

Д. А. Яценко, С. В. Цыбуля

*Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия*

*Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия*

yatsenko@catalysis.ru; tsybulya@catalysis.ru

МЕТОД РАСЧЕТА ДИФРАКЦИИ ОТ УПОРЯДОЧЕННЫХ АНСАМБЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ *

Системы с упорядоченной (квазиупорядоченной) упаковкой наноразмерных частиц или регулярным расположением пор являются специфическими объектами исследования для дифракционных методов. Такие организованные системы (наноструктуры) часто характеризуются дифракционными эффектами в виде дополнительных дифракционных пиков, зависящих от типа упаковки. При исследовании структурированных образцов важно определить параметры наноструктуры и характеристики, связанные с формой и размерами частиц или пор. Рассматриваемые ниже подходы позволяют определить параметры подобных наноструктур из дифракционных данных.

Ключевые слова: рентгенография, нанокристаллы, структурный анализ, упорядоченные системы, мезопористые материалы.

Введение

Свойства ультрадисперсных материалов определяются не только особенностями их атомной структуры, но также и параметрами наноструктуры – формой и размерами кристаллитов, характером их упаковки в макро-размерные агрегаты, структурой межзеренных границ и т. п., поэтому важна их полная структурная диагностика.

Явление образования трехмерных упорядоченных структур из наноразмерных одинаковой формы и приблизительно одного размера частиц хорошо известно в коллоидной химии [1] и активно используется для синтеза коллоидных кристаллов на основе силикатов, углеродных аллотропов, металлов и их оксидов. При этом сами объекты могут быть некристаллическими, например синтетические опалы [1–4]. Другой тип наносборки – материалы с системой упорядо-

ченных нанопор – так называемые мезопористые системы [1–6]. Появление таких наноструктурированных материалов поставило новые задачи перед рентгеноструктурным анализом. В этом случае возникают дополнительные дифракционные эффекты в виде пиков в малоугловой области, обусловленные характером упорядочения наночастиц (нанопор). В случае кристаллических частиц эти пики появляются наряду с обычной дифракцией, определяемой кристаллической структурой. В случае некристаллических частиц или пор – дифракционная картина определяется исключительно характером их упорядочения. Положение и ширина этих пиков зависят от типа упаковки, от диаметра и числа когерентно расположенных частиц.

Так, при исследовании разложения карбоксилатов серебра было показано, что в определенных условиях возникает интен-

* Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ №14-23-00037.

сивный дифракционный максимум в области малых углов, вызванный образованием упорядоченной гранецентрированной упаковки из монодисперсных наночастиц серебра диаметром ~ 6 нм [7].

Часто интерпретацию дифракционных картин от упорядоченных систем наночастиц проводят на основе обычных «брегговских» представлений, рассматривая дифракционную картину как результат «отражения» рентгеновских лучей от условных плоскостей. Однако, как было показано в [8], формулы, аналогичные формуле Брэгга, не позволяют в этом случае из положения дифракционного пика точно определить среднее расстояние между частицами. Кроме того, важно интерпретировать соотношение интенсивностей пиков и их уширение. Поэтому необходимы более строгие подходы, основанные на моделях и расчетах дифракции из первых принципов. Задачи моделирования дифракции, исходя из первых принципов, в общем виде не решены. Необходимо разрабатывать специальные подходы и алгоритмы расчета.

Целью работы было развитие и применение рентгеновских дифракционных методов, основанных на моделировании полного профиля дифракционных картин, для структурной диагностики упорядоченных систем наноразмерных объектов.

Для расчета межчастичной дифракции был использован предложенный нами метод интегрирования в обратном пространстве [9], т. е. в пространстве, в котором отображается дифракционная картина. Ранее он был разработан для расчета широкоугольной дифракции, обусловленной атомной структурой наночастиц. В настоящей работе этот алгоритм адаптирован и апробирован для расчета межчастичной дифракции от упорядоченных ансамблей монодисперсных наночастиц сферической и цилиндрической форм.

