



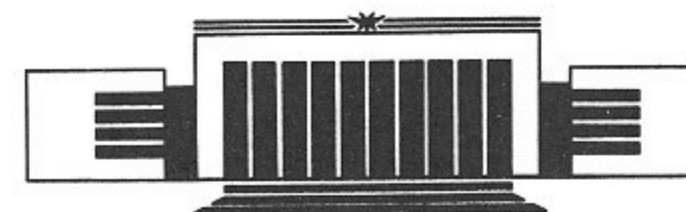
49

ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
им. Г.И. Будкера СО РАН
СИБИРСКИЙ ЦЕНТР СИНХРОТРОННОГО
ИЗЛУЧЕНИЯ

С.В. Чернов, С.В. Мытниченко
С.Ф. Рузанкин, В.А. Чернов, С.Г. Никитенко

ПРОВЕРКА ГЕОМЕТРИИ СТРУКТУРЫ
 NiMoO_4 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ХАNES И EXAFS-СПЕКТРОВ

ИЯФ 94-73



НОВОСИБИРСК
1994

Проверка геометрии структуры NiMoO_4
с использованием XANES и EXAFS-спектров

С.В. Чернов*, С.В. Мытниченко*,
С.Ф. Рузанкин**, В.А. Чернов**, С.Г. Никитенко**

Институт ядерной физики
630090, Новосибирск 90, Россия

АННОТАЦИЯ

Приводятся данные XANES и EXAFS-спектроскопий молибдена в структуре NiMoO_4 , $\text{Na}_2\text{MoO}_4(2\text{H}_2\text{O})$ и MoO_3 . На основе сравнений их друг с другом, а также с помощью результатов численного моделирования подтверждается октаэдрическое ближайшее окружение молибдена кислородом в структуре NiMoO_4 .

© Институт ядерной физики им.Г.И.Будкера, Россия

* Институт Химии Твердого Тела и Переработки Минерального Сырья СО РАН, 630091, Новосибирск-91, ул.Державина,18.

** Институт катализа СО РАН, 630090, Новосибирск, ул.Лаврентьева,5.

1 Введение

Интерес к металломолибденовым системам вызван тем, что они, являясь катализаторами во многих окислительных реакциях, устойчивы к воздействию высоких температур и сернистых соединений. Однако механизм их синтеза далеко не ясен. Исследования его методом "in situ" с использованием XANES- и EXAFS-спектроскопий, на наш взгляд, являются многообещающими, так как, не прерывая процесс синтеза конечного продукта реакции, позволяют устанавливать ближайшую геометрию окружения выбранного атома. Начиная работу в этом направлении, мы опробовали такой подход в уточнении ближайшей геометрии кислородного окружения молибдена в структуре NiMoO_4 .

Расшифровка геометрической структуры, составленной из сильно (~ 10 раз) различающихся по рассеивающей способности атомов (Ni, Mo, и O в NiMoO_4), всегда содержит неопределенность в определении положений легких атомов. Поэтому особую ценность представляют другие косвенные данные, подтверждающие правильность результатов рентгеноструктурного анализа.

В настоящей работе в части 2 представлены XANES, а в части 3 — EXAFS-спектры поглощения молибдена в структуре NiMoO_4 , и проведено их сравнение с аналогичными спектрами для Na_2MoO_4 и MoO_3 . В части 4 обсуждается численное моделирование XANES спектров молибдена в вышеупомянутых структурах. Выводы из проведенного на его основе анализа приведены в части 5.

2 XANES-спектры молибдена в структурах NiMoO_4 , Na_2MoO_4 и MoO_3

Как следует из [1,2], NiMoO_4 имеет трехмерную структуру, состоящую из цепей кислородных октаэдров. Октаэдры, относящиеся к одной цепи, соединяются между собой ребрами, а с октаэдрами других цепей они соединяются вершинами. Атомы молибдена находятся внутри кислородных октаэдров и смещены относительно их центров на $\sim 0.4 \text{ \AA}$. Расстояния O—O в октаэдрах — $2.7 - 2.8 \text{ \AA}$.

