

# EXAFS И XANES СПЕКТРОСКОПИЯ

*Кочубей Д.И*

*Канажеский В.В.*

*ИК СО РАН им. Г.К. Борескова*

## Введение

При создании новых материалов или даже их серийном выпуске обязательным условием является определение их физико-химических параметров. Эти требования относятся также и к наноматериалам. При определении физико-химических параметров наноматериалов во многих случаях невозможно использовать ранее разработанные методы. В частности для наноматериалов с характерными размерами менее 100-10 нм невозможно использовать традиционные рентгеновские методы ввиду их, так называемой, рентгеноаморфности при наличии в реальности кристаллического строения. Для определения структуры таких материалов и фазового состава входящих в них компонент в последние 30 лет используется метод рентгеновской спектроскопии поглощения (метод EXAFS спектроскопии).

Определение валентного состояния элементов, входящих в наноматериалы, в первую очередь нанокompозитные, также может вызывать затруднения ввиду малого 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. Эта проблема в настоящее время решается также использованием рентгеновской спектроскопии поглощения в несколько ином, по сравнению с EXAFS спектроскопией, варианте. Это так называемая XANES спектроскопия.

При исследованиях композитных многофазных наноматериалов проблема определения фазового состава может возникать даже для материалов, содержащих хорошо окристаллизованные фазы, из-за большого количества фаз или малого содержания исследуемой фазы. Традиционные рентгеновские дифракционные методы позволяют проводить фазовый анализ для не более чем 5 фаз в исследуемом объекте и при содержании фазы не менее 5 %.

О том, 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, было известно сравнительно давно [1-3]. 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 в работах [5-7]. Большой вклад в ее развитие внесли и советские ученые. Так, в 40-х гг. значительное развитие теория ДТС РСП получила в работах [8, 9]. Дальнейший важный шаг был сделан в 60-х гг. в работах [10-13]. Сегодняшний большой интерес к ДТС РСП в плане, как практического применения, так и дальнейшего развития теоретического описания механизмов формирования рентгеновского спектра вдали от начала края поглощения связан с работами [14-16]. В них наиболее ясно удалось показать, что изучение ДТС рентгеновских спектров представляется не только интересным с точки зрения спектроскопии, но и может быть использовано для изучения структуры ближайшего окружения поглощающего атома.

## 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]. Общий вид зависимости интенсивности излучения, прошедшего расстояние  $x$  через вещество атомной массы  $A$  и плотностью  $\rho$ , к падающему на 1 квадратный сантиметр описанного вещества можно записать 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 который проходит излучение;  $N_A$  – число Авогадро;  $\mu_m$  – массовый коэффициент поглощения, обычно наблюдаемый в эксперименте; а  $\mu_a$  – 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  $\mu_q$  для соответствующих уровней атома.

В теории рентгеноструктурных методов уровни энергии принято обозначать заглавными латинскими буквами. 1s ( $^2S_{1/2}$ ) – K, 2s ( $^2S_{1/2}$ ) – L<sub>I</sub>, 2p ( $^2P_{1/2}$ ) – L<sub>II</sub>, 2p ( $^2P_{3/2}$ ) – L<sub>III</sub>, 3s ( $^2S_{1/2}$ ) – M<sub>I</sub> и так далее. Аналогично именуются соответствующие переходы, вызванные ионизацией электронов с упомянутых уровней (Рис. 1).

Атомный коэффициент зависит от природы поглощающего атома, т.е.  $Z$ , и длины волны  $\lambda$  поглощенного излучения [1]:

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

Здесь коэффициент  $C$  зависит от длины волны и меняется, переходя через значения  $\lambda_K$ ,  $\lambda_L$ ,  $\lambda_M$  и т.д., соответствующие длинам волн, вызывающих ионизацию упомянутых выше уровней. Как видно из приведенной формулы, по мере роста  $\lambda$  коэффициент поглощения монотонно растет, а при  $\lambda = \lambda_q$  резко уменьшается. Последнее происходит за счет скачка поглощения, вызванного ионизацией электронного уровня. Такие скачки поглощения называются краями поглощения, и также обозначаются заглавными латинскими буквами (см. Рис. 2).

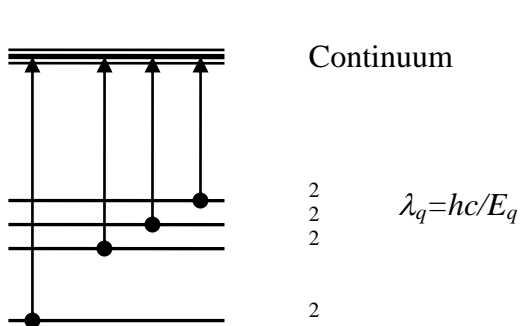


Рисунок 1. Схема уровней и переходов под действием рентгеновских квантов.

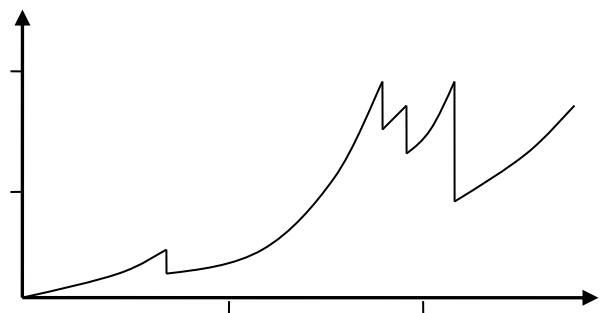


Рисунок 2. Характерная зависимость коэффициента поглощения от волнового числа на примере платины.

## Рассеяние фотоэлектрона

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

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

Здесь  $N_0$  – число атомов в единице объема вещества;  $\psi_j$ ,  $\psi_q$  – волновые функции конечного и начального состояний фотоэлектрона соответственно;  $\omega$  – частота поглощаемого рентгеновского фотона;  $\rho(T)$  – плотность конечных состояний.

Значение  $\mu_q$  для определенной энергии  $T = h\nu - E_q$  ( $E_q$  – 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  $\psi_f$  в области локализации волновой функции начального состояния  $\psi_q$  (совпадающей, например, с  $1s$ -функцией в случае К-края поглощения).

На амплитуду функции  $\psi_f$  в той или иной области молекулы или кристалла влияет интерференция первичной и рассеянной волн (Рис. 3). Изменение величины  $\mu_q$  в зависимости от энергии выбитого электрона  $T$  и обуславливает дальнюю тонкую структуру рентгеновского спектра поглощения (EXAFS) вдали (за пределами диапазона в 10эВ, носящего название XANES – X-ray Absorption Near Edge Structure) от края поглощения.

Интерференционные эффекты взаимодействия первичной и отраженной волн зависят, прежде всего от взаимного расположения 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, низкопроцентных и высокодисперсных катализаторов.

Основные особенности спектра EXAFS представляют собой модуляции, вызванные изменением матричного элемента монотонной (вне края поглощения) зависимости  $\rho(T)$ , характер которой был описан в предыдущем разделе (Рис. 2). Реально наблюдаемая на экспериментальных кривых тонкая структура коэффициента рентгеновского поглощения является суммой осцилляционных вкладов от атомов, находящихся на разных расстояниях от атома, поглотившего рентгеновский квант (Рис. 4).

