

УДК 539.1.06, 544.022.6, 544.022.51

Рентгеновская спектроскопия поглощения – инструмент для исследования и создания новых материалов

Д. И. КОЧУБЕЙ, В. В. КАНАЖЕВСКИЙ

Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: kochubey@catalysis.ru

Аннотация

Несмотря на обилие доступных экспериментальных методик, спектроскопия рентгеновского поглощения зачастую остается единственным приемлемым средством для решения ряда задач: исследование рентгеноаморфных субстанций, определение фазового состава на нижнем пределе концентраций примесных образцов, установление валентного состояния элемента при его низком содержании в пробе (доли массовых процентов). В настоящем обзоре представлена теория и приведены примеры удачного применения методами EXAFS и XANES для решения сложных задач.

Ключевые слова: EXAFS, XANES, рентгеновская спектроскопия поглощения, наночастицы платины, наночастицы золота, сульфат молибдена, оксихлорид циркония в серной кислоте, валентное состояние кобальта в соединениях, рутений-рубидиевые катализаторы

Оглавление

Введение	21
Теория EXAFS-спектроскопии	22
Поглощение рентгеновского излучения веществом	22
Рассеяние фотоэлектрона	23
Методика выделения дальней тонкой структуры спектров	24
Методика определения структурных характеристик	24
Особенности экспериментальных методик EXAFS	25
Источник рентгеновского излучения	25
Устройство спектрометра	26
Получение экспериментальных данных	27
Подготовка образцов	27
Управление спектрометром и запись спектров	28
Расчет амплитуд и фаз	28
Моделирование экспериментальных спектров	29
Применение метода EXAFS для задач исследования наноматериалов	30
Определение фазового состояния	30
Определение валентного состояния	34
Заключение	35

ВВЕДЕНИЕ

При создании новых материалов или их серийном выпуске требуется определять их физико-химические параметры. Это требова-

ние относится и к наноматериалам, однако в этом случае применять ранее разработанные методы зачастую невозможно. В частности, для наноматериалов с характерными размерами менее 100–10 нм традиционные рент-

геновские методы непригодны ввиду их так называемой рентгеноаморфности (хотя в реальности они имеют кристаллическое строение). Для определения структуры таких материалов и фазового состава входящих в них компонентов в последние 30 лет используется метод рентгеновской спектроскопии поглощения (EXAFS-спектроскопия).

Определение валентного состояния элементов, входящих в состав наноматериалов (в первую очередь, нанокompозитных), также может быть проблематичным по причине низкого содержания изучаемого элемента в материале. Измерения валентного состояния с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии возможны, как правило, при концентрациях исследуемого элемента не менее нескольких атомных процентов. В настоящее время эта проблема решается также путем использования рентгеновской спектроскопии поглощения, но в несколько ином по сравнению с EXAFS-спектроскопией варианте (так называемая XANES-спектроскопия).

При исследовании композитных многофазных наноматериалов определение фазового состава может быть затруднено даже в случае материалов, содержащих хорошо окристаллизованные фазы, ввиду большого количества фаз или низкого содержания исследуемой фазы. Традиционные рентгеновские дифракционные методы позволяют проводить фазовый анализ не более чем для пяти фаз в исследуемом объекте и при содержании фазы не менее 5 %.

Известно [1–3], что энергетическое положение особенностей дальней тонкой структуры (ДТС) в рентгеновских спектрах поглощения (РСП) определяется, в первую очередь, природой и геометрией расположения атомов ближайшего окружения по отношению к поглощающему атому. Первое теоретическое объяснение природы ДТС РСП (или EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Structure) было дано в работе [4]. В последующем теория ДТС РСП рассматривалась авторами [5–7]. Большой вклад в ее развитие внесли и советские ученые. Так, в 1940-х гг. значительное развитие теория ДТС РСП получила в работах [8, 9]. Дальнейший важный шаг был сделан в 1960-х гг. авторами [10–13]. На сегодняшний день большой интерес к ДТС РСП, как в плане практичес-

кого применения, так и дальнейшего развития теоретического описания механизмов формирования рентгеновского спектра вдали от начала края поглощения, отражен в работах [14–16]. Их авторы убедительно показали, что изучение ДТС рентгеновских спектров не только интересно с точки зрения спектроскопии, но и может быть использовано для изучения структуры ближайшего окружения поглощающего атома.

ТЕОРИЯ EXAFS-СПЕКТРОСКОПИИ

Поглощение рентгеновского излучения веществом

Ослабление интенсивности рентгеновского излучения с длиной волны порядка 1–10 Å в веществе, содержащем атомы со средними порядковыми номерами ($Z \sim 15-40$), обусловлено так называемым истинным поглощением рентгеновских лучей [1]. Зависимость интенсивности излучения, прошедшего расстояние x через вещество с атомной массой A и плотностью ρ , к падающему на 1 см² описанного вещества в общем виде выглядит как

$$\frac{I_x}{I_0} = \exp(-\mu_m m) = \exp\left(-\mu_a \frac{\rho N_A}{A} x\right)$$

где m – масса вещества, через которое проходит излучение; N_A – число Авогадро; μ_m – массовый коэффициент поглощения, обычно наблюдаемый в эксперименте; μ_a – атомный коэффициент поглощения. По сути, атомный коэффициент поглощения представляет собой площадь эффективного сечения атома для поглощения рентгеновских лучей [1]. Его можно рассматривать как сумму атомных коэффициентов поглощения μ_q для соответствующих уровней атома.

В теории рентгеноструктурных методов уровни энергии обозначаются следующим образом: $K - 1s (^2S_{1/2})$, $L_I - 2s (^2S_{1/2})$, $L_{II} - 2p (^2P_{1/2})$, $L_{III} - 2p (^2P_{3/2})$, $M_I - 3s (^2S_{1/2})$ и т. д. Аналогично обозначаются соответствующие переходы, вызванные ионизацией электронов с упомянутых уровней.

Атомный коэффициент зависит от природы поглощающего атома (Z) и длины волны поглощенного излучения λ [1]:

$$\mu_q \sim C(\lambda_q) Z^4 \lambda^3$$

где C – коэффициент, который зависит от длины волны и изменяется при переходе

через значения $\lambda_K, \lambda_L, \lambda_M$ и т. д., соответствующие длинам волн, которые вызывают ионизацию определенных уровней энергии. Известно, что по мере увеличения параметра λ коэффициент поглощения монотонно растет, а при $\lambda = \lambda_q$ он резко уменьшается. Последнее обусловлено скачком поглощения, вызванным ионизацией электронного уровня. Такие скачки поглощения называются краями поглощения.

Рассеяние фотоэлектрона

Коэффициент рентгеновского поглощения μ_q может быть вычислен по известной формуле для атомного поглощения [17, 18]:

$$\mu_q = 4N_0\pi^2l^2 \left(\frac{\omega}{c}\right) \left| \langle \psi_j | z | \psi_q \rangle \right|^2 \rho(T)$$

где N_0 – число атомов в единице объема вещества; ψ_j, ψ_q – волновые функции конечного и начального состояний фотоэлектрона соответственно; ω – частота поглощаемого рентгеновского фотона; $\rho(T)$ – плотность конечных состояний.

Значение m_q для определенной энергии $T = h\nu - E_q$ (где E_q – энергия уровня q) будет зависеть от характера волновой функции конечного состояния вблизи поглощающего атома, так как именно в этой области локализована волновая функция начального состояния. Следовательно, значение матричного элемента $|\dots|^2$ определяется величиной волновой функции ψ_j в области локализации волновой функции начального состояния ψ_q (совпадающей, например, с $1s$ -функцией в случае K -края поглощения).

На амплитуду функции ψ_j в той или иной области молекулы или кристалла влияет ин-

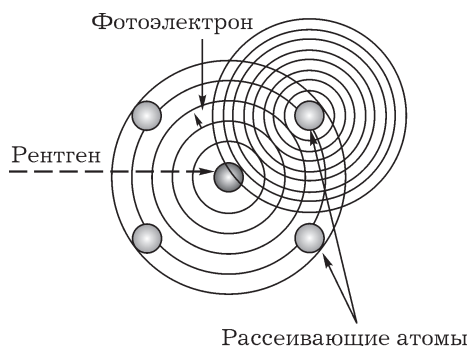


Рис. 1. Схема рассеяния фотоэлектрона на ближайшем окружении поглощающего рентгеновский квант атома.