Mo—O дистанции разбиваются по длине на три пары: $1.72, 1.9$ и 2.3 \AA . Первая пара Mo—O расстояний по величине близка к 1.75 \AA , то есть к Mo—O расстояниям для идеального кислородного тетраэдра с молибденом в центре для структуры Na_2MoO_4 [3]. Кроме того, O—O дистанции также близки в этих структурах.

С другой стороны, двумерная слоистая структура MoO_3 состоит из кислородных октаэдров с молибденом внутри. При этом все расстояния O—O и Mo—O очень близки соответствующим расстояниям для октаэдров NiMoO_4 [4]. Эта близость относительного расположения атомов молибдена и кислорода в вышеупомянутых структурах явилась причиной нашей ревизии ближайшего кислородного окружения молибдена в структуре NiMoO_4 . Поскольку структуры NiMoO_4 и CoMoO_4 изоморфны друг другу и имеют практически одни и те же размеры [1], то настоящее исследование актуально и для уточнения геометрии ближайшего окружения молибдена в CoMoO_4 .

XANES-спектры молибдена (спектры поглощения рентгеновских лучей перед K-краем и немного выше) для NiMoO_4 , MoO_3 и $\text{Na}_2\text{MoO}_4(2\text{H}_2\text{O})$ были получены на EXAFS-станции накопителя ВЭПП-3 Сибирского центра СИ при ИЯФ СО РАН. Для монохроматизации пучка использовалось отражение от Si(333). Энергетическое разрешение спектрометра было лучше, чем 2 эВ . Для сравнения отметим, что естественная ширина K-уровня Mo около 5 эВ . Таким образом, измерение спектра в основном определялось естественной шириной K-уровня. Спектры снимались по флуоресцентной методике с использованием газового электронно-люминесцентного детектора в токовом режиме [5]. Во избежание искажения спектров флуоресцентное излучение детектировалось под скольким углом к поверхности образца. В качестве реперных соединений использовались $\text{Na}_2\text{MoO}_4(2\text{H}_2\text{O})$ с почти идеальным тетраэдрическим кислородным окружением молибдена и MoO_3 , в котором кислородное окружение молибдена имеет форму искаженного октаэдра.

Как видно из рис.1 во всех случаях наблюдается предкраевой резонанс, который, однако, отличается как по амплитуде, так и по расположению относительно $1s$ уровня (K-уровня) молибдена в соответствующих структурах. Так пик перед K-краем молибдена в MoO_3 смещен по отношению к аналогичному пику в NiMoO_4 на $\sim 2 \text{ эВ}$ в сторону больших энергий, и величина его немного меньше. Положения пиков в NiMoO_4 и в Na_2MoO_4 очень близки, но заметно различаются по амплитуде.

