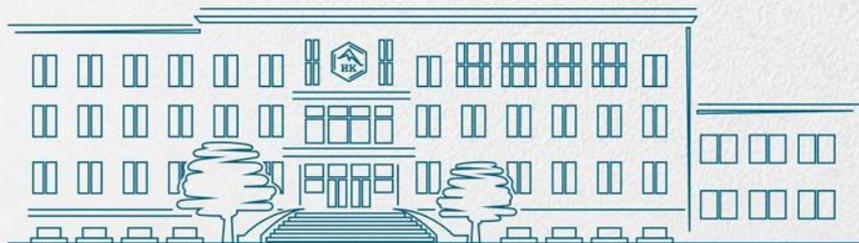




ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
им. Г.К. БОРЕСКОВА

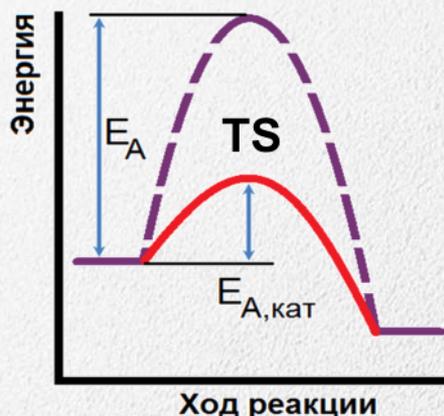
Сопряженные электронные переходы на поверхности и в объеме твердого тела

А.Р. Чолач
ИК СО РАН, Новосибирск



Область исследований

Гетерогенный катализ, материаловедение



Скорость реакции

$$w = k \cdot \exp\{-E_A/RT\}$$

Направление исследований

Моделирование активных центров и адсорбированных состояний на поверхности катализаторов разного состава и структуры

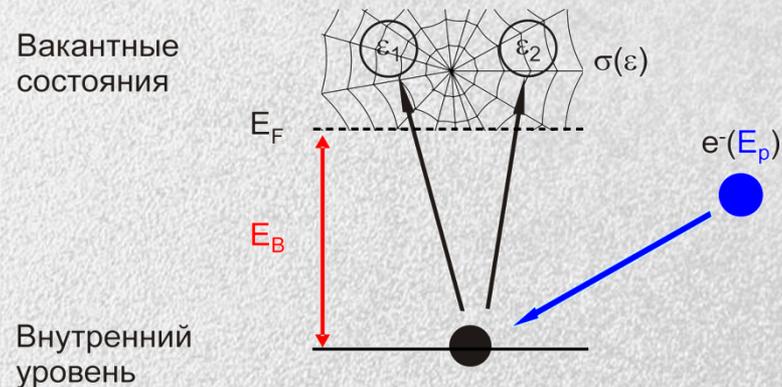
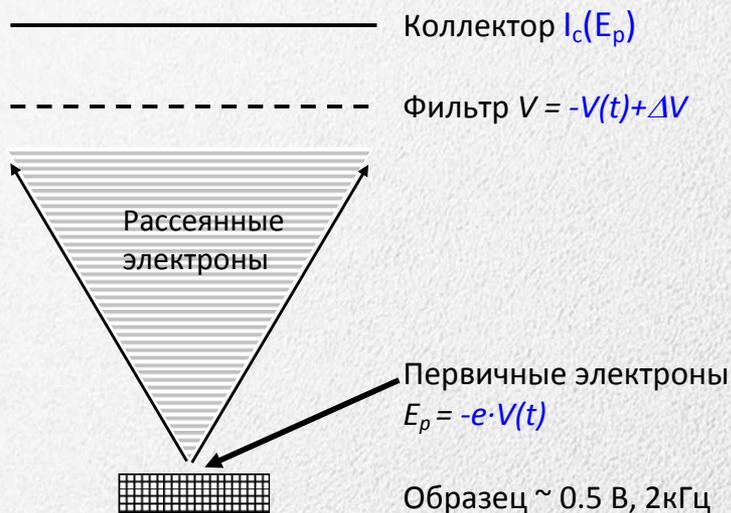
Установление механизма гетерогенно-каталитической реакции путем встречных исследований методами электронной спектроскопии и **квантовой химии**

Спектроскопия потенциалов исчезновения

Disappearance Potential Spectroscopy

Спектроскопия пороговых потенциалов потерь упруго-отраженных электронов

Спектр DAPS: $f(E_p) = di_c/dE_p$

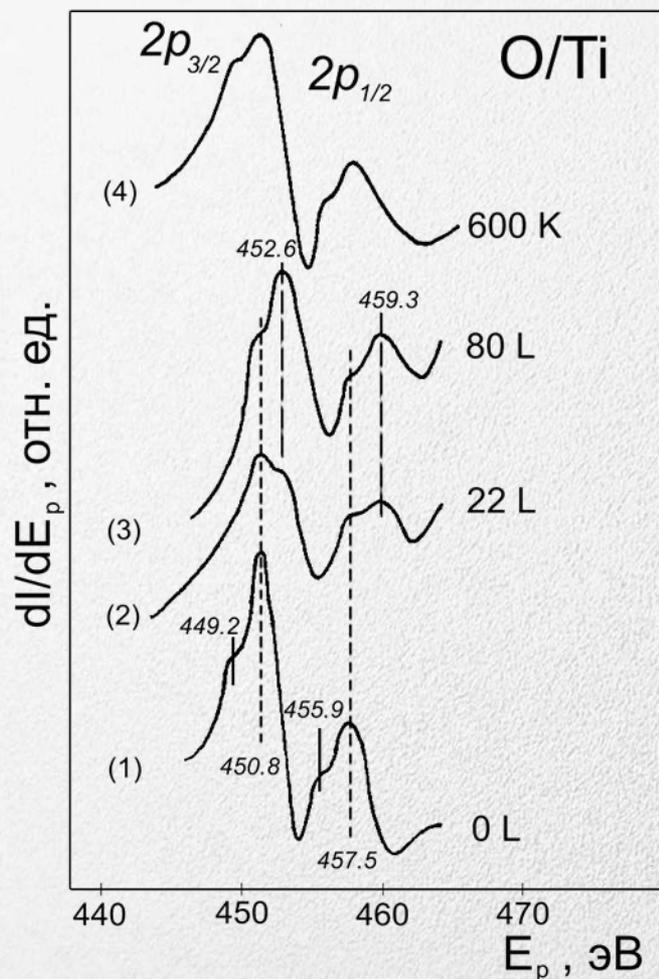


Форма спектра $W(E_p) \sim \sigma(\epsilon) * \sigma(\epsilon)$

Энергия порога $E_p = E_B + \epsilon_1 + \epsilon_2$

- Регистрация каналов потерь энергии
- Поверхностная чувствительность 2-3 монослоя

