

Дж. Стенсел

185190

541.1
С 79

Спектроскопия комбинационного рассеяния в катализе

Издательство «Мир»

ББК 22.343/.344
С79
УДК 541.128

Стенсел Дж.

С79 Спектроскопия комбинационного рассеяния в катализе:
Пер. с англ. - М.: Мир, 1994. - 254 с., ил.

ISBN 5-03-002500-6

В книге автора из США подробно рассматриваются теоретические основы спектроскопии комбинационного рассеяния, аппаратное оформление метода и его применение для исследования оксидных и металлических катализаторов, цеолитов, органических молекул на поверхности, молекул в растворах и других объектов.

Для физикохимиков, специалистов в области катализа, студентов старших курсов университетов, научных работников, использующих в своих исследованиях спектроскопию КР.

С 1708000000 - 125
041(01) - 94 КВ-7-93-221

ББК 22.343/.344

Редакция литературы по химии

185190

Центральная
научная библиотека
Уральского отделения
АН СССР

ISBN 5-03-002500-6 (русск.)
ISBN 0-442-20514-7 (англ.)

© 1990 by Van Nostrand Reinhold
© перевод на русский язык,
Михаил И.И., 1994

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Трудно переоценить вклад колебательной спектроскопии в развитие современных представлений о строении катализаторов и механизме каталитических реакций. Благодаря высокой чувствительности к различного рода взаимодействиям, избирательности и универсальности в изучении процессов на поверхности колебательная спектроскопия стала классическим методом исследования адсорбции и катализа и нашла применение во многих научных центрах. Однако, начиная с первых работ в 50-х годах и вплоть до последнего десятилетия, колебательные спектры каталитических систем изучались только методом ИК-спектроскопии. Внедрение в практику исследования катализа другого метода колебательной спектроскопии, а именно спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), сдерживалось главным образом из-за методических трудностей. И лишь применение для возбуждения спектров КР лазерного излучения открыло возможность широкого использования этого метода для изучения катализа.

Применение ИК-спектроскопии в катализе рассматривается в ряде хорошо известных и цитируемых в данной книге монографий. В то же время на русском языке кроме небольшого раздела в книге [1] отсутствуют публикации обзорного характера по исследованию катализа методом спектроскопии КР. Предлагаемая книга является первой работой, целиком посвященной этой проблеме. Материал книги рассчитан как на спектроскопистов, так и на специалистов, работающих в различных областях катализа, включая и биокатализ.

Техника получения спектров КР в специфических условиях катализа отлична от обычно применяемых стандартных методов регистрации спектров. Описанные в вводной гл. 1 методы не исчерпывают всего многообразия возможных экспериментальных подходов. Поэтому необходима дальнейшая разработка методик, которая в значительной степени и определит успех последующих исследований.

В теоретической части (гл. 2) большое внимание уделено рассмотрению нарушений правил отбора в спектрах поверхностных соединений. Собственно теория колебательных спектров обсуждается недостаточно полно. Читатель может познакомиться с ней в монографии [2].

Представленные в книге результаты характеризуют уникальные возможности метода спектроскопии КР при исследовании катализа; это, например, относится к наблюдению колебаний всей молекулы относительно поверхности, колебаний атомов тяжелых металлов нанесенной фазы, обнаружению начальных стадий формирования структуры катализаторов и промежуточных соединений каталитических реакций. Для специалистов в области практического катализа несомненный интерес вызовут результаты исследования механизма отравления катализаторов кингга.

Метод спектроскопии КР весьма перспективен особенно в случае резонансного и усиленного поверхностью КР, часто называемого в литературе на русском языке гигантским КР, или гипер-КР. Широкому внедрению спектроскопии КР в практику каталитических исследований будет способствовать и большая доступность в будущем КР-спектрометров благодаря использованию КР-приставок в серийных ИК-спектрометрах с фурье-преобразованием.

В. Лыгин

ЛИТЕРАТУРА

1. Граселли Дж., Снейвилл М., Балкин Б. Применение спектроскопии КР в химии. Пер. с англ. - М.: Мир, 1984.
2. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. - М.: Наука, 1972.

