

УДК 548.736.3

**ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ КРИВЫХ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ С УЧЕТОМ ОСОБЕННОСТЕЙ
РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА**

© 2010 В.П. Пахарукова*, Э.М. Мороз, Д.А. Зюзин

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 5 марта 2009 г.*

Описан метод построения модельных кривых радиального распределения электронной плотности (РРЭП) по известным структурным данным с включением в него процедуры расчета волн обрыва, всегда возникающих на экспериментальной кривой РРЭП из-за ограничения пределов интегрирования при Фурье-преобразовании кривой рассеяния рентгеновских лучей. Введение такой процедуры повышает прецизионность сравнительного метода РРЭП, используемого для уточнения фазового состава нанодисперсных материалов и определения особенностей локальной структуры фаз по сравнению с их хорошо окристаллизованными аналогами. На примере образцов диоксида церия разной дисперсности показана возможность применения этого метода для определения особенностей локальной структуры.

Ключевые слова: радиальное распределение электронной плотности, высокодисперсные материалы, локальная структура, диоксид церия.

ВВЕДЕНИЕ

Важным этапом исследования новых функциональных наноматериалов является полный анализ особенностей их структуры в связи с конкретными условиями синтеза и целевых свойств. Как правило, информацию о структуре кристаллических материалов получают с использованием рентгеновской дифракции. Однако обычные рентгенографические методы характеризуют только усредненную структуру, тогда как часто особенные функциональные свойства наноматериалов определяются искажением их локальной структуры (ближнего порядка атомов). Кроме того, методы, основанные на анализе положения и интенсивности дифракционных пиков, в частности, полнопрофильный анализ (ППА), малоэффективны для изучения высокодисперсных материалов, поскольку характерной особенностью их рентгенограмм является большой фон, широкие и малоинтенсивные пики.

Эффективным методом структурного исследования наноматериалов является рентгенографический метод радиального распределения электронной плотности (РРЭП) [1—3] или метод распределения парных функций (PDF — pair distribution function) [4, 5], основанный на интегральном анализе всей кривой рассеяния рентгеновских лучей. Радиальное распределение парных функций — это одномерная функция межатомных расстояний, или линейное представление сферически-симметричной функции Паттерсона. Пики кривой РРЭП представляют собой максимумы электронной плотности, их площади связаны с координационными числами, положения характеризуют наиболее вероятные равновесные межатомные расстояния ближнего порядка атомов в исследуемом материале.

При исследовании наноматериалов для уточнения их фазового состава и определения особенностей локальной структуры фаз по сравнению с хорошо окристаллизованными аналогами

* E-mail: verapakh@catalysis.ru

ранее был предложен эффективный сравнительный метод [6]. В его основе лежит сопоставление экспериментальной кривой РРЭП с модельными, рассчитанными для структуры предполагаемых фаз изучаемого образца. Однако предложенный метод имеет недостаток, связанный с разными способами получения экспериментальных и модельных кривых РРЭП. На экспериментальных кривых, построенных с использованием Фурье-преобразования кривой интенсивности рассеяния рентгеновских лучей, появляются волны "обрыва" из-за ограниченности получаемых рентгенографических данных. В расчете модельных кривых нет процедуры Фурье-преобразования, они не включают дополнительные ложные максимумы, а содержат только пики структуры. В связи с этим сопоставление экспериментальных и модельных кривых может привести к ошибкам в определении фазового состава и изменений локальной структуры. Таким образом, в сравнительном методе проблема точной идентификации ложных пиков очень важна. В данной работе предложена процедура усовершенствования используемого сравнительного метода путем учета и включения дополнительных пиков "обрыва" в рассчитываемые модельные кривые.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Как уже было сказано, метод РРЭП основан на зависимости между функцией радиального распределения атомной либо электронной (в зависимости от нормировки) плотности $\rho(r)$ и интенсивностью когерентного рассеяния рентгеновских лучей, исправленной на фон, поляризацию, поглощение, комптоновское рассеяние. При нормировке на электроны эта зависимость выражается формулой