Компоненты верхнего слоя Тi фольги



(1) Чистая Ti-фольга

(2) 22L O_2 , 300 K

исчезновение Ti_{top} (455.9 эВ)

появление $Ti^{+\delta}$ (459.3 эВ)

(3) 80 L O_2

нарастание $Ti^{+\delta}$

сохранение Ti^0 (457.5 эВ)

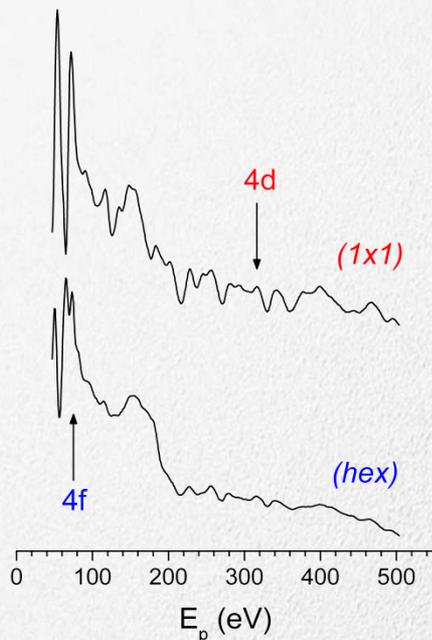
(4) Прогрев (3) при 600 K

растворение $O_{ад}$

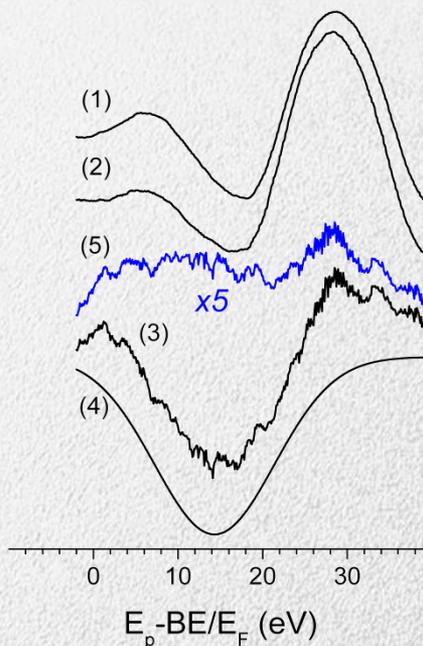
чистая поверхность

Pt(100): обработка спектров

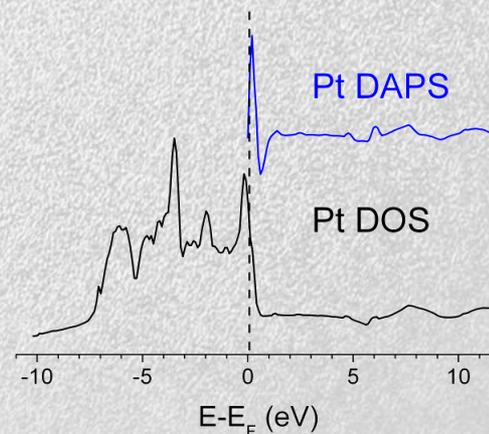
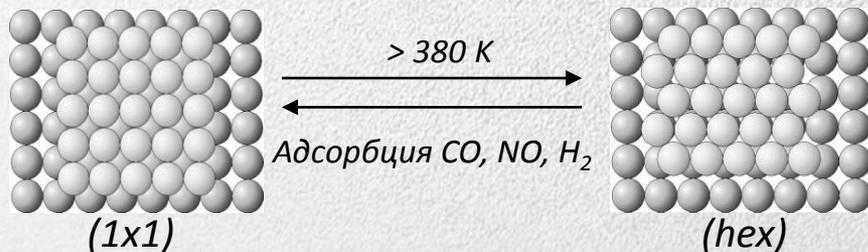
Survey DAPS Pt(100)