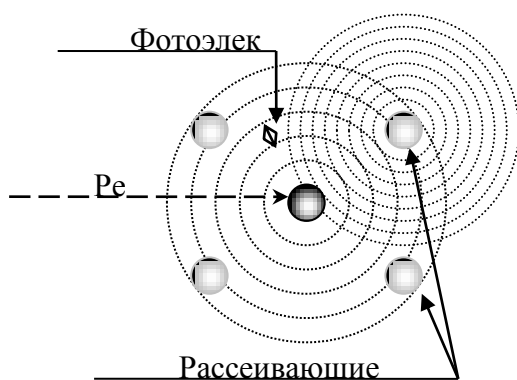


Рисунок 3. Схема рассеяния фотоэлектрона на ближайшем окружении поглощающего рентгеновский квант атома.

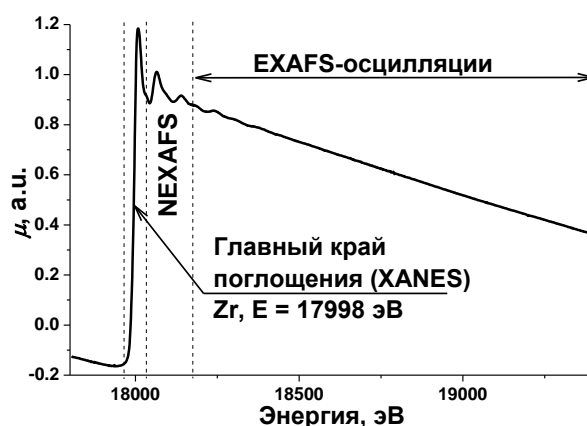


Рисунок 4. Спектр поглощения К-края Zr (оксид циркония кубической модификации).

## Методика выделения дальней тонкой структуры спектров

Дальняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения  $\chi(k)$  (в практике EXAFS-спектроскопии наиболее часто употребительным считается оперирование терминами волновых векторов, нежели волновых чисел) определяется следующим выражением:

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k) - \mu_1(k)},$$

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, который наблюдался бы в случае отсутствия соседних атомов около поглощающего. Более наглядно процедуру выделения осцилляций EXAFS можно рассмотреть на рис. 5.

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. Для построения  $\mu_1(h\nu)$  предкраевая часть спектра поглощения  $\mu(h\nu)$  при  $h\nu < E_0$  экстраполируется на область  $h\nu > E_0$ . При этом  $\mu_1(h\nu)$  ищется в виде полиномов типа Викторина  $C(h\nu)^{-3} + D(h\nu)^{-4}$  по методу наименьших квадратов. Плавная часть коэффициента поглощения  $\mu_0(h\nu)$  рассчитывается при помощи кубических сплайнов (полиномов третьей степени). В качестве начальной точки  $E_0$ , определяющей точку на экспериментальном спектре, отвечающую фотоэлектронам с  $k = 0$ , задается точка перегиба на краю спектра поглощения, которая соответствует положению максимума первой производной  $\mu(k)$ .

Благодаря нормировке коэффициента поглощения на величину скачка поглощения на крае  $\mu_0(k) - \mu_1(k)$ , определенное таким образом  $\chi(k)$  относится к поглощению одного атома (Рис. 6).

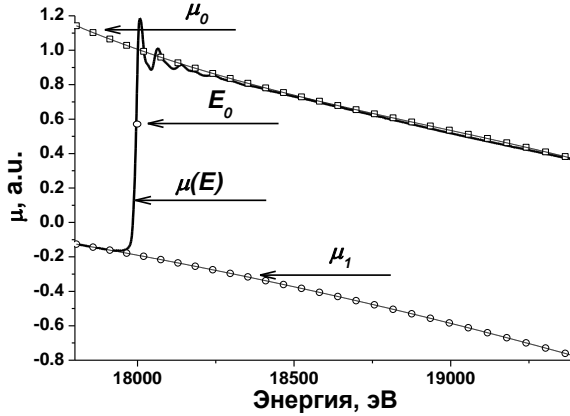


Рисунок 5. Аппроксимация предкраевой области и области за К-краем Zr (оксид циркония кубической модификации).

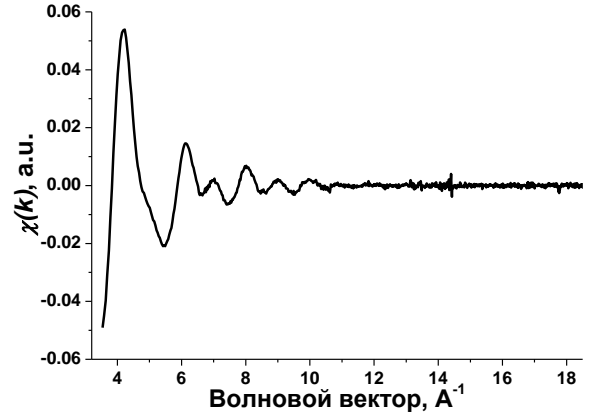


Рисунок 6. Дальняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения К-края Zr (оксид циркония кубической модификации).

## Методика определения структурных характеристик

Опустим подробные выкладки (в полном объеме с ними можно ознакомиться в [19]). Известно, что EXAFS-осцилляции в одноэлектронном приближении при учете однократного рассеяния описываются формулой:

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

где индекс  $i$  относится к координационной сфере атомов одного типа;  $R_i$  – расстояние до  $i$ -й сферы;  $N_i$  – число атомов данного типа;  $\sigma_i$  – фактор Дебая-Валлера (структурная разупорядоченность и тепловые колебания атомов);  $F_i(k)$  – амплитуда вероятности рассеяния фотоэлектрона на  $180^\circ$  (фактор обратного рассеяния);  $\varphi_i(k)$  – изменение фазы фотоэлектрона, происходящее при его испускании центральным атомом и его рассеянии назад.

Кривая радиального распределения атомов  $\rho(R)$  позволяет более наглядно представить пространственный и количественный состав ближайшего окружения поглощающего атома (Рис. 7).  $\rho(R)$  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, чтобы компенсировать уменьшение  $\chi$  с ростом  $k$ , где  $n = 1-3$ .

Для дальнейшего анализа используют функцию мощности Фурье-преобразования:

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

Для получения наиболее точной структурной информации используется метод моделирования. Моделирование  $\chi(k)$  ведется (в одном из вариантов) путем подгонки параметров  $R_i$ ,  $N_i$ ,  $\sigma_i$  и  $E_0$ . При этом предполагается, что химическая природа рассеивающих атомов известна, а функции  $F_i(k)$  и  $\varphi_i(k)$  рассчитываются теоретически для предполагаемого строения ближайшего окружения поглощающего атома. По этим данным строится  $\chi_{\text{mod}}(k)$  и минимизируется разность  $\|\chi(k) - \chi_{\text{mod}}(k)\|$  (Рис. 8).

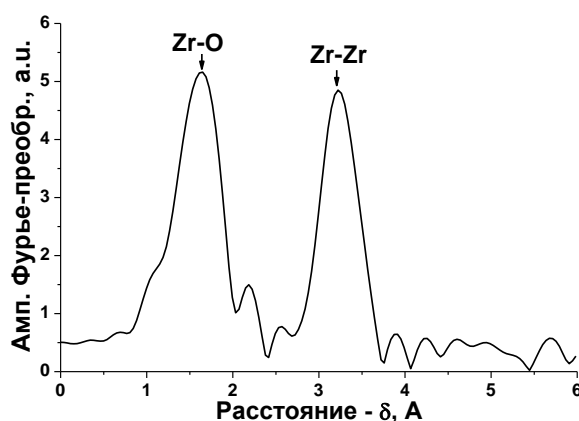


Рисунок 7. Функция радиального распределения (оксид циркония кубической модификации).