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s i(s) \sin(sr) ds, \tag{1}$$

где $\rho_0 = (\sum n_a k_a^2) d N_A / M$ — средняя электронная плотность; d — пикнометрическая плотность; k_a — эффективная рассеивающая способность, или эффективное количество электронов в атоме типа "a" по отношению к количеству электронов самого легкого атома, рассчитываемое по формуле Вайнштейна [7]; n_a — количество атомов "a" в формульной единице изучаемого вещества; N_A — число Авогадро; M — молярный вес; $s = (4\pi \sin\theta) / \lambda$ — вектор обратного пространства; θ — угол Вульфа—Брэгга; λ — длина волны излучения; $i(s)$ — структурная часть интенсивности рассеяния. Подробно экспериментальные условия получения кривой интенсивности рассеяния рентгеновских лучей, этапы ее обработки, вводимые поправки, способы нормировки и стадии расчета кривой РРЭП описаны в работах [1, 3, 6].

Как сказано выше, положения пиков получаемой экспериментальной кривой РРЭП соответствуют равновесным межатомным расстояниям, а площади S связаны с координационными числами Z формулами:

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

$$S = n_a k_a k_b Z_{ab}, \tag{3}$$

в случае одного и разного типа атомов соответственно.

В рассматриваемом нами сравнительном методе построение модельных кривых состоит из нескольких этапов [6]. Из известных структурных данных для хорошо окристаллизованных материалов (параметров элементарной ячейки, пространственной группы, координат атомов и заселенности позиций) получают межатомные расстояния и координационные числа и после определения значений k_a по формулам (2) и (3) рассчитывают площади координационных пиков. Модельная кривая РРЭП представляется в виде суммы модифицированных функций Гаусса:

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

где r_i — рассчитанное положение i -го координационного максимума; S_i — его площадь; b_i —

среднеквадратичное отклонение, или дисперсия, являющаяся варьируемым параметром, определяемым шириной координационных пиков на экспериментальной кривой РРЭП. При таком способе расчета легко получать "парциальные" модельные кривые РРЭП, характеризующие расстояния между определенными типами или группами атомов, что позволяет при дальнейшем сравнении обнаружить на экспериментальных кривых изменения в определенных фрагментах структуры, таких как катионная и анионная подрешетки, отдельные слои в слоистых структурах и т.д. [6, 8].

Как видно из формул (4) и (1), модельные и экспериментальные кривые отличаются способом расчета. Известно, что одной из основных проблем при получении экспериментальных кривых РРЭП является проблема "обрыва" при Фурье-преобразовании кривой интенсивности. Экспериментально нельзя измерить рассеяние рентгеновских лучей в бесконечных пределах, максимальный угол измерения на практике составляет 140° по 2θ . Уменьшение бесконечных пределов интегрирования в формуле (1) от s_{\min} до s_{\max} неизбежно приводит к появлению на экспериментальной кривой РРЭП волн обрыва: симметрично по обе стороны от каждого истинного максимума электронной плотности появляются дополнительные пики. Их амплитуда зависит от амплитуды основного пика, а расположение определяется по формуле

$$r = r_0 \pm \frac{2n + 0,5}{s_{\max}} \pi, \quad (5)$$

где s_{\max} — максимальное значение модуля вектора обратного пространства; r_0 — положение истинного максимума; $n = 1, 2, 3 \dots$ — порядок ложного максимума. Дополнительные пики попадают в область расположения соседних истинных максимумов и перекрываются с ними.

Избавиться от ложных пиков на экспериментальной кривой РРЭП невозможно, но так как их положение зависит от пределов интегрирования, их можно выявить. Обычно проводят демпфирование ложных пиков путем введения искусственного температурного фактора $f_t = e^{-bs^2}$, на который умножается функция интенсивности $i(s)$ при расчете экспериментальной кривой РРЭП. Однако такой способ неэффективен, так как при этом размываются и истинные пики, что приводит к потере разрешения пиков. Особые сложности появляются при изучении структур, включающих тяжелые и легкие атомы, когда интенсивные ложные пики обрыва от сильных максимумов, принадлежащих расстояниям между тяжелыми атомами, налагаются на слабые максимумы, характеризующие расстояния между легкими атомами. Таким образом, для получения корректной информации о структуре таких материалов необходимо точно учитывать пики обрыва.