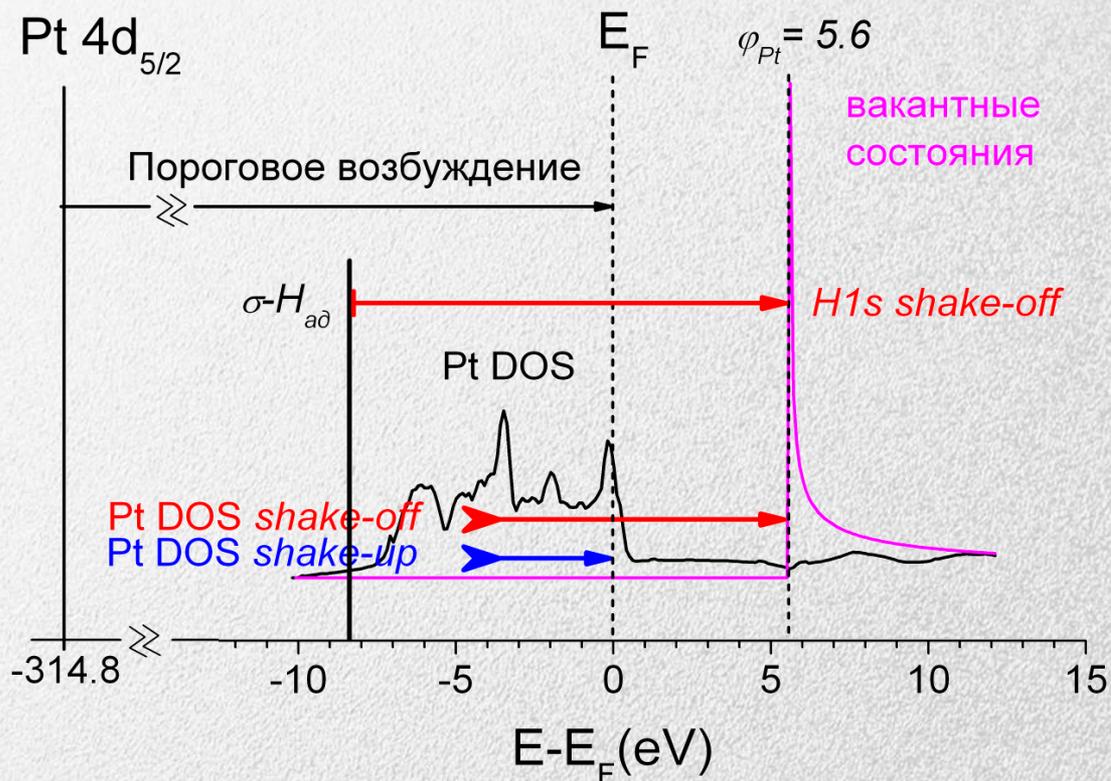
Difference spectrum



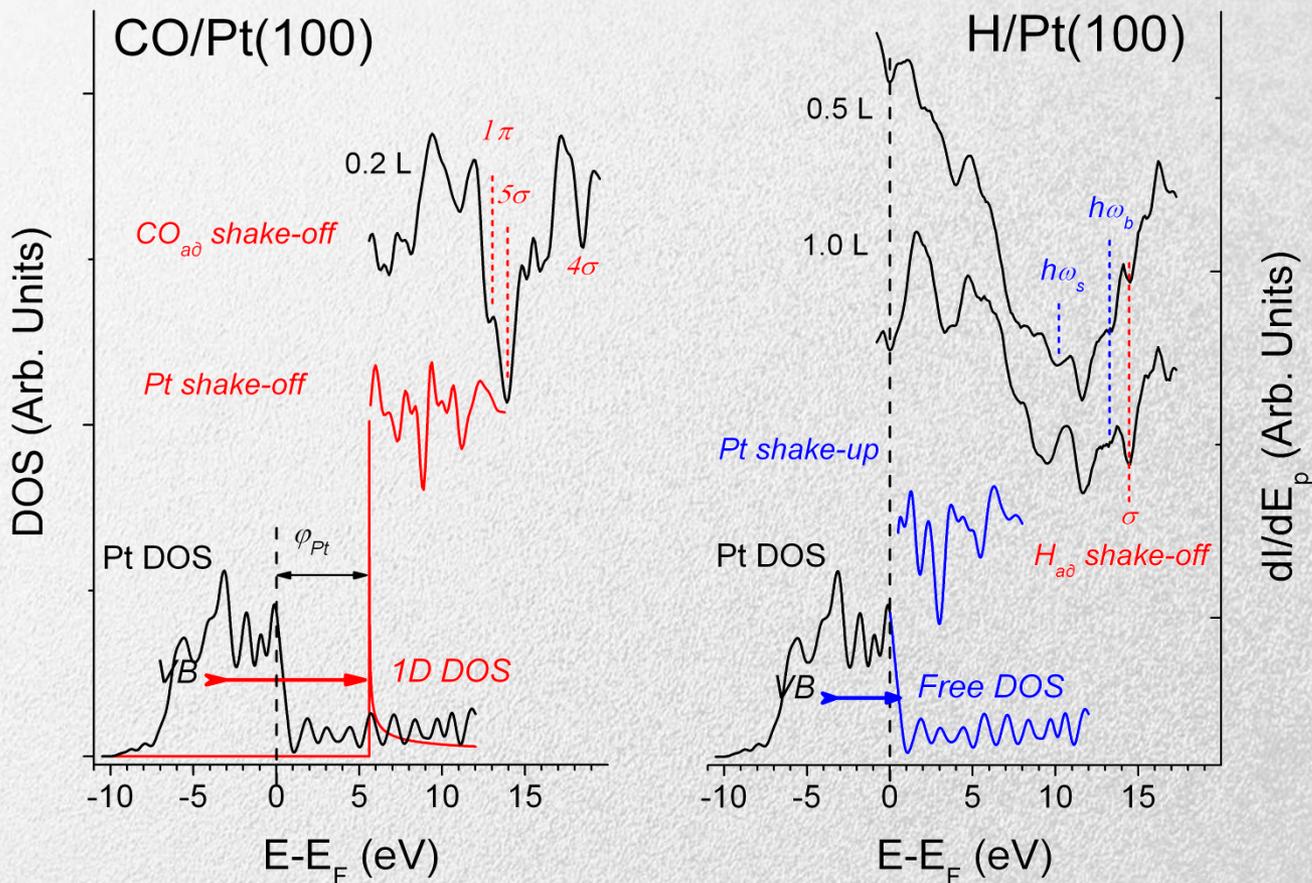
- (1) Чистая поверхность
- (2) Адсорбция H_2 ; O_2 ;...
- (3) Разность (2) - (1)
- (4) Гаусс (3)
- (5) Разность (3) - (4)



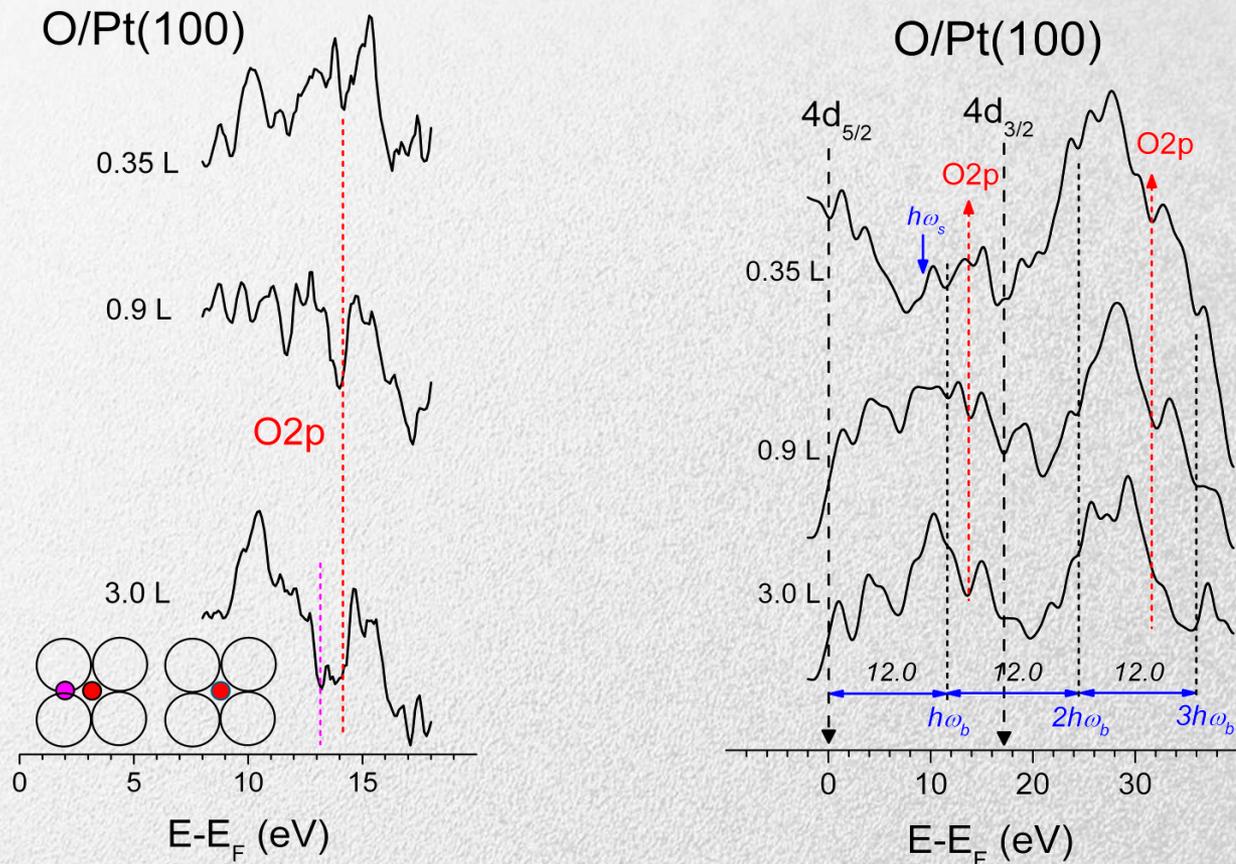
Сопряженное электронное возбуждение на поверхности твердого тела