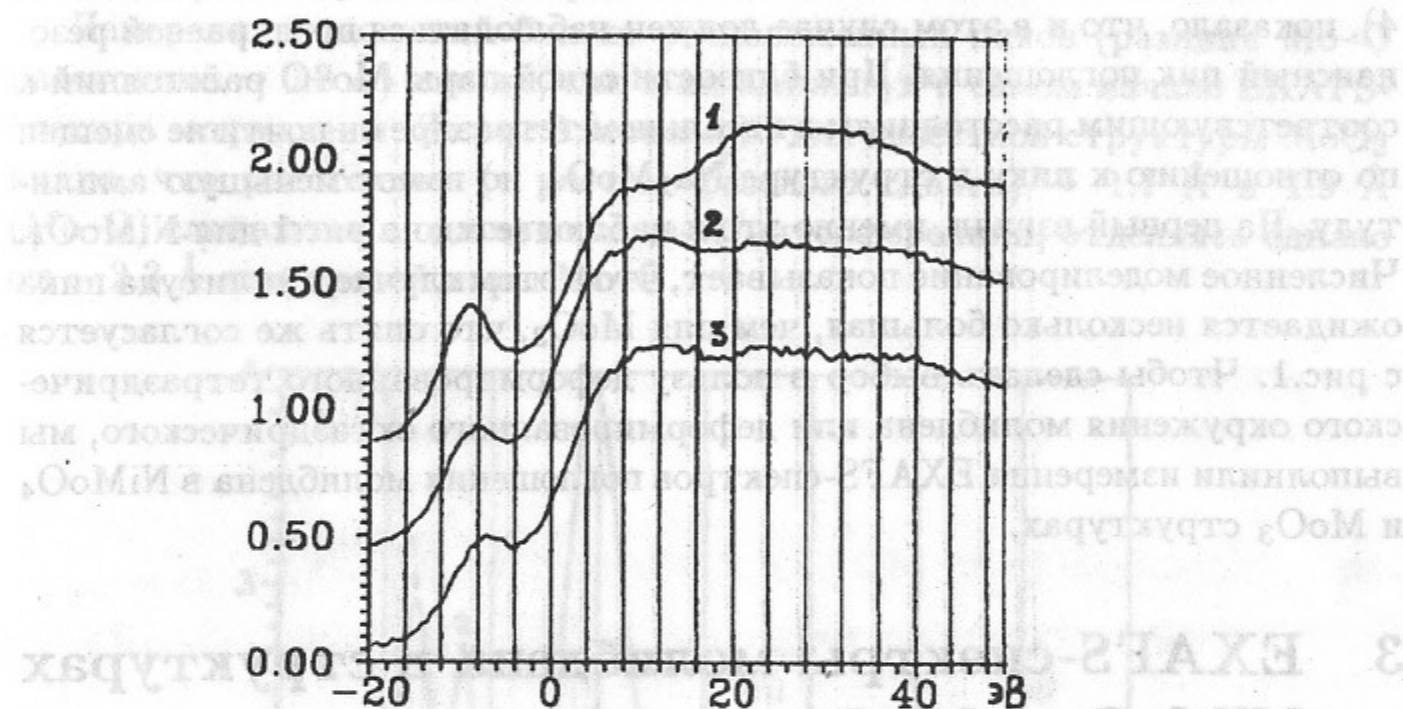


Рис. 1. Экспериментальные XANES-спектры молибдена в структурах: 1) Na_2MoO_4 , 2) NiMoO_4 , 3) MoO_3 . По горизонтали — энергия в эВ. По вертикали — сечение поглощения в произвольных единицах.

Известно, что $3d$ и $4d$ металлы в кислородном тетраэдрическом окружении (группа симметрии T_d) образуют молекулярный комплекс с незаполненной локализованной орбиталью (молекулярный резонанс). На рентгеновских спектрах это проявляется в виде узкой полосы (линии) поглощения с энергией ниже энергии возбуждения электронов с K-уровня в континуум (непрерывную часть спектра) [6].

Теоретический расчет (методом $X\alpha$ -рассеянные волны) предкраевой структуры K-спектра поглощения молибдена в тетраэдрическом кислородном окружении проведен в [7]. Из этой работы так же следует наличие предкраевого пика, который соответствует переходу $1s \rightarrow t_2$, где t_2 — незаполненный молекулярный уровень кластера MoO_4^{2-} , моделирующего ближайшее окружение молибдена в кристалле Na_2MoO_4 . В то же

время, для идеального октаэдрического окружения (группа симметрии O_h) предкраевой пик отсутствует из-за отсутствия вакантных молекулярных уровней необходимой симметрии для перехода с $1s$ уровня молибдена. Однако при смещенном из центра октаэдра молибдене (группа симметрии C_{2v}) предкраевой пик может присутствовать, но с уменьшенной амплитудой, как это и наблюдается для MoO_3 на рис.1. Численное моделирование молекулярных уровней деформированного тетраэдра со смещенным из центра молибденом, выполненное в этой работе (см. часть 4), показало, что и в этом случае должен наблюдаться предкраевой резонансный пик поглощения. При близости одной пары Mo–O расстояний к соответствующим расстояниям в идеальном тетраэдре он почти не смещен по отношению к пику в структуре Na_2MoO_4 , но имеет меньшую амплитуду. На первый взгляд, именно это и наблюдается на рис.1 для $NiMoO_4$. Численное моделирование показывает, что в этом случае амплитуда пика ожидается несколько большая, чем для MoO_3 , что опять же согласуется с рис.1. Чтобы сделать выбор в пользу деформированного тетраэдрического окружения молибдена или деформированного октаэдрического, мы выполнили измерения EXAFS-спектров поглощения молибдена в $NiMoO_4$ и MoO_3 структурах.