терференция первичной и рассеянной волн (рис. 1). Изменение величины μ_q в зависимости от энергии выбитого электрона (T) и обуславливает дальнюю тонкую структуру рентгеновского спектра поглощения (EXAFS) вдали от края поглощения (за пределами диапазона в 10 эВ, носящего название XANES – X-ray Absorption Near Edge Structure).

Интерференционные эффекты взаимодействия первичной и отраженной волн определяются, прежде всего, взаимным расположением атома, испустившего фотоэлектрон, и атомов, которые участвуют в рассеянии. Очевидно, что характер отражения электронной волны от окружающих атомов будет зависеть от их природы. Именно эти особенности EXAFS могут быть использованы для изучения геометрии ближнего порядка широкого класса объектов, в том числе таких не простых для большинства структурных методов исследования объектов, как высокодисперсные катализаторы или катализаторы с низким содержанием исследуемого компонента (сотые доли процентов).

Основные особенности спектра EXAFS – модуляции, вызванные изменением матричного элемента монотонной (вне края поглощения) зависимости $\rho(T)$. Реально наблюдаемая на экспериментальных кривых тонкая структура коэффициента рентгеновского поглощения является суммой осцилляционных вкладов от атомов, находящихся на разных расстояниях от поглотившего рентгеновский квант атома (рис. 2).

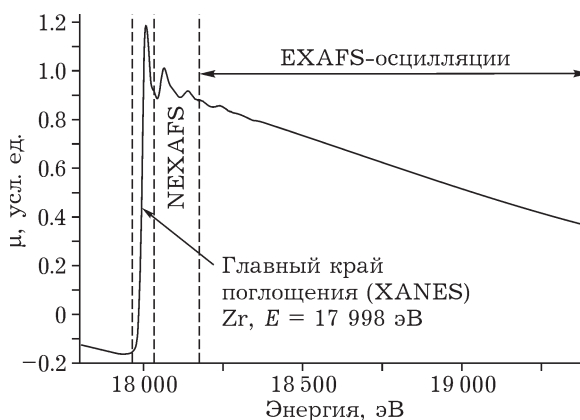


Рис. 2. Спектр поглощения K -края циркония (оксид циркония кубической модификации).

Методика выделения дальней тонкой структуры спектров

Дальняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения $\chi(k)$ (в практике EXAFS-спектроскопии преимущественно оперируют терминами волновых векторов, нежели волновых чисел) определяется следующим выражением:

$$\chi(k) = \mu(k) - \mu_0(k) / [\mu_0(k) - \mu_1(k)]$$

где k – модуль волнового вектора фотоэлектрона; $\mu(k)$ – полученный экспериментально коэффициент поглощения образца; $\mu_1(k)$ – коэффициент поглощения, определяемый всеми процессами, за исключением фотоионизации исследуемой электронной оболочки атома (ионизация более высоколежащих электронных уровней, ионизация других химических элементов, рассеяние); $\mu_0(k)$ – коэффициент поглощения, наблюдаемый при отсутствии соседних атомов около поглощающего. Процедура выделения осцилляций EXAFS представлена на рис. 3.

Волновой вектор фотоэлектрона задается соотношением

$$k = \left(\frac{2m_e(h\nu - E_0)}{\hbar^2} \right)^{1/2}$$

где $h\nu$ – энергия падающих рентгеновских квантов; E_0 – потенциал ионизации при поглощении рентгеновского кванта; \hbar – постоянная Планка. Для построения зависимости $\mu_1(h\nu)$ предкраевая часть спектра поглощения $\mu(h\nu)$ при $h\nu < E_0$ экстраполируется на область

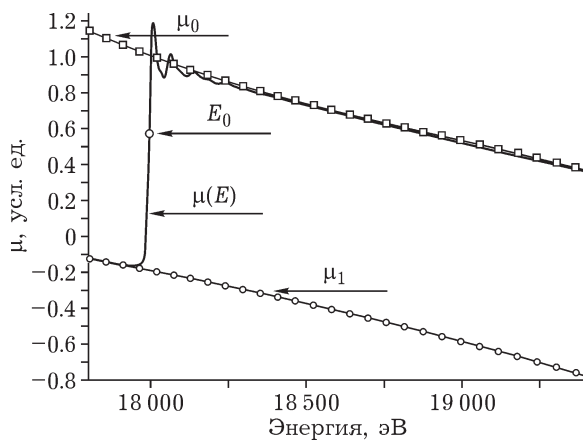


Рис. 3. Аппроксимация предкраевой области и области за К-краем циркония (оксид циркония кубической модификации).

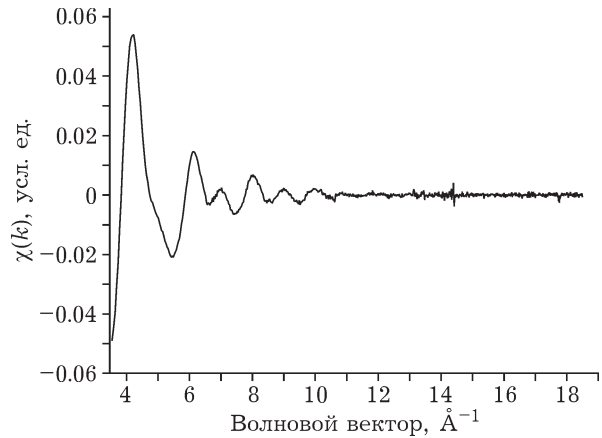


Рис. 4. Дальняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения К-края циркония (оксид циркония кубической модификации).

$h\nu > E_0$. При этом $\mu_1(h\nu)$ определяется по методу наименьших квадратов в виде полиномов типа Викторина: $C(h\nu)^{-3} + D(h\nu)^{-4}$. Плавная часть коэффициента поглощения $\mu(h\nu)$ рассчитывается при помощи кубических сплайнов (полиномов третьей степени). В качестве начальной точки E_0 , определяющей точку на экспериментальном спектре, которая соответствует фотоэлектронам с $k = 0$, задается точка перегиба на краю спектра поглощения, которая соответствует положению максимума первой производной $\mu(k)$.

Благодаря нормировке коэффициента поглощения, $\chi(k)$ становится функцией поглощения одного атома (рис. 4). Нормировка осуществляется делением коэффициента поглощения на величину скачка поглощения на крае: $\mu_0(k) - \mu_1(k)$.

Методика определения структурных характеристик

Известно, что EXAFS-осцилляции в одноэлектронном приближении при учете однократного рассеяния описываются формулой [19]

$$\chi(k) = \frac{1}{k} \sum_i \frac{N_i F_i(k)}{R_i^2} \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \sin(2kR_i + \phi_i(k))$$

где индекс i относится к координационной сфере атомов одного типа; R_i – расстояние до i -й сферы; N_i – число атомов данного типа; σ_i – фактор Дебая – Валлера (структурная разупорядоченность и тепловые колебания атомов); $F_i(k)$ – амплитуда вероятности рассеяния фотоэлектрона на 180° (фактор обратного рассеяния); $\phi_i(k)$ – изменение фазы фотоэлектрона,

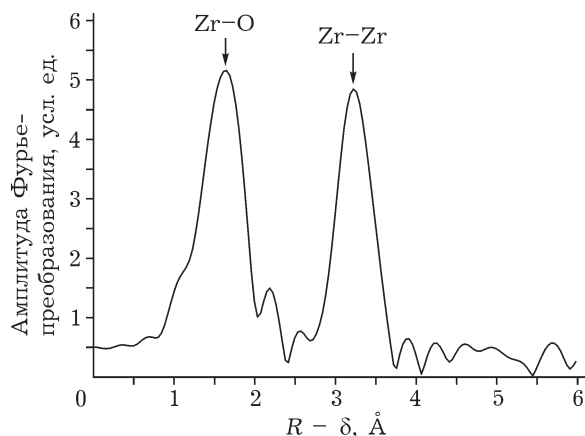


Рис. 5. Функция радиального распределения (оксид циркония кубической модификации).

происходящее при его испускании центральным атомом и рассеянии назад.