Наиболее целесообразным и правильным, с нашей точки зрения, является сравнение модельных и экспериментальных кривых РРЭП, которые включают одинаковые пики обрыва.

В работе [9] подробно рассматривается влияние обрыва пределов интегрирования на рассчитываемую экспериментальную кривую РРЭП. Функцию РРЭП можно представить в виде:

$$4\pi r^2 \rho(r) = G(r)r + 4\pi r^2 \rho_0. \quad (6)$$

Введение конечных пределов интегрирования приводит к изменению вида функции межатомных расстояний $G(r)$. Итоговая функция $G^*(r)$ представляется в виде математической свертки истинной функции $G(r)$ и функции обрыва $g(r)$, зависящей от пределов интегрирования:

$$G^*(R) = \int_{-\infty}^{\infty} G(r)g(R-r)dr, \quad (7)$$

$$g(r) = \frac{\sin(rs_{\max})}{\pi r}. \quad (8)$$

Математическое описание влияния эффекта обрыва на получаемую экспериментальную функцию РРЭП целесообразно использовать и при расчете модельных кривых РРЭП. В этом случае для построения модельных кривых, содержащих волны обрыва, на основании структурных данных сначала рассчитываются модельные функции межатомных расстояний $G(r)$ по формуле

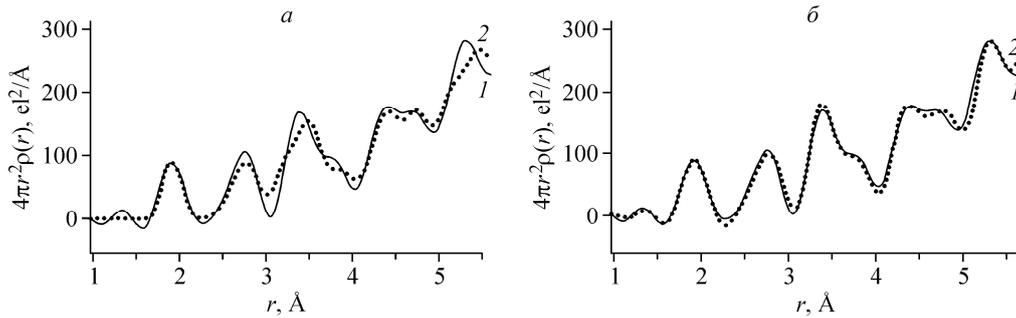


Рис. 1. Экспериментальная кривая РРЭП для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) в сравнении с модельной (2): а — рассчитанной без учета волн обрыва; б — рассчитанной с учетом волн обрыва

$$G(r) = \sum_i \frac{S_i}{\sqrt{2\pi b_i^2} \left(1 + \frac{b_i^2}{r_i^2}\right)} \exp\left[-\frac{(r-r_i)^2}{2b_i^2}\right] \frac{r}{r_i^2} - 4\pi r \rho_0. \quad (9)$$

Затем осуществляется процедура их математической свертки по формуле (7) с функцией обрыва (8), которая зависит от максимального значения модуля вектора обратного пространства, определяемого условиями рентгенографического эксперимента. Итоговую модельную функцию радиального распределения электронной плотности рассчитывают по формуле

$$4\pi r^2 \rho_{\text{мод}}(r) = G_{\text{мод}}^*(r)r + 4\pi r^2 \rho_0. \quad (10)$$

Предложенная процедура расчета модельных кривых с учетом эффекта обрыва была опробована на эталонном образце $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, предоставленном Международным центром по дифракционным данным (ICDD). Сравнение полученной экспериментальной кривой с модельной кривой РРЭП, не включающей ложные пики, показывает их плохое соответствие (рис. 1, а), тогда как модельная кривая, построенная с учетом волн обрыва, хорошо совпадает с экспериментальной кривой РРЭП (рис. 1, б). Важным моментом является то, что в используемом нами сравнительном методе с процедурой введения ложных пиков в модельную кривую мы не подвергаем экспериментальную кривую РРЭП операции демпфирования, искажающей ее профиль.

ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА

Предложенная процедура построения модельных кривых РРЭП была использована для изучения особенностей локальной структуры образцов CeO_2 различной дисперсности. Были исследованы крупнокристаллический образец I производства "Merck" с размером области когерентного рассеяния $D \geq 1000 \text{ \AA}$ и высокодисперсные образцы II ($D = 50 \text{ \AA}$) и III ($D = 120 \text{ \AA}$), приготовленные методом Пекини [10] с прокаливанием при $280 \text{ }^\circ\text{C}$ и терморазложением нитрата церия при $350 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно.

Структура CeO_2 — типичный представитель структур с сильно различающимися рассеивающими способностями ее атомов. Как было сказано, ложные пики обрыва в таких случаях искажают экспериментальную кривую РРЭП. Поэтому при изучении влияния дисперсности и способа синтеза на параметры локальной структуры особенно важно точно идентифицировать ложные пики обрыва и избежать потери разрешения кривой при ее расчете. На рис. 2 проиллюстрировано искажение формы пика, соответствующего межатомному расстоянию Ce—O , при изменении пределов интегрирования (рис. 2, а), которое сохраняется и при размытии пиков введением демпфирующего множителя (см. рис. 2, б).

Анализ дифракционных картин, полученных на медном монохроматизированном излучении, методом ППА показал, что усредненная структура рассматриваемых образцов CeO_2 независимо от их дисперсности с высокой степенью достоверности (R -фактор $\sim 3 \%$) описывается в рамках кубической структуры флюоритного типа (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $a = 5,411 \text{ \AA}$).

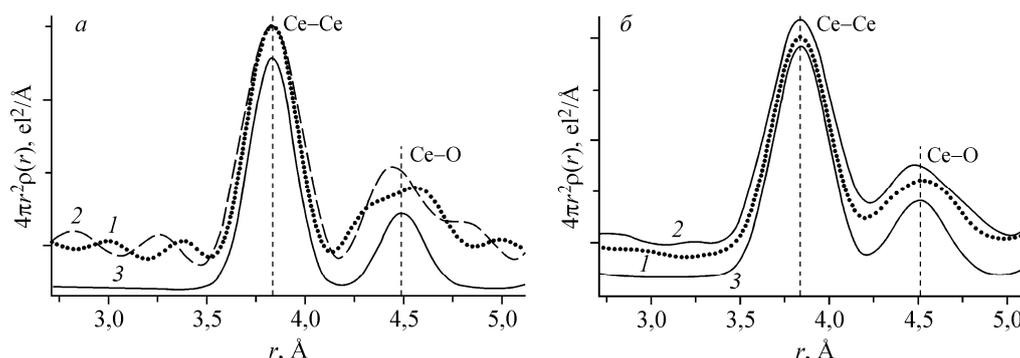


Рис. 2. Экспериментальные кривые РРЭП для образца CeO_2 , построенные при разных максимальных значениях вектора обратного пространства $s_{\text{max}} = 17,6 \text{ \AA}^{-1}$ (1) и $s_{\text{max}} = 14,6 \text{ \AA}^{-1}$ (2) в сравнении с модельной кривой РРЭП (3), рассчитанной по формуле (4) и не содержащей волн обрыва: а — построение без введения демпфирующего множителя; б — построение с введением демпфирующего множителя

Рентгенографические данные для расчета экспериментальных кривых РРЭП получены на дифрактометре высокого разрешения в Сибирском центре синхротронного излучения (ИЯФ СО РАН, Новосибирск). Эксперименты проведены с использованием излучения с $\lambda = 0,7 \text{ \AA}$ в интервале углов $3\text{--}138^\circ$ по 2θ . Для расчета модельных кривых использовали структурные данные, представленные в базе данных ICSD для WWW [11]. Расчет межатомных расстояний и координационных чисел проводили с использованием базы ICSD для WWW [11] и программы ПОЛИКРИСТАЛЛ, разработанной в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН [12].

