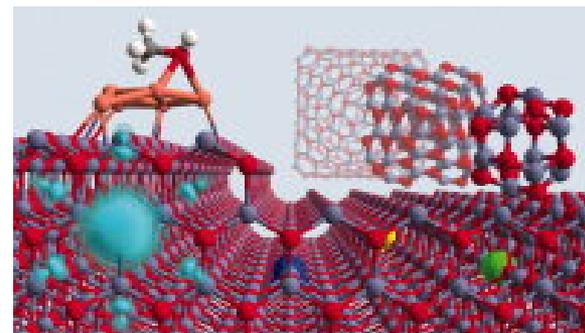




*Объем создал Бог,  
а поверхность –  
порождение дьявола*

В. Паули.

# ХИМИЯ И ПОВЕРХНОСТЬ



# КАТАЛИЗ

**1823**

Doebereiner: "... *finely divided platinum powder causes hydrogen gas to reaction with oxygen gas by mere contact to water whereby the platinum itself is not altered*«

**1835**

Берцелиус ввел термин КАТАЛИЗ



**1900**

Оствальд: "A catalyst is a substance which affects the rate of a chemical reaction without being part of its end products"

Нобелевская премия 1909 г.

# АММИАК

Сэр Вильям Крукс, президент Британской ассоциации содействия науке:

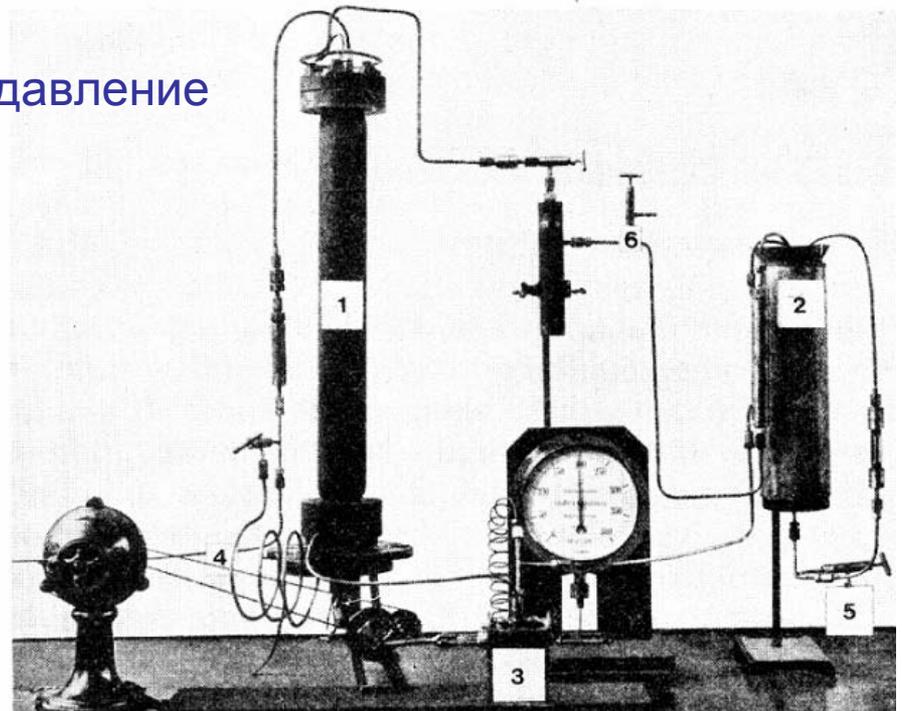
" ... *all civilized nations stand in deadly peril of not having enough to eat. ... the fixation of atmospheric nitrogen is one of the great discoveries awaiting the ingenuity of chemists*".



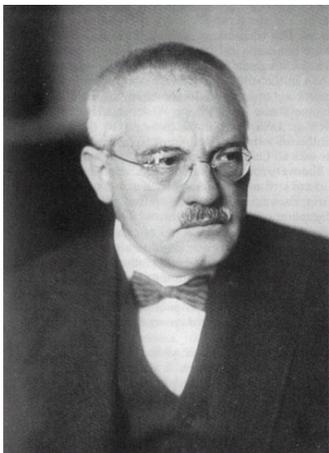
**Фриц  
Габер**  
Нобелевская  
премия  
1918

1909 год

**Os** + высокое давление



*Haber & LeRossignol, 1909*



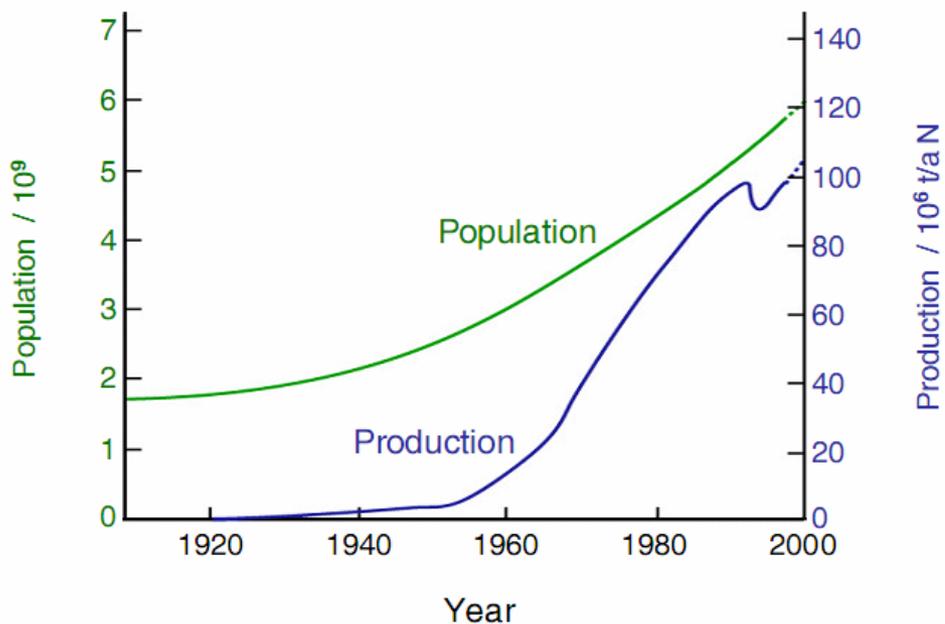
## Карл Бош

Промышленное воплощение

Первое производство заработало в **1913** г

Нобелевская премия 1931 г.

**Alwin Mittasch** : Удовлетворительно работает материал, получаемый из ШВЕДСКОЙ железной руды.





## Ирвинг Ленгмюр

Нобелевская премия 1932 г.

1922 год: *"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"*

Эмметт; 1974 :

*"The experimental work of the past 50 years leads to the conclusion that the rate-limiting step in ammonia synthesis over iron catalysts is the chemisorption of nitrogen. The question as to whether the nitrogen species involved is molecular or atomic is still not conclusively resolved".*



Герхард Эртл

Нобелевская премия 2007 г.

**"for his studies of chemical processes  
on solid surfaces"**

$H_2 / Me$  - топливные элементы

$N_2 / Fe$  - производство аммиака

$CO / Pt$  - очистка выхлопных газов



# ПОВЕРХНОСТЬ КАК ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

**1960-е**: ультравысокий вакуум ( $P < 10^{-7}$  Паскаль =  $10^{-9}$  торр)

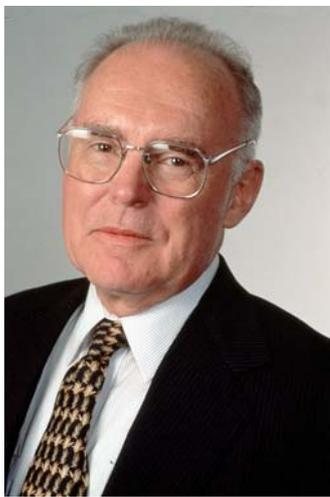
**Появляется такой объект исследования, как поверхность**

**1970-е**: пересмотр теории рассеяния электронов твердыми поверхностями (с учетом неупругих столкновений)

**1970-1980-е**: бурное развитие микроэлектроники.

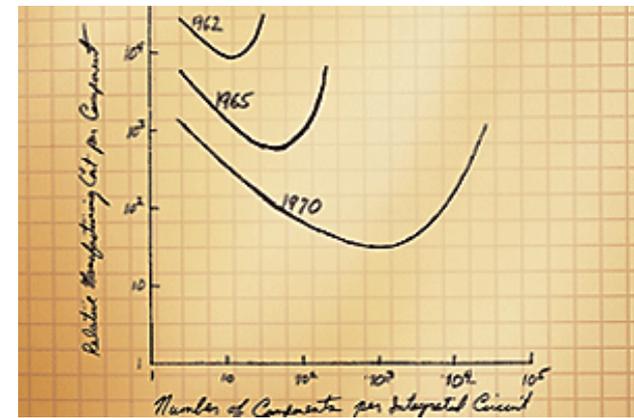
**И как следствие – резкое увеличение вычислительных ресурсов, что позволило теоретически изучать структуру и динамику поверхности и реакций на поверхности (DFT, а сейчас и более высокий уровень)**

**1990-е**: появление различных **сканирующих микроскопов**, дающих атомное разрешение и позволяющих следить за перемещением атомов по поверхности.