Кривая радиального распределения атомов (PPA) $\rho(R)$ позволяет более наглядно представить пространственный и количественный состав ближайшего окружения поглощающего атома (рис. 5). Величина $\rho(R)$ определяется из функции $g(R)$, получаемой Фурье-преобразованием $\chi(k)$:

$$g(R) = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \chi(k) k^n e^{-2ikR} dk$$

где k_{\max} и k_{\min} задают интервал, в котором ведется анализ экспериментальных данных. Множитель k^n вводится с целью компенсировать уменьшение величины χ с ростом k ($n = 1-3$).

Для дальнейшего анализа используют функцию мощности Фурье-преобразования:

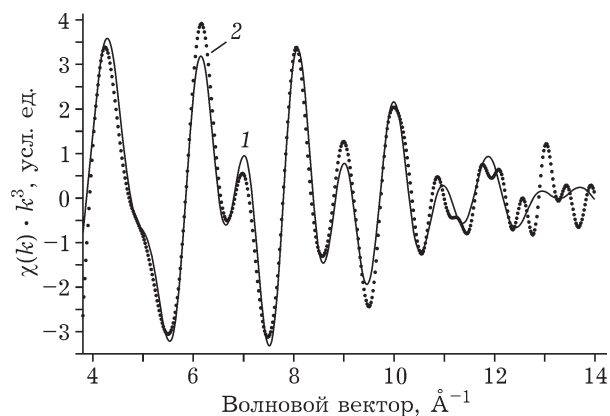


Рис. 6. Кривые $\chi(k) \cdot k^3$ и $\chi_{\text{мод}}(k) \cdot k^3$ (оксид циркония кубической модификации): 1 – модель, 2 – эксперимент.

$$\rho(R) = \{[\text{Re}(g(R))]^2 + [\text{Im}(g(R))]^2\}^{1/2}$$

где Re означает реальную, а Im – мнимую часть функции $g(R)$.

Для получения наиболее точной структурной информации используется метод моделирования $\chi(k)$, в частности, путем подгонки параметров R_i , N_i , s_i и E_0 . При этом предполагается, что химическая природа рассеивающих атомов известна, а функции $F_i(k)$ и $\phi_i(k)$ рассчитываются теоретически для предполагаемого строения ближайшего окружения поглощающего атома. По этим данным строится зависимость $\chi_{\text{мод}}(k)$ и минимизируется разность $\|\chi(k) - \chi_{\text{мод}}(k)\|$ (рис. 6).

ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДИК EXAFS

Источник рентгеновского излучения

Большинство наиболее выдающихся результатов современной науки, полученных с применением рентгеноструктурных методов исследований, были достигнуты благодаря использованию синхротронного излучения (или магнитотормозного) – излучения, возникающего при движении высокоэнергетических заряженных частиц (электронов или позитронов) в магнитном поле [20]. Не стал исключением и метод EXAFS-спектроскопии. Основными преимуществами синхротронного излучения над остальными источниками рентгеновского излучения можно считать: непрерывность генерации; малую расходимость, благодаря которой легко получать высокую интенсивность излучения, широту спектра и отсутствие в нем особенностей.

Станция EXAFS Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения использует синхротронное излучение (далее СИ), генерируемое накопителем ВЭПП-3 (Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск). Накопитель представляет собой кольцевой ускоритель на встречных электрон-позитронных пучках. В мощных поворотных магнитах упомянутого ускорителя, работающего в режиме накопления электронов, и возникает СИ.

Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения – не единственный в России и в мире: подобные центры имеются в России (Москва), Германии, Италии, Франции,

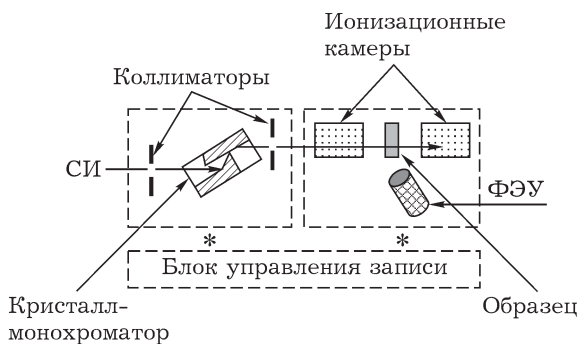


Рис. 7. Схема EXAFS-спектрометра.

Швеции, Великобритании, Индии, Японии, США и др. Помимо генерации СИ в поворотных магнитах известны и другие технологии с применением виглеров, ондуляторов, оптических и рентгеновских клистронов, а также их комбинаций [19].

Устройство спектрометра

EXAFS-спектрометр состоит из трех основных частей (рис. 7): блока генерации излучения (монохроматора СИ, генерируемого ВЭПП-3), блока регистрации сигнала (ионизационные камеры в сочетании с ФЭУ или твердотельным детектором) и блока управления (персональный компьютер и прочая электроника).

Монохроматор. Излучение из поворотного магнита накопителя ВЭПП-3 сначала попадает на входной коллиimator, который вырезает часть пучка, соответствующую приемному углу монохроматора. Монохроматизация СИ осуществляется благодаря дифракции Брэгга на поверхности монокристалла. В спектрометре используется двухкристальный монохроматор, выполненный по схеме (+, -), когда монохроматизированный после первого отражения пучок рентгеновского излучения еще раз отражается от второй плоскости кристалл-монохроматора, расположенной параллельно первой. Он представляет собой блок, в котором пара плоскостей монохроматора изготовлена из одного монокристалла (вдоль плоскости (111) монокристалла кремния сделан пропил). При этом обе рабочие плоскости всегда жестко связаны друг с другом, благодаря чему можно поворачивать весь блок целиком. Поворот блока осуществ-

ляется с помощью гониометра, что и обеспечивает развертку по энергии рентгеновского излучения, необходимую для получения спектров. В нашем спектрометре используется пошаговая развертка: после поворота кристалл-монохроматора включается система регистрации и происходит накопление сигнала, затем цикл повторяется. Угол поворота на одном шаге обеспечивает развертку по энергии, примерно равной 1–2 эВ.

Выходной коллиimator выделяет из полного набора рефлексов отражения от плоскостей монокристалла рефлекс, используемый в качестве рабочего.

Регистрирующая часть. Наиболее распространенной методикой EXAFS на данный момент считается регистрация спектров в режиме на пропускание. Стандартная схема двухлучевого спектрометра предполагает одновременное измерение интенсивности падающего на образец излучения I_0 и излучения I , прошедшего через образец. Коэффициент поглощения μ определяется как $\ln(I_0/I)$.

В качестве детекторов используются пропорциональные ионизационные камеры [23]. Для измерения интенсивности падающего пучка и пучка, прошедшего через образец, используются пролетная камера и камера полного поглощения соответственно. Различные коэффициенты поглощения камер достигаются подбором смеси газов и давления, под которым смеси нагнетаются.

При погрешности измерения силы токов в ионизационных камерах $\Delta I/I \sim 10^{-4}$ ошибка измерения коэффициента поглощения не превышает 0.1 % при скачке коэффициента поглощения на крае не менее 0.1–0.2 абс. ед. Этого можно добиться благодаря правильной подготовке образцов. Другие погрешности методики на пропускание связаны с конечностью величины энергетического разрешения монохроматора, наличием в спектре источника излучения гармоник высших порядков отражения с длинами волн $\lambda/2$, $\lambda/3$ и т. д., а также с неоднородностью образца.

Известны и другие методики записи EXAFS-спектров, например, путем регистрации рентгеновской флуоресценции. В этом случае вместо ионизационной камеры, регистрирующей прошедшее излучение, используется фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) или

ТАБЛИЦА 1

Основные характеристики спектрометра EXAFS

Параметры	Значение
Параметры накопителя:	
энергия электронов	2 ГэВ
рабочий ток	50–120 мА
время жизни пучка рентгеновского излучения	до 12 ч и более
Основные характеристики станции:	
разрезной кристалл-монокроматор Si(111), энергетическое разрешение	6000
рабочий шаг	0.4 угл. с
рабочая область энергий рентгеновского излучения	4.5–31 кэВ
погрешность измерения коэффициента поглощения излучения	менее 0.1 %
Изучаемые химические элементы	начиная с Ti
Концентрации изучаемого элемента	0.01–100 мас. %
Область измеряемых межатомных расстояний	1.5–6 Å (± 1 %)
Погрешность определения координационных чисел	± 10 %
Погрешность определения фактора Дебая – Валлера	± 40 %

твердотельный детектор, регистрирующие флуоресценцию образца. Флуоресценция, в свою очередь, возникает в процессе релаксации электронов с верхних электронных уровней энергии на уровень, ионизованный рентгеновским излучением.