На рис. 3 приведена кривая РРЭП I для хорошо окристаллизованного CeO_2 , рассчитанная без введения демпфирующего множителя, в сравнении с модельной кривой, построенной с учетом эффекта обрыва. Полное соответствие модельной и экспериментальной кривых РРЭП указывает и на то, что ближний порядок атомов в крупнокристаллическом диоксиде церия соответствует идеальной флюоритоподобной структуре. Положения ложных максимумов полностью совпадают на обеих кривых, что свидетельствует, с одной стороны, об эффективности используемой методики построения модельных кривых, с другой — о возможности применения метода РРЭП для изучения локальной структуры не только аморфных, как это обычно принято, но и высокодисперсных, и хорошо окристаллизованных материалов.

При исследовании высокодисперсных образцов сравнительным методом РРЭП выявлены особенности в их локальной структуре. В самом дисперсном образце II ($D = 50 \text{ \AA}$) зафиксированы наибольшие изменения ближнего порядка атомов как в катионной, так и в анионной подре-

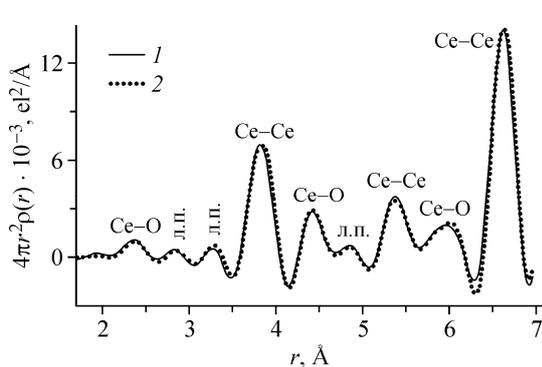


Рис. 3. Кривые РРЭП I образца CeO_2 ($D > 1000 \text{ \AA}$): экспериментальная (1) и модельная, рассчитанная с учетом волн обрыва (2) (л.п. — ложные пики обрыва, $s_{\text{max}} = 14,6 \text{ \AA}^{-1}$)

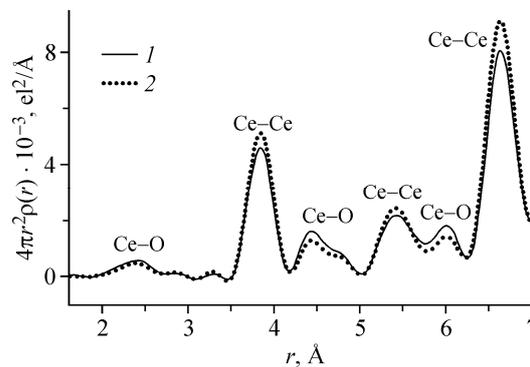


Рис. 4. Кривые РРЭП II образца CeO_2 ($D = 50 \text{ \AA}$): экспериментальная (1) и модельная, рассчитанная с учетом волн обрыва (2) ($s_{\text{max}} = 14,6 \text{ \AA}^{-1}$)