Описание расчета дифракционных картин интегрированием в обратном пространстве

В общем случае функцию интерференции от мотива частиц можно представить как интерференцию отраженных волн от атомов внутри частиц $I_{particle}(q)$ и волн, рас-

сеиваемых различными частицами (межчастичная интерференция), $I_{interparticle}(q)$:

$$I(q) = I_{particle}(q) + I_{interparticle}(q).$$

При этом первый член проявляет себя как в малоугловой области (пик 000 в начале обратного пространства и его сателлиты, которые зависят от внешней формы и не зависят от внутренней структуры частиц) $I_{small}(q)$, так и в широкоугольной части дифрактограммы (структурный фактор, который определяется распределением атомов) $I_{wide}(q)$, т. е. $I_{particle}(q) = I_{small}(q) + I_{wide}(q)$. При размерах рассеивающих частиц больше микрона малоугловой пик обычно не удается обнаружить, поскольку он сливается с первичным пучком, и им часто пренебрегают. Однако, если дифрагирующий объект мал, этот пик фиксируется с помощью специальной техники и интерпретируется с использованием известных методик анализа малоуглового рассеяния [10; 11]. Это позволяет получить информацию о форме и размерах рассеивающих объектов, но не о их взаимном расположении.

Член $I_{interparticle}(q)$ обычно не обнаруживается в разупорядоченных или разреженных системах (газ, жидкость, разупорядоченные кристаллиты), но может проявлять себя в малоугловой области дифрактограммы, когда частицы имеют приблизительно одинаковые форму и размеры, сближены или упорядочены. Для расчета межчастичной дифракции может быть использован предложенный нами ранее алгоритм интегрирования в обратном пространстве, который состоит в следующем.

Для объектов ограниченного размера максимумы отражений в обратном пространстве размыты обратно пропорционально размеру частиц (рис. 1).

В общем случае амплитуда рассеяния (структурная амплитуда) в точке обратного пространства $\vec{s} = (\xi, \eta, \zeta)$ описывается уравнением

$$F(\vec{s}) = \sum_j^N f_j(\vec{s}) e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{s} \cdot \vec{r}_j)}$$

Считается, что пучок рентгеновских волн рассеивается на N частицах с координатами r_1, r_2, \dots, r_N , которые имеют рассеивающие факторы (атомные амплитуды): $f_1(\vec{s}), f_2(\vec{s}) \dots f_N(\vec{s})$. Для частиц простых форм $f(\vec{s})$