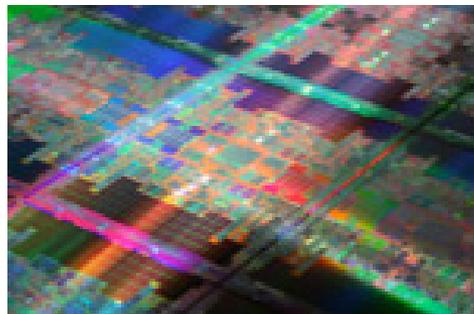
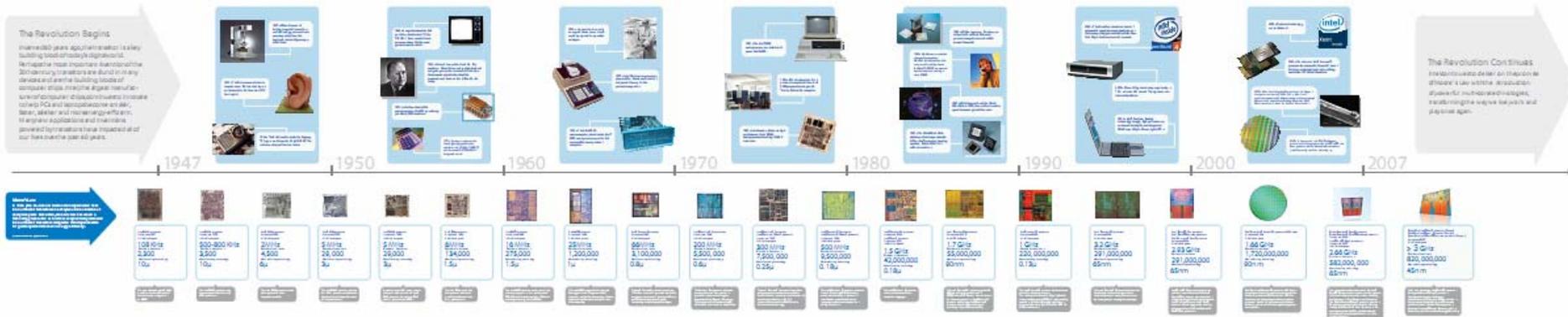


## Гордон Мур:

Плотность элементов на поверхности микросхем будет расти экспоненциально, удваиваясь каждый год (1965)



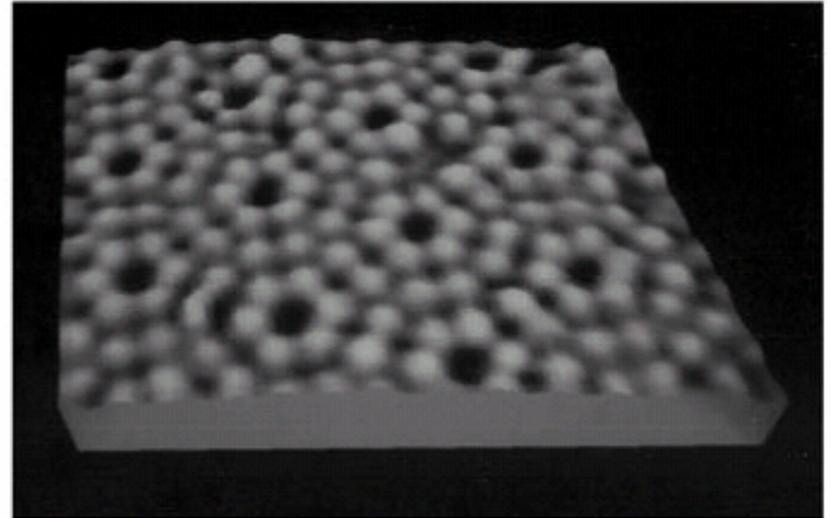
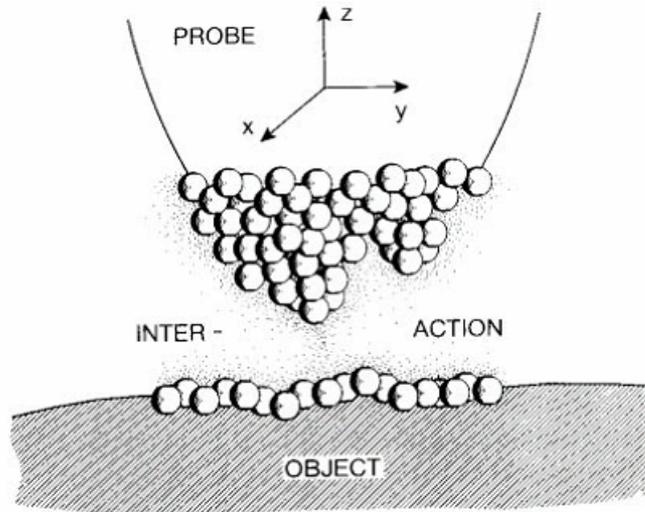
## 60 YEARS OF THE TRANSISTOR: 1947 – 2007



Процессор нового поколения Tukwila:

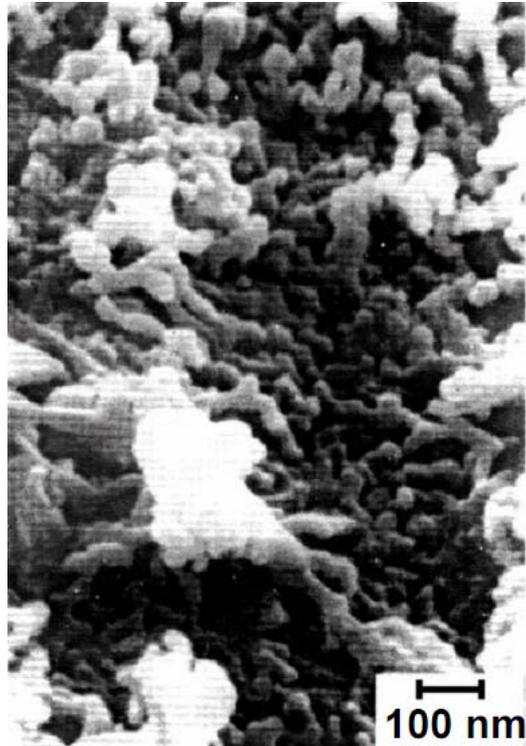
2 триллиона транзисторов

# CTM



**Si(111)-(7 x 7)**

# АММИАК



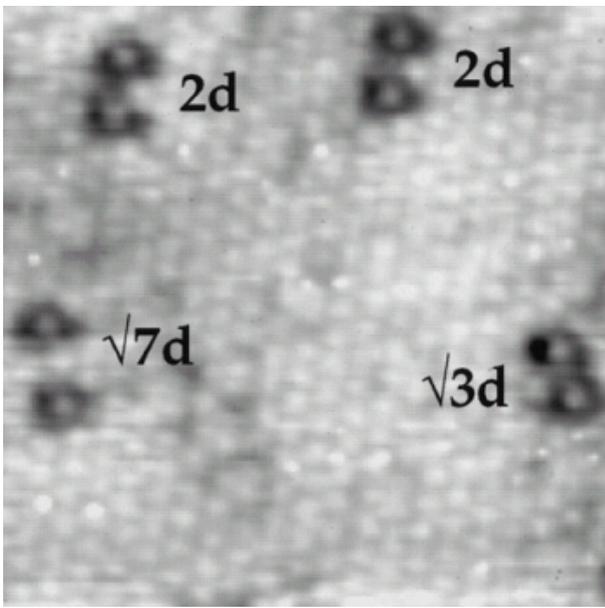
СЭМ

20 м<sup>2</sup> / г

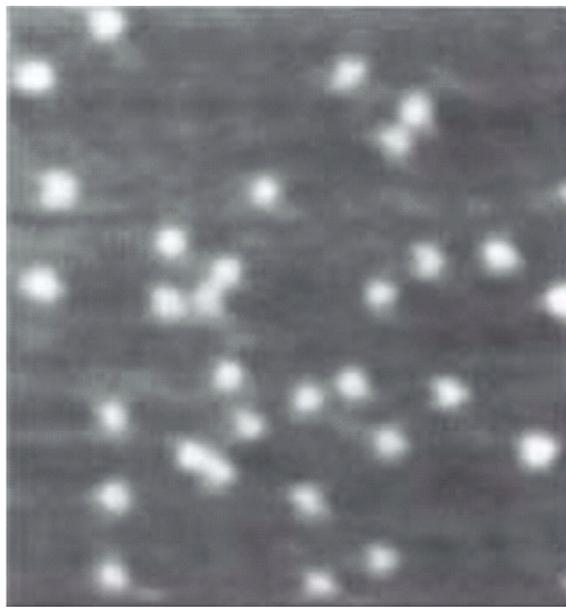
*"In fact catalysis has been a nanotechnology long before this term was introduced."*