Сателлиты СЭВ в спектрах DAPS



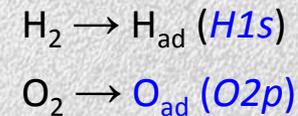
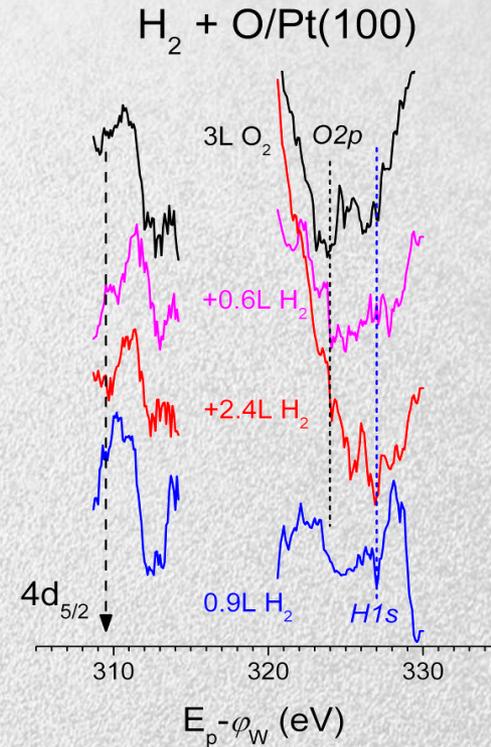
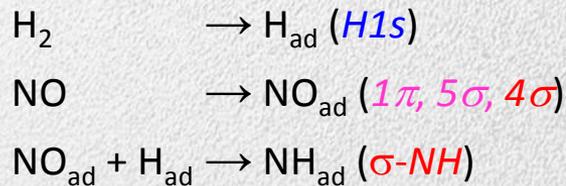
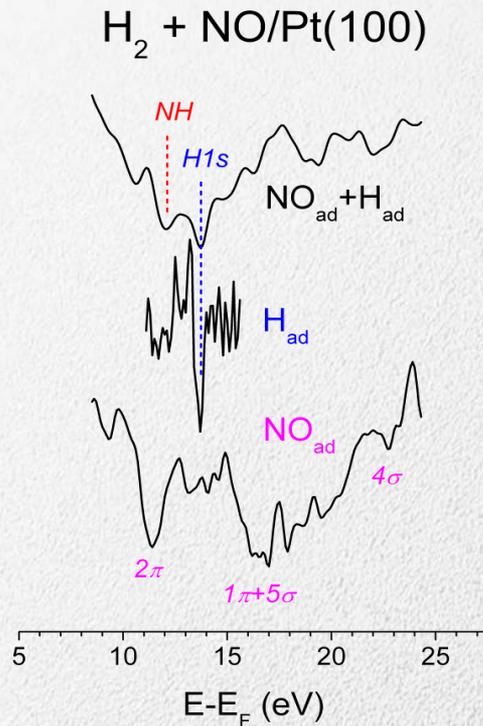
Адсорбция O₂: shake-off & плазмоны



J. Weaver et al. *J Phys: Condens Matter*, 2008 (O/Pt)

- $E(\text{O}2p) \approx$ потенциал ионизации $O_{\text{ад}}$
- Интенсивность пропорциональна покрытию $O_{\text{ад}}$

Интермедиаы реакций



Моделирование спектров

Пороговое возбуждение:

$$W_{DAPS}(E) = \int_0^E f(E, \sigma) \sigma_{vac}(\varepsilon) \sigma_{vac}(E - \varepsilon) d\varepsilon$$

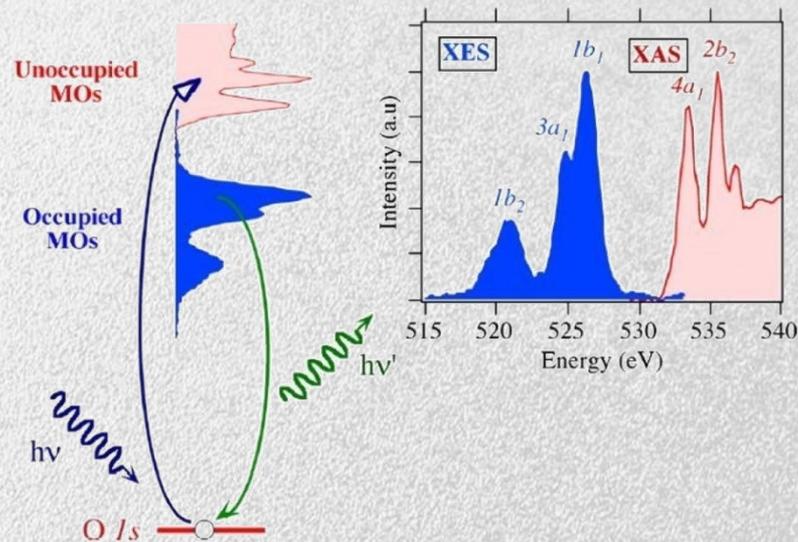
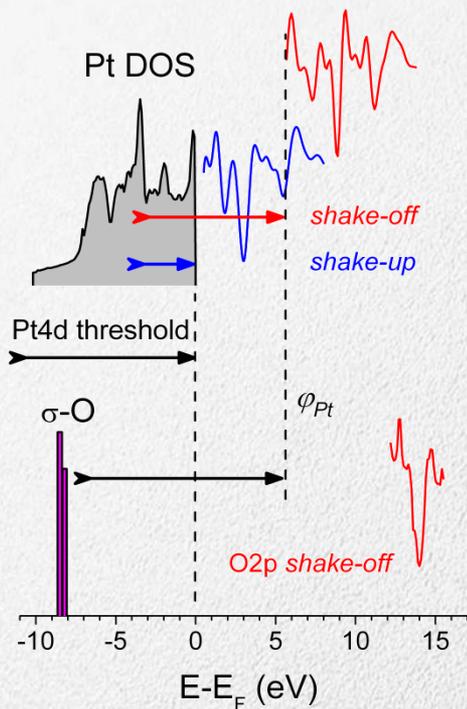
Сопряженный переход *shake-off*:

$$W_{off}(E) = f(E, \sigma) \sigma_{VB}(\varphi - E)$$

Сопряженный переход *shake-up*:

$$W_{up}(E) = \int_0^E f(E, \sigma) \sigma_{VB}(-E) \sigma_{vac}(E - \varepsilon) d\varepsilon$$

Сопоставление со специальными методами



J. Guo et al. *J Electr Spectr Relat Phenom*, 2010

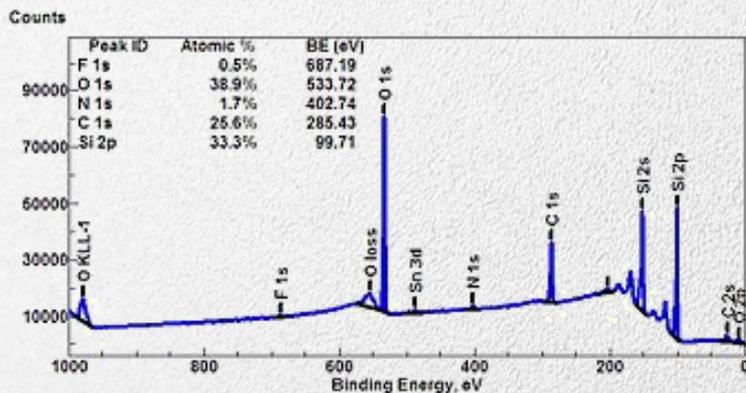
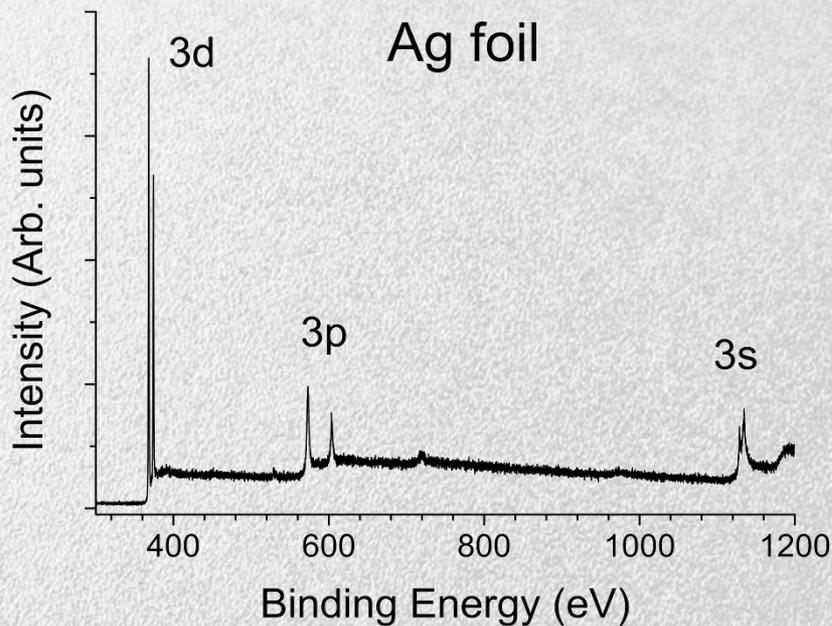
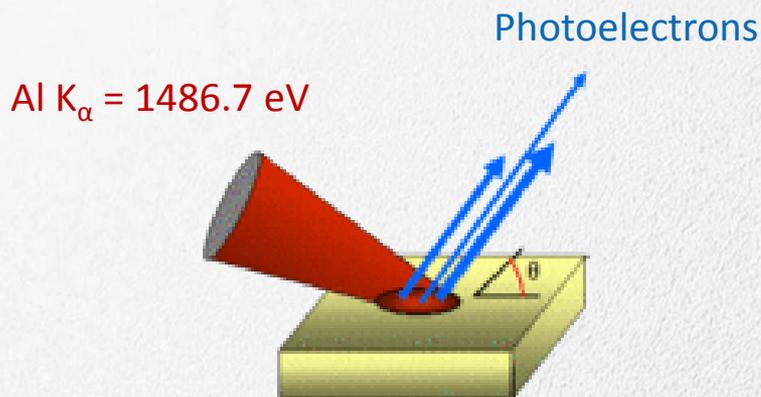
СЭВ

- образование вакансии
- внутри- и межатомные переходы
- нет влияния орбитальной симметрии
- стандартное оборудование

XES

- заполнение вакансии
- внутриатомные переходы
- дипольные правила отбора
- специальное оборудование

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)



Обзорный спектр Si

Al K_{α} = 1486.7 eV

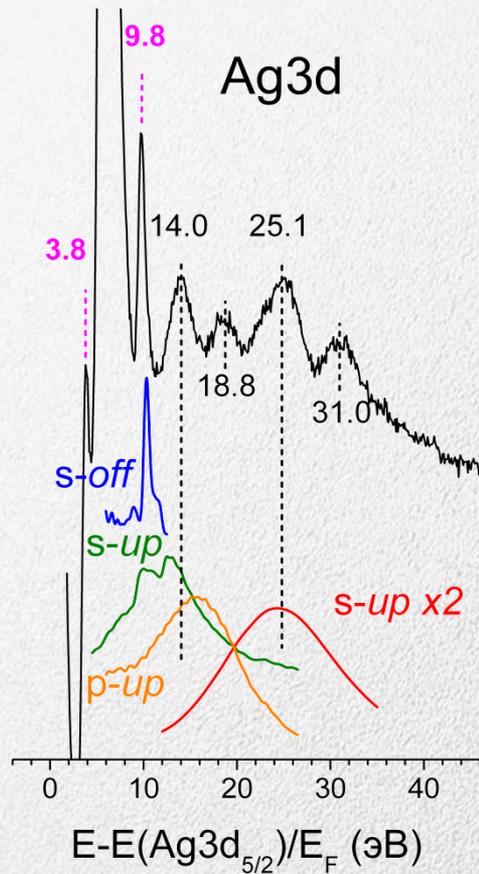
Сопряженное электронное возбуждение в объеме твердого тела