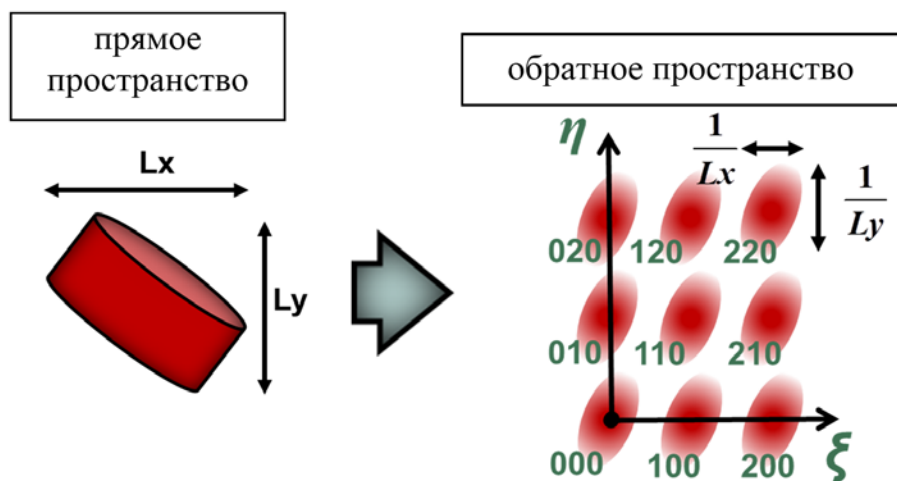


Рис. 1. Пример размытия узлов обратной решетки для объектов анизотропной формы

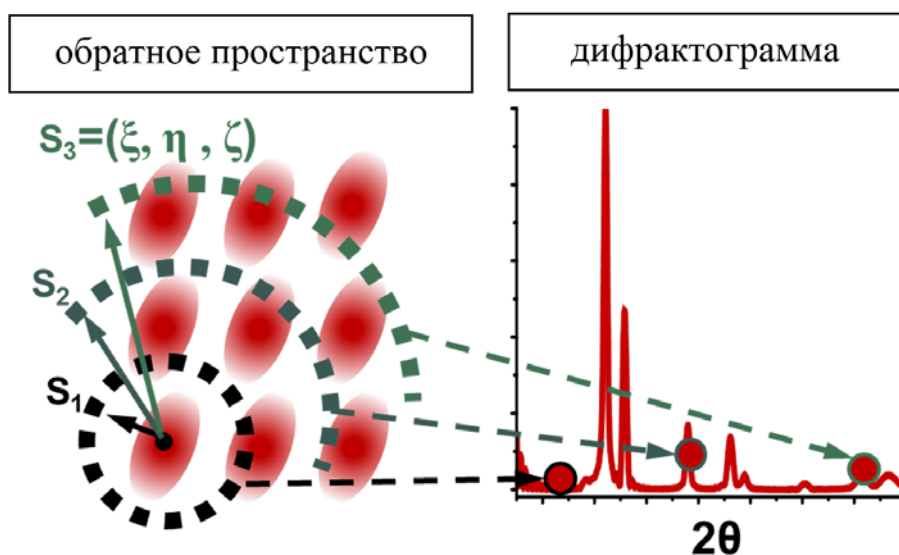


Рис. 2. Построение дифракционной картины численным интегрированием в обратном пространстве

можно представить в аналитической форме [10–12]. Для модели сферической формы постоянной плотности амплитуда рассеяния имеет вид

$$f(\vec{s}) = \frac{3(\sin(sR) - sR \cos(sR))}{(sR)^3}. \quad (1)$$

Для цилиндра, ориентированного под углом φ к оси z:

$$f(s, \alpha) = 4\rho\pi r \frac{\sin(\frac{sL \cos \varphi}{2}) J_0(sr \sin \varphi)}{s^2 \cos \varphi \sin \varphi}. \quad (2)$$

Формулы (1), (2) представляют собой комбинацию осциллирующих функций, следовательно, на результирующей кривой также будут проявляться минимумы и максимумы. Интенсивность рассеяния в точке θ на рентгенограмме определяется уравнениями

$$I(\theta) = \sum_{\vec{s}} I(\vec{s}) = \sum_{\vec{s}} F(\vec{s}) \cdot F^*(\vec{s}).$$

Дифрактограмму можно построить путем последовательного численного интегрирования по сферам во всем обратном пространстве. Каждая такая сфера соответствует одной точке на порошковой дифракционной картине (рис. 2).

Проверка методики и ее апробация на структурированных мезопористых материалах

Для сферических объектов расчет может быть проведен как с помощью нашей методики, так и с помощью известного алгоритма на основе формулы Дебая (Debye function analysis – DFA) [13; 14], который позволяет рассчитать дифракционную картину путем перебора расстояний между всеми частицами, участвующих в упаковке. Это дает возможность выполнить проверку нашей методики.

Расчеты методом Дебая и прямым интегрированием для упакованных частиц можно сравнить для рассеивающих факторов, имеющих изотропный вид, либо если несферические частицы случайным образом разориентированы в узлах решетки и в среднем рассеяние может рассматриваться как рассеяние эквивалентной сферой. Для простоты рассеивающие факторы можно принять равными константе $f(\vec{s})=1$ для любого вектора \vec{s} . Для расчета были выбраны частицы сферической формы диаметром 6 нм, уложенные по закону простой кубической решетки (параметр $a = 6$ нм) размером $5 \times 5 \times 5$ частиц (рис. 3).

Из рисунка видно, что, как и ожидалось, оба алгоритма дают идентичные результаты. Сравнение результатов расчетов по двум алгоритмам позволило показать их эквивалентность в случае сферической формы.

Однако формула Дебая не применима в общепринятом виде для расчета дифракции от упорядоченных систем несферических одинаково ориентированных объектов. Метод интегрирования такого ограничения не имеет.

Типичным примером дифракции, возникающей вследствие упорядоченного расположения объектов (пор) калиброванного размера в некристаллическом объекте, являются мезопористые материалы. Моделирование дифракционных картин мезопористых систем ранее проводилось с использованием различных модификаций метода Ритвельда, как, например, в работах [15; 16]. Характерным для этих алгоритмов является использование искусственного размытия «брэгговских» дифракционных максимумов. На этом примере мы апробировали наш алгоритм расчета без допущения о форме и уширении дифракционных пиков.

