

УДК 535.853

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ EXAFS

Кочубей Д. И.

Описаны основы метода EXAFS, который позволяет определять структуру локального окружения исследуемого химического элемента в радиусе 4 Å. Даны сведения об экспериментальной аппаратуре, области применения, точности определения структурных параметров (межатомных расстояний, координационных чисел, фактора Дебая — Валлера). Приведены примеры использования метода для изучения катализаторов.

Библиография — 44 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	418
II. Основы метода	418
III. Аппаратура и области применения	420
IV. Способы извлечения структурных данных	422
V. Применение для исследования катализаторов	424

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние десять лет разработан принципиально новый метод определения локальной структуры окружения заданного химического элемента в любом его агрегатном состоянии — метод EXAFS. (EXAFS — сокращение от Extended X-Ray Absorption Fine Structure, или наиболее распространенный русский вариант ДТСРСП — дальняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения). В отличие от традиционных дифракционных методов, использующих явление упругого рассеяния зондирующего излучения (рентгеновского, электронов, нейтронов) на кристаллической решетке, метод EXAFS использует процесс характеристического поглощения рентгеновского излучения изучаемым химическим элементом, который не зависит от наличия кристаллической решетки. Это позволяет изучать с помощью метода EXAFS рентгеноаморфные объекты, такие, например, как высокодисперсные нанесенные катализаторы. В настоящем обзоре описаны основы метода EXAFS и показаны его возможности применительно к изучению катализаторов.

II. ОСНОВЫ МЕТОДА

В рентгеновской спектроскопии поглощения используются процессы перехода электрона с одного из внутренних уровней, обычно 1s, 2s и 2p, на верхние вакантные уровни или в несвязанное состояние — процесс ионизации. На рис. 1 показан гипотетический рентгеновский спектр поглощения изолированного атома. При достижении рентгеновским квантром энергии E_0 , достаточной для того, чтобы ионизовать электроны одного из внутренних уровней, наблюдается скачок поглощения. До этого момента поглощение происходит за счет более высоколежащих уровней и описывается выражением вида $A \cdot E^{-3} + B \cdot E^{-4}$ (где E — энергия рентгеновского кванта; A и B параметры, задаваемые для каждого химического элемента). При энергиях квантов больше потенциала ионизации этого уровня должно наблюдаться монотонное уменьшение коэффициента поглощения по такому же закону.

Для реального образца, при наличии других атомов в локальном окружении поглощающего атома, спектр поглощения выглядит иначе. На рис. 2 приведен рентгеновский спектр поглощения металлической

платины при ионизации $2p_{3/2}$ -уровня; спектр имеет сложную структуру вблизи края поглощения и осцилляции в очень широкой области — от 50 до ~ 1000 эВ. Эти осцилляции и получили название дальней тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения.

Явление было открыто [1] в 30-х годах. В 50-х годах в работах [2, 3] была развита следующая модель, объясняющая природу этого явления: для изолированного атома фотоэлектрон, выбитый рентгеновским квантом, описывается сферически симметричной расходящейся волновой функцией. В случае присутствия других атомов вблизи поглощающего фотоэлектрон будет частично рассеиваться на них назад, и его состояние будет описываться суперпозицией испускаемой и рассеянных волновых функций. Это приведет к изменению коэффициента поглощения. При этом коэффициент поглощения будет увеличиваться или уменьшаться в зависимости от того, в какой фазе вернется в поглощающий атом волновой фронт рассеянного фотоэлектрона. Если изменять длину волны выбитого фотоэлектрона, изменения энергию падающего кванта, то в спектре поглощения будут наблюдаться синусоидальные колебания с периодом, равным удвоенному расстоянию между поглощающим и рассеивающим атомами.

Полный спектр будет содержать такие осцилляции от всех окружающих атомов. В принципе, определив период осцилляций в спектре поглощения, можно измерить расстояние от поглощающего атома до рассеивающего, а определив амплитуду осцилляций, измерить число рассеивающих атомов. Определение межатомных расстояний таким способом имеет существенное преимущество, так как можно измерять расстояния вокруг атома одного химического элемента. При этом атомы других химических элементов, которые присутствуют, например, в таких многокомпонентных системах как катализаторы, не мешают подобным измерениям, так как из-за большой величины интервала энергий, в котором расположены края поглощения внутренних уровней атомов раз-