У методик регистрации экспериментальных данных на пропускание и регистрации флуоресценции есть свои достоинства и ограничения. Главное достоинство методики на пропускание – высокое соотношение сигнал/шум, зафиксированное для основной массы экспериментальных данных. Очевидно, что при использовании данной методики исследуемые образцы должны обладать достаточной прозрачностью для излучения и концентрацией исследуемого компонента, необходимой для регистрации описанной выше величины скачка поглощения. При регистрации рентгеновской флуоресценции класс исследуемых образцов несколько шире: нет требования на рентгенопрозрачность образца, а нижний предел концентраций существенно ниже, чем в случае методики на пропускание. Однако возникают и ограничения. Так, соотношение сигнал/шум при регистрации флуоресценции существенно меньше, чем в случае записи спектров на пропускание, поэтому требуемая для съемки качественного спектра статистика, собираемая в каждой точке, должна быть

существенно больше, а это увеличивает время сбора данных. Также может возникнуть трудность с образцами, помещенными в какую бы то ни было оболочку, поскольку глубина выхода рентгеновской флуоресценции ограничена. Основные характеристики спектрометра и погрешности определения структурных характеристик исследуемых образцов представлены в табл. 1.

Получение экспериментальных данных

Процедура получения экспериментальных данных включает несколько основных стадий:

- 1) подготовка образцов для эксперимента – расчет концентраций и линейных размеров;
- 2) управление экспериментом – настройка на край поглощения, выставление параметров регистрации;
- 3) обработка спектров – расчет фаз и амплитуд, выделение функции $\chi(k)$, моделирование спектров.

Подготовка образцов

Главное требование, которое предъявляется к образцам, – их однородность (т. е. равномерное распределение всех компонентов по объему) в пределах взаимодействия с излу-

чением. Для большинства газообразных, жидких и гелеобразных образцов это требование выполняется в силу естественных причин. Существует также класс твердых образцов, однородность которых не подвергается сомнению, например металлическая фольга или полимерные материалы. Для твердых (кристаллических или аморфных) неоднородных образцов необходимо прилагать дополнительные усилия. Например, однородности образцов можно добиться измельчением (если это не влияет на изучаемые свойства) и помещением в инертный и пластичный наполнитель. С монокристаллами можно поступить иначе, например, вращать с достаточной угловой скоростью для изотропного распределения рефлексов в пределах времени сканирования коэффициента поглощения.

Как упоминалось ранее, наиболее точных результатов при регистрации спектров EXAFS можно добиться при использовании методики на пропускание. Требования к данной схеме проведения эксперимента относительно просты. Необходимо, чтобы образец пропускал рентгеновское излучение в количестве, достаточном для регистрации камерой полного поглощения. В противном случае нужно пользоваться другими методиками регистрации. Также необходимо, чтобы объем поглощенного образцом излучения мог обеспечить скачок параметра μ . Из этого следует, что для регистрации спектров существуют оптимальные (а также предельные) количественные характеристики образца. Для их расчета используются программные продукты, например XAFSmass [24].

Метод EXAFS позволяет исследовать очень широкий класс систем. Однако помимо условий, необходимых для получения качественных спектров, существуют условия хранения образцов (инертная атмосфера или низкая температура) или проведения *in situ* исследований (высокая температура или адсорбционная установка), которые могут противоречить условиям проведения экспериментов. Так, например, в EXAFS-осцилляции некоторых элементов существенный вклад вносит тепловой фактор (или фактор Дебая – Валлера), что затрудняет извлечение информации о строении образца по спектральным данным. Однако этого осложнения можно избе-

жать, если во время эксперимента поместить образец в криостат.

Управление спектрометром и запись спектров

Для получения качественного спектра после расчета концентраций и линейных размеров образца (который, как правило, помещается в специализированные кюветы, в зависимости от задачи) необходимо установить диапазон энергий, в котором будет записан спектр. Предкраевая область должна быть достаточно протяженной (обычно 0.2–0.5 кэВ), чтобы по ней можно было экстраполировать величину μ . За краем поглощения также необходимо зарегистрировать достаточное число точек (обычно 1.5–2 кэВ), чтобы иметь структурную информацию о более тяжелых и удаленных соседях поглощающего атома. Необходимо отметить, что иногда края поглощения других элементов, присутствующих в образце, близки по величине энергии с EXAFS-осцилляциями наблюдаемого элемента. Если это мешает извлечению структурной информации, то необходимо использовать фильтры или сужать диапазон энергий.

На этапе записи EXAFS-спектра стоит позаботиться о соотношении сигнал/шум. В каждой точке необходимо набрать достаточную статистику (не меньше 10^6 импульсов на точку). Для этого, как правило, подбираются времена сканирования μ и их количество (некоторое среднее значение) при заданном значении энергии. Стоит учитывать, что требуемое соотношение имеет свой предел, тогда как время регистрации спектра увеличивается пропорционально произведению числа измерений и времени сканирования. В связи с этим целесообразно использовать компромиссные параметры, особенно когда исследуемый образец или процесс подвержен фактору времени.

Расчет амплитуд и фаз

Как упоминалось ранее, функции $F_i(k)$ и $\phi_i(k)$ рассчитываются теоретически для предполагаемого строения ближайшего окружения поглощающего атома. Для этого необходимо иметь счетное число гипотез примерной геометрии и состава локальной структу-

ры исследуемого образца, которые и будут проверяться в процессе извлечения структурной информации.

При построении гипотез руководствуются данными других методов, результатами исследования аналогичных систем, общими закономерностями, известными предположениями и т. п. Для этой цели полезны структурные базы данных, например ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). В подобных базах данных, как правило, содержатся данные, необходимые не только для выдвижения и проверки состоятельности предлагаемых гипотез, но и точные данные, необходимые для теоретического расчета амплитуд и фаз рассеяния. Среди них – пространственные группы симметрии и наборы координат атомов, которые служат исходными данными для программ расчета. Одна из наиболее популярных программ – FEFF [25]. Известны также программные пакеты, совмещающие расчет фаз и амплитуд с моделированием экспериментальных спектров, например EXCURVE.

Моделирование экспериментальных спектров

Нужно отметить, что моделированию подвергаются непосредственно EXAFS-осцилляции, иначе говоря, функция $\chi(k)$ (см. рис. 26). Эта функция определена нами выше (см. стр. 24), подробно описана процедура ее получения (так называемая предобработка) из экспериментальной зависимости $\mu(E)$ (см. рис. 2), реализованная в большинстве программных продуктов. Один из них – VIPER (Visual Processing in EXAFS Researches) [26], который включает большинство необходимых средств визуализации и непосредственного моделирования экспериментальных спектров с применением фаз и амплитуд, рассчитанных с помощью программы FEFF.

За стадией предобработки следует стадия визуализации структурной информации. Как отмечалось выше, более наглядна функция РРА, которая получается Фурье-преобразованием исходных данных (см. рис. 5). Таким образом, на расстояниях, соответствующих удаленности соседних атомов от центрального (поглощающего) атома, на кривой РРА имеются максимумы, амплитуда которых пропорциональна

координационным числам (количеству соседних атомов). Ширина максимумов содержит информацию о факторах Дебая – Валлера.

Сдвиг δ (см. рис. 5) – поправка между реальными и полученными в результате Фурье-преобразования расстояниями. Эта величина индивидуальна для каждого элемента, изменяется от одной координационной сферы к другой и связана с наличием линейного члена в аппроксимационной зависимости пробной функции. Этот недостаток кривой РРА восполняется точными значениями расстояний, получаемыми при моделировании.

Поскольку Фурье-преобразование гармонических функций ведется на конечном интервале волновых чисел, на кривой РРА помимо основных максимумов наблюдаются побочные, не несущие структурной информации (см. рис. 5). Определить тип максимума – побочный или реальный – можно за счет изменения диапазона Фурье-преобразования. В отличие от побочных, реальные максимумы не будут смещаться.

Как правило, функция $\chi(k)$ умножается не только на степенной множитель волнового вектора, как упоминалось ранее, но и на функцию, сглаживающую края диапазона Фурье-преобразования. Последняя также призвана нивелировать особенности, связанные с конечностью интервала преобразования. В зависимости от выбора функции визуальная картина также меняется, в частности, подбор функции может влиять на разрешение пиков по расстоянию.