3 EXAFS-спектры молибдена в структурах $NiMoO_4$ и MoO_3

EXAFS-спектры были получены на EXAFS-станции накопителя ВЭПП-3 Сибирского центра СИ при ИЯФ СО РАН [5] при энергии пучка 2 ГэВ и токе 100 мА. Измерения проводились по методике на пропускание. Для монохроматизации рентгеновского излучения использовался двойной монокристаллический монохроматор Si(111). EXAFS-спектры регистрировались по К-краю поглощения молибдена с шагом ~ 1 эВ. Вклад высоких гармоник в данной рабочей области незначителен, и поэтому их влияние не учитывалось. В качестве детекторов использовались ионизационные камеры, заполненные аргоном.

Выделение осциллирующей части $\chi(k)$ проводилось по стандартной процедуре. Предкраевая область экстраполировалась на область EXAFS-осцилляций полиномами типа Викторина. Плавная часть спектра поглощения строилась в виде комбинации сглаживающих кубических сплайнов. Функции радиального распределения (ФРР) получены Фурье преобразованием $k\chi(k)$ в интервале $3.5-14.5(\text{Å})^{-1}$.

Как известно, пики ФРР EXAFS-спектра отвечают расстояниям от изучаемого атома до ближайших его соседей с небольшим уменьшением их величины, что связано с набеганием фазового сдвига электронной волны при рассеянии в потенциале соседа. Поправки для нахождения истинных атомных расстояний определялись по EXAFS-спектрам реперных образцов — MoO_3 и молибденовой фольги для Mo–Mo расстояния). Также использовались расчетные таблицы McKale [8]. Фазовый сдвиг Mo–O расстояний полагался равным 0.5 Å .

Измерения положений близко расположенных пиков (разница Mo–O расстояний $\sim 0.2 \text{ Å}$) так же, как и их амплитуд в самом начале EXAFS-спектра затруднены. Из рис.2 (кривая б) для известной структуры MoO_3 видно, что расстояния (с учетом фазового сдвига) $\sim 1.7 \text{ Å}$ и 1.9 Å (Mo–O) сливаются в одном пике из-за интерференции, отделяясь однако от $\sim 2.3 \text{ Å}$ для третьей пары Mo–O.