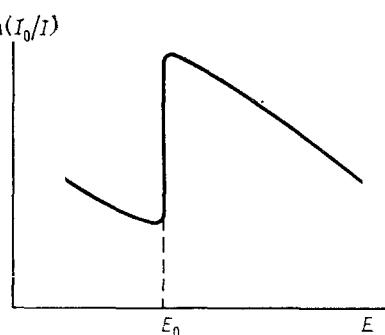


Рис. 1. Предполагаемый рентгеновский спектр изолированного атома: I_0 — интенсивность падающего излучения, I — интенсивность излучения, прошедшего через образец; E — энергия рентгеновского кванта; E_0 — потенциал ионизации одной из внутренних оболочек атома

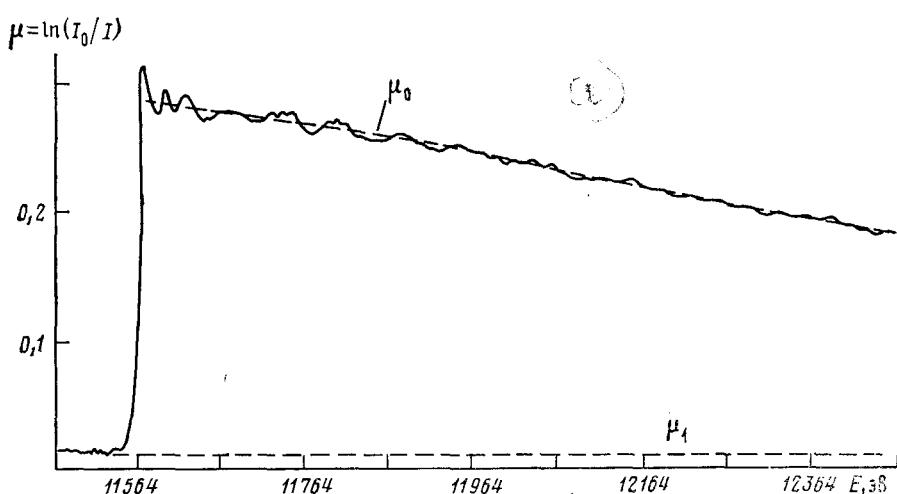


Рис. 2. Рентгеновский спектр поглощения L_{II} -оболочки металлической платины: μ — коэффициент поглощения; μ_0 — плавная часть коэффициента поглощения; μ_1 — поглощение других электронных оболочек в атоме

личных химических элементов, наложение краев поглощения для разных элементов происходит достаточно редко.

Однако первые попытки провести определение межатомных расстояний подобным способом были неудачны [4], так как при испускании и рассеянии фотоэлектронов происходят дополнительные сдвиги фазы их волновой функции, возможность расчета которых, так же как амплитуды вероятности процесса рассеяния, появились только в середине 70-х годов.

С развитием возможностей вычислительной техники в ряде работ была уточнена модель, выбраны формы межатомных потенциалов и проведены численные расчеты амплитуды вероятности рассеяния фотоэлектрона и величины фазовых сдвигов при испускании и рассеянии фотоэлектрона [5–9]. Экспериментальная проверка показала правильность выбранной модели явления и подтвердила, что достигнутая точность расчетов и независимость фазовых сдвигов от химического состояния рассеивающего и поглощающего атомов позволяют определять межатомные расстояния с помощью фурье-анализа тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения [10]. Ограничения модели приводят в основном к погрешностям в определении координационных чисел, амплитуд тепловых колебаний атомов и слабо влияют на точность определения межатомных расстояний. Тем не менее сложность проведения эксперимента (съемка одного спектра на лабораторном приборе даже в настоящее время занимает до суток) не позволила бы EXAFS-спектроскопии развиться в аналитический метод, если бы для рентгеноспектральных исследований не начали все шире использовать синхротронное излучение накопителей электронов.

III. АППАРАТУРА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Синхротронное излучение (СИ) — это излучение релятивистских электронов при их движении по кольцевой орбите накопителей. Спектральный диапазон СИ простирается от инфракрасной области до рентгеновской. Интенсивность СИ на два порядка превышает интенсивность излучения резонансных линий обычно используемых для структурного анализа рентгеновских трубок; СИ непрерывно во всем своем спектральном диапазоне. Это позволяет производить эксперименты в широкой области энергий, легко переходить от одного элемента к другому и работать с меньшими концентрациями поглощающих элементов. Кроме того, пучок СИ имеет очень малый угол расхождения (10^{-3} рад) и высокую степень поляризации [11, 12].