- Возбуждение внутреннего уровня сопровождается *shake-up* и *shake-off* переходами в валентной зоне и **плазменными** колебаниями
- Экспериментальный спектр = потери энергии в спектре РФЭС
- Теоретический спектр = вероятность переходов в элементарной ячейке, соответствующей образцу

Экспериментальные аналоги

- Плазмоны в спектрах ОЭС, РФЭС проводящих материалов (*shake-up*)
- НОМО-LUMO переходы в спектрах РФЭС, ОЭС, XES, XAFS (*shake-up*)
- Спектры УФЭС (*shake-off*)
- **Плазмоны, *shake-up* и *shake-off*** в спектрах DAPS

Ag фольга

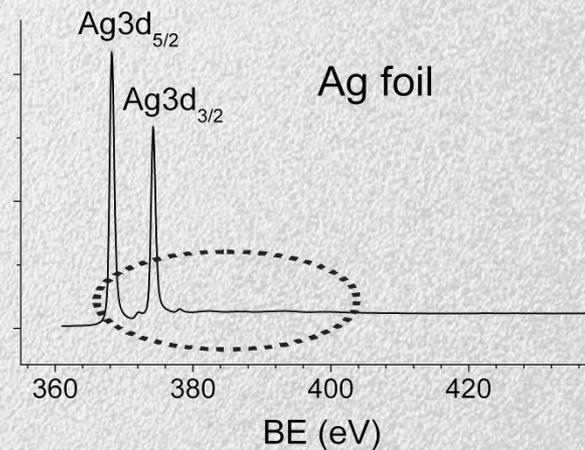


РФЭС Ag3d & DFT

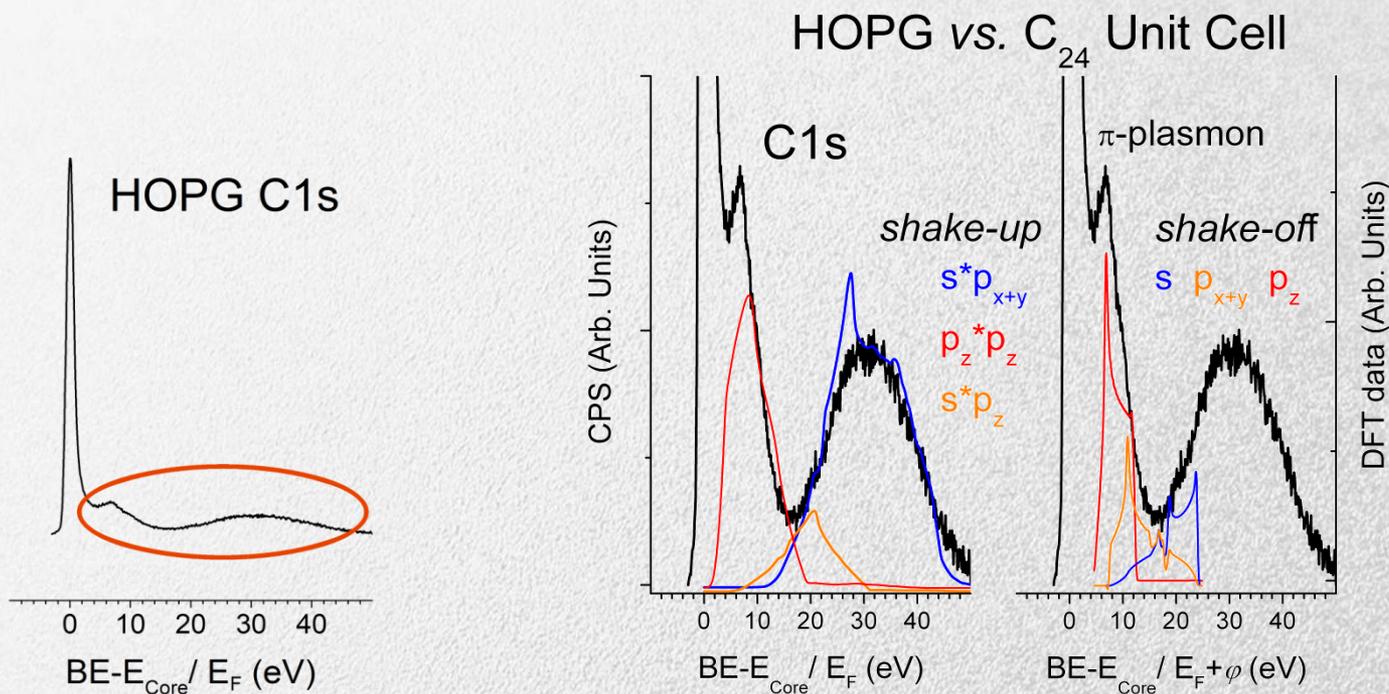
Интенсивность плазмонов:

$$9.8 (\text{Ag}3d_{3/2}) : 3.8 (\text{Ag}3d_{5/2}) = 1.20$$

20% = вклад *shake-off*

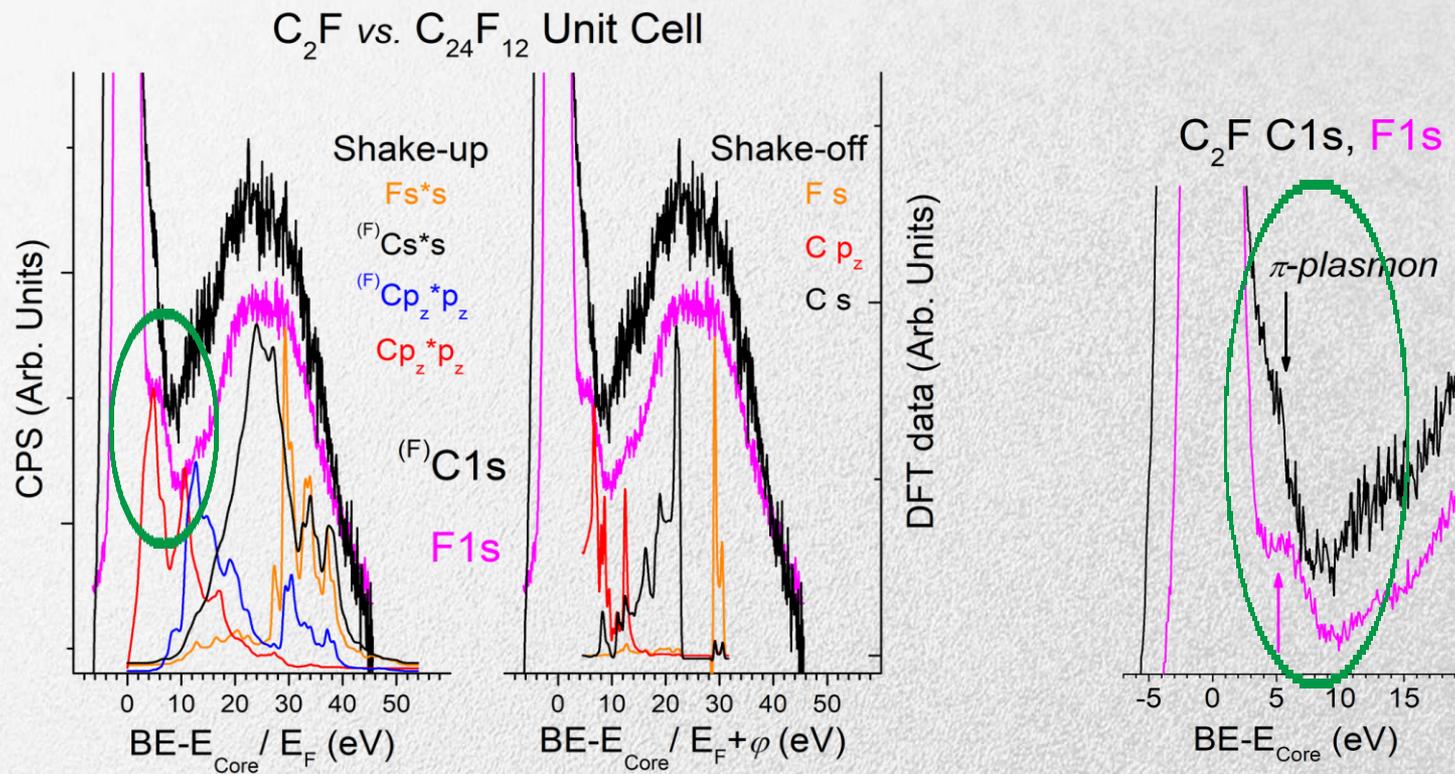


Графит: РФЭС & DFT



Интерпретация потерь энергии C1s *shake-up* и *shake-off* переходами в валентной зоне элементарной ячейки C_{24}