Нам были предоставлены для моделирования дифракционные данные для образца алюмосиликатного материала на основе SBA-15, полученные на синхротронном излучении

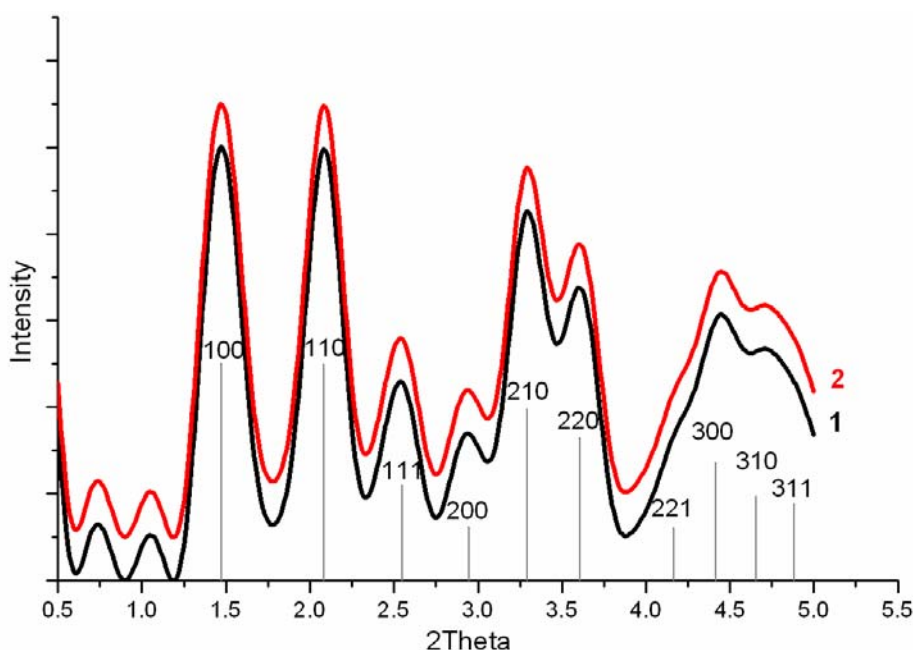


Рис. 3. Сравнение дифракционных картин при $f(\vec{s})=1$, рассчитанных для примитивной упаковки частиц методом DFA (1), прямым численным интегрированием в обратном пространстве (2). Параметры упаковки: размер $5 \times 5 \times 5$ шт., пр. гр. P1, параметр $a = 6$ нм. Штрих-диаграммой представлены положения и индексы структурных максимумов

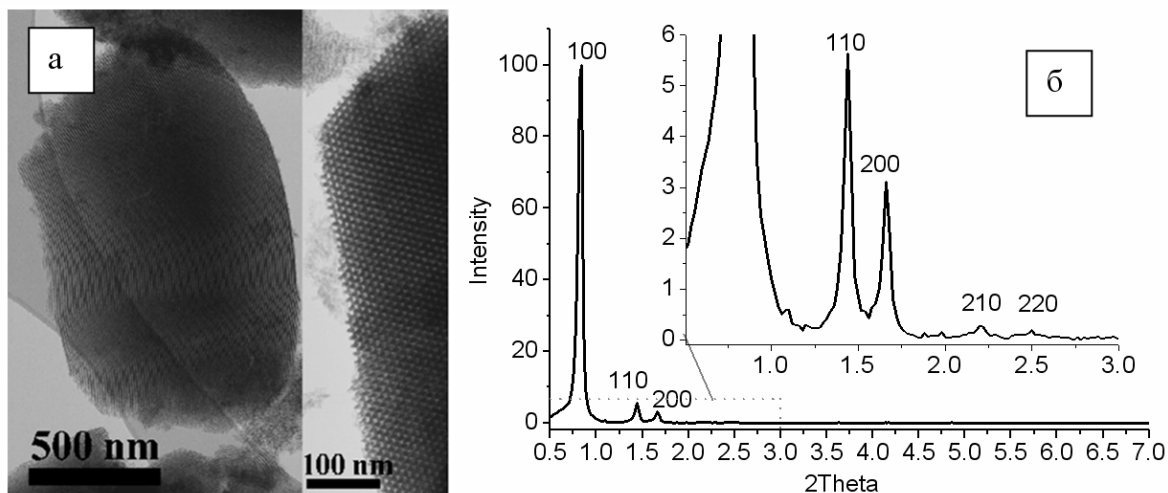


Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии (а) и дифракционная картина (б) образца алюмосиликатного материала SBA-15 [17; 18]