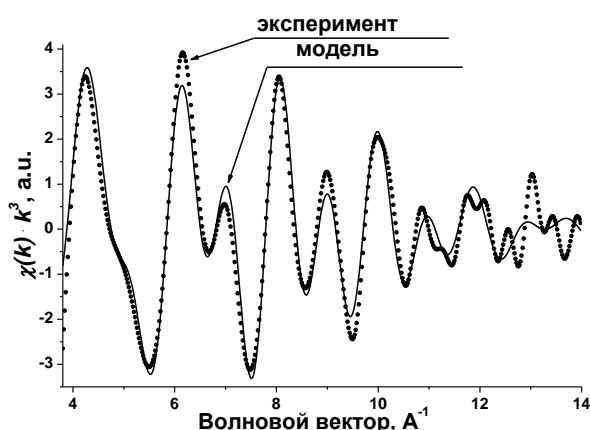


Рисунок 8.  $\chi(k) \cdot k^3$  и  $\chi_{\text{mod}}(k) \cdot k^3$  (оксид циркония кубической модификации).

## Существующие экспериментальные методики в Сибирском центре синхротронного 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 излучения» использует синхротронное излучение (далее СИ), генерируемое накопителем ВЭПП-3, функционирующим на базе Института ядерной физики СО РАН. Накопитель представляет собой кольцевой ускоритель на встречных электрон-позитронных пучках. В мощных поворотных магнитах упомянутого ускорителя, работающего в режиме накопления электронов, и возникает синхротронное излучение (Рис. 9).

«Сибирский центр синхротронного излучения» не единственный в России и мире, подобные центры существуют в России (Москва), Германии, Италии, Франции, Швеции, Великобритании, Индии, Японии, США и др. Кроме генерации СИ в поворотных магнитах имеются и другие технологии с применением виглеров, ондуляторов, оптических и рентгеновских клистронов, а так же их комбинаций [19]. Более подробное описание прочих технологий получения СИ можно найти в литературе.

### Устройство спектрометра

EXAFS-спектрометр, как и любой другой, состоит из трех основных частей (Рис. 10): блока генерации излучения (монохроматора СИ, генерируемого ВЭПП-3), блока регистрации сигнала (ионизационные камеры в сочетании с ФЭУ) и блока управления (персональный компьютер и прочая электроника).

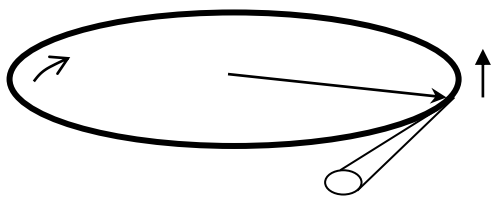


Рисунок 9. Схематическое изображение генерации СИ в поворотных магнитах.

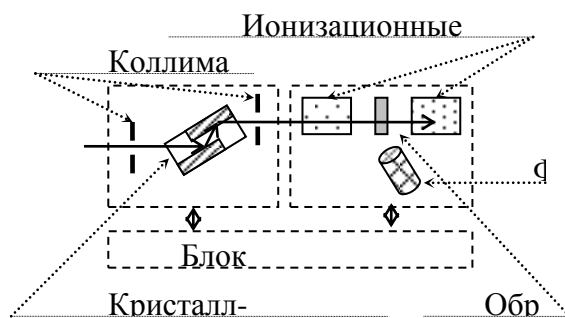


Рисунок 10. Схема EXAFS-спектрометра.

### Монохроматор

Излучение из поворотного магнита накопителя ВЭПП-3 в первую очередь попадает на входной коллиматор, 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 вторично отражается от кристалл-монохроматора параллельного первому. 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, и поэтому возможно поворачивать весь блок целиком. Поворот блока осуществляется гониометром, 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 этот цикл повторяется. Угол поворота на одном шаге обеспечивает развертку по энергии примерно 1-2 эВ.

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

## **Регистрирующая часть**

Наиболее распространенной методикой на данный момент считается - регистрация спектров в режиме на пропускание. Она ведется по стандартной схеме двухлучевого спектрометра, когда одновременно измеряются интенсивности падающего на образец излучения  $I_0$  и излучения  $I$ , прошедшего через образец. Коэффициент поглощения  $\mu$  определяется как  $\ln(I_0/I)$ .

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

При погрешности измерения токов в ионизационных камерах  $\Delta I/I \sim 10^{-4}$  ошибка измерения коэффициента поглощения составляет не более 0.1 % при скачке коэффициента поглощения на крае не менее 0.1-0.2 в абсолютных единицах. Этого можно добиться правильной подготовкой образцов. Другие погрешности методики на пропускание возникают из-за конечности величины энергетического разрешения монохроматора, наличия в спектре источника излучения гармоник высших порядков отражения с длинами волн  $\lambda/2$ ,  $\lambda/3$  и т.д., а также неоднородности образца.

Кроме описанной существуют 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 твердотельный детектор (SSD), 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. Главным достоинством методики на пропускание является высокое соотношение сигнал/шум в массе получаемых экспериментальных данных. Очевидно, что основным требованием к исследуемым образцам для этой методики является достаточная прозрачность для излучения и концентрация исследуемого компонента, необходимая для регистрации описанной выше величины скачка поглощения. Об этом более подробно будет сказано ниже. При регистрации рентгеновской флуоресценции класс исследуемых образцов несколько шире – нет требования на рентгенопрозрачность образца и нижний предел концентраций существенно ниже, чем в случае методики на пропускание. Однако возникают и ограничения. 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, что увеличивает время сбора данных. Также может возникнуть трудность с образцами, помещенными в какую бы то ни было оболочку, – глубина выхода рентгеновской флуоресценции ограничена. Основные характеристики спектрометра и погрешности определения структурных характеристик исследуемых образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные характеристики УСУ.

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

## Получение экспериментальных данных

Процедура получения экспериментальных данных включает несколько основных стадий:

- ✓ подготовка образцов для эксперимента - расчет концентраций и линейных размеров;
- ✓ управление экспериментом - настройка на край поглощения, выставление параметров регистрации;

✓ обработка спектров – расчет фаз и амплитуд, выделение функции  $\chi(k)$ , моделирование спектров.

## Подготовка образцов

Главным требованием к образцам является их однородность (равномерное распределение всех компонентов по объему) в пределах взаимодействия с излучением. 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 приходится 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 рентгеновского излучения достаточно, чтобы оно могло быть зарегистрировано камерой полного поглощения. В противном случае нужно пользоваться другими методиками регистрации. Также необходимо, чтобы образец поглощал излучения достаточно для обеспечения скачка  $\mu$ , упомянутого в предыдущем разделе. Из этого следует, что существуют оптимальные (естественно, и предельные тоже) для регистрации спектров количественные характеристики образца. Для расчета таковых пользуются программными продуктами, например, XAFSmass [24].

Метод EXAFS позволяет исследовать очень широкий класс систем, поэтому не стоит забывать, что кроме условий необходимых для получения качественных спектров, существуют условия необходимые для хранения образцов (инертная атмосфера или низкая температура) или проведения *in situ* исследований (высокая температура или адсорбционная установка), которые могут идти в разрез с упомянутыми. Так, например, в EXAFS осцилляции некоторых элементов существенный вклад вносит тепловой фактор (или фактор Дебая-Валлера), что затрудняет извлечение структурной информации из спектров, но преодолимо помещением образца в криостат во время эксперимента.