## BASF S6-10 catalyst (at. %)

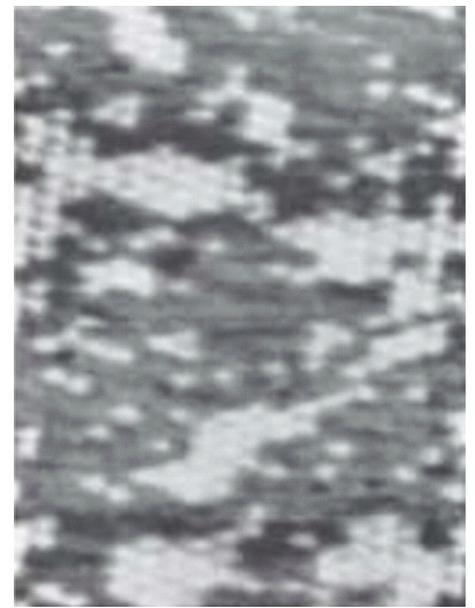
	<b>Fe</b>	<b>K</b>	<b>Al</b>	<b>Ca</b>	<b>O</b>
<b>Bulk composition</b>	40.5	0.35	2.0	1.7	53.2
<b>Surface –</b>					
<b>unreduced</b>	8.6	36.2	10.7	4.7	40.0
<b>reduced</b>	11.0	27.0	17.0	4.0	41.0
<b>cat. active spot</b>	30.1	29.0	6.7	1.0	33.2



СТМ; O<sub>2</sub> / Pt(111), 165 К



СТМ; O<sub>2</sub> / Ru(001), 300 К  
мало кислорода



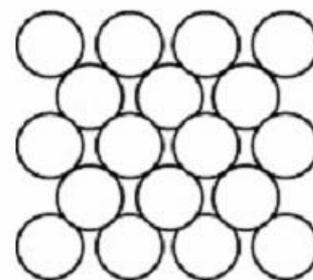
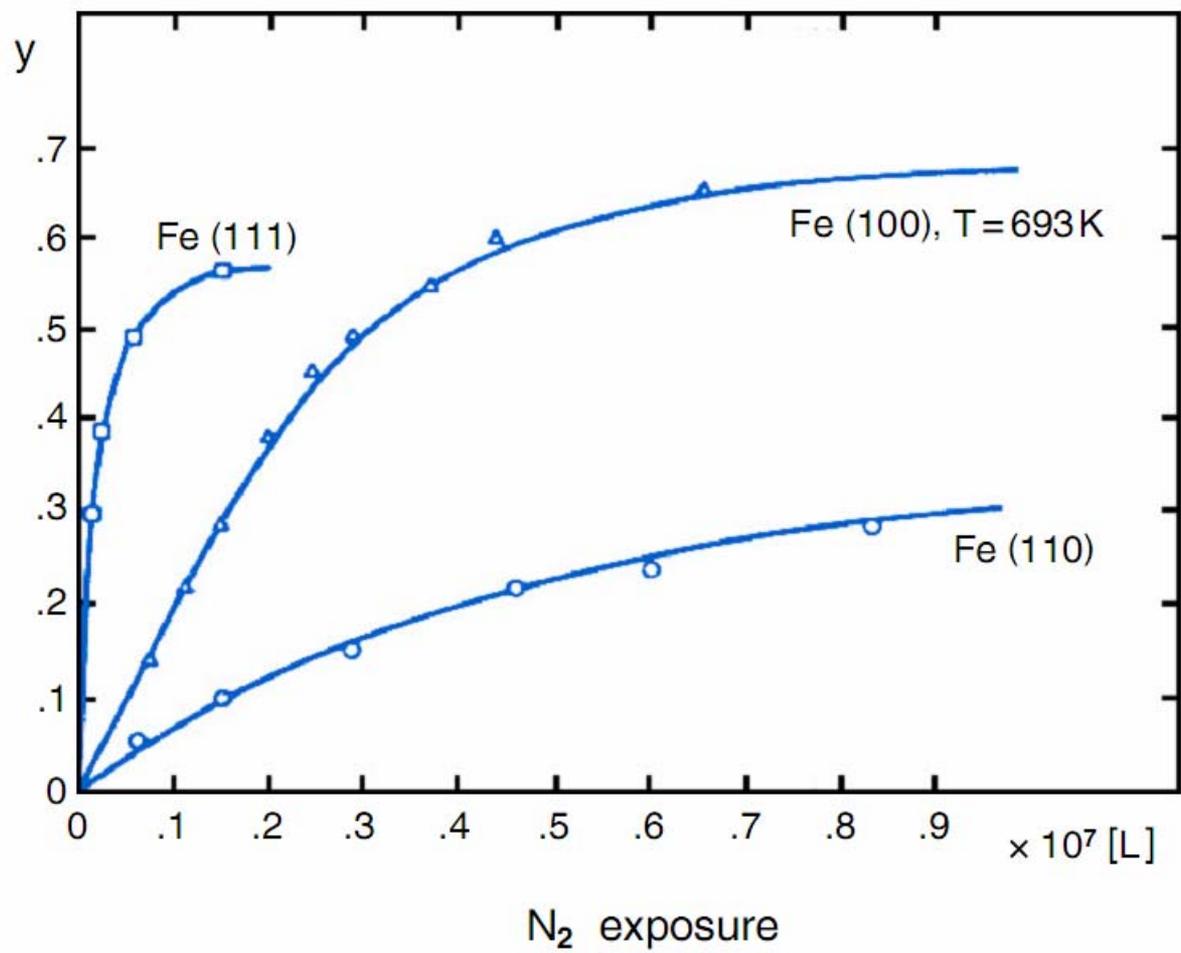
СТМ; O<sub>2</sub> / Ru(001), 300 К  
много кислорода

T ↑

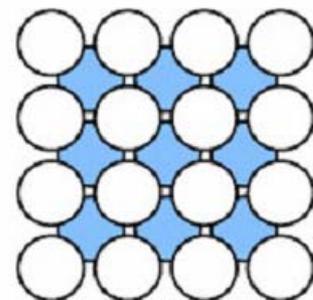
Диссоциативная хемосорбция + диффузия адатомов; сегрегация

Диссоциативная хемосорбция; адатомы неподвижны; но не занимают соседние места на поверхности

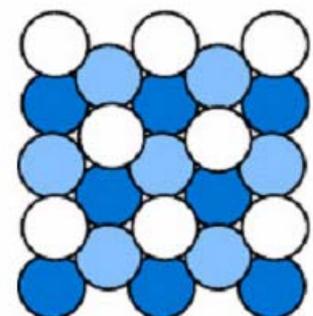
Недиссоциативная хемосорбция



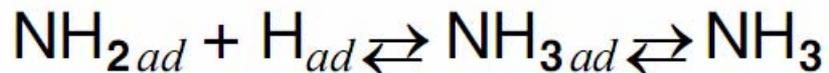
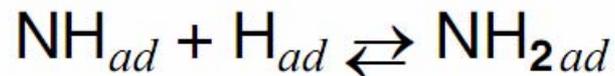
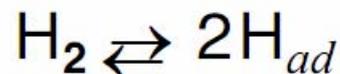
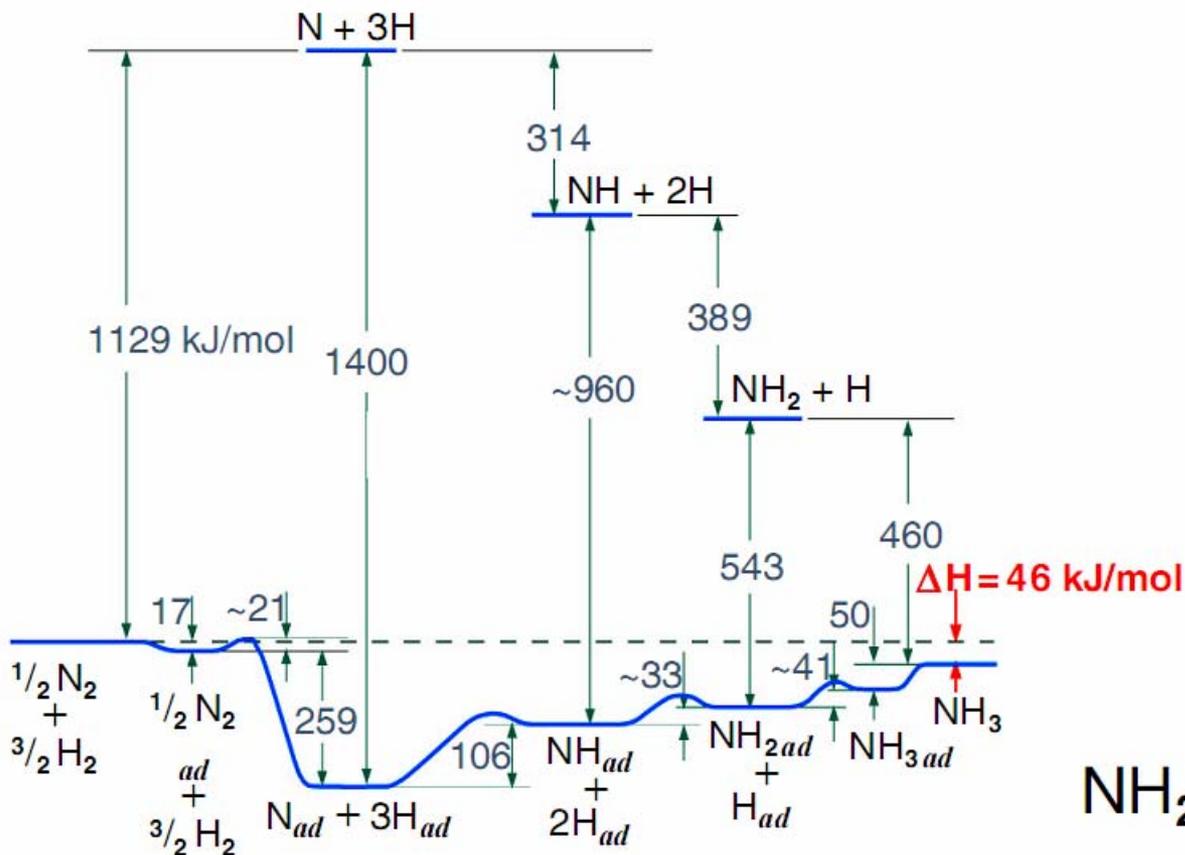
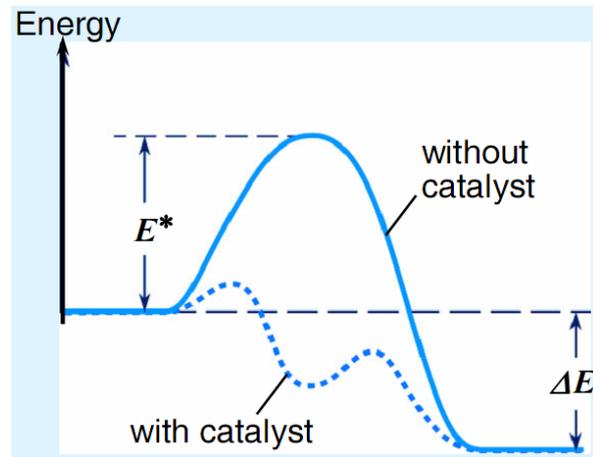
Fe (110)

