

УДК 548.736.3

МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ КРИВЫХ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

© 2007 Э.М. Мороз*, Д.А. Зюзин, К.И. Шефер

*Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск**Статья поступила 15 декабря 2006 г.*

Описан метод построения модельных кривых радиального распределения электронной плотности. На примерах показаны возможности применения этого метода для уточнения фазового состава и особенностей структуры высокодисперсных материалов.

Ключевые слова: метод радиального распределения электронной плотности, высокодисперсные материалы.

ВВЕДЕНИЕ

Традиционный рентгенографический фазовый анализ основывается на сравнении положения пиков (межплоскостных расстояний) и их интенсивности на экспериментальной дифрактограмме с известными значениями для предполагаемых фаз. Определение фазового состава высокодисперсных материалов имеет свои ограничения, поскольку их дифрактограммы состоят из очень размытых пиков, что вызывает затруднения в определении их положения и интегральной интенсивности. Особенно актуальна задача определения фазового состава для нанобъектов, в частности, катализаторов и их носителей, так как все они имеют высокую дисперсность.

Каждая структура характеризуется определенными значениями межатомных расстояний r координационных чисел (КЧ) атомов. Известно, что размеры кристаллитов влияют на значения КЧ: для малых размеров областей когерентного рассеяния оно уменьшается. Однако в этом случае хотя бы ближайшие расстояния всегда будут присутствовать. Этот факт можно использовать для определения фазового состава рентгеноаморфных веществ, а также нанобъектов ($< 30 \text{ \AA}$).

Для извлечения значений r и КЧ из дифракционных данных применим метод радиального распределения электронной плотности (РРЭП) [1, 2]. Координационные пики на кривых РРЭП обычно описывают модифицированными гауссианами [2]. Это дает возможность по значениям r и КЧ построить общую **модельную** кривую радиального распределения. Из-за особенностей строения исследуемых материалов и неоднозначности информации, получаемой этим методом, данные из кривых РРЭП не всегда полностью совпадают со структурными данными известных фаз. В связи с этим возникает необходимость сравнения кривых РРЭП, полученных из дифракционного эксперимента, с модельными, построенными для предполагаемого фазового состава. Кроме того, модельные кривые можно использовать для определения изменений в локальной структуре высокодисперсного материала.

МЕТОД РРЭП

В основе метода РРЭП лежит зависимость между радиальным распределением электронной плотности $\rho(r)$ и экспериментально измеренной интенсивностью когерентного рассеяния рентгеновских лучей $i(s)$, исправленной на фон, поляризацию, поглощение, комптоновское рассеяние, выраженной в электронных единицах:

* E-mail: emoroz@catalysis.nsk.su

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + 2r / \pi \int_0^\infty s i(s) \sin(sr) ds, \quad (1)$$

$$\rho(r) = \sum_a \sum_b n_a k_a k_b \rho_{ab}(r),$$

где $\rho_{ab}(r)$ — распределение атомной плотности; n_a — число атомов a в "эффективной" молекуле (молекула, рассчитанная из химического состава) исследуемого объекта; k_a, k_b — эффективная рассеивающая способность по сравнению с единичным фактором рассеивания или эффективное количество электронов атомов a и b соответственно. Определять значение k_a можно различными способами. В данной работе такое определение производилось по формуле Вайнштейна [3]:

$$k_a^2 = \frac{\int_{s_{\min}}^{s_{\max}} f_a^2(s) s^2 ds}{\int_{s_{\min}}^{s_{\max}} f_L^2(s) s^2 ds}, \quad (2)$$

где f_a — атомный фактор рассеяния атома a ; f_L — атомный фактор самого легкого атома в изучаемой системе, для которого полагаем $k_L = 1$.