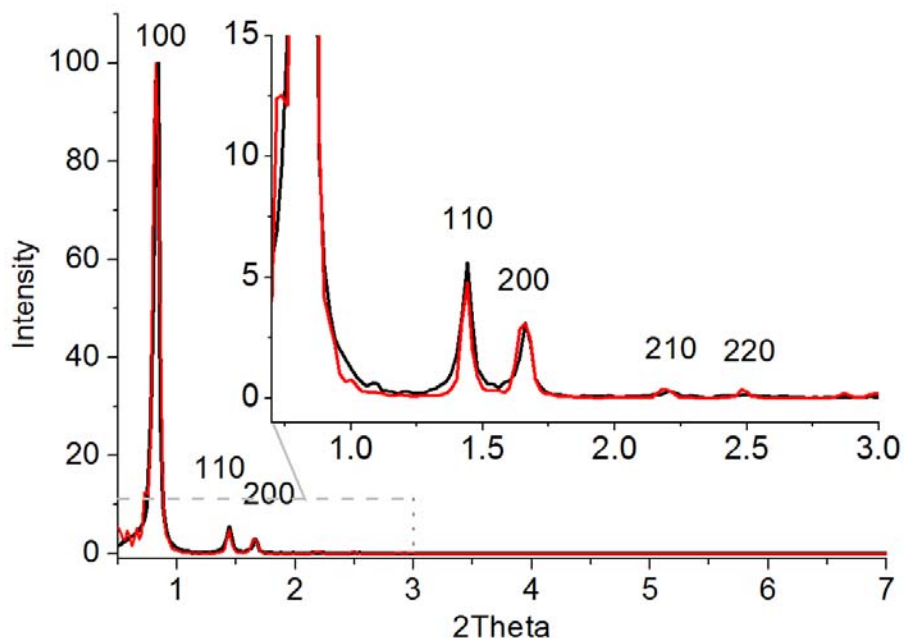


Рис. 5. Экспериментальная дифрактограмма (—) и лучшая модель: 144 цилиндра со средним диаметром 9,1 нм длиной не менее 18 нм, упакованных по принципу двумерной плотнейшей гексагональной упаковки с параметром $a = 12,3$ нм (—)

с длиной волны 0,154 нм [17; 18]. Образец был синтезирован в слабокислой среде (рН ~ 2,9) и модифицирован ионами алюминия. Данные просвечивающей электронной микроскопии показали, что образец состоит из разнородных по размеру (0,3–1,5 мкм) доменов, в которых поры образуют почти прямолинейные параллельные каналы. Их длина соизмерима с размерами частиц и может достигать 1,5 мкм (рис. 4, а). При этом поры имеют пространственную организацию.

По данным адсорбции азота объем порканалов составил 0,87 см³/г, полная удельная поверхность 740 м²/г, внешняя поверхность частиц мезофазы 300 м²/г, диаметр пор имеет относительно узкое распределение 6,1–8,1 нм.

По дифракционным данным (рис. 4, б) цилиндрические поры образуют двумерную плотнейшую гексагональную упаковку (5 рефлексов: 100, 110, 200, 210 и 220) с параметром 12,3 нм (расстояние между осями соседних каналов).

