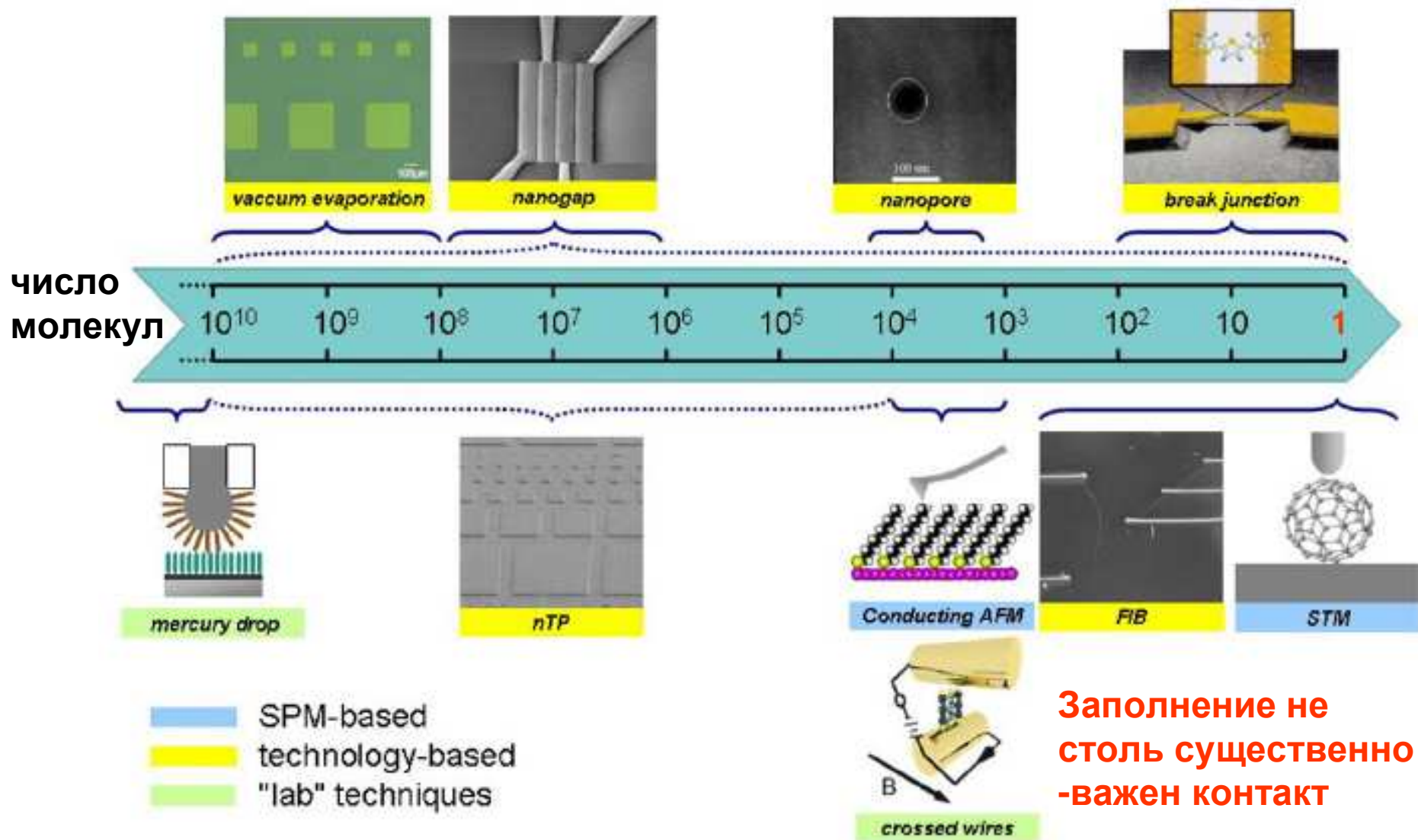


Прямая визуализация адсорбатов

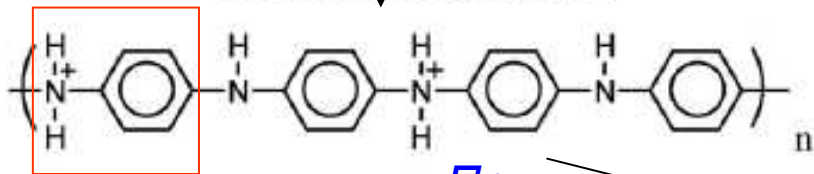
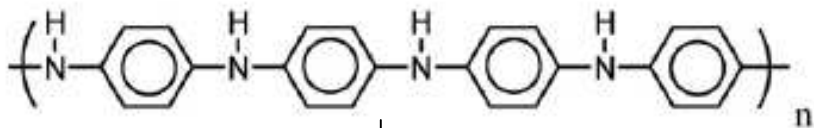