## Управление спектрометром, 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  $\mu_l$ . За краем поглощения также необходимо зарегистрировать достаточно точек (обычно 1.5-2 кэВ), чтобы не упустить структурной информации о более тяжелых и удаленных соседях поглощающего атома. Стоит упомянуть, что иногда края поглощения других элементов, присутствующих в образце, соседствуют по величине энергии с EXAFS-осцилляциями наблюдаемого элемента. Если это мешает извлечению структурной информации 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  $\mu$  и количество таковых (из которых берется некоторое среднее значение) при заданном значении энергии. Стоит принимать во внимание, что требуемое соотношение имеет свой предел, тогда как время регистрации спектра увеличивается пропорционально произведению числа измерений и времени сканирования. Поэтому имеет смысл использовать компромиссные параметры, особенно когда изучаемый образец или процесс, с ним происходящий, подвержен фактору времени.

## Расчет амплитуд и фаз

Как уже упоминалось ранее, функции  $F_i(k)$  и  $\varphi_i(k)$  рассчитываются теоретически для предполагаемого строения ближайшего окружения поглощающего атома. Для этого необходимо иметь счетное число гипотез примерной геометрии и состава локальной структуры исследуемого образца, которые и будут проверяться в процессе извлечения структурной информации.

При построении гипотез руководствуются данными других методов, исследования аналогичных систем, общими закономерностями, известными предположениями и т.п. Полезными для этого являются 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 являются исходными данными для программ расчета. Одной из наиболее популярных программ является FEFF [25]. Существуют так же и программные пакеты, совмещающие расчет фаз и амплитуд с моделированием экспериментальных спектров, например, EXCURVE.

## Моделирование экспериментальных спектров

Стоит напомнить, что моделированию подвергаются непосредственно EXAFS-осцилляции, иначе говоря, функция  $\chi(k)$  (см. Рис. 8). Она определена выше, где так же подробно описана процедура ее получения (так называемая предобработка) из экспериментальной зависимости  $\mu(E)$  (см. Рис. 4), реализованная в большинстве программных продуктов. Одним из таких продуктов является VIPER (Visual Processing in EXAFS Researches) [26]. В нем также заключено большинство необходимых средств визуализации и непосредственного моделирования экспериментальных спектров с применением фаз и амплитуд, рассчитанных программой FEFF.

За стадией предобработки следует стадия визуализации структурной информации. Как отмечено выше более наглядной является функция радиального распределения атомов (далее РРА), которая получается Фурье-преобразованием исходных данных (см. **Рис. 7**). Таким образом, на расстояниях, соответствующих удаленности соседних атомов от центрального (поглощающего) атома, на кривой РРА видны максимумы, амплитуда которых пропорциональна координационным числам (количеству соседних атомов). Ширина максимумов содержит информацию о факторах Дебая-Валлера.

Сдвиг  $\delta$ , фигурирующий в подписи к оси абсцисс, – поправка между реальными и полученными в результате Фурье-преобразования расстояниями. Он индивидуален для каждого элемента и меняется от одной координационной сферы к другой. Связан он 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 кроме основных максимумов наблюдаются побочные, не несущие структурной информации (см. Рис. 7). Определить, побочный или реальный максимум, можно изменив диапазон Фурье-преобразования. Реальные максимумы не будут смещаться в отличие от побочных.

Как правило, функция  $\chi(k)$  множится не только на степенной множитель волнового вектора, как это было описано выше, но и на функцию, сглаживающую края диапазона Фурье-преобразования, призванную также исправить трудности, 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 различать расстояния, лежащие ближе  $0.2 \text{ \AA}$  друг к другу. Из-за этого возникает еще одна особенность – занижение координационных чисел набора близко лежащих расстояний.

Далее следует этап последовательной проверки оставшихся гипотез. Для этого ожидаемые параметры координационных чисел, расстояний и факторов Дебая-Валлера, а так же рассчитанные амплитуды и фазы, формируют модельную функцию  $\chi_{\text{mod}}(k)$ , которая проверяется на соответствие экспериментальной (см. **Рис. 8**). Индикатором обычно служит фактор согласования  $R$  – среднее отклонение в процентах. В случае удовлетворительного совпадения (т.е. состоятельности гипотезы) включается итерационная процедура, изменяющая три первых упомянутых параметра и  $E_0$ . Эта процедура и выдает в итоге точные значения тех самых параметров для исследуемого образца. Итерационная процедура, как правило, ведется в пространстве  $\chi(k)$ .

Из основной формулы

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

видно, что при проведении итерационной процедуры упомянутых параметров, они могут коррелировать между собой, поэтому необходимо следить, чтобы подобное не происходило. Для этого в большинстве программных продуктов реализована визуализация матрицы корреляции.

При выдвижении и проверке гипотез нужно помнить, что для метода EXAFS, как и для других методов, требующих моделирования экспериментальных данных, существует ограничение на число независимых параметров, которое может быть определено из экспериментальных данных как

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

где  $\Delta k$  - интервал волновых чисел, в котором моделируются экспериментальные данные;  $\Delta R$  - интервал расстояний, использованный при Фурье-фильтрации данных. При превышении числа независимых параметров результаты моделирования становятся

неоднозначными. Различные варианты структуры исследуемого образца могут давать одинаковый фактор согласования. 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**

Физическими параметрами, определяемыми с помощью метода EXAFS, являются расстояния от атома, спектр поглощения которого регистрируется, координационные числа, отклонение межатомного расстояния от среднего значения (фактор Дебая-Валлера). Диапазоны измерения этих величин и погрешности определения приведены в **Таблице 1**. Следует отметить что, метод имеет типичные для рентгеновских методов ограничения. Не регистрируются расстояния до легких элементов, таких как водород, литий, бериллий и в какой-то степени бор. Метод позволяет определять окружение элементов, имеющих атомный номер, начиная с 20 (кальций). Данное ограничение возникает из-за невозможности регистрации протяженных (не менее 600 эВ) спектров поглощения для более легких элементов без наложения на них сигналов от других электронных процессов. В принципе метод позволяет определять атомный номер химического элемента, находящегося в пределах интервала измеряемых расстояний. Эта возможность возникает из-за наличия особенностей функции вероятности рассеянии фотоэлектронов от их энергии от атомного номера рассеивающего элемента. Однако из-за слабого изменения формы такой зависимости от атомного номера погрешность определения атомного номера рассеивающего элемента составляет  $\pm 4$ .

Это достаточно малый объем информации все же во многих случаях дает возможность получить такие данные как фазовое состояние исследуемого объекта, валентное состояние, строение первой и нескольких последующих координационных сфер вокруг исследуемого элемента. Основным достоинством метода является то, что он позволяет определять такие параметры для рентгеноаморфных систем, включая растворы и объекты *in viva*. Помимо того данный метод позволяет определять структуру локального окружения большинства химических элементов, входящих в сложную исследуемую систему, независимо друг от друга. Использование синхротронного излучения

дополнительно позволяет повысить чувствительность измерений и исследовать объекты при концентрациях недоступных лабораторным приборам.

### **Определение фазового состояния**

В настоящее время многими авторами исследуется структура ультрадисперсных металлических наночастиц, которые активно используются в различных областях техники. При этом существует 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.

Существует мало работ, в которых для металлических частиц, синтезированных при повышенных температурах, были зарегистрированы существенные структурные отличия от массивного металла [28, 29], хотя для ненанесенных малых металлических частиц, синтезированных при низких температурах, или металлических пленок при их сильном взаимодействии с подложкой хорошо известны изменения величин кристаллографических параметров, стабилизация других кристаллических модификаций [30]. При высокотемпературном восстановлении или взаимодействии поверхности с носителем или реагентами происходит релаксация структуры.