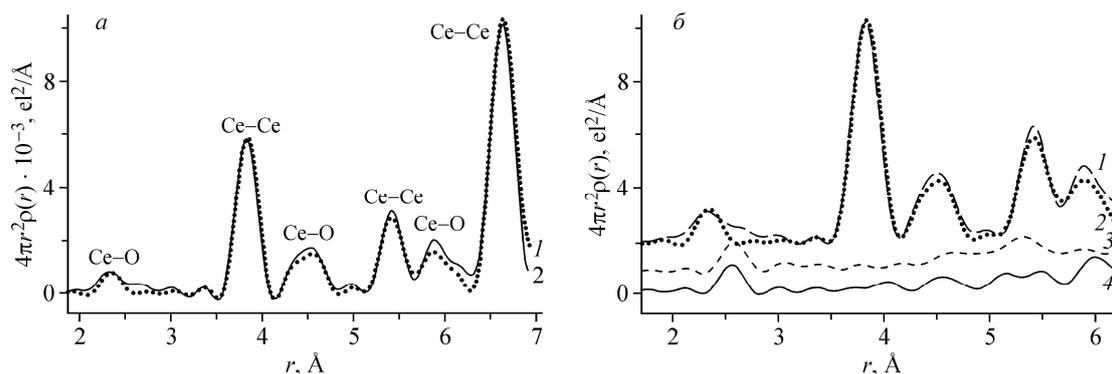


Рис. 5. Экспериментальная кривая РРЭП III образца CeO_2 (1) в сравнении с а — модельной кривой РРЭП для диоксида церия, рассчитанной с учетом волн обрыва (2) ($s_{\text{max}} = 17,6 \text{ \AA}^{-1}$); б — парциальными модельными кривыми для нитрата (3) и гидроксида церия (4) ($s_{\text{max}} = 17,6 \text{ \AA}^{-1}$)

шетках. Наблюдается уменьшение координационного числа для расстояний металл—металл, по-видимому, вследствие сильного разупорядочения из-за малого размера кристаллитов и увеличение координационного числа кислородного окружения атомов металла (рис. 4). Дополнительная электронная плотность в области пиков, соответствующих межатомным расстояниям между ионами металла и кислорода, наблюдается и на экспериментальной кривой РРЭП образца III ($D = 120 \text{ \AA}$), полученного терморазложением нитратной соли церия (рис. 5, а).

Дополнительные пики могут быть обусловлены присутствием в анионной подрешетке оксидов остаточных анионных групп от солей предшественников. Это могут быть OH^- - и NO_3^- -группы, и тогда в структуре появляются расстояния Ce—OH^- и Ce—NO_3^- . Для выявления такого дефекта анионной подрешетки по структурным данным базы ICSD были построены парциальные модельные кривые РРЭП, характеризующие расстояния Ce—NO_3^- и Ce—OH^- в нитрате и гидроксида церия. Эти кривые сопоставлены с экспериментальной кривой РРЭП образца III на рис. 5, б. Из рисунка видно, что добавочная электронная плотность действительно связана с появлением расстояний между катионами церия и названными анионными группами.

Для подтверждения данных о составе анионной подрешетки было дополнительно проведено исследование образца III методом ИК спектроскопии. Оно подтвердило наличие остаточных анионных групп в оксиде. Из представленных на рис. 6 ИК спектров видно, что в образце III, полученном из нитрата церия, присутствует много адсорбированной воды (полосы поглощения (п.п.) 3430 и 1625 см^{-1}). Также в этом образце присутствуют карбонатные группы (п.п. 1340 , 1505 , 1550 см^{-1}). Высокая дисперсность и развитая поверхность оксида могут способствовать дополнительной адсорбции воды и CO_2 с образованием карбонатов на поверхности. Кроме того, в спектре наблюдаются линии, характерные для колебаний в нитратных группах (интенсивная п.п. 1385 см^{-1} , а также п.п. 1055 см^{-1}). Отметим, что в крупнокристаллическом образце I, на экспериментальной кривой РРЭП которого не наблюдается изменений по сравнению с модельной (см. рис. 3), по ИК спектрам (см. рис. 6) содержание воды и карбонатных групп минимально, а нитратные группы отсутствуют.