J Amer Chem Soc 131 (2009) 17412-17422

Организация контактов MmM (металл-молекула-металл)



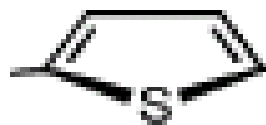
Важны предельное заполнение и бездефектный монослой



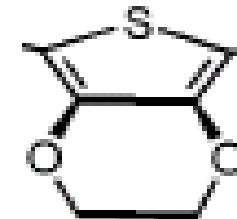
анилин

При
допировании
анионами

PANi



тиофен



3,4-этилен-диокситиофен
(EDOT)

проводящие полимеры

диэлектрики

полупроводники

металлы

10^{-16}

10^{-8}

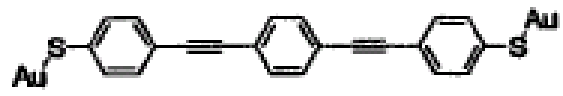
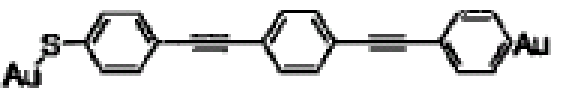
10^0

10^8

Проводимость материалов, См/м

Проводимость молекул?

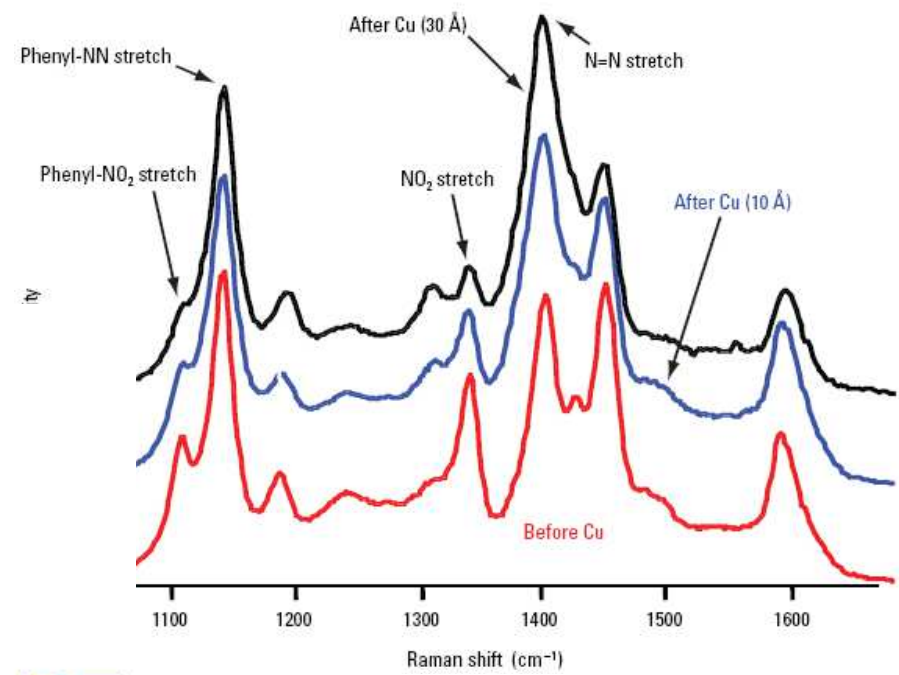
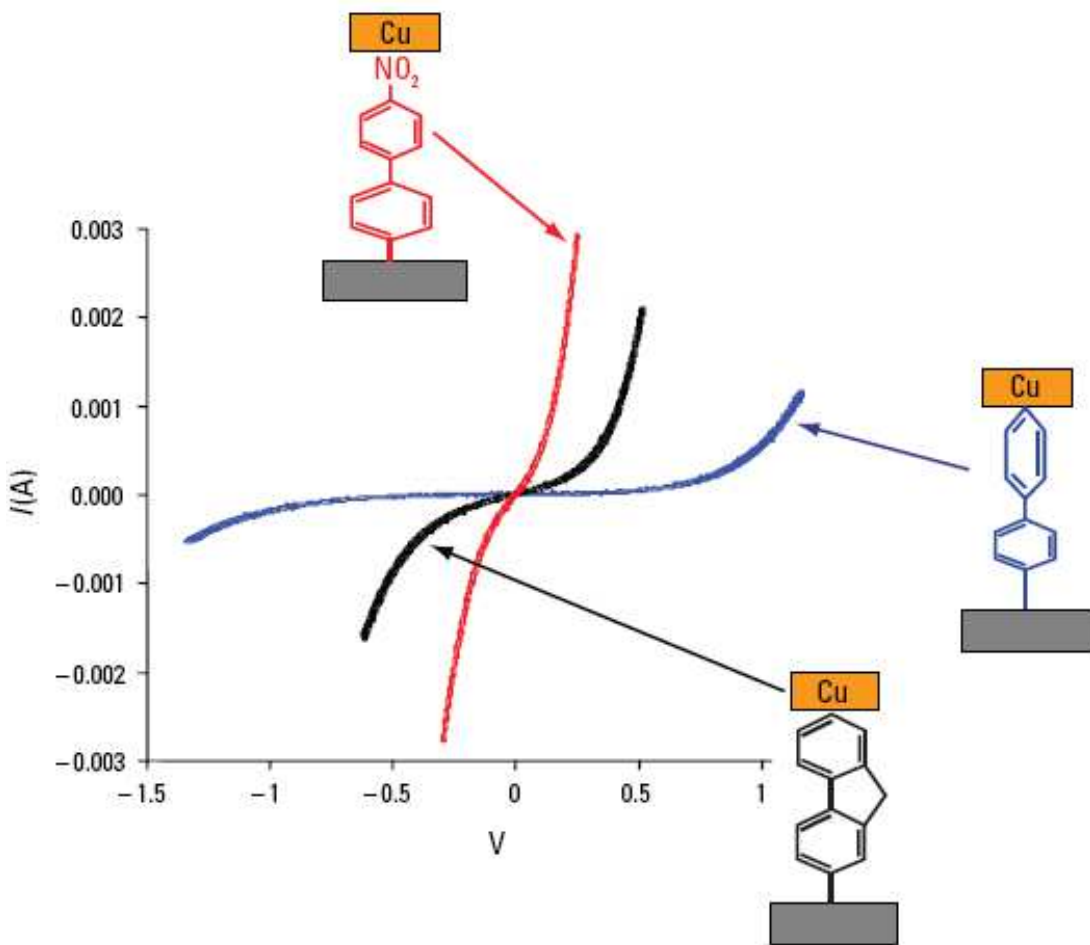
$$\eta = 1 - \frac{\rho_1}{\rho_1 + \rho_2} = \frac{\rho_2}{\rho_1 + \rho_2}$$