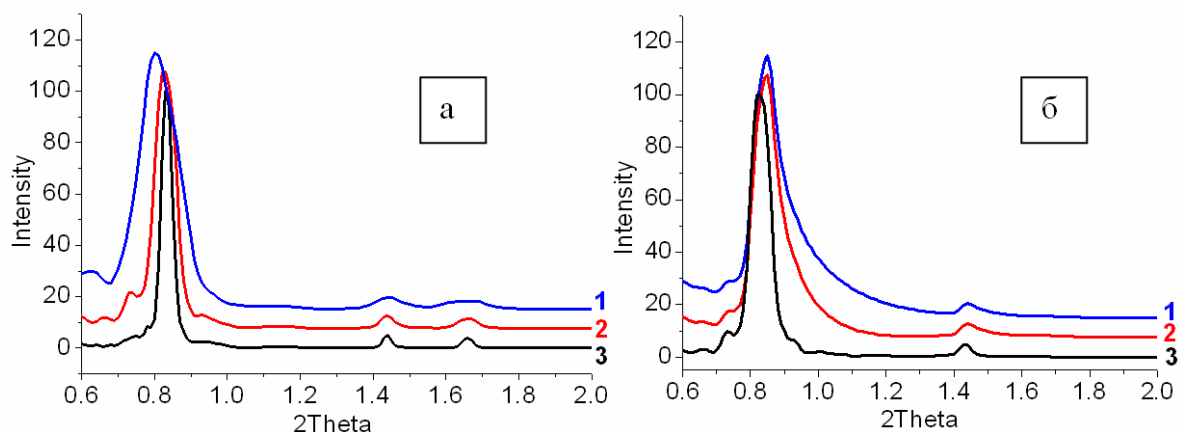


Рис. 6. Теоретические рентгенограммы для частиц цилиндрической формы: *a* – диаметром 9 нм, упакованных по принципу двумерной плотнейшей гексагональной упаковки размером $6 \times 6 \times 1 = 36$ (1), $12 \times 12 \times 1 = 144$ (2), $24 \times 24 \times 1 = 576$ (3) шт.; *б* – диаметром 6 нм и длинами 6 (1), 9 (2) и 30 (3) нм

Моделирование показало, что образец представляет собой гексагональную упаковку цилиндров ($12 \times 12 \times 1 = 144$ шт.) с параметром упаковки $a = 12,3$ нм (размер ОКР $D = 12 \cdot 12,3 \approx 150$ нм), средним диаметром 9,1 нм и длиной не менее 18 нм. Сравнение с экспериментом представлено на рис. 5.

При таких характеристиках системы средняя толщина стенок 3,2 нм (распределение по размерам описывалось функцией Гаусса, среднеквадратичное отклонение $\sigma = 0,9$ нм, 10 % от диаметра). При этом форма пиков зависит от длин цилиндров, ширина – от числа когерентно расположенных цилиндров (рис. 6, *a*), а соотношение интенсивностей – от диаметра. Некоторое смещение положения пиков (см. рис. 6, *a*) связано с влиянием LP-фактора.

При длинах цилиндров, сравнимых с диаметром, наблюдается ассиметричная зубчатая форма пиков (рис. 6, *б*). При увеличении длины пики становятся симметричными. При длине более 30 нм влияние длины цилиндров (для диаметра 6 нм) на дифрактограмму становится незначительным.

Заключение

Предложен метод моделирования полного профиля дифракционных картин от упорядоченных ансамблей наночастиц сферической и цилиндрической форм на основе алгоритма интегрирования в обратном пространстве. Данный подход проверен для упаковок сферических частиц путем сравнения с расчетами по формуле Дебая и апробирован на примере мезопористых систем.

Модель позволяет оценивать из анализа дифракционных данных диаметр пор и толщину стенок регулярных мезопористых систем. Расчеты показали, что структура образца SBA-15 можно описать моделью гексагональной упаковки цилиндров ($12 \times 12 \times 1 = 144$ шт.), размер ОКР $D = 12 \cdot 12,3 \approx 150$ нм) с параметром упаковки $a = 12,3$ нм. Показано, что цилиндры имеют средний диаметр 9,1 нм и длину не менее 18 нм (средняя толщина стенок 3,2 нм).

Для цилиндрических частиц показано, как меняется форма и ширина пиков в зависимости от диаметра цилиндров и числа когерентно расположенных частиц. При этом форма пиков зависит от длин цилиндров, ширина – от числа когерентно расположенных цилиндров, а соотношение интенсивностей – от диаметра.

Для мезопористых силикатных систем, методика позволяет из анализа только дифракционных данных оценивать и диаметр мезопор, и толщину стенок, а также протяженность упорядоченных областей. Ранее для оценки толщины стенок необходимо было привлекать данные других методов (адсорбции или микроскопии). Разработанная методика может быть использована для расчета межчастичной дифракции от упорядоченных, одинаково ориентированных объектов произвольной формы.