ВВЕДЕНИЕ К СЕРИИ

Для последнего столетия характерно бурное развитие науки, стремительность которого мы часто не осознаем. Около ста лет назад только отдельные ученые-химики исследовали взаимосвязь физических свойств и химического состава объекта [1]. Без учета этой взаимосвязи вряд ли можно надеяться на понимание такого сложного процесса, как катализ.

Первые ИК-спектры органических соединений были получены в 1881 г. Абни и Фестингом [2] в виде фотографий. В 1905 г. Кобленц [3] систематизировал спектры 150 органических соединений, полученные им в результате интенсивных исследований. Данные этой работы в сочетании с ранее высказанными соображениями ясно показали, что при различном расположении атомов в молекуле их ИК-спектры различаются; отсюда следует вывод, что отличия в структуре молекул можно зарегистрировать экспериментально. Только в середине 50-х годов Эйшенс и сотр. [4] показали, что можно относительно легко получить спектры адсорбированных молекул, образующихся при хемосорбции на поверхности металлов, оксидов или на поверхностях, обладающих кислотными свойствами. Благодаря новому методу исследования сделаны важные открытия, результаты которых суммированы в двух книгах [5, 6], посвященных ИК-спектроскопии адсорбированных молекул. Продолжением этой серии книг является и настоящая монография, в которой собраны последние результаты, демонстрирующие достижения спектроскопии КР; особое внимание уделено исследованиям с использованием динамических методов.

В 1930 г. Ч.В. Раман получил Нобелевскую премию по физике за открытие эффекта, который носит его имя [7]. Ценность метода, основанного на рамановском (комбинационном) рассеянии света, в том, что он дополняет метод ИК-спектроскопии, так как неактивные в ИК-спектре колебания активны в спектре КР; это дает дополнительную информацию об адсорбированных молекулах и о состоянии катализатора. В последующие годы метод КР быстро нашел применение, однако для исследования адсорбатов он начал использоваться только с внедрением лазерной техники, позволившей благодаря высокой чувствительности регистрировать адсорбированные молекулы. Использование лазеров дало толчок к изучению спектров КР катализа-

торов. Успехи спектроскопии КР в последние 15 лет нашли отражение в настоящей монографии и представляют большой интерес для специалистов в области катализа.

ИК-спектроскопия помимо собственных достоинств ценна и тем, что с помощью этого метода можно охарактеризовать поверхностные соединения и катализаторы. Применение ИК-спектроскопии положило начало революции в науке о катализе, которая продолжается и в настоящее время, когда для изучения катализа и каталитически активных материалов имеется более 50 методов исследования поверхности. Этот аспект, на наш взгляд, наиболее важен для развития катализа как науки в последние 20 лет. Монография Дж. Стенсела – первая из серии книг, посвященных революции в катализе.

Б. Дэвис

ЛИТЕРАТУРА

1. *Smile S.*, The Relations between Chemical Constitution and Some Physical Properties, London, 1910; *Nunziante Cesaro S., Torracca E.*, *Ambix*, 35, 39 (1988).
2. *Abney, Festing*, *Phil. Trans.*, 172, 887 (1881).
3. *Coblentz W.*, Investigation of Infrared Spectra, Carnegie Institution of Washington, Publication Number 35, 1905.
4. *Elschens R.P., Pliskin W.A.*, *Advan. Catal.*, 10, 2 (1958).
5. *Little L.H.*, Infrared Spectra of Adsorbed Species, Academic Press, 1966. (Имеется перевод: *Литтл Л.* Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. Пер. с англ. – М.: Мир, 1969.)
6. *Киселев А.В., Языгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений. – М.: Наука, 1972.
7. *Raman C.V.*, *Indian J. Phys.*, 2, 387 (1928).

ПРЕДИСЛОВИЕ

До недавнего времени – с момента использования в начале 70-х годов лазеров в качестве стабильных и мощных источников возбуждения – регистрация спектров КР практически всех образцов представляла собой медленную и довольно утомительную процедуру. С этого времени благодаря применению голографических решеток и специальной электронной аппаратуры лазерная спектроскопия КР становится тонким аналитическим методом, позволяющим получать количественные данные в трудных условиях реального эксперимента. Одной из наиболее сложных областей, в которой спектроскопия КР успешно применялась, был катализ.