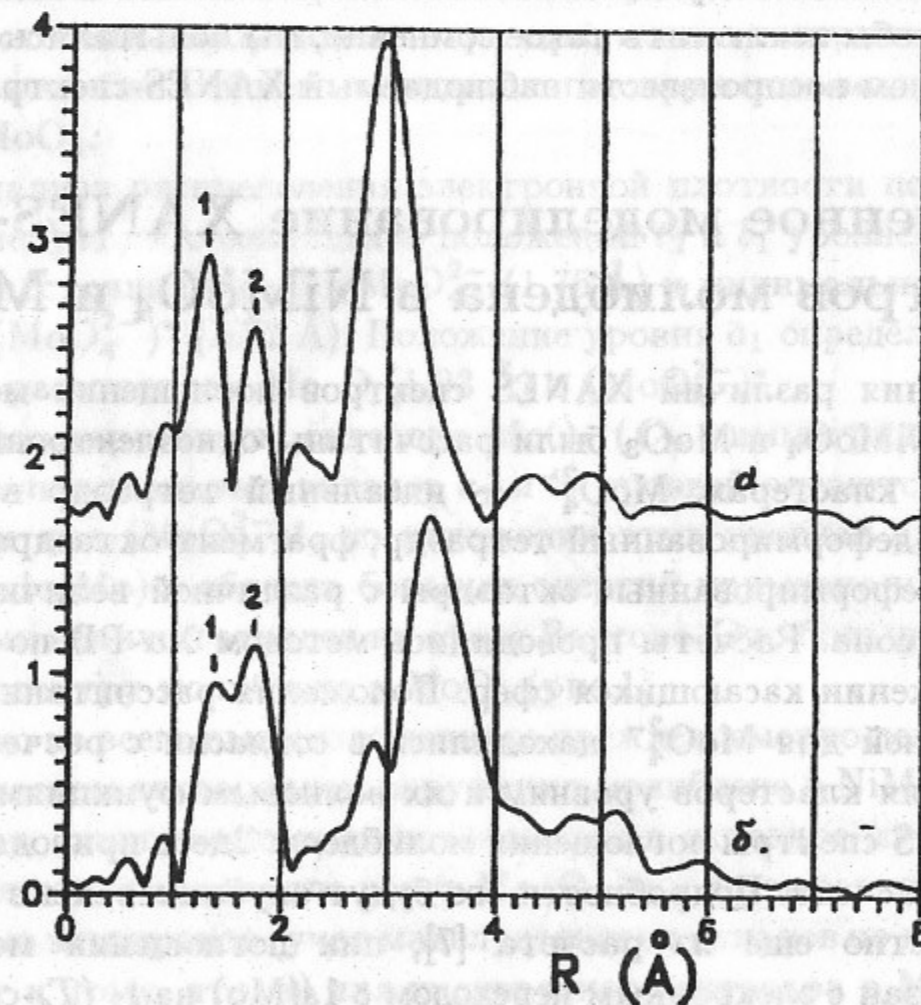


Рис. 2. Экспериментальные EXAFS-спектры молибдена в структурах: а) $NiMoO_4$, б) MoO_3 . По горизонтали – расстояние в ангстремах. По вертикали – функция радиального распределения в произвольных единицах.

В Mo EXAFS-спектре NiMoO₄ (рис.2,а) первый неложный пик расположен немного на меньшем расстоянии, и поэтому он лучше отделен от второго пика, положение которого полностью совпадает с аналогичным пиком для MoO₃. Такая ситуация свидетельствует о наличии в NiMoO₄ расстояний Mo-O, типичных для октаэдрического окружения молибдена. Однако большая амплитуда первого пика по сравнению со вторым и некоторое его смещение в область меньших длин указывает на то, что смещения молибдена из центра октаэдра, вероятно несколько иное, чем определенное в [1,2]. Возможно, что вторая ближайшая пара расстояний Mo-O (~ 1.9 Å по [1,2]) в NiMoO₄ имеет несколько меньшую величину, т.е. ближе к первой паре расстояний Mo-O (~ 1.7 Å. Так как, согласно работам [1,2], в структуре NiMoO₄ присутствуют два типа октаэдров, то быть может такое положение молибдена справедливо только для одного из них. Кроме этого, мы по-прежнему можем предполагать, что один из этих октаэдров в действительности является идеальным тетраэдром. Чтобы исключить такое сомнение, мы попытались численным моделированием воспроизвести наблюдаемый XANES-спектр.

4 Численное моделирование XANES-спектров молибдена в NiMoO₄ и MoO₃

Для объяснения различий XANES спектров поглощения молибдена в структурах NiMoO₄ и MoO₃ были рассчитаны одноэлектронные уровни в различных кластерах: MoO₄²⁻ — идеальный тетраэдр в Na₂MoO₄; (MoO₄²⁻)^{*} — деформированный тетраэдр; фрагмент октаэдра в NiMoO₄ и MoO₆ — деформированные октаэдры с различной величиной заряда на сфере Ватсона. Расчеты проводились методом Х α -РВ по программе [9] в приближении касающихся сфер. Положения рассчитанных молекулярных уровней для MoO₄²⁻ находились в согласии с расчетом [7]. По найденным для кластеров уровням и их волновым функциям рассчитывались XANES спектры поглощения молибдена. Здесь приводятся только результаты расчета. Подробности его будут опубликованы в [10].

Как известно еще из расчета [7], пик поглощения молибдена в Na₂MoO₄ связан с электронным переходом с 1s(Mo) на t₂ (T_d-симметрия). При переходе к деформированному тетраэдру (C_{2v}-симметрия, Mo-центр) трехкратно (без учета вырождения по спину) вырожденный уровень t₂ расщепляется на три однократно вырожденных уровня a₁, b₁ и b₂. С 1s(Mo) уровня переходы разрешены только на те вакантные уровни,

у которых p-парциальные электронные вклады в волновую функцию в окрестности атома молибдена отличны от нуля. Анализ таких вкладов показывает, что уровень b₁ имеет p-вклад по величине очень близкий к p-вкладу t₂ в MoO₄²⁻. Вклад в пик поглощения, связанный с переходом на уровень a₁, который расположен ниже b₁ на 0.5 эВ, небольшой, так как p-парциальный вклад a₁ уровня в 3 раза меньше, чем для b₁. Поэтому переход с 1s(Mo) на a₁ может повлиять только на небольшое изменение формы пика, а 1s(Mo) → b₂ переход из-за малости p-вклада практически не заметен.