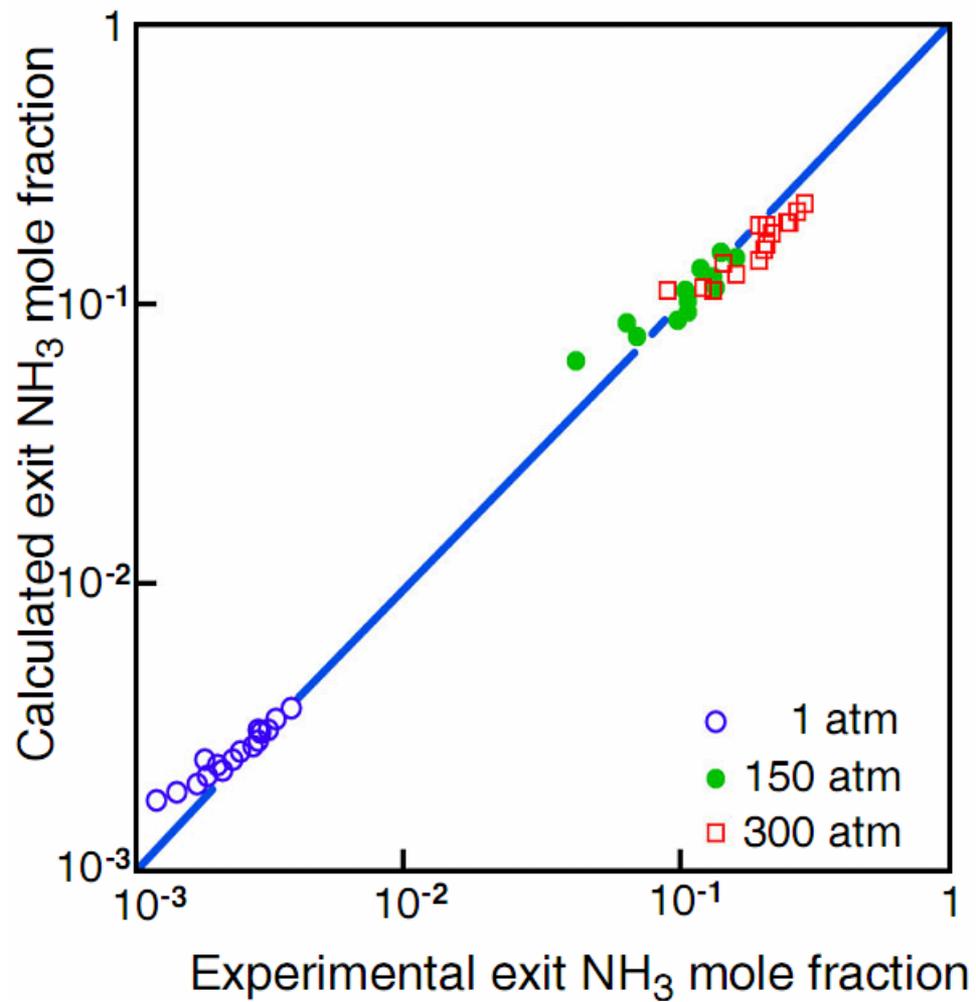


Fe (100)

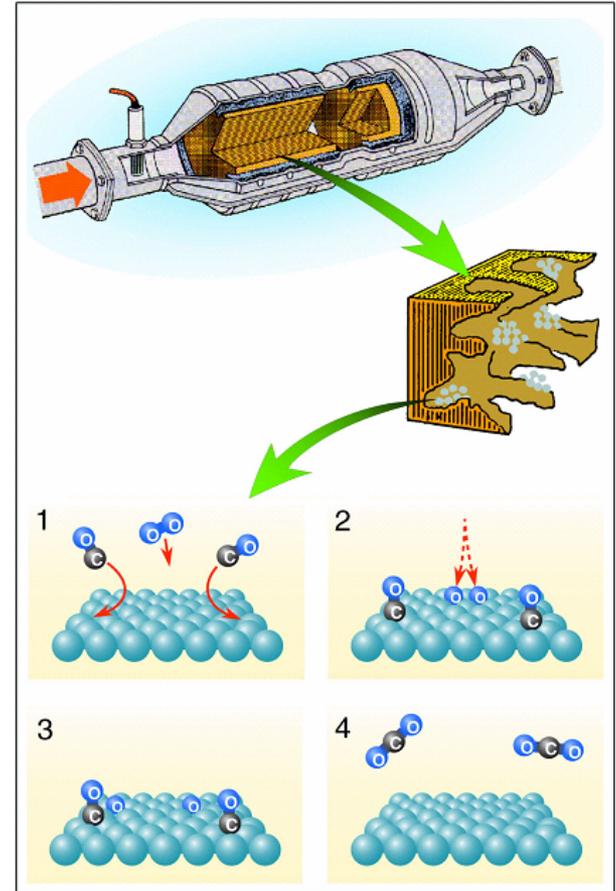
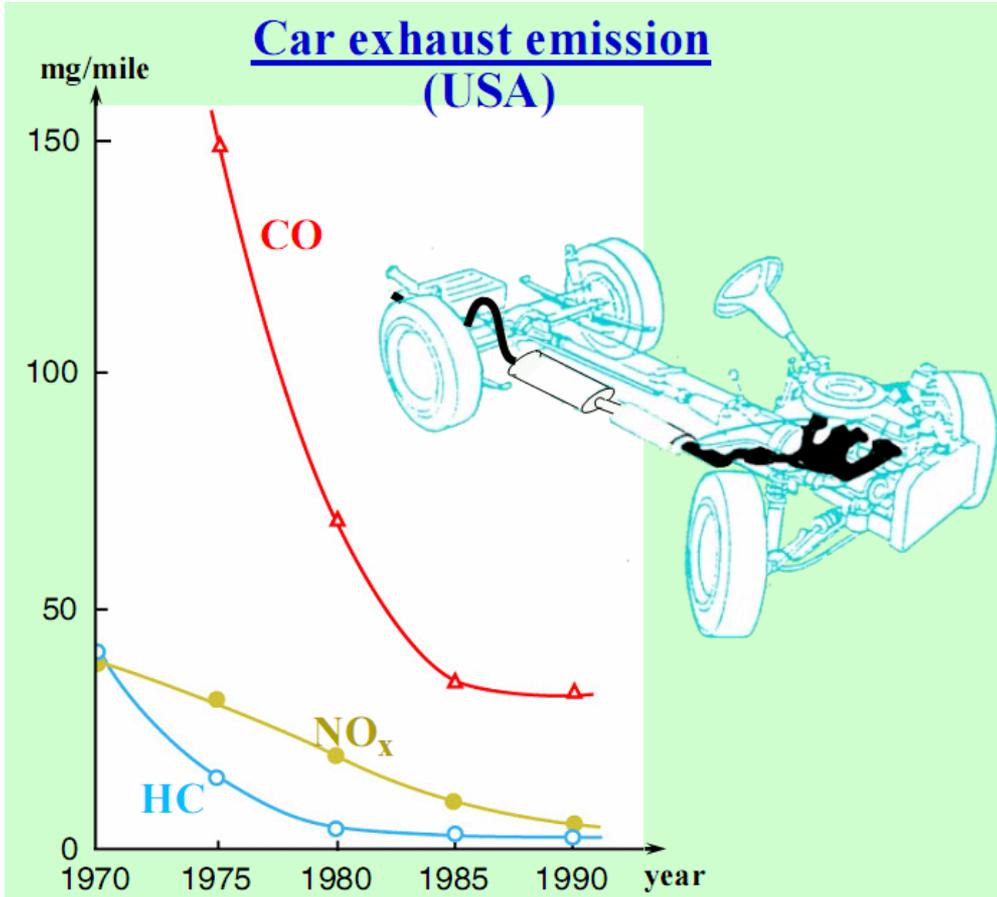


# МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА АММИАКА





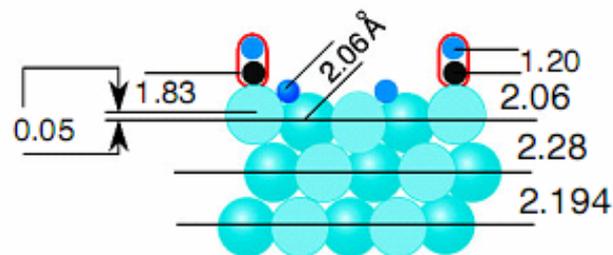
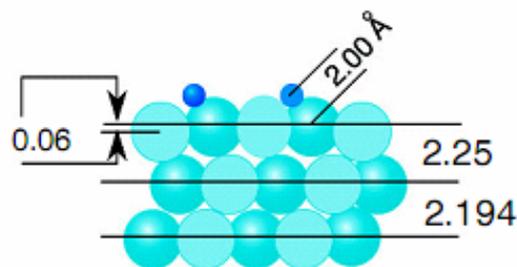
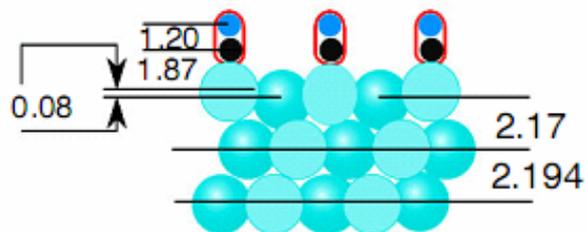
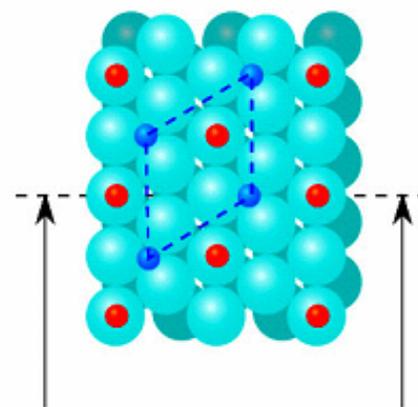
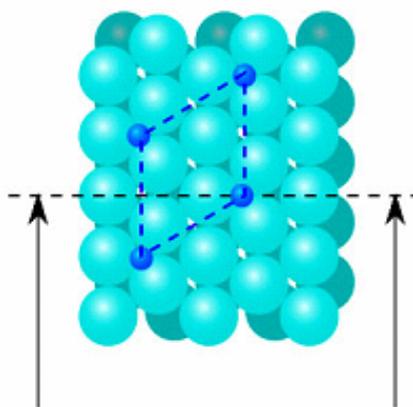
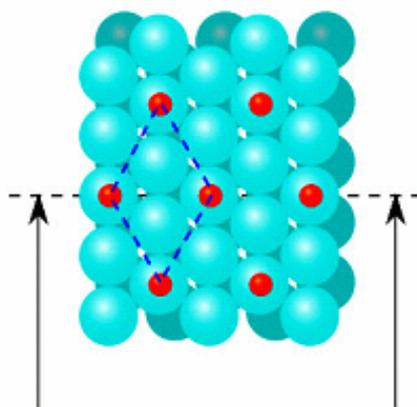
# ОКИСЛЕНИЕ СО НА Pt

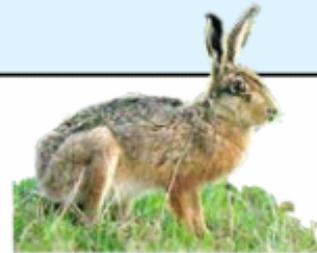


Rh(111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°-CO

Rh(111)-(2x2)-O

Rh(111)-(2x2)-(O+1 CO)