Единичный атомный фактор f_e определяется следующим образом:

$$f_e = \frac{\sum_a n_a f_a(s)}{\sum_a n_a k_a}.$$

$\rho_0 = \frac{\sum_a (n_a k_a)^2 dN_A}{M}$ — средняя электронная плотность в единице объема, где d — пикнометрическая плотность; N_A — число Авогадро; M — молярный вес; $s = 4\pi \sin(\theta/\lambda)$ — вектор обратного пространства, где θ — угол Вульфа—Брэгга; λ — длина волны излучения;

$i(s) = \frac{J(s) - \sum_a n_a f_a^2(s)}{f_e^2(s)}$, N — число атомов скопления; $J(s) = \frac{J_0(s) - J_{\text{фон}}(s)}{PA}$, $J_0(s)$ — измеренная интенсивность когерентного рентгеновского рассеяния, $J_{\text{фон}}(s)$ — интенсивность фона, полученная в тех же условиях; P и A — факторы поляризации и поглощения соответственно.

Необходимыми данными для расчета кривых РРЭП являются некоторые экспериментальные и справочные характеристики изучаемого вещества. Экспериментальные данные: массив интенсивностей рассеяния рентгеновских лучей для образца, массив интенсивностей для фона, толщина образца и плотность прессовки (эти величины важны для систем из легких атомов), химический состав образца ($n_A \dots n_M$) в пересчете на "эффективную" молекулу, пикнометрическая плотность. Справочные данные: количество электронов в атомах, коэффициенты поглощения атомов для данного рентгеновского излучения, длина волны излучения, атомные факторы атомов или ионов. Кривая РРЭП обычно строится в сферических координатах $4\pi r^2 \rho(r) = f(r)$, где расстояние r выражено в Å, а электронная плотность $\rho(r)$ в эл.²/Å.

Количественными параметрами структуры, получаемыми из кривых РРЭП, являются равновесные межатомные расстояния (те значения r , при которых находятся пики электронной плотности), КЧ (определяется по площадям координационных пиков), средние квадратичные смещения атомов (определяются по ширине координационных пиков), а также расстояние, на котором исчезает корреляция в расположении атомов (расстояние r , начиная с которого $\rho(r) = \rho_0$). Последнее обстоятельство может быть использовано для оценки размеров области когерентного рассеяния [4].

Все рентгеновские дифракционные картины для построения экспериментальных кривых РРЭП были получены в молибденовом излучении ($\lambda = 0,71 \text{ Å}$) на дифрактометре высокого разрешения на станции синхротронного излучения в Сибирском центре СТИ (ИЯФ СО РАН) с использованием на дифракционном пучке кристалла-монокроматора Si (1.1.1). Сканирование

проводили в широком интервале углов: от 5 до 135° по 2θ, по точкам с шагом 0,1° и с накоплением большого количества импульсов — около 15 000 импульсов в точке максимума.

В Институте катализа СО РАН создано оригинальное программное обеспечение для расчета, обработки и моделирования кривых РРЭП. Построение и интерпретация кривых осуществляются посредством выбора режима в диалоговом меню. Меню составлено так, чтобы отразить основные этапы расчета: 1) чтение и редактирование исходного файла (есть возможность использования данных с различных дифрактометров); 2) первичная обработка — измерение положения, интенсивности, интегральной полуширины дифракционных пиков; 3) корректировка кривых интенсивности — введение различных поправок; 4) фильтрация данных (использование фурье-разложения); 5) нормировка кривых интенсивности — приведение к электронным единицам.

Особенностями расчета кривых РРЭП, применяемого в наших работах, являются проведение двойной нормировки (по дальней области углов и площади) и использование экспериментальных факторов рассеяния, получаемых при сглаживании экспериментальной дифракционной картины [1, 5].

Сравнение экспериментальных кривых РРЭП с модельными, построенными для предполагаемого фазового состава образца, может уточнить не только фазовый состав (в первую очередь рентгеноаморфных и высокодисперсных материалов), но и особенности структур фаз, присутствующих в материале.