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

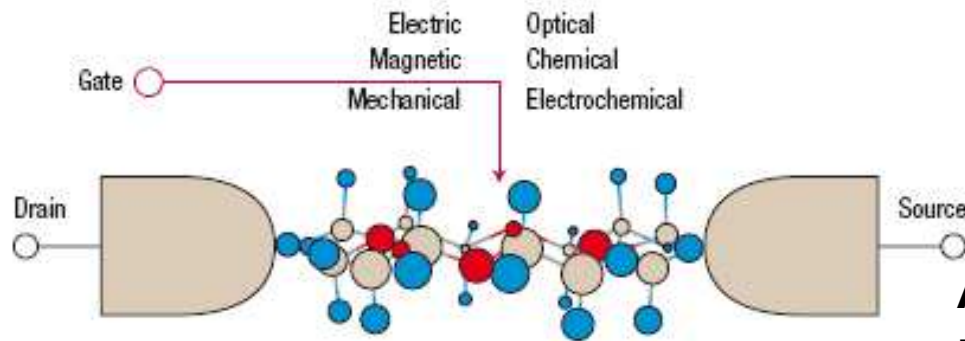


Chemical systems of adsorbates and substrates that form SAMs

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

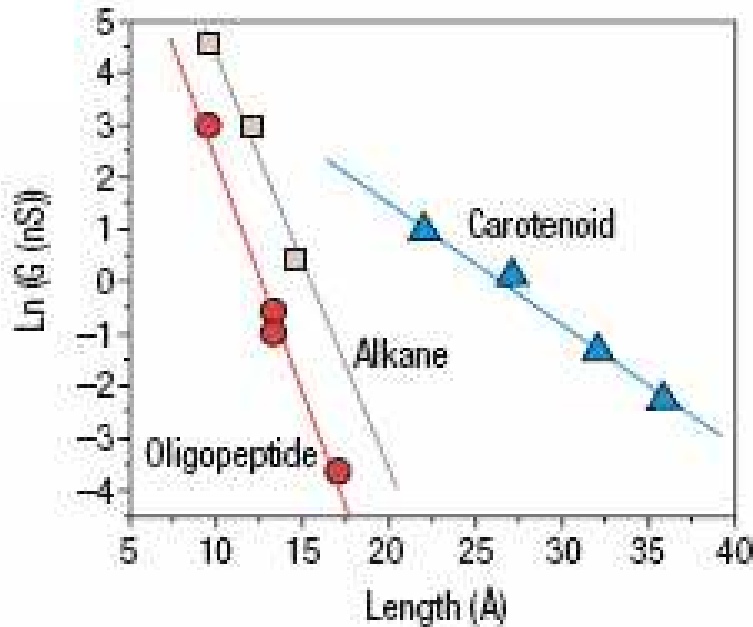
Пришивка мостиков – концевые дитиолы



Тиольные группы влияют на молекулярную проводимость

Альтернативные функциональные группы для пришивки молекул

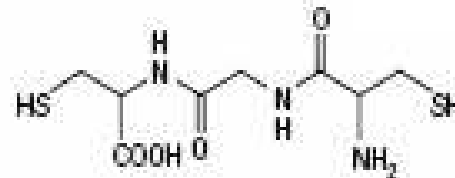
- SeH, - GeH, - NH₂ ...