Расположения t₂ и b₁ относительно 1s уровня молибдена в кластерах MoO₄²⁻ и (MoO₄²⁻)^{*}, соответственно, отличаются только на 0.1 эВ, что согласуется с близостью расположения пиков для Na₂MoO₄ и NiMoO₄ на рис.1. Различие по амплитуде объясняется различной степенью вырожденности уровней. Учитывая погрешности вычислений, связанные с различием типов симметрий этих кластеров, а также с возможной коррекцией степени деформации тетраэдра, можно говорить о правдоподобности такого ближайшего кислородного окружения молибдена в структуре NiMoO₄.

Из анализа распределения электронной плотности по областям кластеров следует, что совпадение положений t₂ и b₁ уровней связано с близостью расстояния Mo-O в MoO₄²⁻ (1.75 Å) и минимальным расстоянием Mo-O в (MoO₄²⁻)^{*} (1.72 Å). Положение уровня a₁ определяется, главным образом, расстоянием Mo-O (1.93 Å) в (MoO₄²⁻)^{*}.

В деформированном октаэдре MoO₆ (C_{2v}-симметрия, Mo-центр) величины p-парциальных вкладов a₁ и b₁ уровней остаются почти такими же, как и для (MoO₄²⁻)^{*}, но положения этих уровней сдвигаются относительно 1s(Mo) в область больших энергий примерно на 1.6–1.8 эВ для различных величин зарядов на сфере Ватсона. Это больше соответствует XANES спектру молибдена в MoO₃ (рис.1).

Однако из всего вышеизложенного преждевременно делать вывод о тетраэдрическом кислородном окружении молибдена в NiMoO₄. Учет относительных сдвигов атомных потенциалов в октаэдре из-за распределенных по решетке кристалла ионов Mo, O, Ni и связывающих их ковалентной связью электронов (учет маделунговских вкладов по методу Эвальда) приводит к тому, что: а) для кислородного октаэдра в MoO₃ b₁ уровень сдвигается относительно 1s уровня молибдена на 2.6 эВ выше, чем t₂ уровень в MoO₄²⁻; б) для октаэдра в NiMoO₄ b₁ уровень расположен относительно 1s уровня молибдена на 0.6 эВ ниже, чем t₂ уровень в MoO₄²⁻. Такой результат с учетом погрешности эксперимента и расчета вполне

согласуется с взаимным расположением предкраевых пиков для этих структур на рис.1.

Численное моделирование XANES спектра (рис.3) молибдена по рассчитанным спектрам дает отношение пика поглощения в MoO_3 к пику поглощения в NiMoO_4 равное 70%, а сам пик поглощения в NiMoO_4 составляет 57% от пика поглощения в Na_2MoO_4 . В расчете использовалось лоренцевское "размывание" уровней на ~ 3 эВ, что моделировало аппаратное и естественное уширение уровней. Необходимо также учесть, что согласно [1,2] в NiMoO_4 существуют два типа октаэдров MoO_6 , малое различие которых может привести к небольшому сдвигу относительно друг друга пиков поглощения, что должно несколько "размыть" амплитуду суммарного пика. Относительное смещение предкраевых пиков поглощения молибдена в MoO_3 и NiMoO_4 составляет ~ 3 эВ, что согласуется с экспериментом.