Даже для наночастиц металла, полученных методами высокотемпературного синтеза, это не исключает изменений, обусловленных влиянием поверхности, что приводит к различиям в структуре объема и поверхности наночастицы. Так для монокристаллов известно, что различие амплитуд тепловых колебаний для объема металла и его поверхности достигает двух раз [31]. Помимо того, из данных дифракции медленных электронов известно, что для 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 большинство структурных исследований наночастиц металлов не рассматривают влияния поверхности и рассматривают частицы металла, как имеющие единую структуру. В большинстве случаев это оправдано тем, что большинство структурных методов, используемых для изучения малых металлических частиц, чувствительно к объему частицы и нечувствительно к поверхности. Для таких случаев можно проверить, не вызваны ли эти отличия неучетом вклада поверхности в структурные данные. В этом плане представляет особый интерес катализатор EuroPt-1, для которого такое противоречие давно известно и до сих пор не нашло объяснения. Программа создания серии стандартных европейских катализаторов, физико-химические свойства которых

должны были подробно изучаться в различных организациях, была начата в конце 80-х годов. Катализатор EuroPt-1 был первым в этой серии. Его применение для химических исследований продолжается до сих пор [33-35] благодаря максимально полному его изучению в предыдущие годы. Поэтому данный катализатор является наиболее удобным объектом для анализа учета влияния поверхности на структуру наночастиц.

Стандартный платиновый катализатор EuroPt-1, содержащий высокодисперсные частицы платины на  $\text{SiO}_2$ , являлся объектом многочисленных исследований. Обзор этих работ приведен в [33], наиболее подробно состав и структура поверхности этого катализатора обсуждены в [34, 35]. 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 –  $\text{PtO}$ . По методике растворения ионов платины смесью  $\text{HCl}/\text{SnCl}$  авторы [36] обнаружили ~50 % окисленной платины. Однако при определении фазового состава этого же образца методом EXAFS-спектроскопии в [37-39] получено, что окислено ~90 % Pt. Следует отметить также, что 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 этих координационных чисел авторы [40], построили структурную модель плоских частиц с преобладающей гранью (111) на поверхности для платины в этом катализаторе.

В результате проведенного исследования было показано [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, для первого наиболее соответствует данным EXAFS модель, в которой отсутствуют различия в значениях факторов Дебая-Валлера, но имеются разные расстояния Pt-Pt в объеме и на поверхности, тогда как в случае восстановленных образцов наиболее вероятной является модель, в которой имеются значительные отличия в факторах Дебая-Валлера для расстояний Pt-Pt в объеме и на поверхности, но сами эти расстояния близки.

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

В этой работе число атомов в кристаллите платины ( $N_{\text{ат}}$ ) вычисляли по формуле [43]:

$$N_1 = \frac{a_1 N_{at}}{b_1 + N_{at}} + \frac{c_1 N_{at}}{d_1 + N_{at}},$$

где  $N_1$  – координационное число для первой сферы;  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $c_1$  и  $d_1$  – параметры, взятые из [43].

Расчёт размера частиц вели, исходя из приближения, что кристаллиты платины имеют форму полусфер. Определённые таким образом диаметры частиц металла составляют 16.5 и 19.5 Å в двух различных образцах.

Наличие внутренних особенностей структуры металлической наночастицы делает такое рассмотрение недостоверным. Однако такую оценку 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 расстояния металл-металл является недопустимым. Однако для этой же цели может быть использована величина координационного числа для расстояния металл-лиганд для элементов, имеющих высокосимметричное окружение.

### Размерный эффект в реакции окисления $\text{CH}_4$ на наноразмерных $\sim 1\% \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах

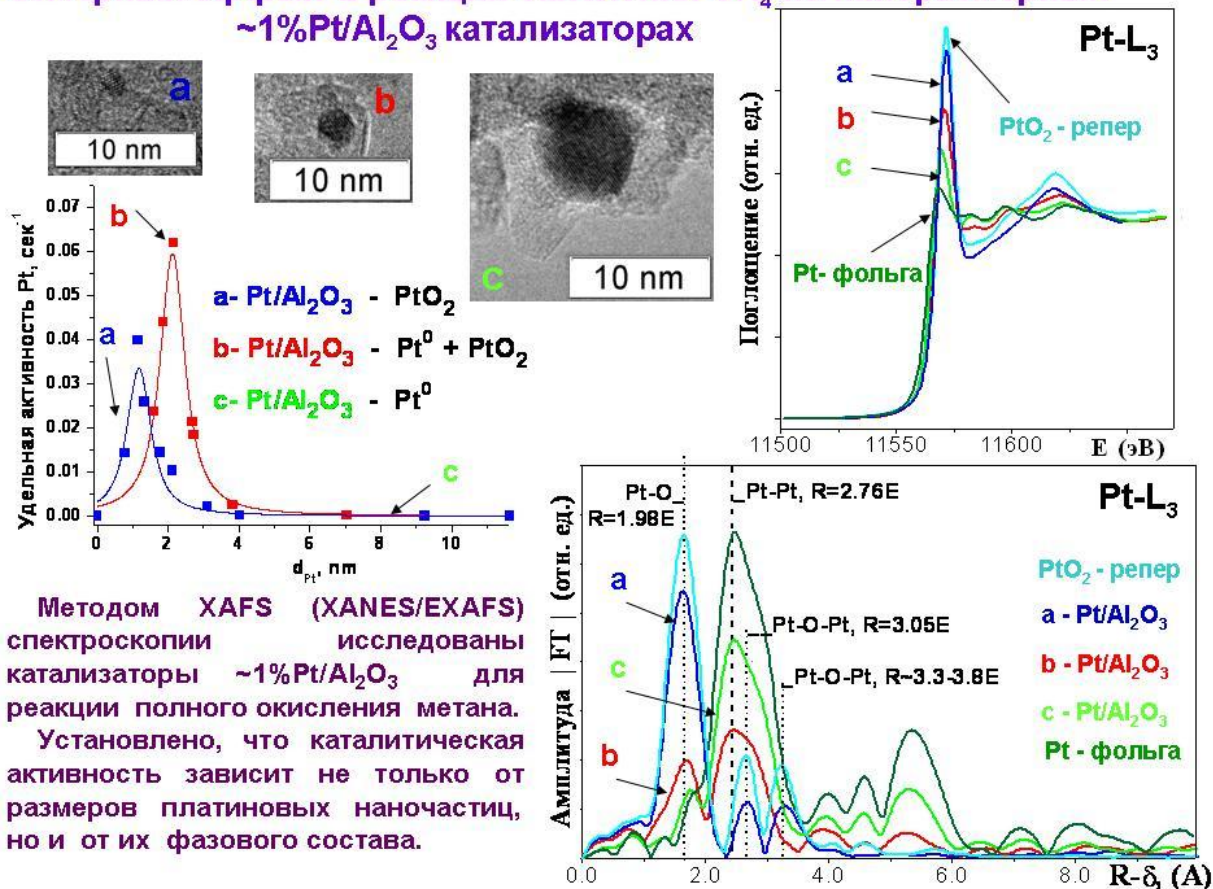


Рисунок 11. Результаты исследования окисления метана на наночастицах платины.

К таким 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. 11).

В работе [45] такой же анализ был проведен для более сложной системы, состоящей из наночастиц золота, закрепленных на оксиде алюминия и модифицированных добавками церия и циркония (Рис. 12).