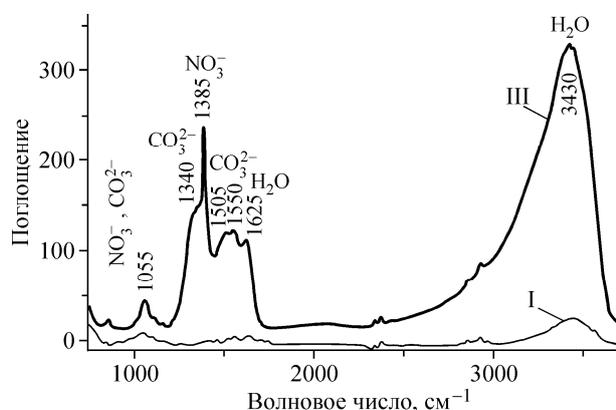


Рис. 6. ИК спектры образцов I и III CeO_2

Таким образом, в структуре высокодисперсного образца CeO_2 , полученного терморазложением нитратной соли, разупорядочена только анионная подрешетка из-за вхождения в нее остаточных NO_3^- - и OH^- -групп. Такие дефекты анионной подрешетки, как было показано на примере диоксида циркония [13], стабилизируют высокодисперсное состояние оксидов. Термическая обработка приводит к удалению дефектов, спеканию частиц и уменьшению поверхности.

Таким образом, использование модельных кривых РРЭП, построенных с учетом эффекта обрыва, позволило дифференцировать добавочные пики экспериментальной кривой РРЭП на ложные максимумы, обусловленные волнами обрыва, и истинные пики, определяемые особенностями структуры. Сравнительным методом с усовершенствованным расчетом модельных кривых РРЭП выявлены особенности локальной структуры образцов CeO_2 , обусловленные высокой дисперсностью и способом получения.

ВЫВОДЫ

Для уточнения фазового состава и определения особенностей локальной структуры наноматериалов сравнительным методом РРЭП предложена процедура построения модельных кривых РРЭП по известным структурным данным с включением в них ложных пиков, возникающих на экспериментальной кривой РРЭП из-за эффекта обрыва при Фурье-преобразовании. Такое построение исключает недостаток сравнительного метода, связанный с различием способов расчета экспериментальных и модельных кривых, делает его более прецизионным и расширяет возможности для исследования не только высокодисперсных, но и окристаллизованных материалов. Метод может быть использован для получения первичной информации о структуре (наиболее характерных в ней межатомных расстояниях) вновь синтезированных материалов независимо от их дисперсности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мороз Э.М. // Успехи химии. – 1992. – **61**, № 2. – С. 188.
2. Moroz E.M., Zyuzin D.A. // Z. Kristallogr. Suppl. – 2007. – **26**. – S. 273.
3. Мороз Э.М. Развитие рентгенографических методов исследования высокодисперсных систем. Изучение структуры и субструктуры оксидных и углеродных носителей и нанесенных металлических катализаторов на их основе: Дис. ... д.х.н. – Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 1989.
4. Egami T. In: Local Structure from Diffraction / Eds. S.J.L. Billinge, M.F. Thorpe. – N. Y.: Plenum, 1998. – P. 1 – 21.
5. Egami T., Billinge S.J.L. Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials. – UK, Oxford: Pergamon Press, 2003.
6. Мороз Э.М., Зюзин Д.А., Шефер К.И. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 2. – С. 269.
7. Вайнштейн Б.К. // Кристаллография. – 1957. – **2**, № 1. – С. 29.
8. Мороз Э.М., Зюзин Д.А., Шефер К.И., Исупова Л.А. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 4. – С. 754.
9. Warren B.E., Mozzi R.L. // J. Appl. Crystallogr. – 1975. – **8**, N 3. – P. 674.
10. Pechini M.P. // Patent № 3.300.697, USA, 1967.
11. ICSD-www database. Copyright by Fachinformationszentrum (FIZ), Karlsruhe, 2007.
12. Цыбуля С.В., Черепанова С.В., Соловьева Л.П. // Журн. структур. химии. – 1996. – **37**, № 2. – С. 379.
13. Зюзин Д.А., Мороз Э.М., Иванова А.С. и др. // Кинетика и катализ. – 2004. – **45**. – С. 780.