Из химического состава образца и способа его получения предполагается, какие известные соединения могут входить в него в виде отдельных фаз. Из известных структурных данных — параметров элементарной ячейки, пространственной группы, координат атомов и заселенности позиций — для каждой из таких структур проводится расчет межатомных расстояний и КЧ. Затем, определив по формуле (2) необходимые значения k_a , производится расчет площади координационных пиков для одноименных атомов:

$$S = n_a k_a^2 Z_{aa}, \tag{3}$$

для разноименных атомов:

$$S = n_a k_a k_b Z_{ab}, \tag{4}$$

где Z_{aa}, Z_{ab} — КЧ для одноименных и разноименных атомов соответственно.

Как указано выше, экспериментальная кривая РРЭП может быть представлена в виде суммы модифицированных гауссианов. То же верно и для модельных кривых. Такой синтез можно представить в виде

$$4\pi r^2 \rho(r) = \sum_i \frac{S_i}{\sqrt{2\pi b_i^2 (1 + b_i^2 / r_i^2)}} \exp \left[-\frac{(r - r_i)^2}{2b_i^2} \right] \left(\frac{r}{r_i} \right)^2, \tag{5}$$

где r_i — равновесное положение i -го максимума; b_i — среднеквадратичное отклонение; S_i — площадь i -го координационного максимума.

Модельные кривые рассчитывали в программе Mathcad-12. Для получения модельных кривых использовали структурные данные из картотеки ICSD/Retrieve [6]. Расчет межатомных расстояний и координационных чисел проводили по программе ICSD/Retrieve и программе "ПОЛИКРИСТАЛЛ" [7], разработанной в Институте катализа СО РАН.

Апробация процедуры построения модельных кривых проведена на эталонном образце α-Al₂O₃ SRM-676 (порошок), предоставленном Международным центром по дифракционным данным (ICDD) [8]. Модельная [6, № 75559] и рассчитанная из экспериментальной дифракционной картины кривые РРЭП α-Al₂O₃ представлены на рис. 1. Они совпадают с R-фактором 6 % [9].

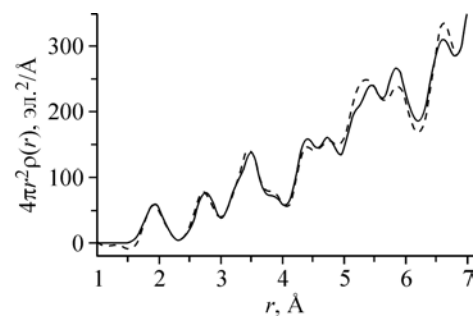


Рис. 1. Экспериментальная (штриховая) и модельная (сплошная линия) кривые РРЭП α-Al₂O₃

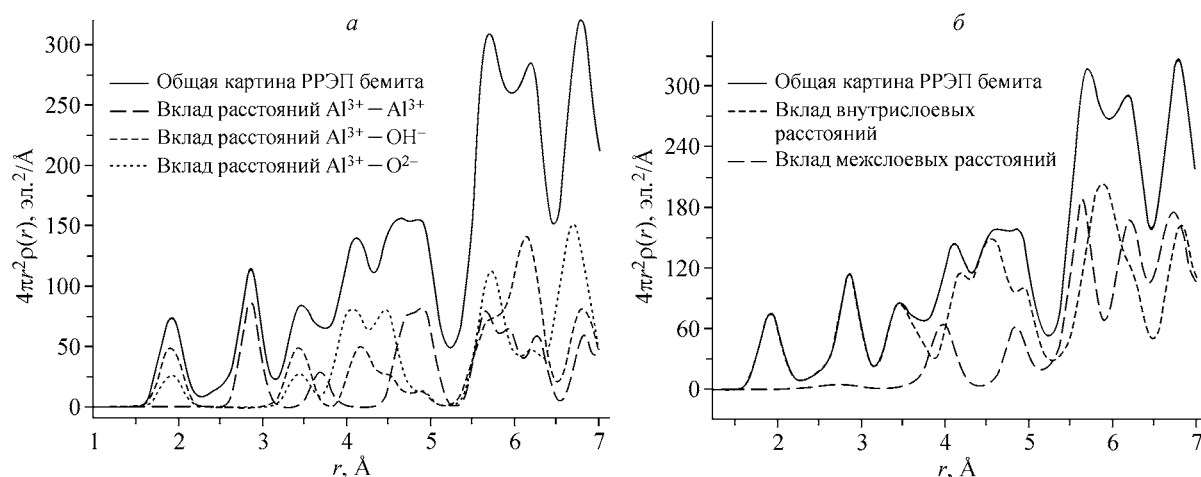


Рис. 2. Модельные кривые РРЭП с составляющими, показывающие вклад отдельных межатомных расстояний (а) и внутрислоевых и межслоевых межатомных расстояний (б)

ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА

Из формулы (5) видно, что, помимо общей кривой, возможно построение "парциальных" составляющих кривой РРЭП, отвечающих расстояниям между определенными типами атомов.

В качестве примера на рис. 2, а показана модельная кривая РРЭП для моногидроксида алюминия (окристаллизованного бемита AlOOH [6, № 200599]) с "парциальными" кривыми, соответствующими расстояниям металл—металл, металл—кислород и металл—ОН-группа. В структуре окристаллизованного бемита атомы алюминия окружены деформированной октаэдрической группировкой из атомов кислорода. Искаженные октаэдры соединяются друг с другом ребрами и вершинами, образуя слои, которые укладываются друг на друга вдоль оси *b* и соединяются друг с другом мультиплетными Н-связями.

Для слоистых структур, примером которых и является бемит, кроме того, можно общую кривую представить в виде составляющих, показывающих вклад межслоевых и внутрислоевых расстояний (см. рис. 2, б). Эта возможность была использована при рассмотрении моделей структуры другого гидроксида алюминия — псевдобемита ($\text{AlOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 0,3 - 2,0$). Как видно из химической формулы, псевдобемит отличается от окристаллизованного бемита содержанием воды в структуре. Однако псевдобемит обладает разупорядоченной структурой и высокой дисперсностью (размеры кристаллитов около 30 Å). Этот материал и является исходным продуктом для получения одного из важнейших носителей для промышленных катализаторов. Различия в структурах окристаллизованного бемита и псевдобемита показаны в [10].

Кривые РРЭП для различных полиморфных модификаций должны отличаться друг от друга, так как они имеют различную структуру, поэтому возможно проведение фазового анализа по кривым РРЭП в случаях, если фазы высокодисперсны. На рис. 3 представлены модельные кривые РРЭП трех фаз ZrO_2 : моноклинной [6, № 68782], кубической [6, № 72955] и тетрагональной [6, № 68781]. Из рисунка видно, что с точки зрения метода РРЭП тетрагональная и кубическая фазы плохо различимы. Отличие кривых РРЭП заключается в расщеплении в тетрагональной фазе первого координационного пика и уширении некоторых координационных пиков, принадлежащих расстояниям цирконий—кислород. Кривая же моноклинной фазы отличается как от кривой РРЭП кубической, так и от тетрагональной фаз. Подробно использование структурных различий высокодисперсных фаз оксидов циркония рассмотрено в [9].

Метод РРЭП был применен для уточнения фазового состава высокодисперсных оксидов и гидрооксидов алюминия. Одним из звеньев технологической цепочки получения оксидов и гидрооксидов алюминия является импульсное термическое разложение гиббсита — $\text{Al}(\text{OH})_3$ [6, № 6162]. Его можно проводить как центробежную термоактивацию (ЦТА) гиббсита [11]. В результате получается рентгеноаморфный гидрооксид алюминия. Анализ эксперимен-

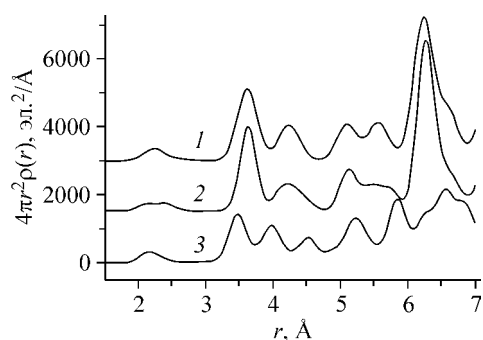


Рис. 3. Модельные кривые РРЭП кубической (1), тетрагональной (2) и моноклинной (3) фаз оксида циркония