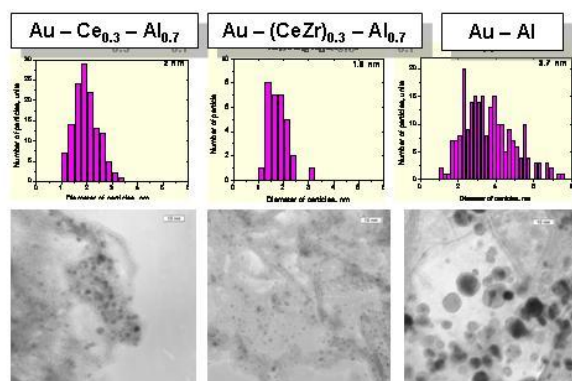
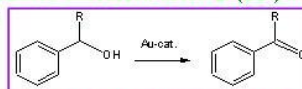
Однако роль метода EXAFS спектроскопии не сводится только к констатации присутствия и количественного содержания той или иной фазы. В наноразмерном состоянии могут существовать новые метастабильные фазы отличные от фаз стабильных в макрочастицах или фазы близкие к фазам в массивных материалах, но претерпевшие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

К фазам искаженным из-за наноразмерных эффектов относится монослойный  $\text{MoS}_2$ , состоящий из слоя S-Mo-S толщиной менее 0.4 нм, но с диаметром в десятки нанометров.

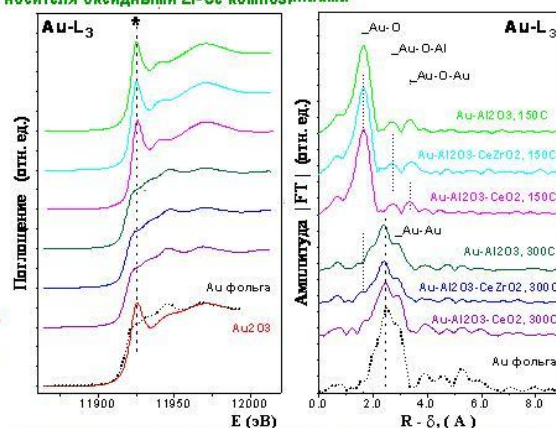
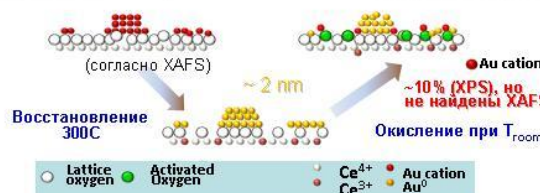
Такой  $\text{MoS}_2$  претерпевает существенные изменения структуры. Возможен структурный переход  $\text{MoS}_2$  из стандартной 2H- модификации, в которой атомы серы образуют вокруг молибдена тригональную призму, в 1T- модификацию с октаэдрическим окружением молибдена серой [46]. Такой эффект наблюдался в частности при взаимодействии  $\text{MoS}_2$  с водородом. Кроме того, происходит смещение атомов серы и молибдена из их кристаллографических позиций. В зависимости от степени воздействия на  $\text{MoS}_2$  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 с образованием коротких связей около 2.8 Å, близким к расстояниям в  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ . Эти эффекты сохраняются до 300 °C [48, 49].

## Исследование стабилизированных на оксидных носителях наноразмерных форм Au методами XAFS, XPS, ПЭМ

Золото, вследствие своей электронной структуры, является наиболее химически инертным среди благородных металлов, однако наноразмерные образования Au проявляют высокую каталитическую активность в промышленно - важных реакциях. Данные наносистемы перспективны для процессов тонкого органического синтеза - селективной изомеризации несопряженной линолевой кислоты (CLA) и задач экологического катализа - окисления вторичных спиртов и CO.



Детальное исследование природы различных форм стабилизации Au, необходимо для разработки новых эффективных катализаторов для различных приложений. При синтезе катализаторов (~1% Au) варьировался способ приготовления (золь-гель, ионный обмен, пропитка), T прокалки и методы активации - модификация Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> носителя оксидными Zr-Ce композициями.



Показано, что в зависимости от предыстории образцов, возможно образование различных форм стабилизации Au локализованных на поверхности носителя; катионов Au<sup>3+</sup> (октаэдрическое кислородное окружение), наночастиц золота более 20 Å, а также кластеров ~10 Å. Для Au-Ce образцов возможно реокисление Au. Рассмотрены варианты структурных моделей.

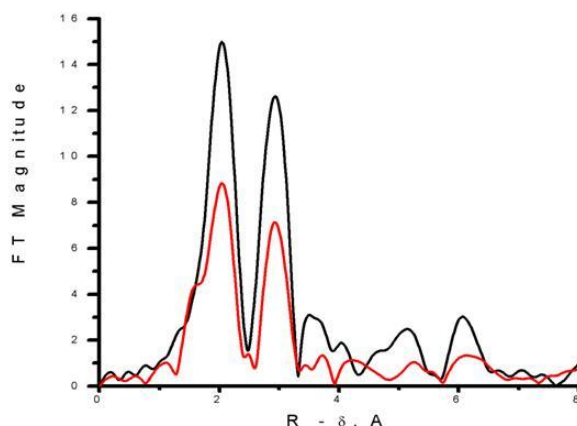
Рисунок 12. Стабилизированные наночастицы золота.

Это происходит по причине того, что такие системы являются структурно неустойчивыми 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 одно-пакетном катализаторе возникает квазипериодическая сверхструктура с периодом около 3 нм. Каждый кластер в данной сверхструктуре является сферически изогнутым пакетом MoS<sub>2</sub> с измененными расстояниями Mo-S. Из-за этого возникает набор длин кратчайших расстояний Mo-S и Mo-Mo различающихся на величину до 0.007 нм. Такие искажения могут быть исследованы только методом EXAFS. На рисунке 13 приведены кривые радиального распределения атомов (PPA) вокруг атомов молибдена для массивного и наноразмерного MoS<sub>2</sub>. Разброс расстояний Mo-S и Mo-Mo проявляется в падении 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 (Рис. 13) [50].

## DISCREPANCY IDEAL AND REAL STRUCTURE OF $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ CATALYSTS. EXAFS DATA

coordination numbers obtained from EXAFS:

	Mo - S	Mo - Mo
bulk	6.0	6.0
supported	4.2	3.8



13

Рисунок 13. Исследование нанесенных катализаторов  $\text{MoS}_2$ .

Искажения симметрии проявляются в спектрах XANES (Рис. 14).

Изменения формы края поглощения свидетельствует об искажении симметрии окружения молибдена в наноразмерном  $\text{MoS}_2$ . Более точные данные о реальной симметрии окружения молибдена получены методом спектроскопии комбинационного рассеяния [51].

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 могут присутствовать до 7 различных соединений циркония [54-56]. Нами показано, что во всех случаях цирконий присутствует в виде тримеров, замкнутых (Рис. 15) или разомкнутых (Рис. 16) в зависимости от величины отношения  $\text{Mo}/\text{SO}_4$ . Ранее наблюдавшиеся фазы образовывались при переводе находящегося в растворе циркония в твердое состояние. Поскольку определить структуру можно было только для твердой фазы.