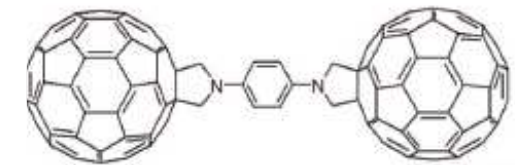
Alkane



Oligopeptide



Carotenoid

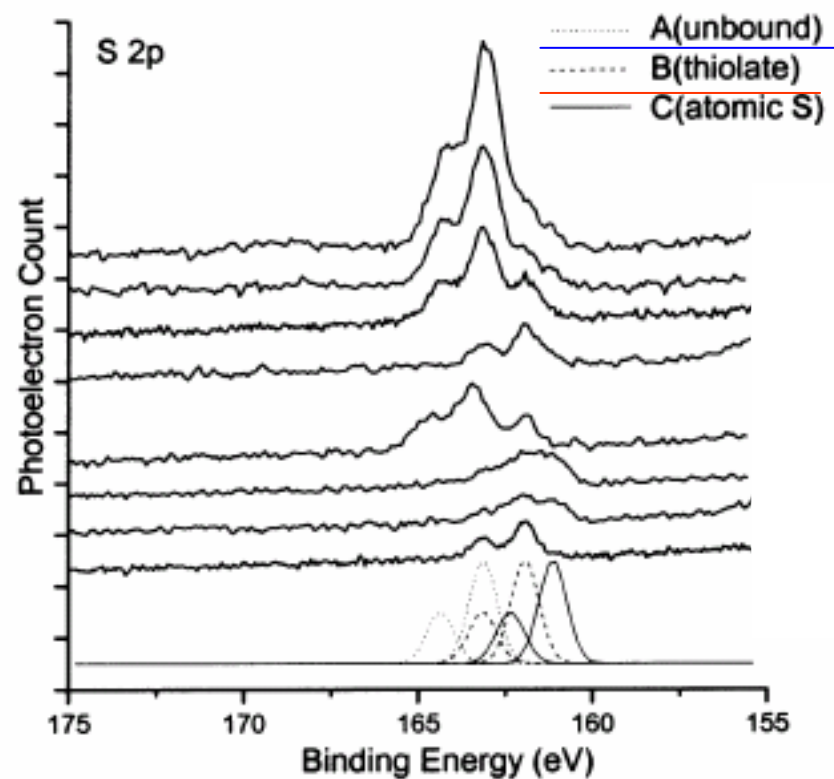
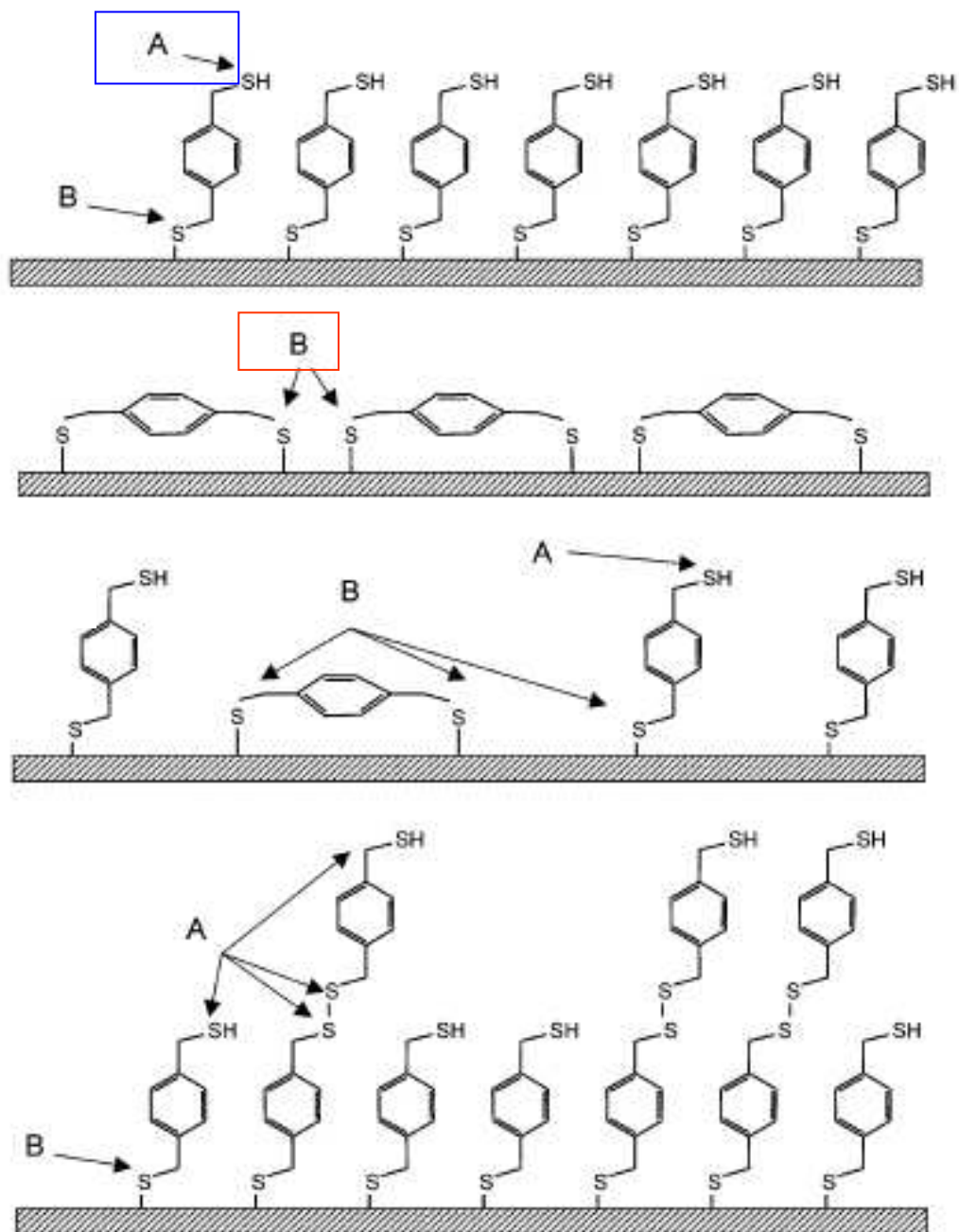


Самоорганизация фуллеренов:

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

Nature Nanotechnol. 1 (2006) 173

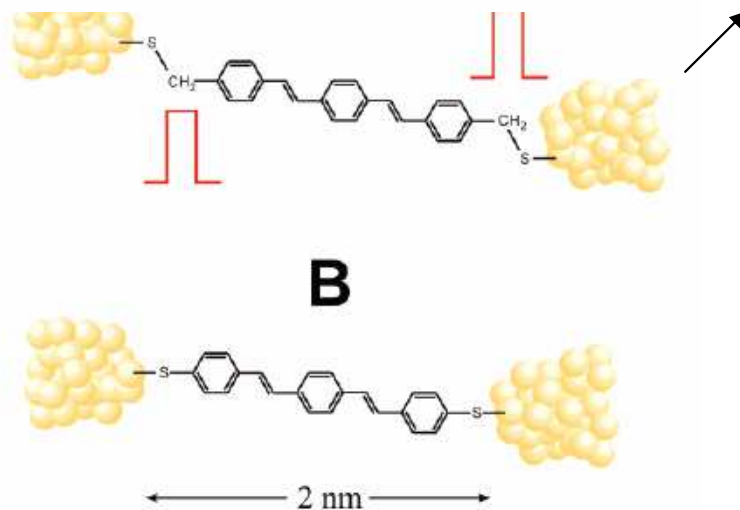
Концевые дитиолы - «неоднозначная» пришивка



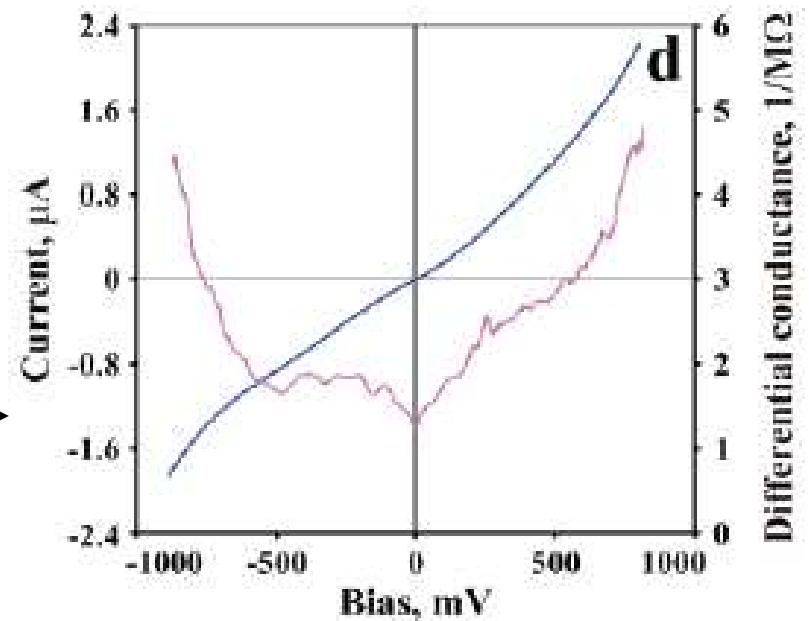
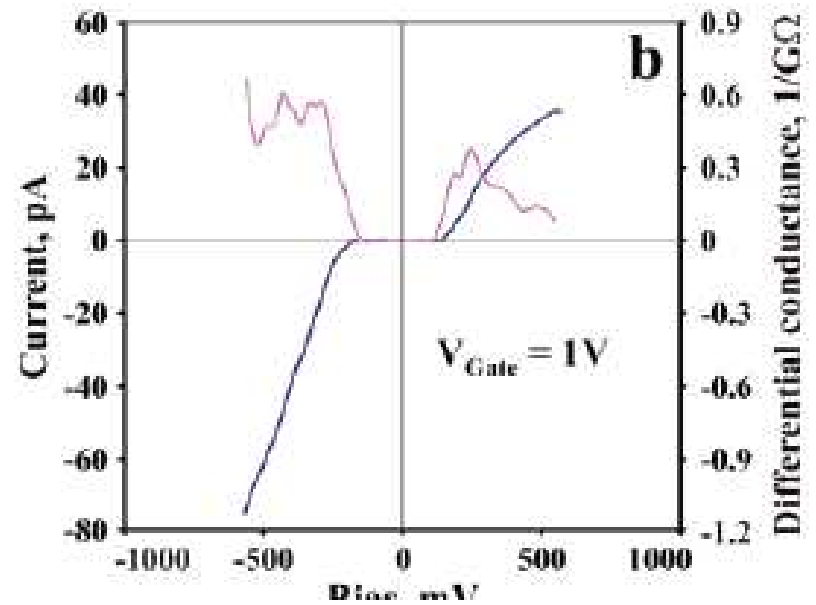
Диагностика состояния серы на поверхности - XPS