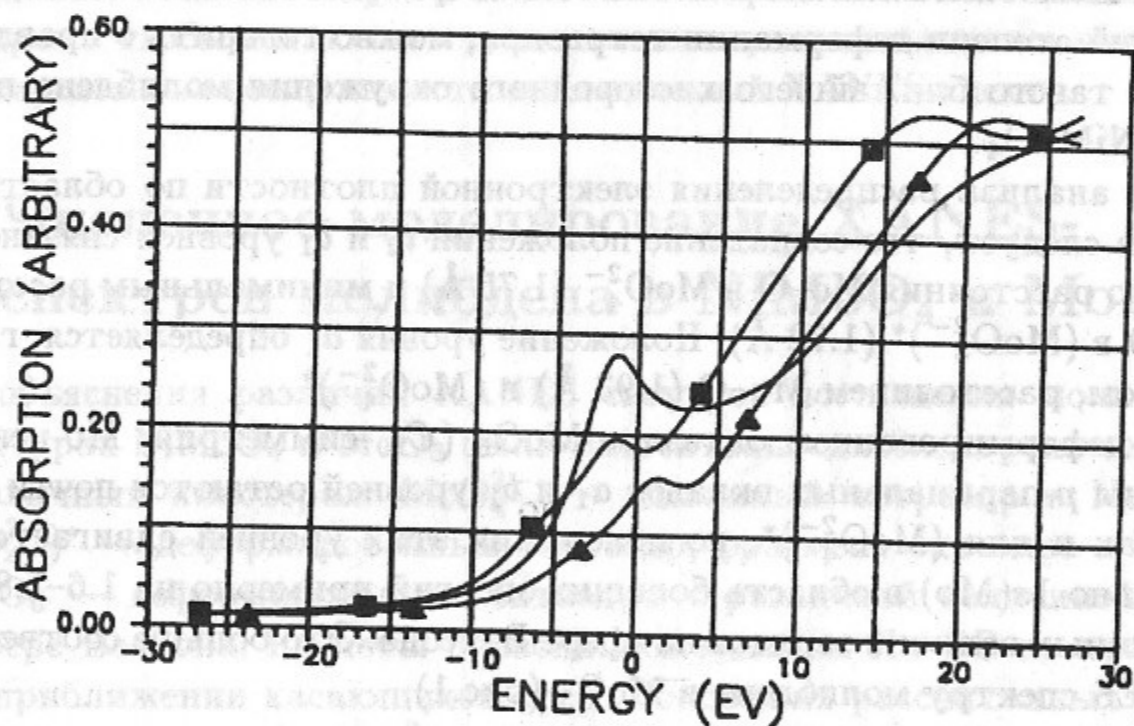


Рис. 3. Рассчитанные XANES-спектры молибдена в структурах: а) Na_2MoO_4 —·····, б) NiMoO_4 —■—, в) MoO_3 —▲—. По горизонтали — энергия в эВ. По вертикали — сечение поглощения в произвольных единицах.

5 Заключение

Наличие расстояний Mo-O , соответствующих октаэдрическому кислородному окружению молибдена, подтверждается сравнением EXAFS-спектров молибдена в структурах MoO_3 и NiMoO_4 .

Результаты численного моделирования XANES спектров поглощения молибдена в структурах NiMoO_4 , MoO_3 и Na_2MoO_4 показывают, что относительное расположение пиков и их относительный масштаб может быть полностью объяснен в предположении октаэдрического кислородного окружения молибдена в структуре NiMoO_4 . Сдвиг предкраевого пика поглощения молибдена в MoO_3 по отношению к NiMoO_4 объясняется различием маделунговских вкладов от распределения зарядов в решетках MoO_3 и NiMoO_4 . Ковалентность связи в этих структурах и способ сочленения октаэдров друг с другом приводит к такому распределению электронов, что можно рассматривать октаэдры MoO_6 в MoO_3 нейтральными, представляющие собой молекулу MoO_3 , а такие же октаэдры в NiMoO_4 — заряженными, как комплекс $(\text{MoO}_2)^{2-}$ (для шестивалентного молибдена). Аналогично, октаэдры NiO_6 в NiMoO_4 при пересчете количества связей кислорода приходящихся на один октаэдр можно условно представить как заряженный комплекс $(\text{NiO}_2)^{2+}$ (для двухвалентного никеля). Возникающие при этом внутренние электрические поля между такими заряженными комплексами и являются причиной относительного сдвига предкраевого пика в структуре NiMoO_4 по отношению к пику в MoO_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (N 93-03-4235) и Международного научного фонда Сороса по гранту N RCX000.