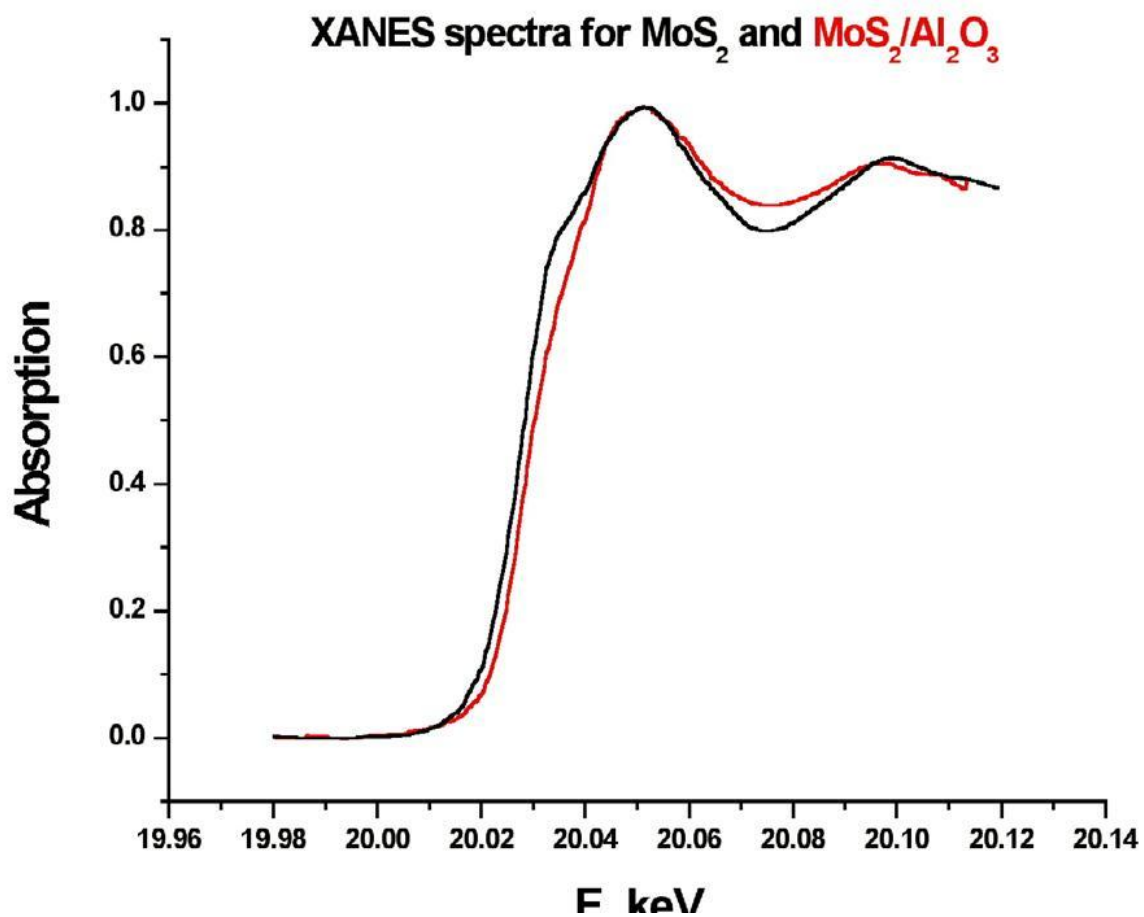


Рисунок 14. XANES спектры нанесенных катализаторов  $\text{MoS}_2$ .

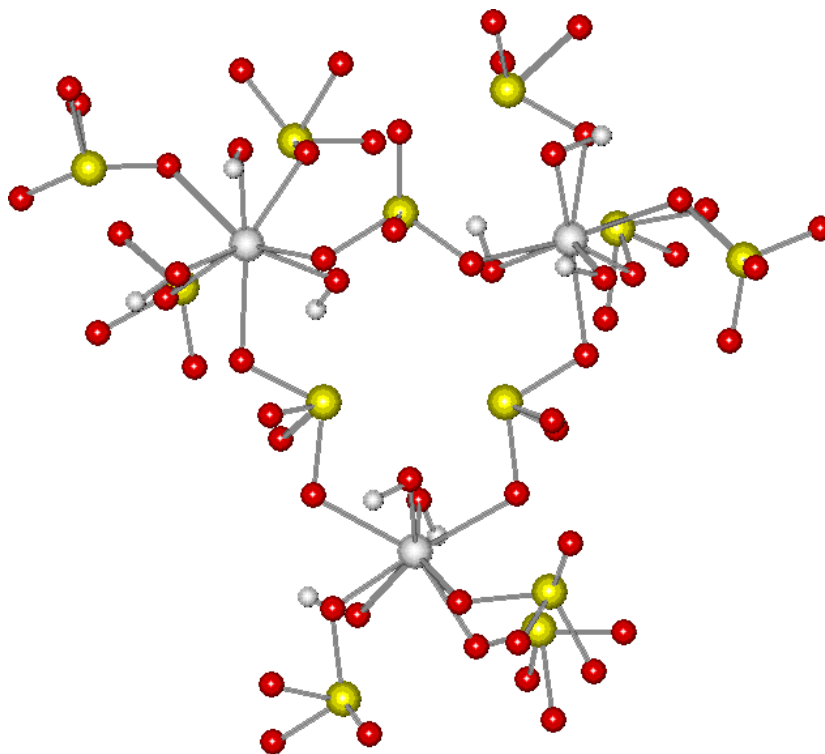
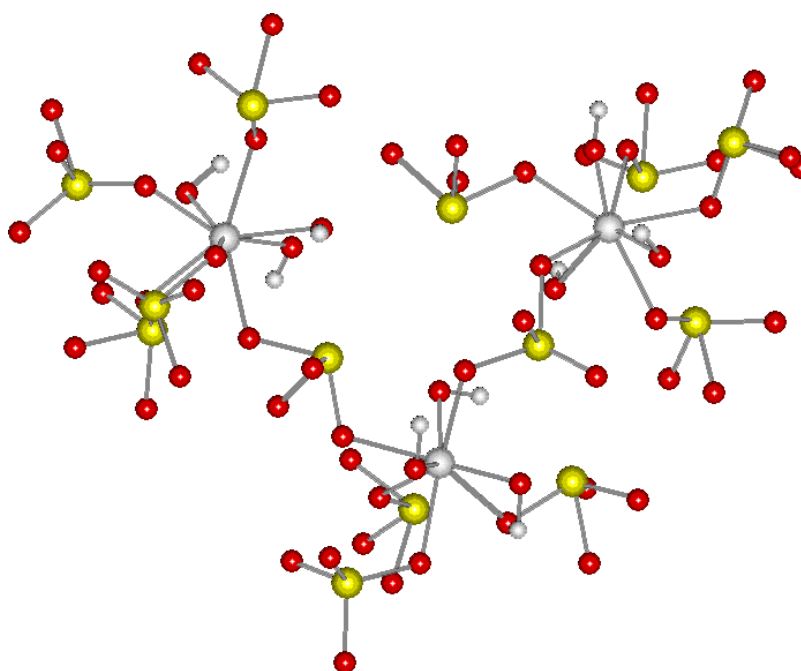


Рисунок 15. Строение замкнутого тримера оксихлорида циркония в растворе серной кислоты.



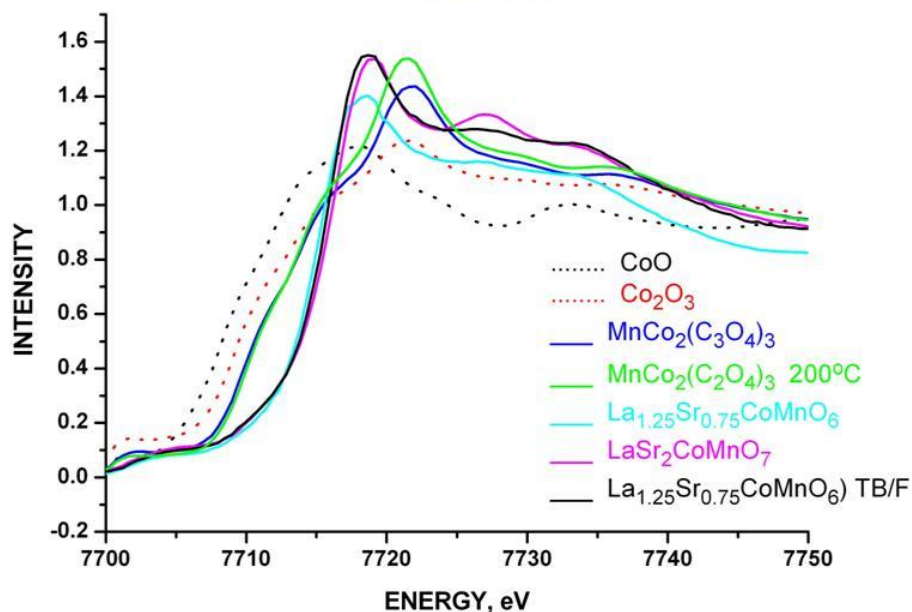
*Рисунок 16. Структура разомкнутого триммера оксихлорида циркония в растворе серной кислоты.*

### **Определение валентного состояния**

Выше на рисунке 11 показано, что вид края поглощения платины зависит от ее валентного состояния. Наблюдаемая особенность носит название "белая линия" и для 5d элементов по ее интенсивности можно, используя реперные соединения, определять валентное состояние элемента в наночастицах.