Указанные достоинства СИ привели к тому, что несмотря на необходимость создания специальной аппаратуры, все большая часть рентгеноспектральных исследований проводится с его использованием. И если первые работы велись параллельно с экспериментами по физике высоких энергий, то сейчас многие страны, такие как США, Англия, Франция, ФРГ, Италия, Япония, имеют накопители электронов, используемые только для генерации СИ в качестве источника для рентгеновских исследований. Для EXAFS-спектроскопии использование СИ позволило уменьшить время регистрации спектра от суток до 10–20 минут и работать при концентрациях исследуемого элемента до 0,1 моль/л в слабо поглощающей матрице.

В СССР исследования методом EXAFS-спектроскопии проводятся на накопителях электронов ИЯФ СО АН СССР в рамках Сибирского коллектива центра по использованию СИ. Для этой цели сконструирован EXAFS-спектрометр (рис. 3) и наложена его регулярная работа [13]. Общее описание принципов конструирования спектрометров для использования на СИ можно найти в [12]. Следует отметить только, что при использовании обычно применяемой двухкристалльной схемы монохроматизации (с кристаллами монохроматорами Ge (111) и Si (220)) при съемке спектра не происходит изменения направления распространения рентгеновского луча после прохождения через монохроматор. Происхо-

дит только боковое смещение рентгеновского луча, которое приводит к перемещению луча по образцу при съемке спектра (на величину $\sim 0,02$ мм).

Система регистрации должна обеспечивать измерение интенсивности потока квантов с погрешностью не более 10^{-4} и измерение коэффициента поглощения с погрешностью не более 0,1% при интенсивности падающего излучения 10^{13} фотон/рад·с при $\Delta\lambda/\lambda \sim 3 \cdot 10^{-4}$.

В настоящее время существуют различные варианты EXAFS-спектрометров. Они отличаются конструкцией системы монохроматизации и, главное, системы регистрации. Изменения в системе монохроматизации производят с целью получения более «чистого» сигнала на выходе за счет уменьшения рассеянного фона и вклада высших гармоник. Выбор

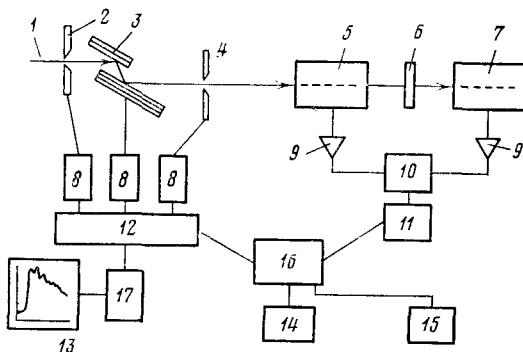


Рис. 3. Блок-схема EXAFS-спектрометра: 1 — пучок синхротронного излучения, 2 — входная щель монохроматора, 3 — двойной моноблочный кристалл-монохроматор, 4 — выходная щель монохроматора, 5 — пролетная ионизационная камера, 6 — образец, 7 — ионизационная камера полного поглощения, 8 — блоки управления шаговыми двигателями, 9 — предусилители, 10 — коммутатор, 11 — цифровые вольтметры, 12 — крейт-КАМАК, 13 — дисплей, 14 — видеотерминал, 15 — цифровое устройство, 16 — ЭВМ ODRA-1305, 17 — блок управления дисплеем

способа регистрации спектра зависит от поставленных задач. В настоящее время создан целый набор методик. Наиболее распространенная схема работы прибора «на пропускание» позволяет регистрировать спектры EXAFS от элемента, находящегося в матрице, поглощение которой мало по сравнению с поглощением изучаемого элемента в используемой области энергий квантов, например, спектры катализаторов Pt/SiO_2 , Pd/TiO_2 . При этом концентрация исследуемого элемента может составлять до 1 масс. %.

В случае сильного поглощения матрицы по сравнению с поглощением исследуемого элемента вблизи его потенциала ионизации (Ti/SiO_2 , Pt/TiO_2) спектры EXAFS не могут быть получены по этой методике, так как сильное погложение носителем приводит к ухудшению точности измерения коэффициента поглощения. Для исследования подобных объектов или для изучения поверхности применяют другие методики, в которых использовано то обстоятельство, что первичный процесс поглощения рентгеновского излучения сопровождается вторичными процессами рентгеновской и оптической флуоресценции или испускания Оже-электронов. Система регистрации рентгеновской флуоресценции [14] позволяет повысить чувствительность по исследуемому элементу на полтора — два порядка и работать в сильно поглощающих матрицах.