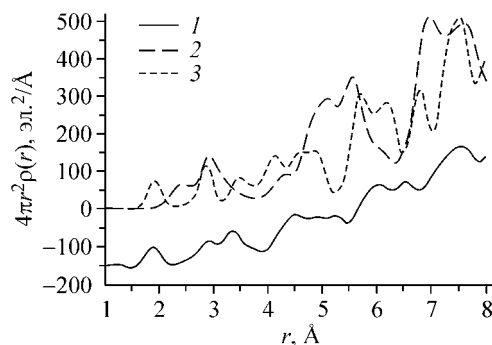


Рис. 4. Экспериментальные кривые РРЭП высокодисперсных продуктов ЦТА гиббсита (1) и модельные кривые байерита (2) и бемита (3)

тальных кривых РРЭП продуктов ЦТА (рис. 4) показал, что в продукте, кроме гидроксооксида алюминия, содержится высокодисперсная фаза байерита, которая не проявляется на дифракционной картине в виде отдельных дифракционных пиков. На кривой РРЭП продукта ЦТА (см. рис. 4, кривая 1) присутствует пик ($r = 5 \text{ \AA}$) в месте расположения интенсивного пика на кривой РРЭП байерита (кривая 2). Отметим, что на кривой 3, построенной для структуры бемита, такое расстояние отсутствует. Это заключение о фазовом составе исходного продукта ЦТА гиббсита объяснило, почему при его регидратации в мягких условиях образуется фаза байерита — уже в исходном продукте присутствуют зародыши этой фазы [12].

Возможно также построение модельной кривой РРЭП для смеси не взаимодействующих фаз, а также для твердых растворов. Сравнение экспериментальной кривой РРЭП твердого раствора и построенной модельной кривой может выявить как изменение структуры ближнего порядка, так и присутствующие в материале высокодисперсные или рентгеноаморфные фазы, не обнаруживаемые на дифракционной картине [13].

Таким образом, применение моделирования кривых РРЭП и сравнение полученных экспериментальных кривых с модельными открывают возможности для более детального изучения как фазового состава, так и локальной структуры таких высокодисперсных веществ, какими, в частности, являются катализаторы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мороз Э.М. // Успехи химии. – 1992. – **61**, № 2. – С. 188 – 203.
2. Скряшевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей. – М.: Высшая школа, 1971.
3. Вайнштейн Б.К. // Кристаллография. – 1957. – **2**, В.1. – С. 29 – 37.
4. Колосов П.Е., Мороз Э.М. // Кинет. и катализ. – 1995. – **36**, № 3. – С. 337 – 341.
5. Рихтер К. Рентгенографическое исследование аморфных и мелкокристаллических катализаторов методом радиального распределения атомов: Дис. ... канд. хим. наук. – Ин-т катализа СО РАН. – Новосибирск, 1973.
6. Банк структурных данных ICSD/Retrieve 2.01 by Dr. M. Berndt.
7. Цыбуля С.В., Черепанова С.В., Соловьева Л.П. // Журн. структур. химии. – 1996. – **37**, № 2. – С. 379 – 382.
8. Картоотека JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies) – ICDD (International Centre for Diffraction Data), 1997.
9. Зюзин Д.А. Локальная структура гидроксидных и оксидных соединений циркония и церия: Дис. ... канд. хим. наук. / Ин-т катализа СО РАН. – Новосибирск, 2005.
10. Moroz E.M., Shefer K.I., Zyuzin D.A. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. – 2006. – **87**, N 2. – P. 367 – 375.
11. Pinakov V.I., Stoyanovsky O.I., Tanashev A.B. et al. // Chem. Eng. J. – 2005. – **107**, N 1—3. – P. 157.
12. Shefer K.I., Moroz E.M., Zyuzin D.A. et al. // Zeitschr. Kristallogr. – In press.
13. Frolova Yu.V., Kochubey D.I., Kriventsov V.V. et al. // Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. – 2005. – **A543**. – P. 127 – 130.