Более распространенным и имеющим применимость к большему типу атомов является 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 валентного состояния элемента и его лигандного окружения, т.е. природы лигандов, их количества и симметрии окружения. На рисунке 17 показано, как зависит положение края поглощения кобальта от валентного состояния и лигандного окружения.

## СДВИГ КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ КОБАЛЬТИТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА ПО ДАННЫМ XANES

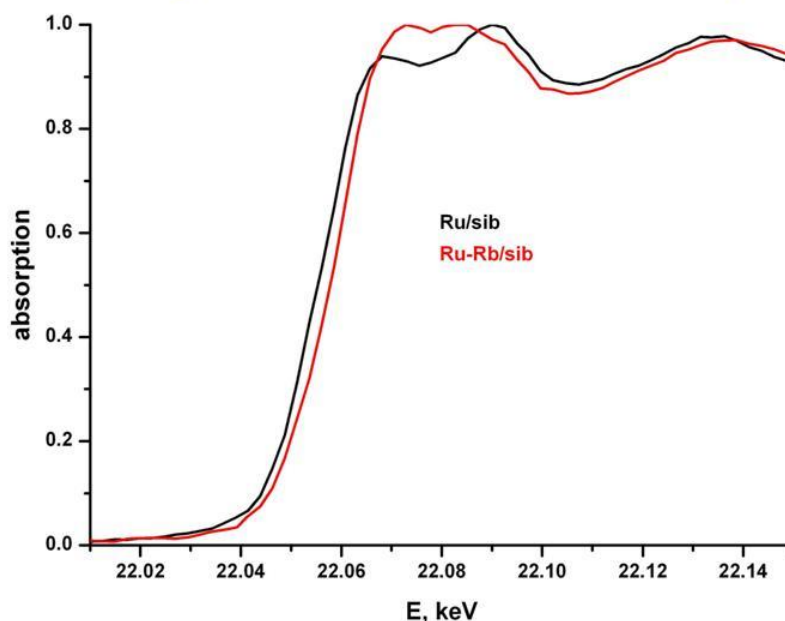


19

*Рисунок 16. XANES спектры кобальта в различных соединениях.*

Однако сдвиг края поглощения позволяет не только определять валентное состояние элемента в наночастице, но и определять изменения зарядового состояния наночастиц без изменения валентности, за счет взаимодействия с носителем или хемосорбции. Так на следующем рисунке показаны спектры XANES наночастиц металлического рутения, закрепленного на углеродной подложке, электронные свойства которой изменены путем введения атомов рубидия. Рутений по данным EXAFS остается в фазе металла (Рис. 17), однако он получает положительный заряд, по-видимому, донируя часть электронной плотности в подложку.

**XANES спектры рутения в катализаторах содержащих и не содержащих рубидий после восстановления в водороде**



→

*Рисунок 17. XANES спектры рутения в зависимости от наличия рубидия в катализаторах.*

## **Заключение**

Для исследования наноматериалов, чаще всего являющихся рентгеноаморфными вследствие малых размеров или из-за фазового состояния, а также веществ с низким процентным содержанием исследуемого химического элемента, в большинстве случаев использование метода EXAFS, реализованного с применением синхротронного излучения, является единственным методом установления их локальной структуры и валентного состояния составляющих его химических элементов.

Параметрами, необходимыми для характеристики наноматериалов, которые могут быть определены с помощью метода EXAFS, являются в первую очередь их фазовый состав и валентное состояние входящих в них химических элементов. Традиционными методами получения такой информации, не включая методов, дающих косвенную информацию для определения структурных параметров, являются методы рентгеновской дифракции, электронографии, просвечивающей электронной микроскопии, а для определения валентного состояния – метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Однако, ограничения этих методов по чувствительности и по возможности анализа многоэлементных катализаторов приводят к невозможности их

использования для исследования многокомпонентных наноматериалов с размерами окристаллизованной области менее 10 нм и с концентрацией исследуемых элементов менее 2-3 %. С этой точки зрения методы EXAFS и XANES на настоящее время не имеют альтернативы.

## Литература:

1. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. – М.: Гостехиздат, 1957. – 518 с.
2. Боровский И.Б. Физические основы рентгеноспектральных исследований. – М.: 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. // 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., 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. и др. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия. – Новосибирск: Наука. Сиб.отд-ние, – 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](http://www.desy.de/~klmn/xafsmass.html).
25. FEFF code for ab initio calculations of XAFS – licensed software: <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. et al. // 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: [www.desy.de/~klmn/viper.html](http://www.desy.de/~klmn/viper.html); K.V. Klementev // J. Phys. D. – 2001. – Vol. 34. – P. 209.
  27. Beck I.E., Pakharukov I.V., Kriventsov V.V. et al. // Abstracts of Int. Symp. Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis – USA, California, 16-20 July, 2007 – (Eds. 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. – 359с.
  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., Woortsch 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. // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50, № 6. – С. 1132.
  42. Стахеев А.Ю., Ткаченко О.П., Клементьев К.В. и др. // Кинетика и катализ – 2005. – Т. 46, № 1. – С. 114.
  43. Jentys A. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 1999. – V. 1. – P. 4059.
  44. Beck I.E., Bukhtiyarov V.I., Pakharukov I.Y. et al. // J. Catal. – 2009. – Vol. 268. – P. 60.
  45. Kriventsov V.V., Simakova I.L., Simakov A. et al. // 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. et al // 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. и др. // Кинетика и катализ. – 2003. – Т. 44. – С. 135.
51. Kochubey D.I., Rogov V.A., Babenko V.P. // Reac. Kinet. Catal. Lett. – 2004. – Vol. 83, No. 1. – P. 181.
52. Kanazhevskii V.V., Novgorodov B.N., Shmachkova V.P. et al. // Mendeleev Commun. – 2001. – Vol. 6. – P. 211.
53. Канажевский В.В., Шмачкова В.П., Коцаренко Н.С. и др. // Журнал структурной химии. – 2006. – Т. 47, №5. – С. 876.
54. Нехамкин Л.Г., Колпачкова Н.М., Харитонов Е.Г., Кондрашова И.А. // Журн. неорган. химии. – 1982. – Т. 27, № 10. – С. 2669.
55. Нехамкин Л.Г., Цылов, Ю.А., Резник А.М. и др. // Изв. ВУЗ. Цветная металлургия. – 1984. – № 2. – С. 73.
56. Годнева М.М., Охрименко Р.Ф., Кириченко А.Э. // Журн. неорган. химии. – 1986. – Т. 31, № 2. – С. 360. Schlesinger H.I., Brown H.C., Finholt A.E. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – Vol. 75. – P. 215.