Список литературы

1. Stein A. Sphere templating methods for periodic porous solids // *Microporous and Me-*

- soporous Materials. 2001. Vol. 44–45. P. 227–239.
2. *Velev O. D., Lenhoff A. M.* Colloidal crystals as templates for porous materials // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2000. Vol. 5. No 1–2. P. 56–63.
3. *Meunier V., Cool P., Vansant E. F.* Verified syntheses of mesoporous materials // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009. Vol. 125. No 3. P. 170–223.
4. *Yokoia T., Iwamab M., Watanabea R., Sakamoto Y., Terasakic O., Kubotad Y., Kondo J. N., Okubob T., Tatsumia T.* Synthesis of well-ordered nanospheres with uniform mesopores assisted by basic amino acids // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2007. Vol. 170. P. 1774–1780.
5. *Yu R., Zhen M., Peter G. B.* Ordered mesoporous metal oxides: synthesis and applications // *Chemical Society Reviews*. 2012. No. 14. P. 4909–4927.
6. *Ye L., Xie S., Yue B., Qian L., Feng S., Tsang S., Li Y., He H.* Crystalline three-dimensional cubic mesoporous niobium oxide // *Cryst. Eng. Comm.* 2010. Vol. 12. P. 344–347.
7. *Шарафутдинов М. Р.* Получение и исследование методами *in situ* дифрактометрии синхротронного излучения упорядоченных структур из наночастиц серебра при термическом разложении его карбоксилатов Новосибирск, 2009. 105 с.
8. *Guinier A.* X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies 1963: San Francisco: W. H. Freeman and Company, 1963. 378 p.
9. *Яценко Д. А., Цыбуля С. В.* Метод моделирования дифракционных картин для наноразмерных кристаллических систем // *Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Серия: Физика*. 2008. Т. 3, вып. 4. С. 47–51.
10. *Свергун Д. И., Фейгин Л. А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние 1986: М.: Наука. Физ.-мат. лит., 1986. 280 с.
11. *Guinier A., Fournet G.* Small Angle Scattering of X-Rays 1955: New York: Wiley, 1955. 268 p.
12. *Svaneborg C., Pedersen J. S.* A formalism for scattering of complex composite structures. II. Distributed reference points // *Journal of Chemical Physics*. 2012. Vol. 136. No. 15. P. 136–149.
13. *Debye P.* Zerstreung von Röntgenstrahlen // *Annalen der Physik*. 1915. Vol. 351., No. 6. P. 809–823.
14. *Цыбуля С. В., Яценко Д. А.* Рентгеноструктурный анализ ультрадисперсных систем: формула Дебая // *Журнал структурной химии*. 2012. С. S155–S171
15. *Solovyov L. A., Kirik S. D., Shmakov A. N., Romannikov V. N.* A continuous electron density approach in Rietveld analysis for structure investigations of the mesoporous silicate materials // *Advances in X-ray Analysis*. 2001. Vol. 44 P. 110–115.
16. *Solovyov L. A., Kirik S. D., Shmakov A. N., Romannikov V. N.* X-ray structural modeling of silicate mesoporous mesophase material // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2001. Vol. 44. P. 17–23.
17. *Mel'gunov M. S., Mel'gunova E. A., Shmakov A. N., Zaikovskii V. I.* Textural and structural properties of Al-SBA-15 directly synthesized at $2.9 < \text{pH} < 3.3$ region // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2003. Vol. 146. P. 543–546.
18. *Mel'gunova E. A., Shmakov A. N., Larichev Y. V., Mel'gunov M. S.* Effect of the concentration of aluminum on the adsorption, texture, and structure characteristics of a mesoporous mineral mesophase of the SBA-15 type // *Kinetics and Catalysis*. 2009. Vol. 50. No. 3. P. 456–460.

Материал поступил в редколлегию 26.09.2014

D. A. Yatsenko, S. V. Tsybulya

CALCULATION METHOD OF DIFFRACTION FROM ORDERED NANOPARTICLE ASSEMBLIES

Systems with an ordered (quasiperiodic) packing of nanosized particles or a regular arrangement of pores are specific objects of research for diffraction methods. Such organized systems (nanostructures) are often characterized by diffraction effects in the form of additional diffraction peaks depending on the type of packing. At research of the structured samples it is important to determine the nanostructure parameters and characteristics associated with the shape and sizes of the particles or pores. Approaches will be considered below, allow to determine the parameters of nanostructures from the diffraction data.

Keywords: X-ray, nanocrystals, structural analysis, ordered systems mesoporite materials.