

Формирование сложных атомных структур на поверхности благородных металлов при воздействии молекулярного хлора

Ельцов К.Н.

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, ул.Вавилова, д. 38
eltsov@kapella.gpi.ru

С введением сканирующих зондовых микроскопов (СВВ СЗМ) в практику сверхвысоковакуумного эксперимента в 90-х годах появилась возможность на атомном уровне наблюдать отдельные атомы и молекулы на поверхности твердого тела и измерять их локальные характеристики, такие как электронное, колебательное, зарядовое, спиновое состояние, а также осуществлять локальные химические превращения в отдельных молекулах [1-3]. Используя СВВ СЗМ в комбинации с ростовыми технологиями и другими методами анализа поверхности, удается контролируемым образом реализовывать гетерогенные каталитические реакции на атомном уровне, включая формирование оксида из нескольких атомных слоев, нанесение активных металлических частиц на поверхность и собственно проведение химической реакции [4]. Таким образом, в настоящее время существует реальная возможность поэтапного исследования химических поверхностных процессов гетерогенного катализа на атомном уровне.

Несмотря на то, что современные технологические и аналитические возможности позволяют проводить каталитические исследования на отдельных частицах активного элемента на поверхности носителя, исследования на атомно-гладких гранях монокристаллов металлов не потеряли своей актуальности, особенно в тех случаях, когда известно промотирующее действие активных элементов, таких как щелочные металлы и/или галогены. Так, в случае реакции эпоксицирования этилена на серебре малые добавки хлорсодержащих молекул поднимают селективность реакции с 40 до 85 %, причем механизмы процесса до сих пор остаются неизвестными. Учитывая тот факт, что коэффициент прилипания хлора отличается от коэффициента прилипания кислорода на серебре на 5-6 порядков, можно предположить, что хлор может функционализировать поверхность серебра таким образом, что селективность эпоксицирования этилена существенно возрастает.

В данном докладе будут показаны и обсуждены процессы формирования различных атомных структур на поверхности Ag(111) и Au(111) при воздействии молекулярного хлора в широком диапазоне степеней покрытия (θ), от 0.01 до 1.0 монослоев при температурах подложки 5÷300 К. Нами было установлено [5], что в зависимости от степени покрытия конфигурация атомов адсорбата на поверхности существенным образом меняется. Наблюдается ряд структурных фазовых

переходов, причем атомы подложки подвергаются существенному воздействию со стороны адсорбированного хлора уже при самых малых покрытиях. Установлена существенная трансформация (упругая деформация) атомов золота при адсорбции хлора (межатомные расстояния в подложке в локальной области увеличиваются на 19 %) что приводит к формированию линейных атомных цепочек с межатомными расстояниями между атомами хлора 3.8 Å, что существенно меньше чем в двумерных структурах ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)30°-Cl (5.0 Å), наблюдаемых при более высокой степени покрытия, $\theta > 0.2$. Получены и изучены процессы формирования молекулярных структур типа Au(111)-AuCl₂, не существующих в свободном пространстве.

На поверхности Ag(111) хлор формирует ряд сложных поверхностных наноструктур размерами 5-30 Å, переходы между которыми имеют особенности фазовых переходов как первого, так и второго рода. По мере роста степени покрытия хлором наблюдаются линейные атомные цепочки, двумерные структуры ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)30°-Cl, краудионы (двумерные дефекты внедрения), доменные стенки, реконструированные двумерные кластеры со структурой 3×3, атомные кластеры Ag₃Cl₇.

На основании полученных данных в дальнейшем планируется проведение низкотемпературной модельной реакции окисления стирола на поверхности Ag(111) и Au(111), как чистой, так и функционализированной хлором.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- [1] Komeda T., Chemical identification and manipulation of molecules by vibrational excitation via inelastic tunneling process with scanning tunneling microscopy, *Progress in Surface science*, vol. 78, pp. 41–85, **2005**.
- [2] Wiesendanger R., Spin mapping at the nanoscale and atomic scale Ivanov, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, pp. 1495-1550, **2009**.
- [3] Tanaka K., Surface Nano-Structuring by Adsorption and Chemical Reactions, *Materials*, vol.3, pp.4518-4549, **2010**.
- [4] Freund H.-J., Model Studies in Heterogeneous Catalysis, *Chem. Eur. J.*, vol.16, pp.9384 – 9397, **2010**
- [5] *Труды ИОФАН, том 66: Структурные фазовые переходы в хемосорбированных слоях.* Под ред. К.Н. Ельцова. М.: Наука, **2010**, 208 С.