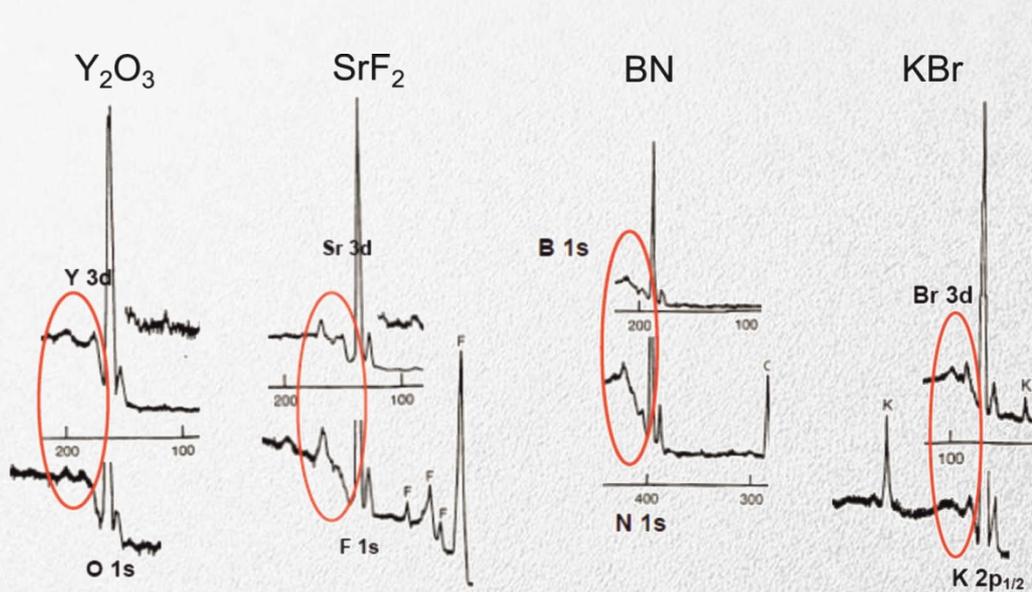
Фторированный графит C₂F



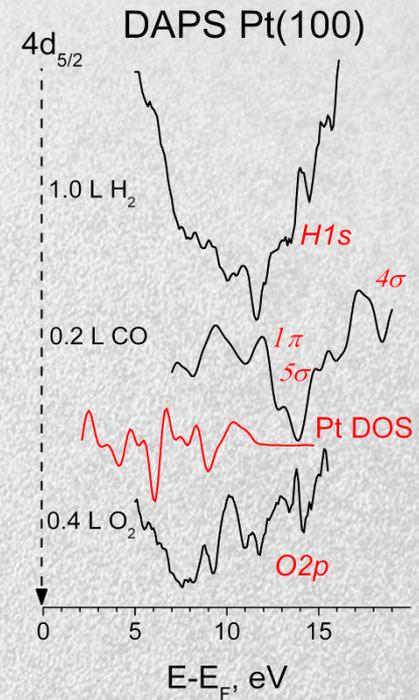
РФЭС C1s, F1s & DFT

π-плазмон C=C в спектре F1s

«Хвосты» в спектрах РФЭС связанных атомов

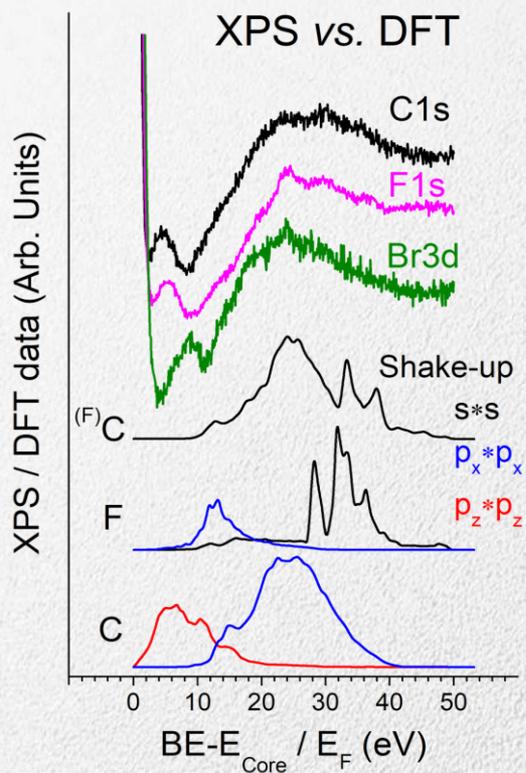


Handbook of XPS, Perkin-Elmer, 1978

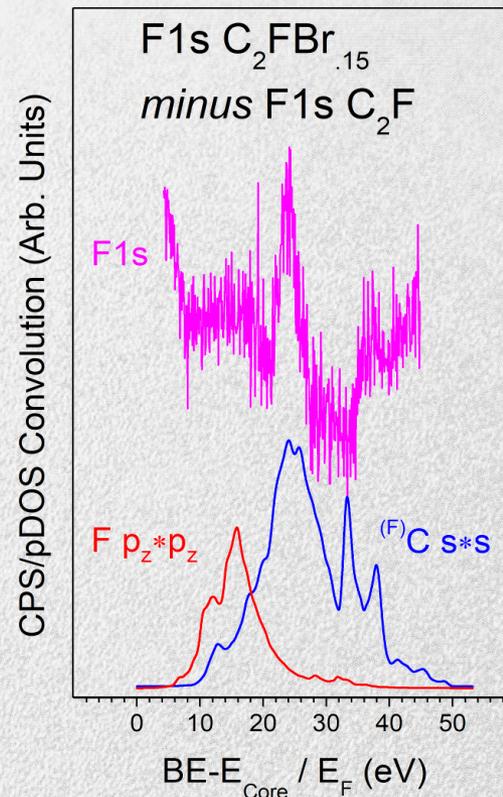


Возбуждение валентной зоны связанных атомов инициирует каждый фотоэлектрон

Интеркалят $\text{Br}_2\text{-C}_2\text{F}$: РФЭС & DFT

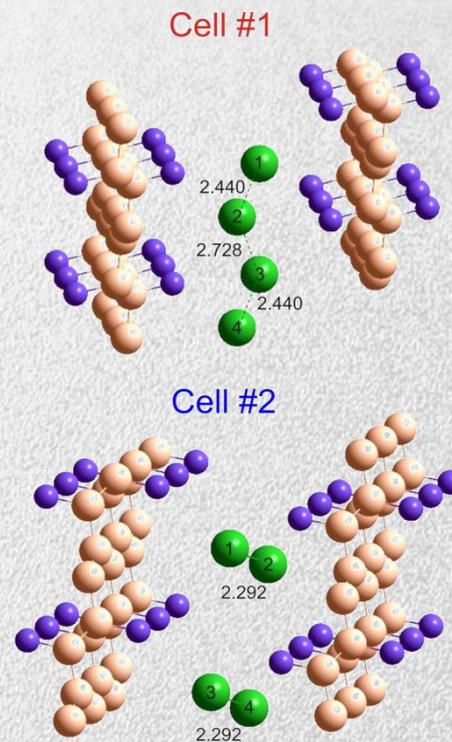
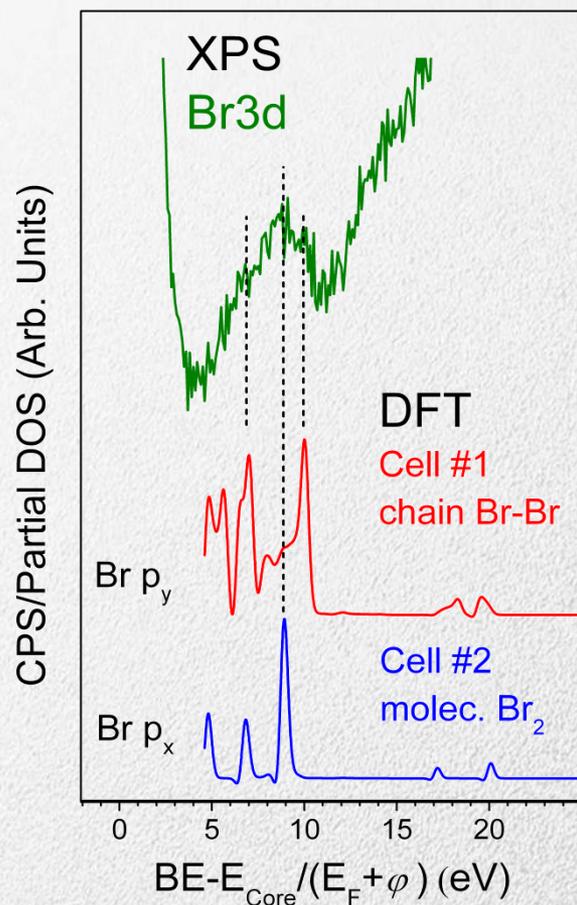


РФЭС C1s, F1s, Br3d & DFT



Упрочнение связи C-F

Интеркалят $\text{Br}_2\text{-C}_2\text{F}$: состояние брома



Два состояния Br_2 – в виде молекул и сверхплотной цепочки

РФЭС-DFT контроль сопряженных переходов

- Наличие или отсутствие химической связи между атомами
- Чувствительность компонентов к внешним воздействиям
- Локализация частиц на поверхности сложного состава
- Идентификация адсорбированных состояний (DAPS)

Особенности

- Не разрушают валентную зону
- Не чувствительны к подзарядке образца

Заключение

Сочетание методов электронной спектроскопии и квантовой химии позволяет выявить новые данные о материале, недоступные в отдельных исследованиях

- Cholach A.R, Asanov I.P., Bryliakova A.A., Kalinkin A.V., Smirnov M.Yu. *J Struct Chem* 61 (2020) 523–532.
- Cholach A. Hidden resources of coordinated XPS and DFT studies. In: *Advanced Surface Engineering Research*, M. Chowdhury (Ed.), London: IntechOpen, 2018, 147-167.
- Cholach A., Asanov I., Bryliakova A., Asanova T., Pinakov D., Okotrub A., Kim M.-G. *AIP Adv* 8 (2018) 085319
- Cholach A., Asanov I., Bryliakova A., Okotrub A. *Phys Chem Chem Phys* 19 (2017) 15842.

Рабочие ресурсы

Кластер: ССКЦ ИВМиМГ СО РАН

Пакет: Quantum Espresso 4.3.1

Число узлов: 1-3