В плане информации о молекулярных колебаниях, получаемой из спектральных данных, спектроскопия КР родственна ИК-спектроскопии. Применение метода ИК-спектроскопии в катализе, а также для идентификации адсорбированных молекул нашло отражение в хорошо известной специалистам книге Л. Литтла, опубликованной в 1966 г. (М.: Мир, 1969), и других изданиях того периода. Книги, полностью посвященной применению спектроскопии КР для изучения катализа, до настоящего времени не было, если не считать статей обзорного характера и специальных разделов в ряде изданий. Автор надеется, что предлагаемая монография заполнит этот пробел и станет источником собранных вместе данных спектроскопии КР по катализу, полученных за период с 1975 по 1988 г.

В книге излагаются основы теории метода и дается обзор аппаратуры, необходимые исследователю, не имеющему опыта работы в области спектроскопии КР. Некоторые разделы книги посвящены как спектроскопии обычного КР, так и развивающимся в последние годы ее новым вариантам – резонансной, импульсной и фурье-спектроскопии КР. Эти методы используются для исследования процессов синтеза катализаторов, их структуры, активации и реакционной способности. Именно такого рода информация необходима ученым для понимания каталитических свойств материалов, пути реакции и ее механизма при использовании данного катализатора.

Знания, приобретенные в середине 70-х годов в Университетах Фиска и Вандербилта, помогли мне понять большие возможности спектроскопии КР как метода объемного анализа. По-

же работа в Питтсбургском центре энергетики показала потенциальные возможности спектроскопии КР при исследовании поверхностных процессов. Я очень признателен моим коллегам за научно-техническое сотрудничество, продолжающееся и сейчас. Особую благодарность выражаю Бартрону Дэвису, который побудил меня написать эту книгу.

Дж. Стенсел

Глава 1. ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), основанная на эффекте комбинационного рассеяния света, открытом в 1928 г. Ч.В. Раманом [1] (за эту работу он удостоен в 1930 г. Нобелевской премии по физике), развивалась в последующие 15 лет быстрыми темпами как в плане совершенствования аппаратуры метода, так и разработки теории. Этот рост числа исследований включал и применение спектроскопии КР в области катализа - в 1977 - 1978 гг. исследовательской группой Брауна, Маковского и Ри [2 - 4] были опубликованы впервые полученные хорошие спектры КР высокодисперсной поверхностной фазы на аморфном носителе из Al_2O_3 . Одновременно с ними Хендра, Флейшман, Мак-Киллан [5], Джинмейр и ван Дейн [6], а также Альбрехт и Крейтон [7] сообщили о полученных спектрах КР молекул, адсорбированных на различных благородных металлах, которые удалось легко зарегистрировать даже при субмонослойных покрытиях в силу гигантского усиления рассеяния адсорбированными молекулами.

Удивляет тот факт, что до применения в 1970 г. в качестве источников изучения лазеров в первых исследованиях по катализу аппаратура спектроскопии КР не использовалась. До этого времени спектроскопия КР уступала родственной ей и давно зарекомендовавшей себя ИК-спектроскопии, широкие возможности которой в исследовании катализа и адсорбции показали Эйшенс, Фрэнсис и Плискин еще в 1954 г. [8]. Спектры КР дополняют ИК-спектры и дают информацию о молекулярных колебаниях, в результате которых изменяется не дипольный момент, а поляризуемость молекулы. Как будет показано в последующих главах, колебания, активные в ИК-спектре и спектре КР, не обязательно взаимно исключают друг друга. Однако во многих случаях информация, получаемая из ИК-спектров и спектров КР о молекулярном строении объекта, одна и та же.