Langmuir 19 (2003) 3720

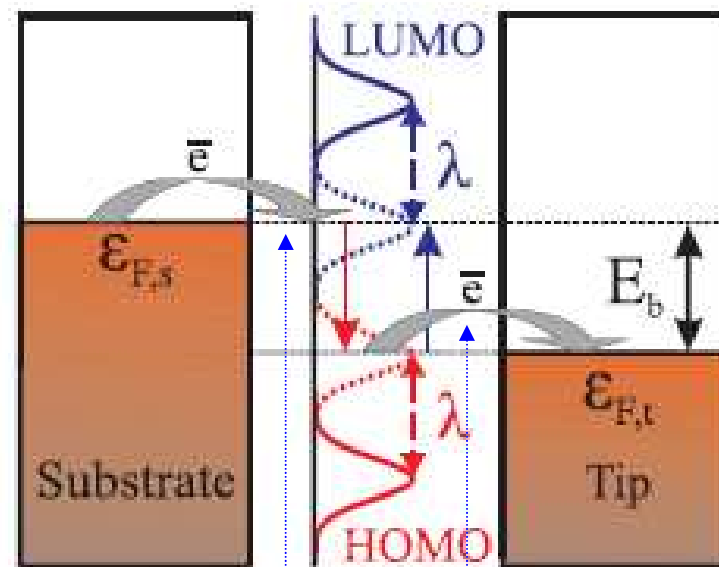
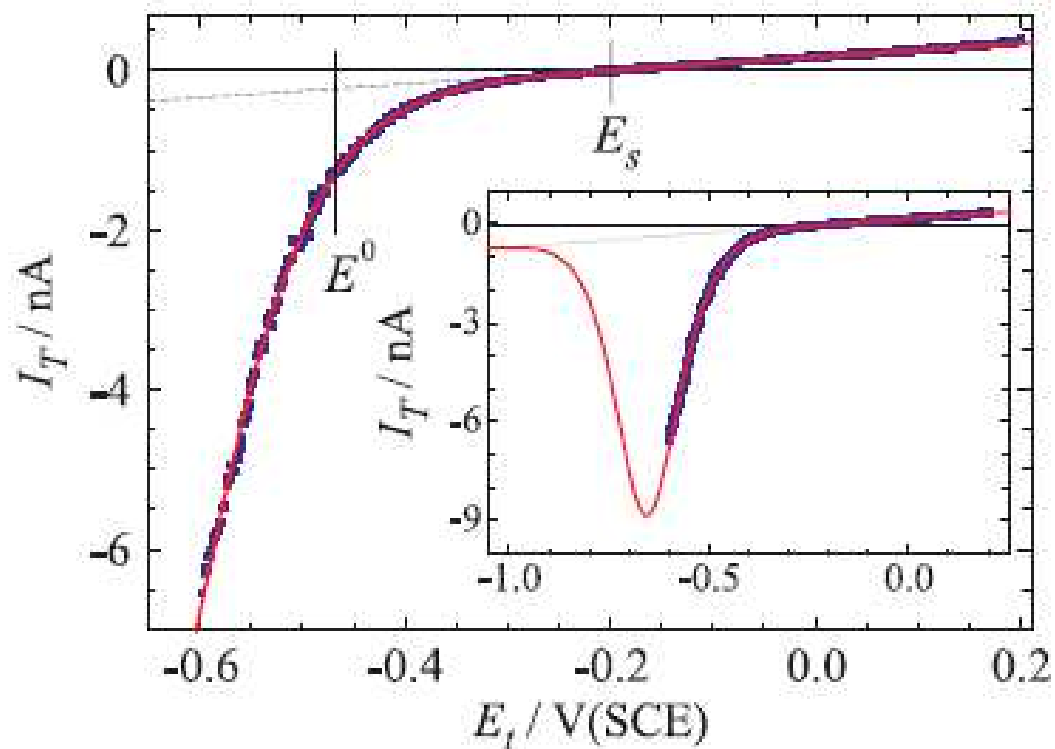
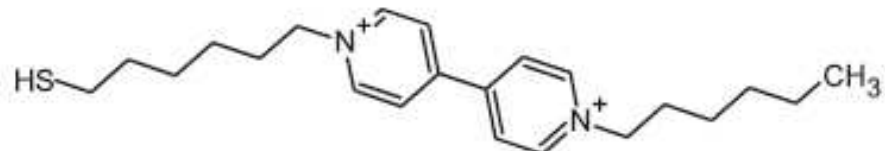
device	$dV/dI(\text{M}\Omega) _{\text{at bias } 50 \text{ mV}}$
5	5.6–6.4
6	4.2–5.8
7*	3.7–3.8
8	1.6
9*	2.3
10*	17–53
11	23
12	2.4
13	0.34–0.38
14	0.43–0.55
15	0.33–0.51
16	0.49