ЛИТЕРАТУРА

1. G.W.Smith, J.A.Ibers. Acta Cryst., 1965, 19, p.269-275.
2. G.W.Smith. Acta Cryst., 1962, 15, p.1054-1057.
3. K.Matsmoto, A.Koboyshi, and Y.Sasaki. Bull. Chem. Soc. Jap., 1975, 48, p.1009-1022.
4. E.M.McCarron, J.C.Calabrese. Jour. Sol. Stat. Chem., 1961, 91, p.121-125.
5. В.А.Чернов, И.Б.Дробязко, С.Г.Никитенко. Отчет Сибирского Международного Центра Синхротронного излучения за 1990, Новосибирск, ИЯФ СО РАН, 1991, с.114-115.
6. P.E.Best. J. Chem. Phys., 1966, 44, p.3248-3253.
7. F.W.Kutzler, C.R.Natoli, et al. J. Chem. Phys., 1980, 73, p.3274-3288.
8. A.G.McKale, B.W. J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, p.3763-3768.
9. С.Ф.Рузанкин. Ж. структ. хим., 1972, 20, N5, с.953-954.
10. С.В.Чернов, С.Ф.Рузанкин, А.Л.Яковлев. ИЯФ 94-74, Новосибирск, 1994.

Проверка геометрии структуры NiMoO₄
с использованием
XANES и EXAFS-спектров
С.В.Чернов, С.В.Митиниченко
С.Ф.Рузанкин, В.А.Чернов, С.Г.Никитенко

ИЯФ 94-73

Новосибирск, 630090, пр. академика Давыдковского, 11
... ротапринте ИЯФ им. Т.Н.Будкера СО РАН,
Обработано на IBM PC и отпечатано на
Тираж 180 экз. Бесплатно. Заказ И 73
Формат бумаги 60x90 1/16 Обл. 0,8 пер. л., 0,7 ур.-л. л.
Подписано в печать 8.09.1994 г.
Сдано в набор 22.08.1994 г.
Работа поступила в печать 1994 г.
Ответственный за выпуск С.Г. Попов

ЛИТЕРАТУРА

1. G. W. Smith, *J. X. Rays. Acta Cryst.*, 1965, 18, p. 269-275.
2. G. W. Smith, *Acta Cryst.*, 1962, 15, p. 1054-1057.
3. A. Maizumi, A. Kobayashi, and Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1975, 48, p. 1009-1022. С.В. Чернов, С.В. Мытниченко
С.Ф. Рузанкин, В.А. Чернов, С.Г. Никитенко
4. F. H. McCarty, *J. Solid State Chem.*, 1961, 91, p. 121-125. Проверка геометрии структуры NiMoO_4
с использованием
XANES и EXAFS-спектров
5. В.А. Чернов, И.Е. Мухоморова, Отчет Сибирского
Международного Центра Спектроскопии, Новосибирск за 1990. Но-
восибирск, ИЯФ СО РАН, 1991, с. 114-115.
6. F. E. Vest, *J. Chem. Phys.*, 1966, 44, p. 3248-3253.
7. F. W. Katzler, C. L. Natoli, et ИЯФ 94-73 *Phys.*, 1980, 73, p. 3274-3288.
8. A. G. McKee, *B. W. J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, p. 3763-3768.
9. С.Ф. Рузанкин, *Ж. структур. хим.*, 1972, 20, №3, с. 953-954.
10. С.В. Чернов, С.Ф. Рузанкин, А.Д. Яковлев, ИЯФ 94-74 Новосибирск,
1994.

Ответственный за выпуск С.Г. Попов
Работа поступила 3 августа 1994 г.

Сдано в набор 22.08. 1994 г.

Подписано в печать 9.09 1994 г.

Формат бумаги 60×90 1/16 Объем 0,8 печ.л., 0,7 уч.-изд.л.

Тираж 180 экз. Бесплатно. Заказ N 73

Обработано на IBM PC и отпечатано на
ротапринте ИЯФ им. Г.И. Будкера СО РАН,
Новосибирск, 630090, пр. академика Лаврентьева, 11.