К сожалению, разрешающая способность описанного ранее спектрометра не позволяет идентифицировать расстояния, различающиеся на величину менее 0.2 Å. В связи с этим происходит занижение координационных чисел.

На следующем этапе проводится последовательная проверка оставшихся гипотез. Для этого с использованием ожидаемых параметров координационных чисел, расстояний и факторов Дебая – Валлера, а также рассчитанных амплитуд и фаз формируется модельная функция $\chi_{\text{мод}}(k)$, которая проверяется на соответствие экспериментальной (см. рис. 6). Индикатором обычно служит фактор согласования R – среднее отклонение (в процентах). В случае удовлетворительного совпадения (т. е. состоятельности гипотезы) включа-

ется итерационная процедура, изменяющая ожидаемые параметры координационных чисел, расстояний, факторов Дебая – Валлера и E_0 . В ходе этой процедуры получают точные значения этих параметров для исследуемого образца. Итерационная процедура, как правило, осуществляется в пространстве $\chi(k)$.

Из основной формулы

$$\chi(k) = \frac{1}{k} \sum_i \frac{N_i F_i(k)}{R_i^2} \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \sin(2kR_i + \varphi_i(k))$$

следует, что при проведении итерационной процедуры упомянутые параметры могут коррелировать между собой. Во избежание этого в большинстве программных продуктов реализована визуализация матрицы корреляции.

При выдвигании и проверке гипотез нужно помнить, что для метода EXAFS, как и для других методов, требующих моделирования экспериментальных данных, существует ограничение на число независимых параметров. Его можно определить из экспериментальных данных как

$$\eta = \frac{2}{\pi} \Delta R \Delta k + 2$$

где Δk – интервал волновых чисел, в котором моделируются экспериментальные данные; ΔR – интервал расстояний, использованный при Фурье-фильтрации данных. При превышении числа независимых параметров результаты моделирования становятся неоднозначными, и различные варианты структуры исследуемого образца могут давать одинаковый фактор согласования. В такой ситуации зачастую бывает полезно пожертвовать частью структурной информации.

Проверка каждой гипотезы в терминах отклонения модельной функции от экспериментальной в большинстве случаев позволяет определить степень соответствия предложенных локальных структур реальным.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА EXAFS ДЛЯ ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

С помощью метода EXAFS определяются такие физические параметры, как расстояния от атома, для которого регистрируется спектр поглощения, координационные числа, отклонение межатомного расстояния от среднего значения (фактор Дебая – Валлера). Ди-

апазоны измерения этих величин и погрешности определения приведены в табл. 1. Следует отметить, что метод EXAFS имеет типичные для рентгеновских методов ограничения: не регистрируются расстояния до легких элементов (водород, литий, бериллий и в определенной степени бор). Метод позволяет определять окружение элементов, имеющих атомный номер, начиная с 20-го (кальция). Данное ограничение возникает из-за невозможности регистрировать протяженные (не менее 600 эВ) спектры поглощения для более легких элементов без наложения на них сигналов от других электронных процессов. В принципе, метод EXAFS позволяет определять атомный номер химического элемента, находящегося в пределах интервала измеряемых расстояний, благодаря особенностям функции $F_i(k)$ в зависимости от атомного номера рассеивающего элемента. Однако сама функция слабо зависит от атомного номера, поэтому погрешность его определения составляет ± 4 .

Тем не менее, во многих случаях с помощью метода EXAFS можно определить фазовое состояние исследуемого объекта, валентное состояние, строение первой и нескольких последующих координационных сфер вокруг исследуемого элемента. Основное достоинство метода состоит в том, что он позволяет определять эти параметры и для рентгеноаморфных систем, включая растворы и объекты *in vivo*. Кроме того, с его помощью можно установить структуру локального окружения большинства химических элементов, входящих в сложную исследуемую систему, независимо друг от друга. Использование СИ дополнительно обеспечивает высокую чувствительность измерений и возможность исследовать объекты в концентрациях, недоступных для лабораторных приборов.

Определение фазового состояния

В настоящее время многими авторами исследуется структура ультрадисперсных металлических наночастиц, которые активно используются в различных областях техники. При этом выявлена зависимость физических и химических свойств от размеров частиц [27]. Возникает вопрос: являются ли наблюдаемые

различия свойств следствием структурных особенностей малых частиц по отношению к массивному металлу, или основные различия сводятся к изменению морфологии частиц?

В литературе известно мало работ, авторы которых регистрируют существенные структурные отличия металлических частиц, синтезированных при повышенных температурах, от массивного металла [28, 29]. Напротив, для нанесенных малых металлических частиц, синтезированных при низких температурах, или металлических пленок при их сильном взаимодействии с подложкой обнаружены изменения кристаллографических параметров и стабилизация других кристаллических модификаций [30]. При высокотемпературном восстановлении или взаимодействии поверхности с носителем или реагентом происходит релаксация структуры.

Даже для наночастиц металла, полученных методами высокотемпературного синтеза, характерны изменения, обусловленные влиянием поверхности, что определяет различия в структуре объема и поверхности наночастицы. Так, для монокристаллов амплитуды тепловых колебаний для объема металла и его поверхности различаются в два раза [31]. Кроме того, по данным дифракции медленных электронов, в случае монокристаллов межплоскостные расстояния для первого поверхностного слоя могут отличаться от объемных [32]. Подобных эффектов следует ожидать и для малых частиц и, возможно, в больших масштабах. Однако в большинстве работ, посвященных структуре наночастиц металлов, не исследуется влияние поверхности, а структура частиц металла рассматривается как единая. Зачастую это оправдано тем, что структурные методы, используемые для изучения малых металлических частиц чувствительны к объему частицы и нечувствительны к поверхности. Для таких случаев можно проверить, не вызваны ли эти отличия неучетом вклада поверхности в структурные данные. В этом плане особый интерес представляет катализатор EuroPt-1, для которого такое противоречие давно известно, но до сих пор не нашло объяснения. Программа создания серии стандартных европейских катализаторов, физико-химические свойства которых должны были подроб-

но изучаться в различных организациях, начала осуществляться в конце 1980-х годов, и первым в этой серии был катализатор EuroPt-1.

Стандартный платиновый катализатор EuroPt-1, содержащий высокодисперсные частицы платины на SiO_2 , уже хорошо изучен. Обзор посвященных ему исследований приведен в работе [33], а состав и структура поверхности этого катализатора наиболее полно изложены авторами [34, 35]. Благодаря этому для анализа учета влияния поверхности на структуру наночастиц удобно использовать именно катализатор EuroPt-1. Авторы [34] путем сопоставления экспериментальных и рассчитанных по формуле Дебая дифракционных кривых установили, что исходный свежеприготовленный образец состоит из кубооктаэдрических кластеров, содержащих 55 атомов платины. Часть платины (36 % от общего количества) окислена и представлена фазой оксида платины – PtO. По методике растворения ионов платины смесью HCl/SnCl авторы [36] обнаружили около 50 % окисленной платины. Однако при определении фазового состава этого же образца методом EXAFS-спектроскопии в [37–39] установлено, что окислено почти 90 % Pt. В работе [40] при изучении методом EXAFS восстановленного катализатора EuroPt-1 установлено, что вся платина находится только в металлическом состоянии, но значения координационных чисел для кратчайшего расстояния Pt–Pt малы (~5.5). Исходя из этого, авторы [40] построили структурную модель плоских частиц с преобладающей гранью (111) на поверхности для платины в этом катализаторе.