Проблема воспроизводимости



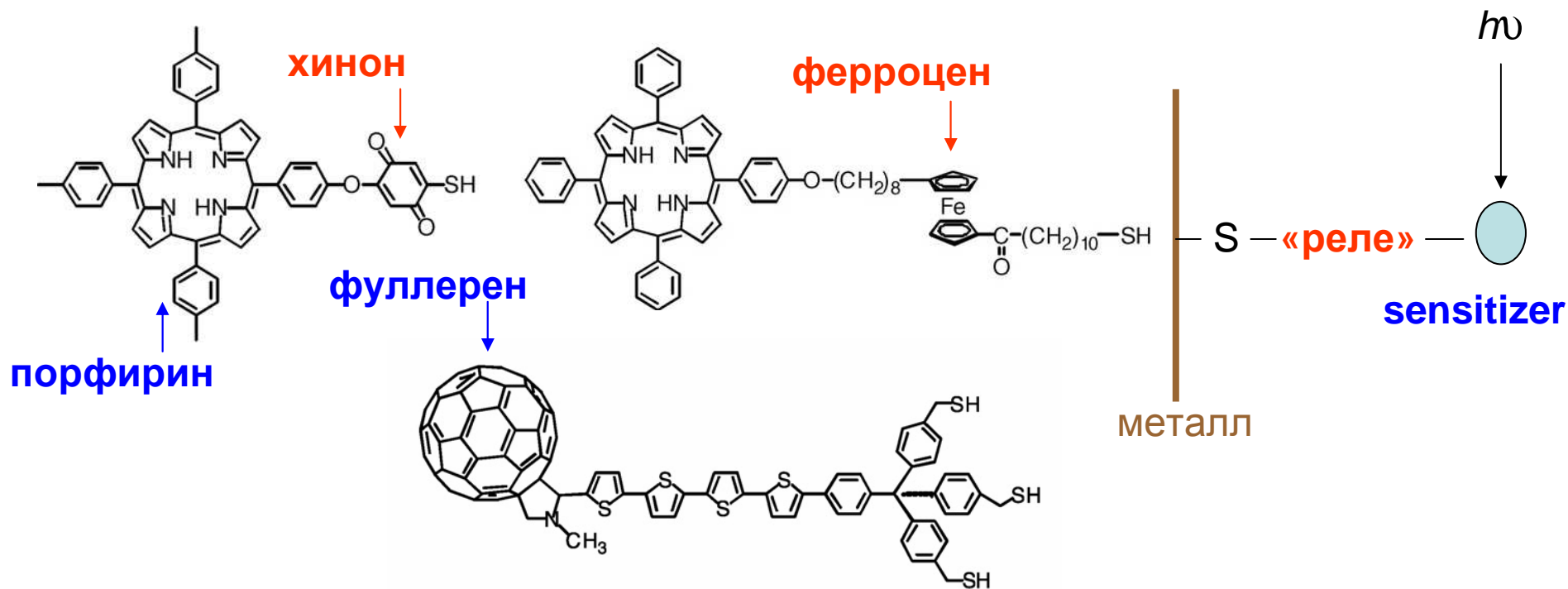
Молекулярная проводимость в зазоре электрохимического СТМ



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