Регистрация Оже-электронов [15, 16], полного электронного фототока [17, 18] или рентгеностимулированной десорбции ионов [19] позволяет изучать структуру поверхности и координацию молекул, адсорбированных на поверхности. При этом доступные исследованию толщины приповерхностного слоя составляют для метода полного фототока до 100 Å, а для методов, использующих регистрацию Оже-электронов или рентгеностимулированной десорбции ионов, от 2 до 10 Å.

Развиваются в настоящее время и другие методики, которые позволяют исследовать структуру поверхности катализатора не в вакууме, а в присутствии реакционной среды (метод полного внешнего отражения [20]), или проводить избирательное изучение структуры окружения атомов элемента в состояниях, люминесцирующих в оптической области спектра под действием рентгеновского излучения [21].

IV. СПОСОБЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ДАННЫХ

В описанной выше модели выделенная дальняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения описывается [10] функцией

$$\chi(k) = \frac{1}{k} \sum_i \frac{N_i}{R_i^2} f_i(k) e^{-\sigma_i^2 k^2} e^{-R_i/k} \sin(2kR_i + \varphi_i(k)) \quad (1)$$

где k — модуль волнового вектора фотоэлектрона, $k = [2m_e(E_0 - E)/\hbar^2]^{1/2}$, E_0 — потенциал ионизации поглощающей электронной оболочки; N_i — число атомов в i -й координационной сфере; R_i — радиус i -й сферы; σ_i^2 — фактор Дебая — Валлера; λ — длина пробега фотоэлектрона; $f_i(k)$ — амплитуда вероятности рассеяния «назад»; $\varphi_i(k)$ — изменение фазы при процессах испускания и рассеяния. Суммирование ведется по всем координационным сферам.

Из экспериментально измеренного спектра поглощения $\chi(k)$ определяют по формуле

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

где μ — коэффициент поглощения исследуемого атома в образце, μ_0 — коэффициент поглощения того же атома в изолированном состоянии, μ_1 — коэффициент поглощения атомов других элементов, присутствующих в образце, и других оболочек исследуемого атома (см. рис. 2).

Существует несколько методов анализа $\chi(k)$. Наиболее простым является фурье-преобразование $\chi(k)$, которое дает ряд максимумов, сдвинутых относительно начала координат на величину $2R_i + \delta_i$, где δ_i — линейная часть $\varphi_i(k)$ [10]. Можно также, заменив в уравнении (1) суммирование по i интегрированием по функции распределения $\rho(R)$ [22], найти прямое решение получающегося интегрального уравнения. Кроме того, широко используется метод моделирования, когда определяемые параметры варьируются до достижения наилучшего согласия экспериментального и модельного спектров [23].

Все эти методы имеют свои преимущества и недостатки, и в настоящее время ни одному из них не может быть отдано предпочтение. Прямое решение интегрального уравнения возможно только для однокомпонентных систем и, кроме того, результаты сильно зависят от ошибок в определении экспериментальных данных. Поэтому данный метод имеет очень ограниченное применение и непригоден для исследования катализаторов.

Наиболее широко используются методы фурье-анализа и моделирования. Метод фурье-анализа применим к любым системам, не требует привлечения дополнительных предположений и дает достоверную информацию. К его недостаткам относится прежде всего то, что анализ проводится по ограниченному интервалу волновых чисел протяженностью 12—15 Å⁻¹. Узость интервала приводит к большой аппаратной ширине фурье-преобразования в итоговой функции радиального распределения атомов, что затрудняет анализ сложных систем из-за перекрывания пиков. Вынужденное ограничение интервала интегрирования со стороны малых волновых чисел величинами 3—4 Å⁻¹, менее которых используемая модель фотоионизации неприменима, вызывает появление дополнительных интерференционных искажений на кривой радиального распределения атомов, вследствие чего возможно дополнительное расщепление и сдвиг пиков. Кроме того, метод фурье-анализа не позволяет определять природу рассеивающих атомов, и поправку на фазовый сдвиг δ_i приходится искать, делая предположения о природе рассеивающего элемента на основании дополнительных сведений об изучаемом объекте.