В результате проведенного исследования установлено [41], что некоторое несоответствие между данными разных структурных методов обусловлено искажениями структуры поверхности кластеров платины, имеющих небольшой размер. Однако природа таких искажений различна для исходного (окисленного) и восстановленных образцов. Так, в случае исходного образца данным EXAFS наиболее соответствует модель, в которой нет различий в значениях факторов Дебая – Валлера, но расстояния Pt–Pt в объеме и на поверхности различаются между собой. Напротив, в случае восстановленных образцов наиболее вероятна модель, в которой имеются

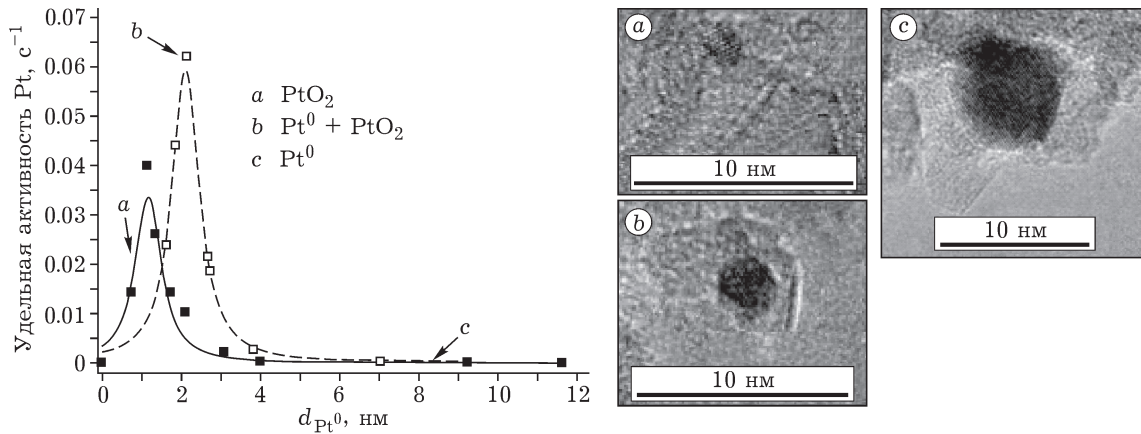


Рис. 8. Результаты каталитических испытаний окисления метанола и микроскопические снимки наночастиц платины, нанесенной на Al₂O₃.

значительные отличия в факторах Дебая – Валлера для расстояний Pt–Pt в объеме и на поверхности, но сами расстояния сопоставимы.

В литературе имеются многочисленные попытки использовать метод EXAFS для оценки средних размеров наночастиц [42] без учета вышеприведенных особенностей их строения.

В данной работе число атомов в кристаллите платины $N_{ат}$ вычисляли по формуле [43] $N_1 = a_1 N_{ат} / (b_1 + N_{ат}) + c_1 N_{ат} / (d_1 + N_{ат})$ где N_1 – координационное число для первой сферы; a_1 , b_1 , c_1 и d_1 – параметры, заимствованные из работы [43].

При расчете размера частиц исходили из предположения, что кристаллиты платины

имеют форму полусфер. Определенные таким образом диаметры частиц металла составляют 16.5 и 19.5 Å для двух различных образцов соответственно. Необходимо отметить, что из-за особенностей кристаллического строения металлической частицы внутри полусферы эти данные могут быть недостоверными. В то же время их можно рассматривать как минимально допустимый размер частицы сферической формы.

При определении фазового состава наноматериала использование для оценки доли исследуемого химического элемента, находящегося в металлическом состоянии, координационного числа для первого межатомного

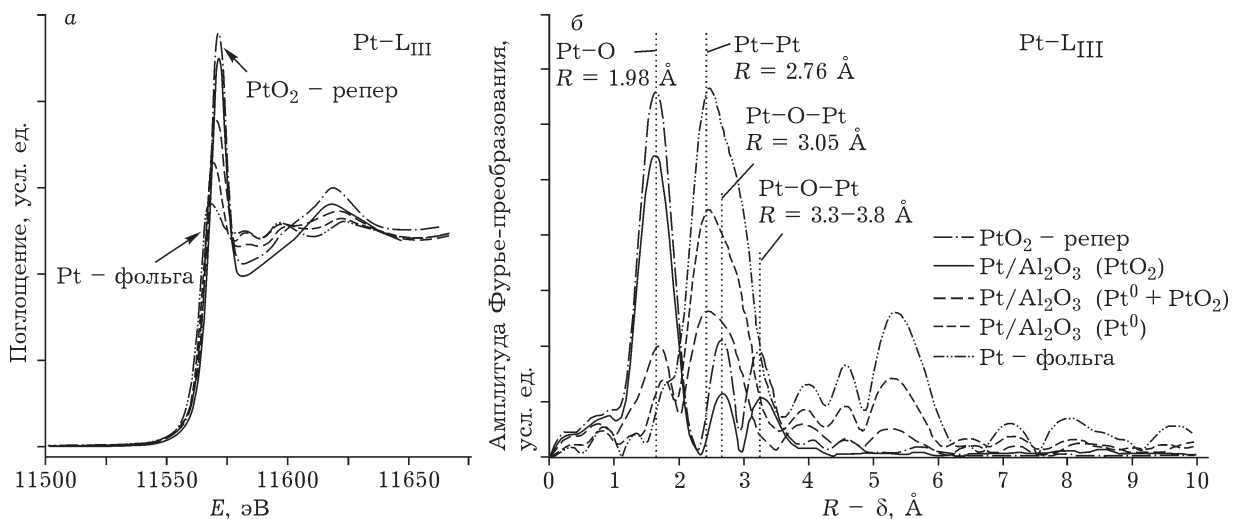


Рис. 9. XANES (а) и EXAFS (б) спектры наночастиц платины, нанесенной на Al₂O₃.

расстояния металл – металл недопустимо. Однако для этой же цели может быть использована величина координационного числа для расстояния металл – лиганд для элементов с высокосимметричным окружением. К ним относятся кислородные соединения большинства химических элементов. Например, в работе [44] на основе данных о координационных числах проведен фазовый анализ состава сложной двухфазной системы при различных способах приготовления (рис. 8, 9).

В работе [45] такой же анализ проведен для более сложной системы, которая состоит из наночастиц золота, закрепленных на оксиде алюминия и модифицированных добавками церия и циркония.

Однако роль метода EXAFS-спектроскопии не сводится только к константации наличия и количественного содержания той или иной фазы. В наноразмерном состоянии могут существовать новые метастабильные фазы, отличные от фаз, стабильных в макрочастицах, или фазы, близкие к фазам в массивных материалах, но претерпевшие структурные и электронные искажения.

К фазам, искаженным из-за наноразмерных эффектов, относится монослойный MoS_2 , состоящий из слоя S–Mo–S толщиной менее 0.4 нм, но с диаметром в десятки нанометров. Такой MoS_2 претерпевает существенные изменения структуры. Возможен структурный переход MoS_2 из стандартной 2H-модификации, в которой атомы серы образуют вокруг молибдена тригональную призму, в 1T-модификацию с октаэдрическим окружением молибдена серой [46]. Такой эффект наблюдался, в частности, при взаимодействии MoS_2 с водородом. Кроме того, происходит смещение атомов серы и молибдена из их кристаллографических позиций. В зависимости от степени воздействия на MoS_2 через базальную плоскость и величины передаваемого на него заряда образуются различные структуры. При небольшой величине передаваемого заряда образуются сверхструктуры типа структуры зарядовых волн со смещениями атомов до 0.1–0.2 Å [47] с образованием сверхструктур с периодом около 3 нм. При больших величинах передаваемого заряда происходит димеризация ионов молибдена и образование коротких связей около 2.8 Å, близких по вели-

чине к расстояниям в Mo_2S_3 . Эти эффекты сохраняются до 300 °С [48, 49] и связаны с тем, что такие системы структурно неустойчивы к изменению электронной плотности, в том числе и из-за взаимодействия по базальной плоскости. При адсорбции на нее реагентов или просто отсутствии стабилизирующего влияния соседних пакетов в однопакетном катализаторе возникает квазипериодическая сверхструктура с периодом около 3 нм. Каждый кластер в данной сверхструктуре представляет собой сферически изогнутый пакет MoS_2 с измененными расстояниями Mo–S. Из-за этого возникает набор длин кратчайших расстояний Mo–S и Mo–Mo, различие между которыми достигает 0.007 нм. Такие искажения могут быть исследованы только методом EXAFS. На рис. 10 приведены кривые PPA вокруг атомов молибдена для массивного и наноразмерного MoS_2 . Разброс расстояний Mo–S и Mo–Mo проявляется в уменьшении интенсивности первых двух пиков на кривой PPA. Искажения структуры в виде волн зарядовой плотности проявляются в виде падения интенсивности пика в области 0.6 нм [50].

Искажения симметрии проявляются в спектрах XANES (рис. 11).

Изменения формы края поглощения свидетельствуют об искажении симметрии окружения молибдена в наноразмерном MoS_2 . Более точные данные о реальной симметрии окружения молибдена получены методом спектроскопии комбинационного рассеяния [51].