По сравнению с ИК-спектроскопией спектроскопия КР имеет ряд преимуществ. В первую очередь это значительно меньший размер образца, необходимый для получения хорошего спектра КР. Такое стало возможным благодаря использованию лазеров для возбуждения колебаний, тогда как легко настраиваемые источники инфракрасного возбуждения широкого диапазона до сих пор промышленностью не выпускаются. Кроме того, хотя по-

следние усовершенствования метода ИК-спектроскопии и сделали возможной работу с микроскопическими объектами, например с образцами менее 10 мкм в диаметре, в этих условиях происходит снижение интенсивности рассеяния света из-за экранирования источника при фокусировании луча на таких небольших поверхностях. В то же время в спектроскопии КР с лазерным источником видимого диапазона, например с Ar^+ - или Ag^+ - Kr^+ -лазером, размер фокусируемого на образце пятна можно уменьшить до 30 нм и менее без снижения интенсивности рассеянного света. В зависимости от величины сечения рассеяния данные о молекулярных колебаниях можно получать, работая с микроколичествами образцов различных типов, включая катализаторы.

Сечения КР образцов довольно малы, за исключением особых случаев при исследовании поверхности катализаторов, в которых наблюдается усиленное поверхностью комбинационное рассеяние (УПКР), описанное в гл. 5. Небольшие сечения КР характерны для носителей, на поверхности которых диспергированы металлы и их оксиды. Например, в случае носителей SiO_2 и Al_2O_3 с высокой удельной поверхностью отсутствует дискретный и интенсивный сигнал КР, тогда как для этих образцов обычно наблюдается очень сильное поглощение ИК-излучения. Следовательно, методом спектроскопии КР могут быть зарегистрированы спектральные проявления основных внутримолекулярных колебаний нанесенной на SiO_2 , Al_2O_3 и др. носители фазы металла или его оксида с отнесением их к специфическим молекулярным структурам и определением количества нанесенной фазы. Получить же ИК-спектры нанесенной фазы чрезвычайно трудно из-за сильного поглощения ИК-излучения носителем. Это преимущество иногда сводится на нет. Например, при воздействии лазера, излучающего в видимой части спектра, на такие носители, как SiO_2 - Al_2O_3 , цеолиты и другие оксиды, возникает сильная флуоресценция, что снижает отношение сигнал/шум в получаемом спектре КР. Правда, как будет показано в гл. 3, флуоресценция, природа которой еще недостаточно ясна, может быть устранена при использовании специального оборудования, методики приготовления образца и обработки получаемых спектров.

Анализ количества нанесенной фазы катализатора и адсорбированных молекул методом спектроскопии КР не так точен, как метод ИК-спектроскопии. Частично это связано со значительно меньшими количествами исследуемого объекта, необходимыми для спектроскопии КР по сравнению с ИК-спектроскопией. Кроме того, непостоянство значений сечений КР молекул значительно больше, чем при поглощении молекулами ИК-излучения.

Такой разброс значений сечения рассеяния в определенной степени расширяет возможности эксперимента, чего нет в ИК-спектроскопии, хотя при этом возникает необходимость заранее продумать экспериментальные и методические вопросы, чтобы получить спектры КР высокого качества. Аппаратура спектроскопии резонансного КР позволяет обнаружить предельно малое число молекул и в большинстве случаев может по чувствительности превзойти возможности других спектроскопических методов. Даже на спектрометре обычного КР не сложно получить спектры высокодисперсных нанесенных фаз с высокой степенью окисления молибдена, вольфрама, ванадия, рения и т. д. при их монослойных покрытиях. Также легко регистрируются и анализируются количественно нанесенные микрокристаллы оксидов указанных металлов. Подробное обсуждение чувствительности метода в отношении часто используемых носителей Al_2O_3 , SiO_2 и т. д. приводится в гл. 4, включая новые данные по применению спектроскопии, например для выяснения механизмов отравления промышленных катализаторов крекинга в псевдоожиженном слое отложениями ванадия и никеля.

Разрешение полос колебательного спектра массивных образцов и нанесенных фаз зависит как от используемой экспериментатором аппаратуры, так и свойств самого объекта. Хотя конструкционные возможности некоторых спектрометров позволяют получать разрешение не хуже $0,01 \text{ см}^{-1}$, для жидких и твердых образцов оно достигается в редких случаях. При работе с жидкими и твердыми образцами наблюдается уширение полос, составляющее в ряде случаев более чем 100 см^{-1} , связанное с взаимодействием (типа диполь-дипольных, квадрупольных взаимодействий и взаимодействий с образованием водородных связей) между соседними молекулами или между растворителем и растворенным веществом. Сильное влияние образования водородной связи (или H_2O) на характеристики ИК-спектров наблюдается в области $2800 - 3800 \text{ см}^{-1}$. Дифференциальные методы и оригинальные методики позволяют улучшить возможности метода и получить спектры высокого качества для такого рода объектов. Те же трудности, хотя и в меньшей степени, чем в случае ИК-спектроскопии, возникают и при получении колебательных спектров КР.