В методе моделирования задают природу рассеивающего атома и, обычно, функции $f_i(k)$ и $\phi_i(k)$ для этого атома. Далее из экспериментального спектра с помощью процедуры фурье-фильтрации выделяют осцилляции, отвечающие анализируемому расстоянию. Варьируются параметры R_i , N_i , σ_i^2 , E_0 и, в отдельных случаях, λ . Этот метод обеспечивает более высокую по сравнению с фурье-анализом точность определения межатомных расстояний и позволяет находить порядковый номер элемента с точностью ± 5 . Однако между варьируемыми параметрами имеется корреляционная связь (E_0 и R_i , N_i и σ_i^2), обусловленная внутренними особенностями используемого приближения и узостью интер-

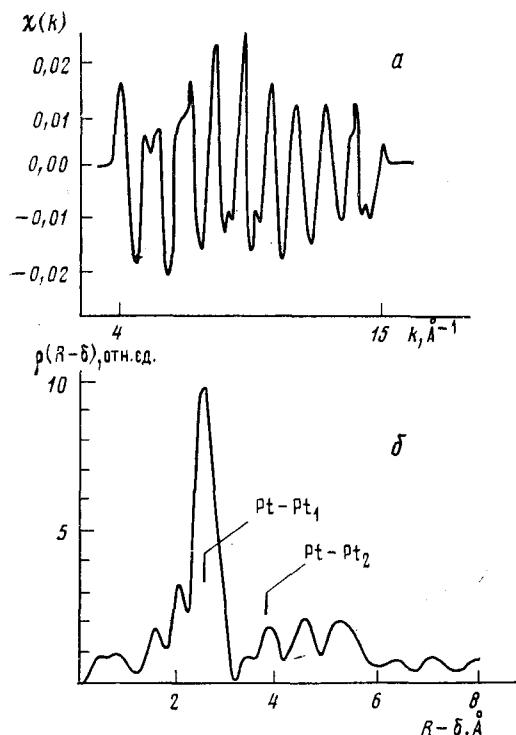


Рис. 4

Рис. 4. Дальняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения L_{III} -оболочки металлической платины (а) и полученная из нее функция радиального распределения атомов (б)

Рис. 5. Функция радиального распределения атомов металлической платины (а) и катализаторов состава 2,5 масс.% Pt/Al₂O₃, восстановленных при 470 (б), 670 (в) и 870 K (г)

вала волновых чисел, для которых можно получить экспериментальные данные. Наличие этой связи может привести к ошибкам в определении параметров. Поэтому наиболее достоверные результаты получаются при совместном использовании обоих методов, когда первичный анализ проводят по методу Фурье, а затем уточняют полученные результаты с помощью метода моделирования.

На рис. 4 представлены результаты фурье-анализа функции $\chi(k)$ для приведенного на рис. 2 спектра поглощения L_{III} -оболочки (уровень $2p_{3/2}$) металлической платины. Из рис. 4 видно, что, в соответствии с (1), интенсивность пиков с ростом R быстро (как R^2) падает. Это, а также затухание функции $\chi(k)$ из-за потери энергии фотоэлектронами при больших длинах пробега в процессах неупругого рассеяния, ограничивает область измеряемых межатомных расстояний интервалом 1,5—4,0 Å. Нижний предел определяется требованием иметь на экспериментальной кривой несколько периодов осцилляций. На рис. 2 также положение пиков не соответствует истинным расстояниям между атомами в

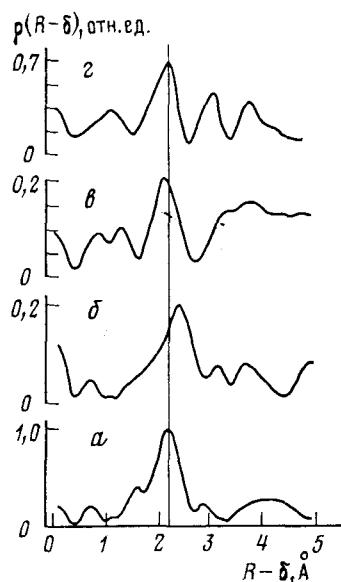


Рис. 5

металлической платине. Это различие определяется изменением фазы $\varphi(k)$. Специальными исследованиями было показано [24, 25], что наблюдаемый сдвиг δ_i зависит только от природы поглощающего и рассеивающего элементов, но не от их химического состояния. Независимость $\varphi_i(k)$ от химического состояния позволяет определять межатомные расстояния с высокой точностью (от 0,04 до 0,01 Å по разным методикам). В настоящее время опубликованы таблицы [9] функций $f_i(k)$ и $\varphi_i(k)$ при ионизации K - и L -оболочек практически для всех химических элементов.