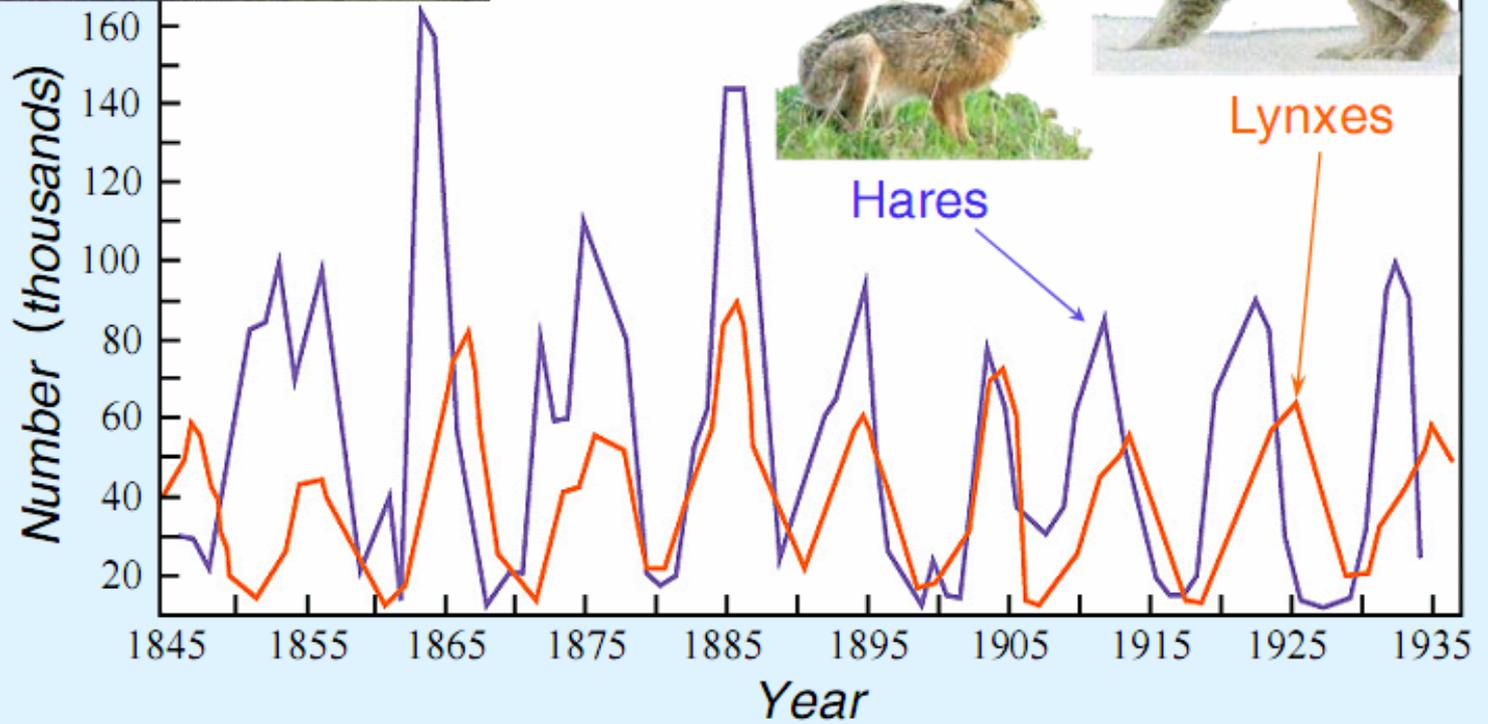




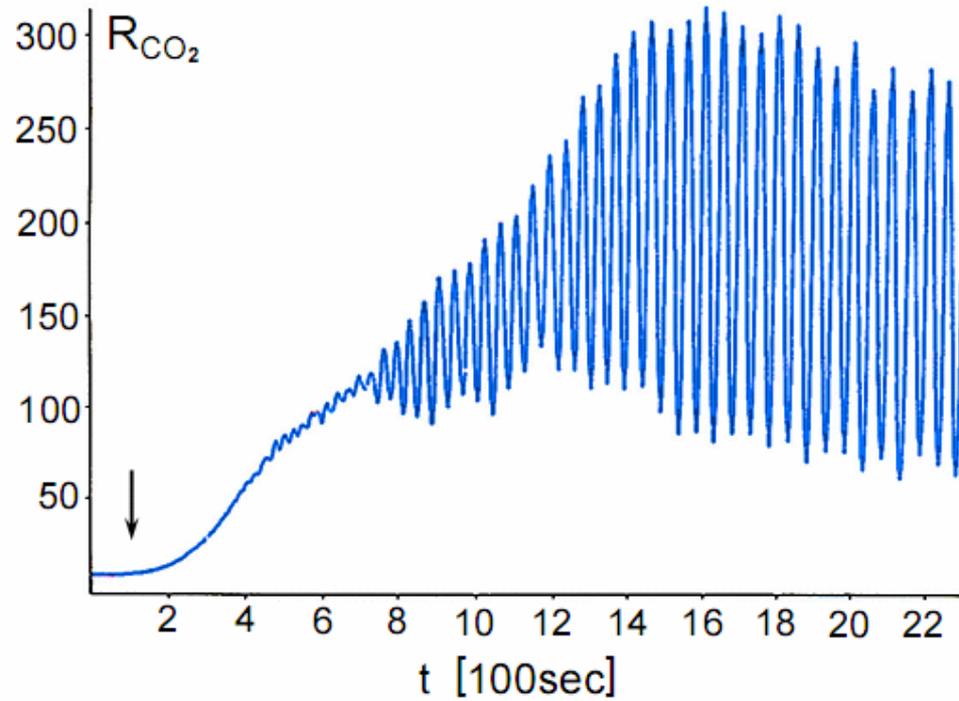
Hares



Lynxes



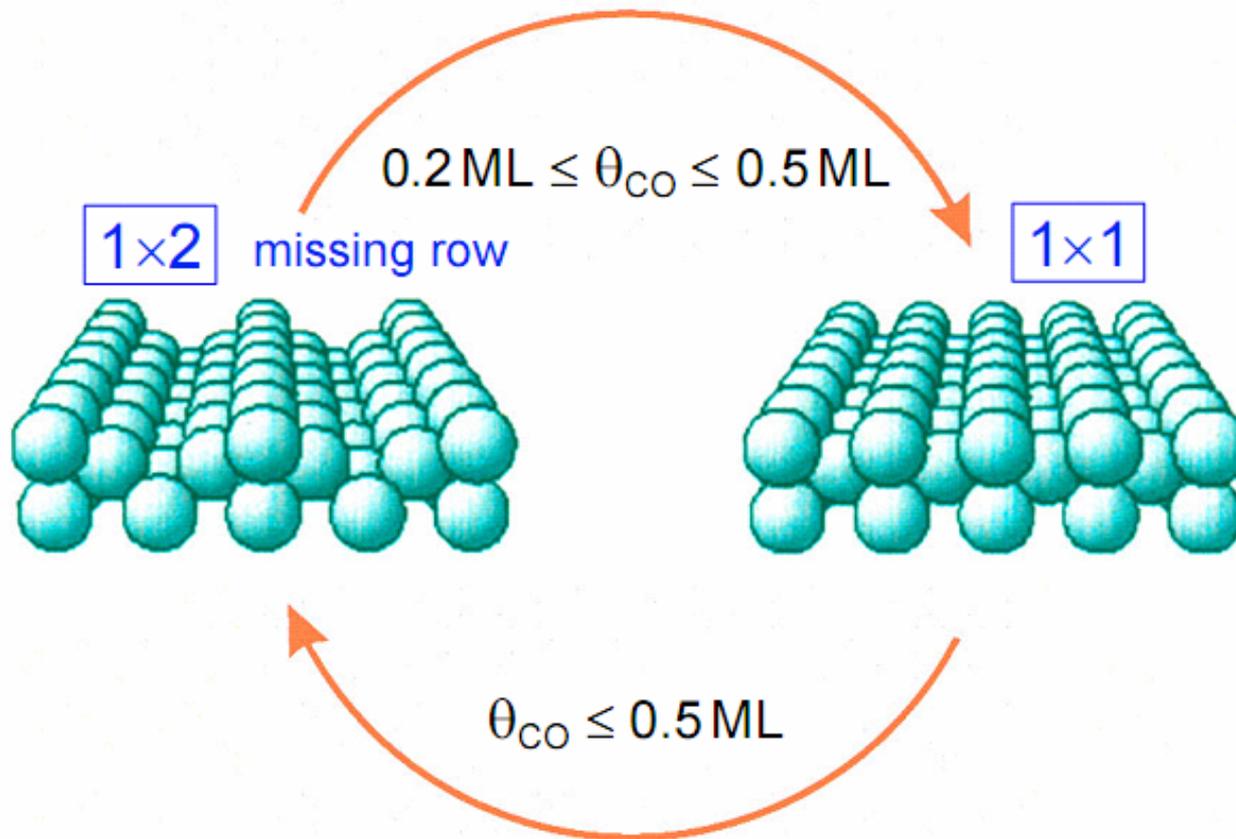
# CO / Pt(110)



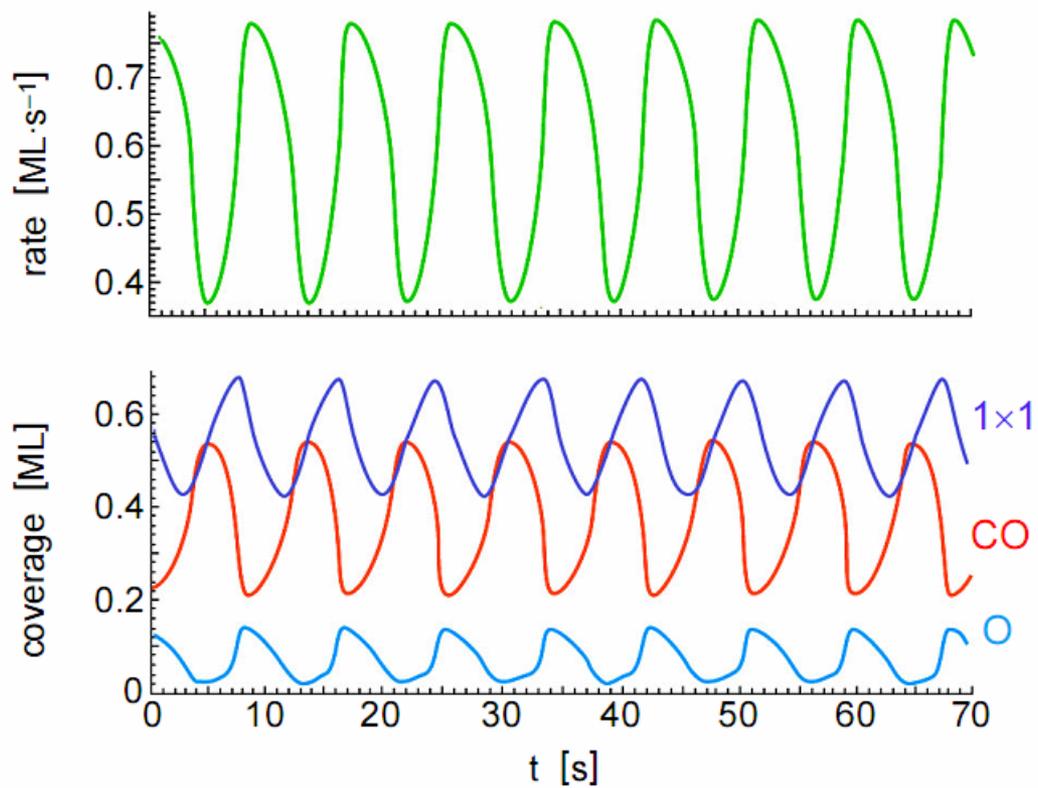
$T = 470 \text{ K}; p_{\text{CO}} = 3 \times 10^{-5} \text{ mbar}; p_{\text{O}_2} = 2.0 \rightarrow 2.7 \times 10^{-4} \text{ mbar}$

## CO / Pt(110)

"The atoms in the surface of a crystal must tend to arrange themselves so that the total energy will be a minimum. In general, this will involve a shifting of the positions of the atoms with respect to each other".  
Langmuir (1916 r)

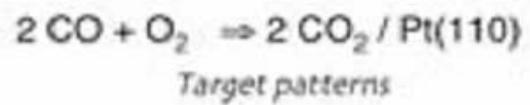
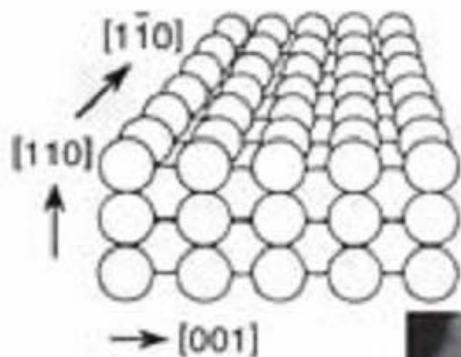


# РАСЧЕТЫ

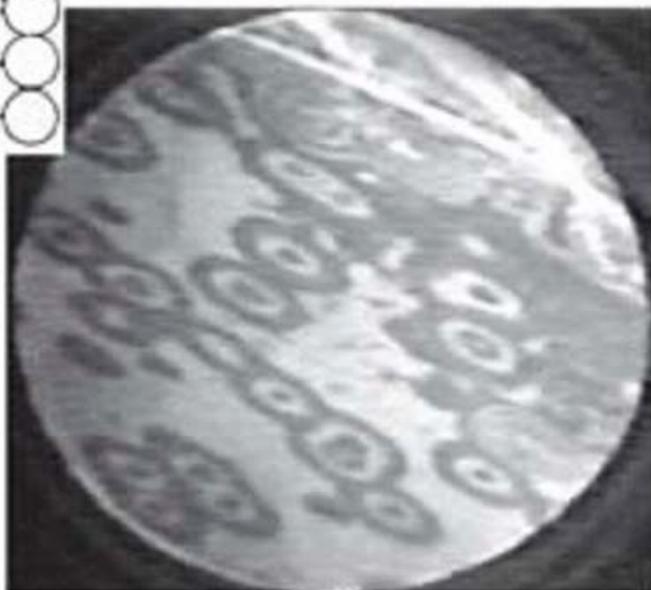


$T = 540\text{K}$ ;  $p_{\text{O}_2} = 6.7\times 10^{-5}\text{mbar}$ ;  $p_{\text{CO}} = 3\times 10^{-5}\text{mbar}$

# ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫЕ СТРУКТУРЫ



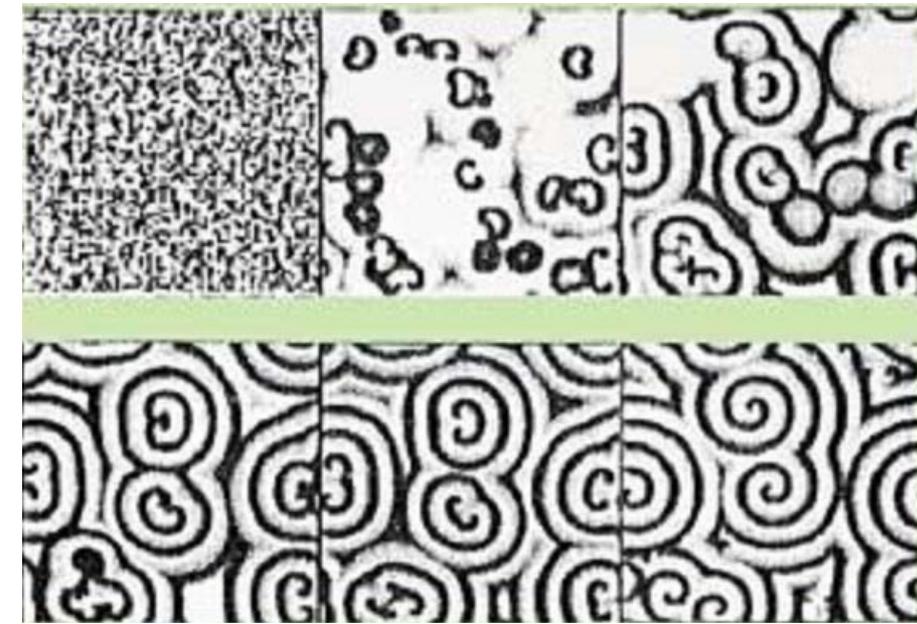
$p_{\text{O}_2} = 3.2 \times 10^{-4} \text{ mbar}$   
 $p_{\text{CO}} = 3 \times 10^{-5} \text{ mbar}$   
 $T = 427 \text{ K}$



$\Omega = 500 \mu\text{m}$



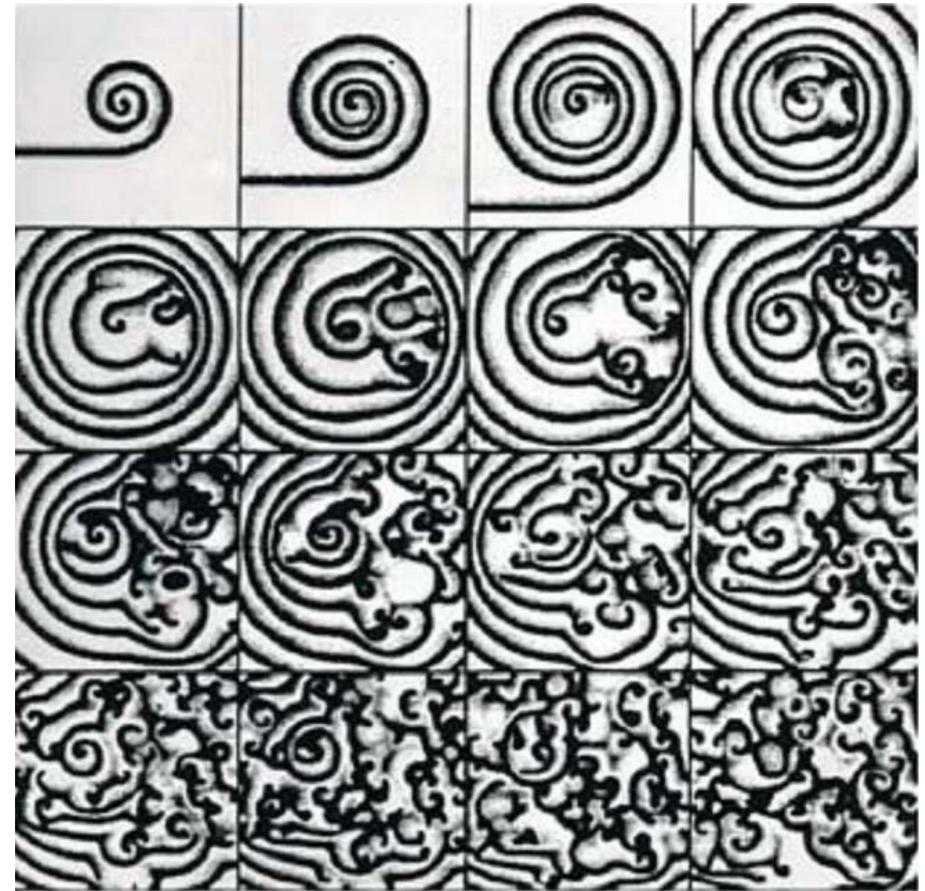
# КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ



Спиральные волны



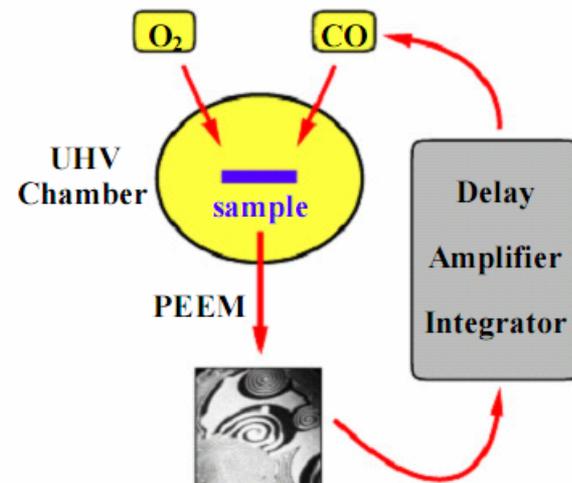
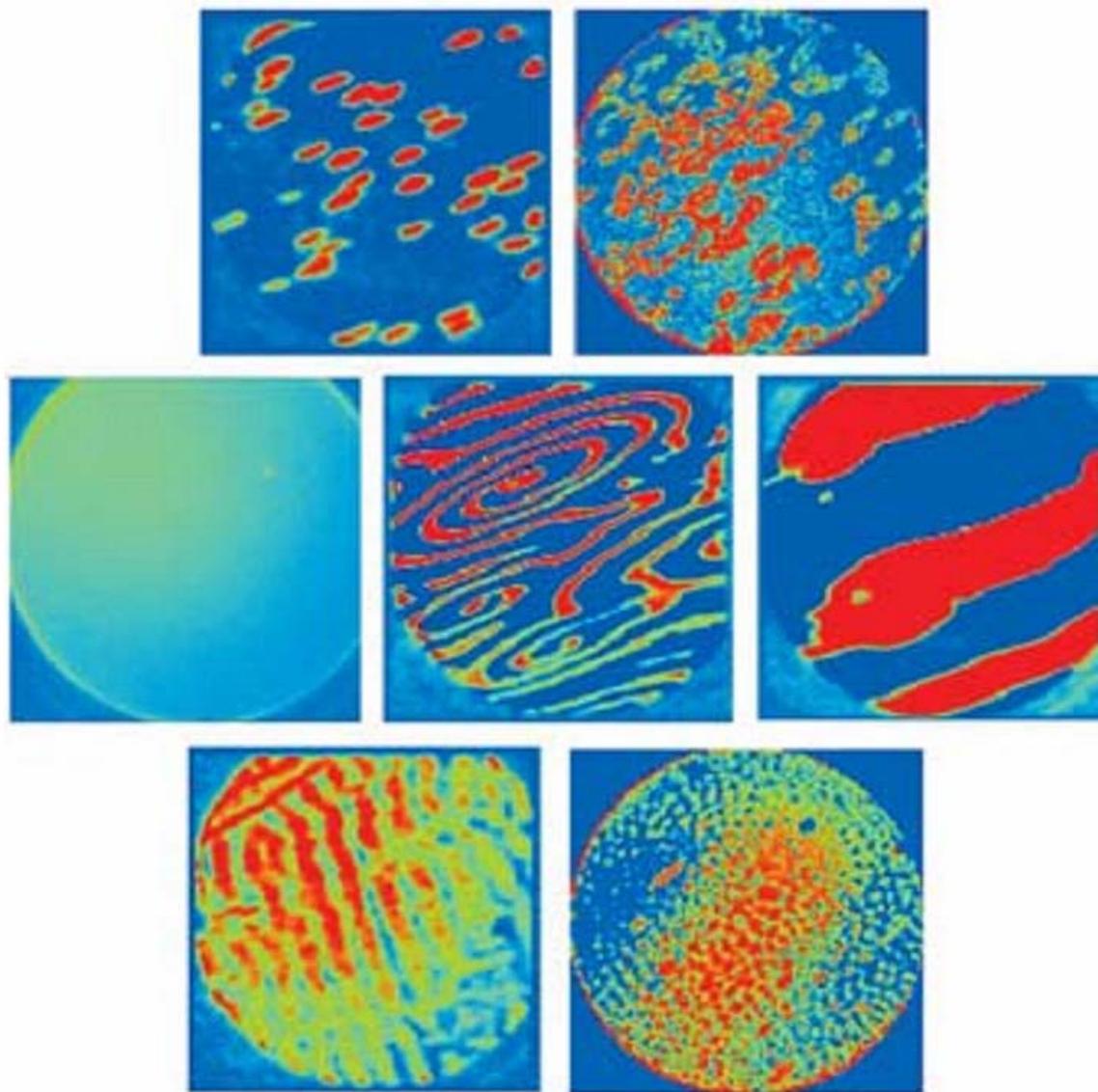
Эксперимент



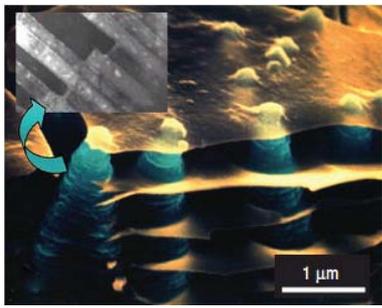
Моделирование

Турбулентность

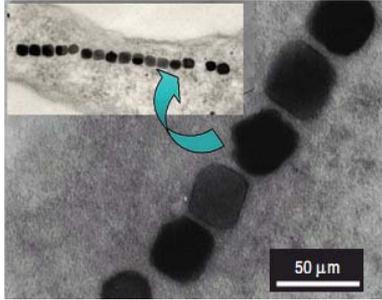
# СИСТЕМА С ОБРАТНОЙ СВЯЗЬЮ. ЭКСПЕРИМЕНТ.