На качественно новый технический уровень спектроскопия КР вышла с применением лазерного источника для возбуждения активных колебаний, что способствовало более глубокому пониманию свойств многих физико-химических систем. Обновление и углубление знаний для самых разнообразных систем и объектов произошло и в области катализа, чему посвящен материал, изложенный в гл. 4 - 6. Применение импульсных методов полу-

чения спектров КР с периодом не более 10^{-12} с при исследовании химической кинетики позволило идентифицировать формы промежуточных соединений, не регистрируемых другими методами абсорбционной спектроскопии. Большие успехи были достигнуты при использовании спектроскопии КР в исследовании состояния молекул в растворе, их взаимодействия с молекулами растворителя, генезиса взаимодействия растворов в ходе и после пропитки носителя, синтеза цеолитов и их дезактивации, а также в определении каталитически активных поверхностных частиц. В настоящее время стало возможным изучение химических процессов в газовой фазе с помощью особого метода спектроскопии КР – когерентного антистоксова комбинационного рассеяния (КАРС, читается как когерентное антистоксово рассеяние света). Все эти примеры практического использования явления КР демонстрируют его большие возможности применения в условиях реального протекания химического процесса. Как правило, в спектроскопии КР не требуется сверхвысокий вакуум и, следовательно, эксперименты в условиях *in situ* не такие дорогостоящие, как в методах электронной или ионной спектроскопии, и непосредственно могут быть реализованы для исследования реально протекающих процессов.

Спектроскопия КР, несомненно, окажет большое влияние на исследования промышленных катализаторов и теоретических проблем катализа. Наш оптимизм основывается, во-первых, на возможности широкого выбора источников возбуждения, детекторов, вспомогательных автоматизированных систем и систем ручного управления для регистрации и обработки спектров, кювет различных конструкций и других комплектующих частей, которые относительно недороги и либо выпускаются в готовом виде приборостроительными фирмами, либо специально разработаны самими экспериментаторами. Эти факторы дают спектроскопии КР определенные преимущества перед ИК-спектроскопией. Во-вторых, хорошо разработана и описана в литературе теория метода, необходимая для решения ряда проблем применения спектроскопии КР. Следовательно, будущим исследователям, использующим метод спектроскопии КР, будет доступна важная информация для разработки новых катализаторов и каталитических процессов с более высокой, чем сегодня, активностью и селективностью.

До настоящего времени не было книги, посвященной применению спектроскопии КР в катализе, хотя в последние годы было опубликовано несколько обзоров на эту тему. Мы надеемся, что предлагаемая книга продемонстрирует большие возможности спектроскопии КР и будет полезна всем изучающим проблемы катализа в их дальнейшей работе; поэтому она включает

разделы, относящиеся не только к применению спектроскопии КР для исследования катализа, но и к теории метода, а также к необходимой для работы в специфических условиях катализа аппаратуре.

Гл. 2 посвящена основам теории метода, которые могут стать началом ее дальнейшего более глубокого изучения. В гл. 3 описана используемая в этом методе аппаратура, включая кюветы специальных конструкций, узлы управления процессом регистрации и обработки спектров. В гл. 4 приведены опубликованные за последние 20 лет результаты исследования носителей методом спектроскопии КР, которые легли в основу последующих исследований роли структурных и химических параметров твердых тел, используемых в качестве катализаторов в гетерогенном катализе. В гл. 5 и 6 дан небольшой обзор традиционной и перспективной аппаратуры для изучения состояния адсорбированных частиц и молекул в растворах. И наконец, гл. 7 посвящена перспективам применения спектроскопии КР для изучения катализа и новым возможностям, открывающимся с развитием приборостроения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Raman C.V., Indian J. Phys. 2, 1 (1928).
2. Brown F.R.L., Makovsky L.E., Rhee K.H., J. Catal., 50, 162 (1977).
3. Brown F.R., Makovsky L.E., Rhee K.H., J. Catal., 50, 385 (1977).
4. Brown F.R., Makovsky L.E., Appl. Spectrosc., 31, 44 (1977).
5. Fleischman M., Hendra P.J., McQuillan A.J., Chem. Phys. Lett., 26, 123 (1974).
6. Jeanmaire D.L., van Duyne R.P., J. Electroanal. Chem., 84, 1 (1977).
7. Albrecht M.G., Creighton J.H., J. Am. Chem. Soc., 99, 5215 (1977).
8. Eischens R.P., Francis S.A., Pliskin W., J. Chem. Phys., 22, 1786 (1954).