В отличие от расстояний, координационные числа определяются с гораздо меньшей точностью. Это происходит по нескольким причинам. Во-первых, амплитуда пика на экспериментальной кривой определяется интегральной величиной $f_i(k)$ по интервалу, в котором анализируются экспериментальные данные. Поэтому большой вклад в амплитуду дает рассеяние низкоэнергетических фотоэлектронов, и амплитуда при одном и том же координационном числе сильно зависит от химического состояния рассеивающего атома [25, 26]. Во-вторых, все эффекты, имеющие место в процессах фотоионизации и рассеяния и не учтенные в используемой модели, также в первую очередь влияют на амплитуду пиков. Если такие процессы, как неупругое рассеяние, приводят к занижению значения определяемого координационного числа [27], то процессы многократного рассеяния могут вызвать как занижение, так и завышение координационного числа [28] и даже способствовать появлению ложных пиков [29]. В настоящее время считается, что методом EXAFS координационные числа можно определять для первой координационной сферы с погрешностью 20%; для последующих сфер погрешность может достигать 100% [23].

Систематический анализ точности определения по методу EXAFS фактора Дебая — Валлера не проводился, хотя метод используют для этой цели [23]. Показано, что возможность определения по методу EXAFS межатомных расстояний и координационных чисел сильно зависит от величины σ_i^2 [30]. Для величин $\sigma_i^2 > 0,04 \text{ Å}^2$ осцилляции в спектре EXAFS не наблюдаются. Это приводит в отдельных случаях к тому, что какие-то из имеющихся в окружении исследуемого атома лигандов оказываются не представленными в спектре [31].

В настоящее время обработку спектров проводят везде практически по одинаковым методикам и с использованием близких вычислительных программ. Проводятся работы по расширению возможностей программ. Так, в работах [28, 29] сделана попытка на основании оценки влияния процесса двухкратного рассеяния на амплитуду пиков в EXAFS-спектре определить угловое распределение атомов во второй и более далеких координационных сферах.

V. ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

В настоящее время количество публикаций, посвященных исследованию катализаторов методом EXAFS достигло сотни. Появились первые обзоры таких работ [23, 32]. Здесь будут рассмотрены в основном исследования нанесенных металлических катализаторов, которые составляют большую часть из выполненных работ. Это связано как с их широким практическим применением, так и с относительной простотой. Эти катализаторы выгодно отличаются легкостью подбора модельных соединений, которыми служат металлы. Ввиду большой практической важности нанесенных платиновых катализаторов, их изучению посвящено больше всего работ. В основном исследовалось влияние адсорбции различных молекул и взаимодействия нанесенного металла с подложкой на структуру малых металлических частиц.

Для частиц платины с размерами 20 Å и менее отмечено существенное изменение радиуса первой координационной сферы, в основном в сторону его уменьшения. Эффект наблюдается на различных подложках, таких как SiO_2 , Al_2O_3 , цеолит HY [33—36]. Уменьшение межатомных расстояний металл — металл по сравнению с металлической фольгой достигает 0,2 Å. Причина этого эффекта в настоящее время еще не

ясна. Предполагается, что он вызван изменением электронной плотности в металле за счет поверхностных эффектов, например, хемосорбции. В отличие от этого в работе [37], где была изучена зависимость структуры платины, нанесенной на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, от ее дисперсности, в наиболее дисперсных частицах, восстановленных при 470 К, наблюдалось удлинение связи Pt—Pt на 0,14 Å по сравнению с платиновой фольгой (см. рис. 5). Оценка координационных чисел путем сравнения интенсивностей пиков в катализаторе и в Pt-фольге позволила с погрешностью 20% установить, что координационное число для расстояния Pt—Pt равно 3. Это дало основание предположить, что в системе наблюдается образование зародышей металлических кластеров в виде тетраэдров из ионов платины, стабилизированных в вакансиях по атомам алюминия в решетке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Следует отметить, однако, что определяемое с помощью метода EXAFS координационное число усреднено по всем атомам исследуемого элемента. Поэтому не исключено, что часть атомов платины находится в моноатомном виде (координационное число для расстояния Pt—Pt равно нулю), а другая часть — в виде больших частиц (координационное число 9—12). Этим, по-видимому, объясняется тот факт, что повышение температуры обработки до 670 К приводит к появлению частиц, в которых расстояние Pt—Pt такое же, как в массивном металле, а координационное число очень мало и равно 3 (рис. 5, б).