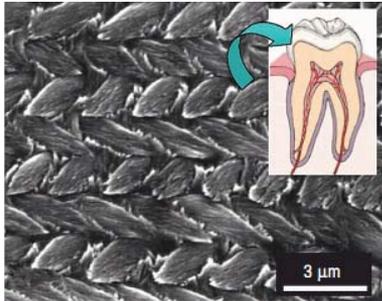
Фотоэлектронная эмиссионная спектроскопия



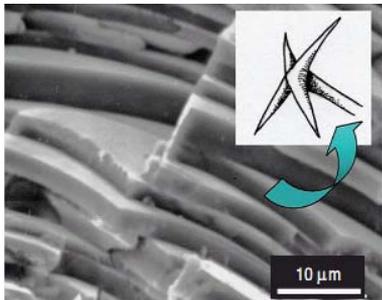
Растущий край морского ушка (*Haliotis rufescens*); СЭМ. Синим показаны арагонитовые пластинки. Они разделены органическими тонкими пленками (желтые) и со временем превращаются в **перламутр**. Слоеный, упругий и прочный биокompозит.



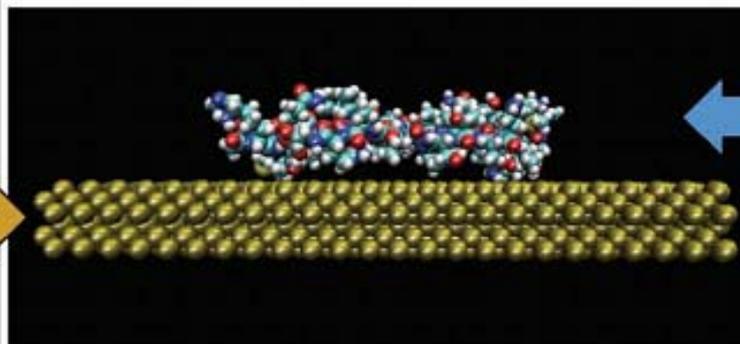
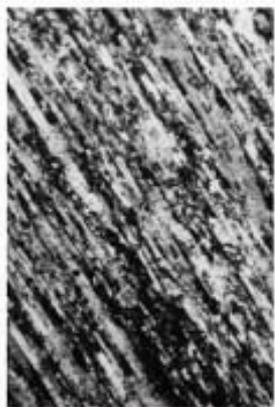
**Наночастицы магнетита**, являющиеся результатом жизнедеятельности бактерий *Aquaspirillum magnetotacticum*. СЭМ; на вставке – ТЭМ. Однодоменные монокристаллы, ограниченные одинаково.



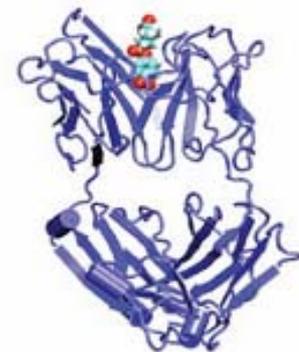
**Зубная эмаль**; СЭМ. Прочный износостойчивый материал с высокоупорядоченной микро/нано архитектурой. Образован кристаллитами гидроксилапатита, которые собираются в волокнистую плетеную структуру.



Игла морской губки *Rosella*; СЭМ. Слоеный кремнезем, обладающий отличными оптическими и механическими свойствами: **природное оптоволокно**.



БЕЛОК / НЕОРГАНИКА



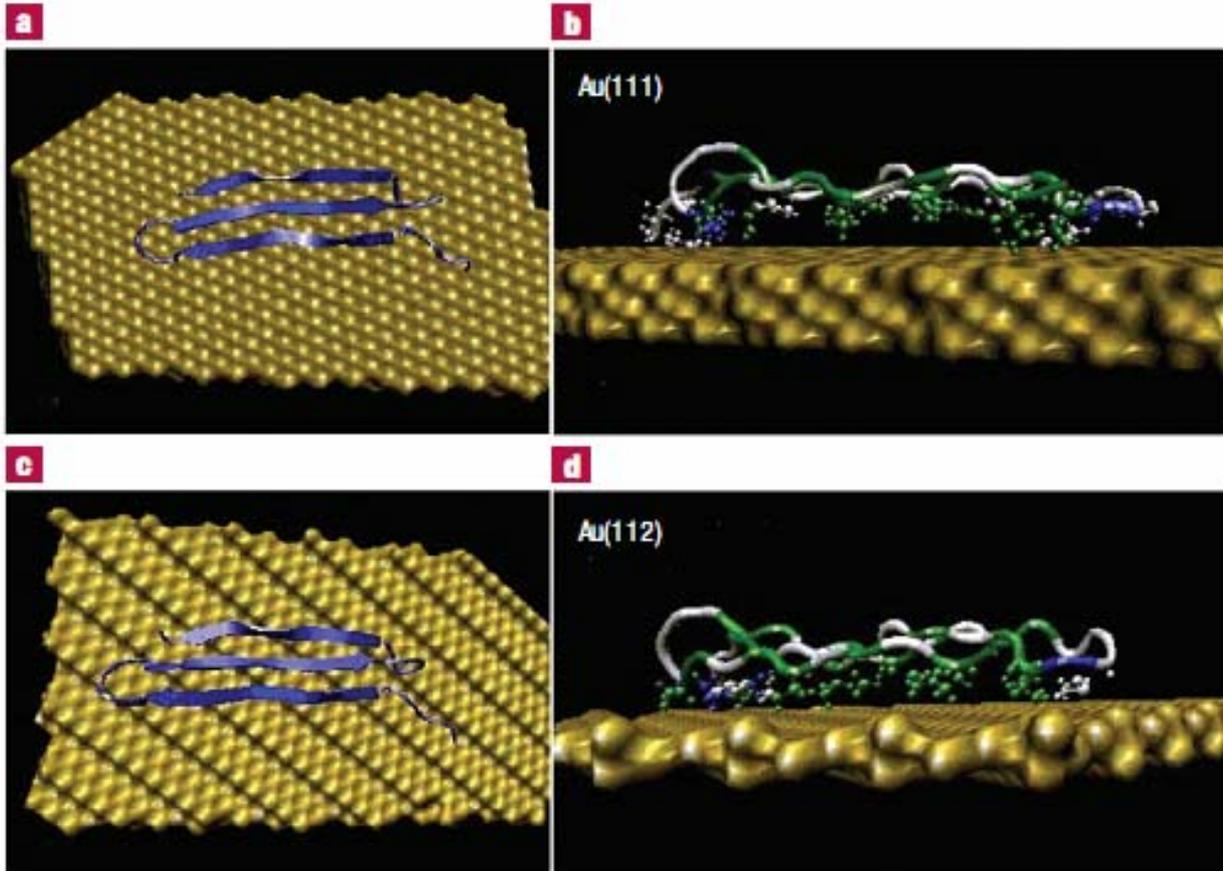
АНТИГЕН / АНТИТЕЛО

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Materials	Sequences	Size
Au	MHGKTQATSGTIQS	14
	SKTSLGQSGASLQGSEKLTNG	21
	QATS EKLVRGMEGASLHPA <sub>KT</sub>	21
Pt	DRTSTWR	7
	QSVTSTK	7
	SSSHLNK	7
Pd	SVTQNKY	7
	SPHPGPY	7
	HAPTPML	7
Ag	AYSSGAPPMPPF <sup>®</sup>	12
	NPSSLFRYLPSD <sup>®</sup>	12
	SLATQPPRTPPV <sup>®</sup>	12
SiO <sub>2</sub>	MSPHPHPRHHHT <sup>®</sup>	12
	RGRRRRLSCROLL <sup>®</sup>	12
	KPSHHHHHTGAN	12
Zeolites	WKTQATSREPPRLPSKHRPG	21
	MDHGKYRQKQATPG	14
ZnO	NTRMTARQH <sub>RS</sub> ANHKSTQRA <sup>®</sup>	20
	YDSRSMRPH	9
CaCO <sub>3</sub>	HTQNMARMYEPWF	12
	DVFSSFNLKHMRR	12
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WRPKAATN	9
	RIRHRLVGQ	9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RRTVKHHVN <sup>®</sup>	9
GaAs	AQNPSDNNTHTH	12
	RLELAIPLOGSG	12
	TPPRPIQYNHTS	12
ZnS	NNPMHQN <sup>®</sup>	7

## Соответствие материала и аминокислотной последовательности

# Расчет: протеин GBP1 на поверхности золота в водной среде



**Au(111):  
сильная связь**

**Au(112):  
Связь слабее**

-  Полярный фрагмент
-  Заряженный фрагмент
-  Гидрофобный фрагмент