ВВЕДЕНИЕ

В рамках этой книги не представляется возможным дать глубокий теоретический анализ явления комбинационного рассеяния (КР). Для ознакомления читателя с основами физической и химической природы КР и приложениями эффекта КР будут рассмотрены только некоторые наиболее важные аспекты теории. Вкратце будут обсуждены сравнительные возможности различных вариантов этого метода. Расцвет спектроскопии КР связан с использованием лазеров в качестве источника возбуждения, в результате наблюдались различные проявления эффекта рассеяния, такие, как обычное комбинационное рассеяние, гигантское или гиперкомбинационное рассеяние (гипер-КР), резонансное комбинационное рассеяние (РКР), когерентное антистоксово комбинационное рассеяние (КАРС - когерентное антистоксово рассеяние света), усиленное поверхностью комбинационное рассеяние (УПКР) и т. д. Естественно, эти эффекты КР следуют из кратко изложенной ниже общей теории КР.

Число и активность колебаний в спектроскопии КР определяются молекулярной симметрией объекта. Симметрия и правила отбора нормальных колебаний, активных в спектрах обычного КР веществ и адсорбированных молекул, рассматриваются с помощью математического аппарата теории групп. В случае спектроскопии УПКР адсорбатов нужна специальная теория, позволяющая понять некоторые физико-химические проблемы, связанные с использованием метода КР в катализе. Эти вопросы теории будут рассмотрены кратко, а более подробно с ней можно ознакомиться в работах [1 - 17].

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

Классическая теория

При взаимодействии электромагнитной волны (напряженность ее электрического поля $\vec{E}$) с молекулой в последней индуцируется электрический дипольный момент $\vec{P}$, который можно представить в виде ряда

$$\vec{P} = \vec{P}^1 + \vec{P}^2 + \dots \quad (2.1)$$

где $\vec{P}^1 = \alpha \vec{E}$, $\vec{P}^2 = (1/2)\vec{\beta} : \vec{E}\vec{E}$ и т. д. Тензор $\vec{\alpha}$ называется поляризуемостью. В общем случае направление индуцированного дипольного момента не совпадает с направлением электрического поля. Порядки величин, входящих в уравнение (2.1), составляют 10^{-40} Кл/(В·м²) для поляризуемости ($\vec{\alpha}$) и 10^{-50} Кл/(В²·м³) для тензора гиперполяризуемости ($\vec{\beta}$). Следовательно, для того чтобы вклад в величину индуцированного дипольного момента связанного с гиперполяризуемостью члена второго порядка был соизмерим с вкладом члена первого порядка, нужно, чтобы электрическое поле источника возбуждения было в 10^{10} раз больше, чем у обычных газовых лазеров непрерывного действия. В газовых Ag^+ - и Ar^+ -Кг⁺-лазерах значения напряженности электрического поля лежат в интервале $10^4 - 10^5$ В/м, а в импульсных лазерах высокой мощности - в интервале $10^{10} - 10^{12}$ В/м, и уже при таких больших значениях процессы второго, третьего порядков и даже ядерные процессы будут вносить значительный вклад в характер возбужденных колебаний.

Уравнение (2.1) отражает связь между векторами P и E , которая может быть представлена в матричной форме:

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

Приведенная матрица симметрична, следовательно, $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ и $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$. Отличные от нуля компоненты поляризуемости непосредственно определяют связь между $\vec{P}$ и $\vec{E}$. Влияние этих членов определяется симметрией исследуемой молекулы (см. ниже).