В ряде работ изучалось влияние адсорбции различных газов на структуру платиновых частиц. Было показано, что адсорбция кислорода на высокодисперсных катализаторах при комнатной температуре приводит к уменьшению расстояния Pt—Pt [34—36]. Для катализаторов, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (размер частиц ~20 Å) [36] и на цеолит HY (частицы 12 Å) [35], уменьшение составляет 0,2 Å, а для нанесенных на SiO_2 (20 Å) оно равно 0,12 Å [34]. Адсорбция водорода вызывает удлинение связи Pt—Pt до величины, характерной для массивного металла [34]. Адсорбция CO не приводит к изменению межатомных расстояний [35].

Возможность следить за фазовым составом нанесенных катализаторов с помощью метода EXAFS показана на нанесенных платиновых катализаторах, обработанных кислородом при высоких температурах. Наблюдались, помимо платины металлической, фазы PtO [36], $\beta\text{-PtO}_2$ [38, 39], Pt_3O_4 [40]. Из изменения отношения интенсивностей пиков, отвечающих расстояниям Pt—O в окисле и Pt—Pt в металле определяли соотношение между фазами в зависимости от способа обработки образца. Показано, что взаимодействие с кислородом приводит к набору окислов, структура которых возмущена взаимодействием с носителем, и которые являются очень трудно восстанавливаемыми.

Преимущества метода EXAFS наиболее ярко проявляются при исследовании многокомпонентных катализаторов, если есть возможность изучить отдельно окружение атомов каждого из химических элементов, составляющих активную часть катализатора. Анализ окружения атомов Pt и Re в платинорениевых катализаторах реформинга проведен в работе [41]. Изучение спектров поглощения L_{III} -оболочки атомов рения позволило установить, что при нанесении платины на рениевые катализаторы, полученные восстановлением $[\text{Re}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5]_2$ водородом при 870 К, платина (при соотношениях Pt/Re=1/3 и 2/3) адсорбируется на тримеры Re_3^{n+} , вновь окисляя их. Последнее выражается в уменьшении расстояния Re—Re. При последующем восстановлении Pt расстояние Re—Re увеличивается, но сопоставление спектров EXAFS для Re и Pt позволяет утверждать, что длина связи Re—Pt сохраняется и платина стабилизируется не на SiO_2 , а на ионах рения. При избытке платины по сравнению с рением [42] такой эффект не наблюдается.

Среди неметаллических систем пачато изучение методом EXAFS окисных [32], а также сульфидных W- и Mo-катализаторов гидрообесцеривания [43, 44]. Показано, что при нанесении W и Mo на SiO_2 и последующем их осернении образуются поверхностные окиссульфиды, в

результате чего сильно изменяется характер связи металл — металл [44]. При этом происходит разделение ионов металла на пары, внутри которых расстояние между атомами меньше, чем в дисульфидах вольфрама и молибдена, а сами пары отделены друг от друга большими расстояниями. Определено также положение промотора (никеля) в W—Ni-катализаторах относительно атома основного элемента, который образует связи W—S—Ni.