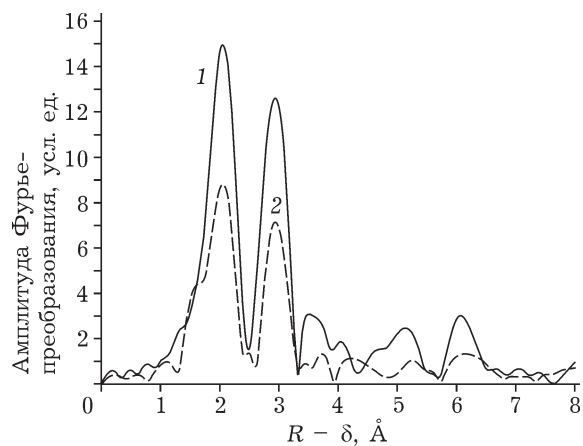
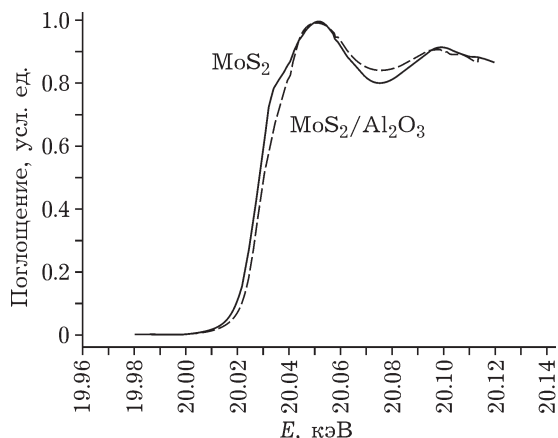


Рис. 10. Модуль Фурье-преобразования спектра EXAFS нанесенных катализаторов MoS_2 : 1 – MoS_2 , 2 – $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Рис. 11. XANES-спектры нанесенных катализаторов MoS₂.

Определение фазового состава наночастиц в растворах также возможно только с использованием метода EXAFS. Так, до наших работ [52, 53] считалось, что в растворах оксихлорида циркония в серной кислоте может присутствовать до семи различных соединений циркония [54–56]. Нами показано, что во всех случаях цирконий присутствует в виде тримеров, замкнутых или разомкнутых (рис. 12, а и б соответственно) в зависимости от отношения Zr/SO_4 . Ранее наблюдавшиеся фазы образовывались при переводе находящегося в растворе циркония в твердое состояние, поскольку определить структуру можно только для твердой фазы.

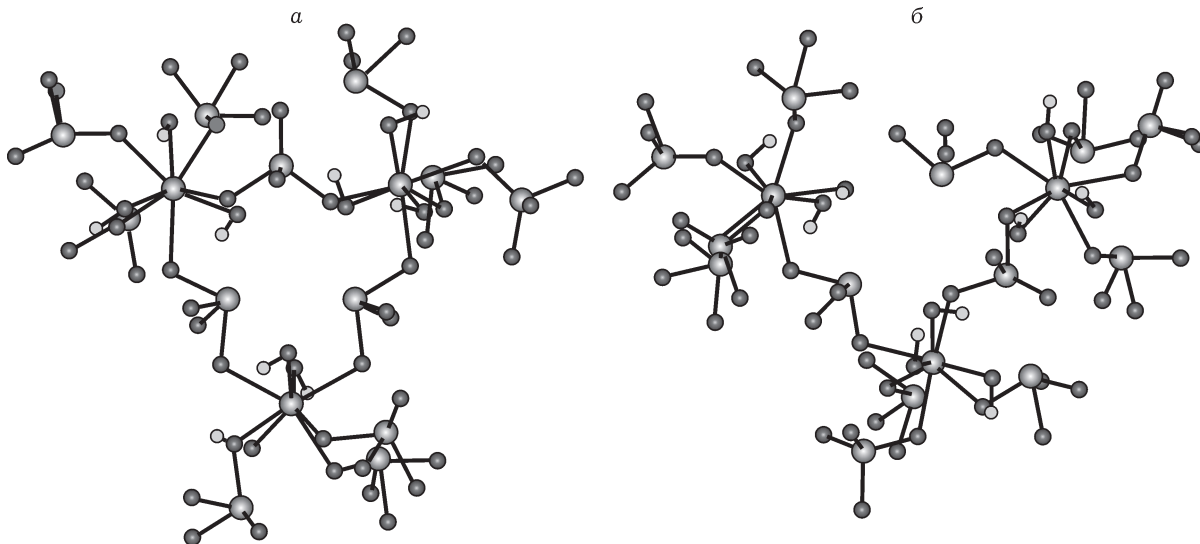


Рис. 12. Строение замкнутого (а) и разомкнутого (б) тримеров оксихлорида циркония в растворе серной кислоты.

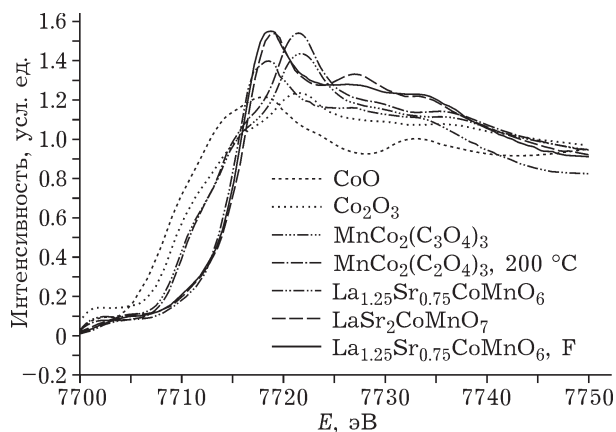


Рис. 13. XANES-спектры кобальта в различных соединениях.

Определение валентного состояния

На рис. 9, а показано, что вид края поглощения платины зависит от ее валентного состояния. Наблюдаемая особенность носит название “белая линия” и по ее интенсивности для $5d$ -элементов можно определять валентное состояние элемента в наночастицах, используя реперные соединения.

Более распространенной и применимой к основному типу атомов считается регистрация сдвига края поглощения химического элемента. Сдвиг края поглощения в сторону больших энергий свидетельствует о появлении и величине положительного заряда на исследуемом элементе. Величина сдвига зависит от

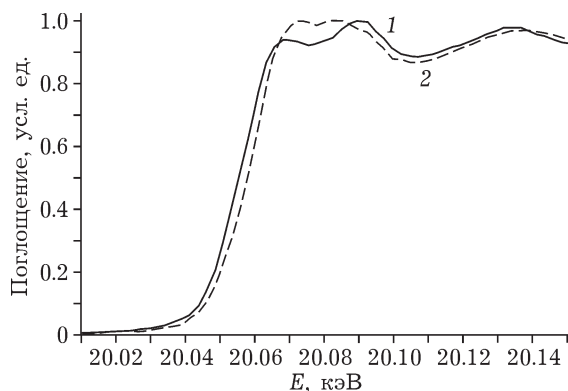


Рис. 14. XANES-спектры рутения в зависимости от наличия рубидия в катализаторах: 1 – без рубидия, 2 – с частицами рубидия.

валентного состояния элемента и его лигандного окружения, т. е. природы лигандов, их количества и симметрии окружения. На рис. 13 показана зависимость положения края поглощения кобальта от валентного состояния и лигандного окружения.

Однако сдвиг края поглощения позволяет определять не только валентное состояние элемента в наночастице, но и изменение зарядового состояния наночастиц без изменения валентности, за счет взаимодействия с носителем или хемосорбции. Так, на рис. 14 приведены спектры XANES наночастиц металлического рутения, закрепленного на углеродной подложке, электронные свойства которой изменены путем введения атомов рубидия. Видно, что рутений остается в фазе металла, однако получает положительный заряд, по-видимому, донируя часть электронной плотности в подложку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для исследования наноматериалов (чаще всего рентгеноаморфных вследствие малых размеров или из-за фазового состояния), а также веществ с низким содержанием исследуемого химического элемента использование методов EXAFS и XANES, реализованных с применением синхротронного излучения, – зачастую единственный способ установить их локальную структуру и валентное состояние составляющих их химических элементов.