Таким образом, метод EXAFS в настоящее время уже прошел стадию методической обработки и начинает приносить первые результаты. Несомненно, что его дальнейшее применение, особенно в области изучения поверхности катализаторов, позволит получить принципиально новую информацию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kronig R. L. Z. Phys., 1931, B. 70, S. 317.
2. Костарев А. И. Ж. экспер. теор. физики, 1949, т. 19, с. 413.
3. Козленков А. И. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1961, т. 25, с. 957.
4. Azaroff L. V. Rev. Mod. Phys., 1963, v. 35, p. 1012.
5. Lytle F. W., Sayers D. E., Stern E. A. Phys. Rev. B, 1975, v. 11, p. 4825.
6. Stern E. A., Sayers D. E., Lytle F. W. Ibid., 1975, v. 11, p. 4836.
7. Lee P. A., Pendry J. B. Ibid., 1975, v. 11, p. 2795.
8. Lee P. A., Beni G. Ibid., 1977, v. 15, p. 2862.
9. Teo B.-K., Lee P. A. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 2815.
10. Sayers D. E., Stern E. A., Lytle F. W. Phys. Rev. Letters., 1971, v. 27, p. 1204.
11. Кулипанов Г. Н., Скринский А. Н. Успехи физ. наук, 1977, т. 122, № 1, с. 369.
12. Синхротронное излучение. Свойства и применение/Под ред. Кунца К. М.: Мир, 1981, с. 526.
13. Власов А. М., Замараев К. И., Козлов М. А., Коучубей Д. И., Шеромов М. А. Хим. физика, 1983, т. 2, с. 663.
14. Jaklevic J., Kirby J. A., Klein M. P., Robertson A. S., Brown G., Eisenberger P. Solid State Commun., 1977, v. 23, p. 679.
15. Lee P. A. Phys. Rev., B, 1976, v. 13, p. 5216.
16. Citrin P. H., Eisenberger P., Hewitt R. C. Phys. Rev. Letters., 1978, v. 41, p. 309.
17. Martens G., Rabe P., Schwentner N., Werner A. Phys. Rev. B, 1978, v. 17, p. 1481.
18. Stöhr J., Johansson L. I., Lindau I., Pianetta P. Ibid., 1979, v. 20, p. 664.
19. Jaeger R., Stöhr J., Feldhaus J., Brennan S., Mensel D. Ibid., 1981, v. 23, p. 2102.
20. Martens G., Rabe P. Phys. Stat. Sol. A, 1980, v. 58, p. 415.
21. Goulon J., Tola P., Lemonnier M., Dexpert-Ghys A. Chem. Phys., 1983, v. 78, p. 347.
22. Fabanov Yu. A., Vasin V. V., Ageev A. L., Ershov N. V. Phys. Stat. Sol. B, 1981, v. 105, p. 747.
23. EXAFS Spectroscopy: Techniques and Applications/Ed. by Teo B.-K., Joy D. C. N. Y., Plenum Press, 1981, p. 348.
24. Citrin P. H., Eisenberger P., Kincaid B. M. Phys. Rev. Letters., 1976, v. 36, p. 1346.
25. Lengeler B., Eisenberger P. Phys. Rev. B, 1980, v. 21, p. 4507.
26. Eisenberger P., Lengeler B. Ibid., 1980, v. 22, p. 3551.
27. Rehr J. J., Stern E. A., Martin R. L., Davidson E. R. Ibid., 1978, v. 17, p. 560.
28. Teo B.-K. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 3990.
29. Co M. S., Hendrickson W. A., Hodgson K. O., Doniach S. Ibid., 1983, v. 105, p. 1144.
30. Eisenberger P., Brown G. S. Solid State Communs., 1979, v. 29, p. 481.
31. Scott R. A., Hahn J. E., Doniach S., Freeman H. C., Hodgson K. O. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 5364.
32. EXAFS and Near Edge Structure/Ed. by Bianconi A., Incoccia L., Stipech S. Berlin: Springer Verlag, 1983, p. 420.
33. Morawec B., Renouprez A. J. Surface Sci., 1981, v. 106, p. 35.
34. Morawec B., Clugnet G., Renouprez A. J. Ibid., 1979, v. 71, p. L631.
35. Weber R. S., Boudar M., Gallezot P. Z. Naturforsch., 1979, B. 34, S. 40.
36. Fukushima T., Katzer J. R., Sayers D. E., Cook J. In: Proc. VII Int. Congress on Catalysis (Tokyo, 1980)/Ed. by Sciamma T., Tanabe T. Tokyo, 1981, p. 79.
37. Коучубей Д. И., Козлов М. А., Старцев А. Н., Замараев К. И., Ермаков Ю. И. Хим. физика, 1983, с. 793.
38. Joyner R. W. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1980, v. 76, p. 357.
39. Bassi L. W., Lytle F. W., Parravano G. J. Catalysis, 1978, v. 55, p. 10.
40. Nandi R. K., Molinaro F., Tang C., Cohen J. B., Butt J. B., Burwell R. L. Ibid., 1982, v. 78, p. 289.
41. Short D. R., Khalid S. M., Katzer J. R., Kelley M. J. Ibid., 1981, v. 72, p. 288.
42. Коучубей Д. И., Козлов М. А., Замараев К. И., Старцев А. Н., Ермаков Ю. И. Хим. физика, 1984, т. 3, с. 1147.
43. Clausen B. S., Topsoe H., Candia R., Villadsen J., Lengeler B., Als-Nielsen J., Christensen F. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 3868.
44. Ермаков Ю. И., Старцев А. Н., Бурмистров В. А., Зайковский В. И., Коучубей Д. И., Овсянникова И. А., Шепелин А. П. В сб.: VII Советско-японский семинар по катализу (Иркутск, 1983). Новосибирск: Изд. ИК СО АН СССР, 1983, с. 156.

Институт катализа СО АН СССР,
Новосибирск