С помощью методов EXAFS и XANES могут быть определены такие характеристики наноматериалов, как их фазовый состав и валентное состояние входящих в них химических элементов. Обычно для получения такой информации используются методы рентгеновской дифракции, электронографии, просвечивающей электронной микроскопии, а для определения валентного состояния – метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Кроме того, применяются методы, дающие косвенную информацию для определения структурных параметров. Однако в силу ограничений этих методов по чувствительности и по возможности анализа многоэлементных катализаторов их нельзя использовать для исследования многокомпонентных наноматериалов с размерами окристаллизованной области менее 10 нм и концентрацией исследуемых элементов менее 2–3 %. И в этом плане методы EXAFS и XANES в настоящее время не имеют альтернативы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Блохин М. А. Физика рентгеновских лучей. М.: Гостехиздат, 1957. 518 с.
- 2 Боровский И. Б. Физические основы рентгеноспектральных исследований. М.: Изд-во МГУ, 1956. 463 с.
- 3 Ванштейн Э. Е. Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах. М.: Изд-во АН СССР, 1950. 392 с.
- 4 Kronig R. L. I. // Z. Phys. 1931. Bd. 70. S. 317.
- 5 Hayasi T. // Sci. Repts. Fohoku Univ. Ser. 1. 1943. Vol. 33. P. 123.
- 6 Petersen H. // Z. Phys. 1936. Bd 98. S. 569.
- 7 Hartree D. R., Kronig R. L. I., Petersen H. // Physica. 1934. Vol. 1. P. 895.
- 8 Костарев А. И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1941. Т. 2. С. 60.
- 9 Костарев А. И. // Там же. 1949. Т. 19. С. 413.
- 10 Козленков А. И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1963. Т. 27. С. 364.
- 11 Козленков А. И. // Там же. 1961. Т. 25. С. 957.
- 12 Козленков А. И. // Там же. 1974. Т. 38. С. 500.
- 13 Sayers D. E., Lytle F. W., Stern E. A. // Adv. X-Ray Anal. 1970. Vol. 13. P. 29.
- 14 Sayers D. E. A New Technique to Determine Amorphous Structure Using Extended X-Ray Absorption Fine Structure: Ph. D. Thesis. University Washington, 1971. P. 29.
- 15 Azaroff L. V. // Rev. Mod. Phys. 1963. Vol. 35. P. 1012.
- 16 Ashley C. A., Doniach S. // Phys. Rev. B. 1975. Vol. 11. P. 1279.
- 17 Stern E. A., Heald S. M. Handbook on Synchrotron Radiation. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1983. P. 955.

- 18 Parthasarathy R., Sarode P. R., Rao K. J., Rao C. N. R. // Proc. Indian Nation. Sci. Acad. 1982. Vol. 48A. P. 119.
- 19 Кочубей Д. И., Бабанов Ю. А., Замараев К. И. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия / под ред. Г. М. Жидомирова. Новосибирск: Наука, 1988. 306 с.
- 20 Schott G. Electromagnetic Radiation. Cambridge: Univ. Press, 1912. 483 p.
- 21 Кулипанов Г. Н., Скринский А. Н. // Успехи физ. наук. 1977. Т. 122. С. 369.
- 22 X-ray Data Booklet. Berkley, 1985. 156 p.
- 23 Купер Э. А., Леденев А. В. // Автометрия. 1978. № 4. С. 124.
- 24 Klementiev K. V. XAFSmass – freeware: www.desy.de/~klmn/xafsmass.html.
- 25 FEFF code for ab initio calculations of XAFS – licensed software: URL:<http://leonardo.phys.washington.edu/feff/>; a. Mustre de Leon J., Rehr J. J., Zabinsky S. I., Albers R. S. // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 44. P. 4146; b. Zabinsky S. I., Rehr J. J., Ankudinov A. L., Albers R. C., Eller M. J. // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 52. P. 2995; c. Ankudinov A. L. // Ph. D. Thesis. Washington: University of Washington, 1996.
- 26 Klementiev K. V. VIPER for Windows – freeware: URL:<http://www.desy.de/~klmn/viper.html>; Klementiev K. V. // J. Phys. D. 2001. Vol. 34. P. 209.
- 27 Beck I. E., Pakharukov I. V., Kriventsov V. V., Zaikovsky V. I., Nartova A. V., Parmon V. N., Bukhtiyarov V. I. // Abstracts of Int. Symp. Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. USA, California, 16–20 July, 2007 / Ed. G. A. Somorjai. Univ. California, USA. P. 91.
- 28 Moraweck B., Renouprez A. J. // Surf. Sci. 1981. Vol. 106. P. 35.
- 29 Moraweck B., Clugnet G., Renouprez A. J. // Surf. Sci. 1979. Vol. 81. P. L631.
- 30 Петров Ю. И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
- 31 Lyon H. B., Somorjai G. A. // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 44. P. 3707.
- 32 Somorjai G. A. // Catal. Lett. 1990. Vol. 7. P. 169.
- 33 Radivojevic D., Ruitenbeek M., Seshan K., Lefferts L. // J. Catal. 2008. Vol. 257. P. 255.
- 34 Kraynov A., Richards R. // Appl. Catal. A. 2006. Vol. 314. P. 1.
- 35 Paal Z., Wootsch A., Schlögl R., Wild U. // Appl. Catal. A. 2005. Vol. 282. P. 135.
- 36 Bond G. C., Paal Z. // Appl. Catal. 1992. Vol. 86. P. 11.
- 37 Gnutzman V., Vogel W. // J. Phys. Chem. 1990. Vol. 94. P. 4991.
- 38 Fulop E., Paal Z., Fogel W. // Appl. Catal. 1990. Vol. 66. P. 319.
- 39 Bond G. C., Wells P. B. // Appl. Catal. 1985. Vol. 18. P. 225.
- 40 Joyner R. W. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1980. Vol. 76. P. 357.
- 41 Мороз Э. М., Кривенцов В. В., Кочубей Д. И. // ЖСХ. 2009. Т. 50, № 6. С. 1132.
- 42 Стахеев А. Ю., Ткаченко О. П., Клементьев К. В., Грюнерт В., Брагина Г. О., Машковский И. С., Кустов Л. М. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46, № 1. С. 122.
- 43 Jentys A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. Vol. 1. P. 4059.
- 44 Beck I. E., Bukhtiyarov V. I., Pakharukov I. Y., Zaikovsky V. I., Kriventsov V. V., Parmon V. N. // J. Catal. 2009. Vol. 268. P. 60.
- 45 Kriventsov V. V., Simakova I. L., Simakov A., Smolentseva E., Castillon F., Estrada M., Vargas E., Yakimchuk E. P., Ivanov D. P., Aksenov D. G., Andreev D. V., Novgorodov B. N., Kochubey D. I., Fuentes S. // Nucl. Instr. Meth. 2009. Vol. 603. P. 185.
- 46 Wypych F., Schoellhorn R. J. // Chem. Commun. 1992. P. 1386.
- 47 Schloellhorn R. // Chem. Mater. 1996. Vol. 8. P. 1747.
- 48 Rocquefelte X., Boucher F., Gressier P., Ouvrard G., Blaha P., and Schwarz K. // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. P. 2397.
- 49 Chu G. S., Bian G. Z., Fu Y. L., Zhang Z. C. // Mater. Lett. 2000. Vol. 43. P. 81.
- 50 Кочубей Д. И., Рогов В. А., Бабенко В. П., Богданов С. В., Зайковский В. И. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. С. 146.
- 51 Kochubey D. I., Rogov V. A., Babenko V. P. // React. Kinet. Catal. Lett. 2004. Vol. 83, No. 1. P. 181.
- 52 Kanazhevskii V. V., Novgorodov B. N., Shmachkova V. P., Kotsarenko N. S., Kriventsov V. V. and Kochubey D. I. // Mendeleev Commun. 2001. Vol. 6. P. 211.
- 53 Канажевский В. В., Шмачкова В. П., Коцаренко Н. С., Коломыйчук В. Н., Кочубей Д. И. // ЖСХ. 2006. Т. 47, № 5. С. 874.
- 54 Нехамкин Л. Г., Колпачкова Н. М., Харитоновна Е. Г., Кондрашова И. А. // Журн. неорганической химии. 1982. Т. 27, № 10. С. 2669.
- 55 Нехамкин Л. Г., Цылов Ю. А., Резник А. М. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 1984. № 2. С. 73.
- 56 Годнева М. М., Охрименко Р. Ф., Кириченко А. Э. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31, № 2. С. 360.