Из классической теории электромагнетизма следует, что зависимость частоты гармонических колебаний в молекулярной системе от электромагнитного поля можно записать в виде линейной комбинации дипольного момента

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 + \bar{\nu}(\nu_0 - \nu_k) + \bar{\nu}(\nu_0 + \nu_k) \quad (2.3)$$

Из этого уравнения видно, что такому молекулярному диполу отвечают три значения частоты, соответствующие релеевскому рассеянию при частоте, равной частоте возбуждения ν_0 , излучению при частотах, смещенных на ν_k от частоты возбуждающего излучения (комбинационное рассеяние), т. е. при частотах $\nu_0 - \nu_k$ и $\nu_0 + \nu_k$ для излучений, которые называются стоксовым и антистоксовым комбинационным рассеянием соответственно. Интенсивность стоксова и антистоксова рассеяния определяется заселенностью молекулярных состояний.

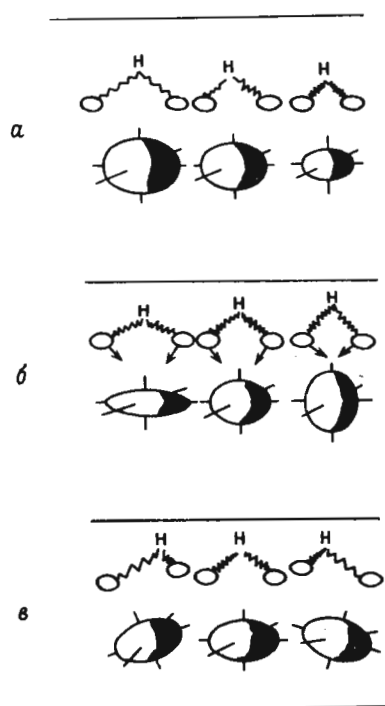


Рис. 2.1. Изменение поляризуемости при нормальных колебаниях молекулы H_2O : а - симметричное валентное колебание ν_1 ; б - деформационное колебание ν_2 ; в - асимметричное валентное колебание ν_3 .

В целом поляризуемость молекулы зависит от расположения в ней ядер. Для сравнительно небольших отклонений атомов от их равновесного положения компоненту поляризуемости α_{xy} можно представить в виде ряда Тейлора

$$\alpha_{xy} = (\alpha_{xy})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{kl} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{xy}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (2.4)$$

где колебаниям $k, l \dots$ соответствуют нормальные координаты Q_k, Q_l . Этот ряд описывает колебания с помощью производной поляризуемости в положении равновесия с нормальной координатой Q_0 . В приближении гармонического осциллятора учитываются только производные первого порядка, а для ангармонического осциллятора - производные и более высоких порядков. Учет ангармоничности приводит к возникновению обертонов и комбинированных полос.

Исходя из рассмотрения электродинамики осциллирующего диполя для интенсивности линий в спектре КР получено выражение

$$I = K(\nu_0 \pm \nu_k)^4 \alpha'^2 E_0^2 \quad (2.5)$$

где E_0 - напряженность электрического поля возбуждающего излучения, α' - изменение поляризуемости, $\nu_0 \pm \nu_k$ - частоты линий в спектре КР. Из зависимости интенсивности рассеянного света от частоты в четвертой степени (ν^4) следует, что более сильный вклад в возбуждение КР наблюдается у ИК-излучения по сравнению с возбуждением в видимой области спектра. Необходимым условием возбуждения КР является ненулевое значение компонент поляризуемости α_{ij} и $\alpha'_{ij} = (\partial \alpha_{ij} / \partial Q_k)_0$, где, например, $ij = xy$; следовательно, зависимость поляризуемости от нормальной координаты должна иметь ненулевой градиент для равновесного положения. На рис. 2.1 схематически показано изменение поляризуемости при нормальных колебаниях молекулы H_2O . Приведенные типы нормальных колебаний активны в спектре КР, так как сопровождаются изменением поляризуемости. Все эти колебания активны также в ИК-области, поскольку при этих колебаниях изменяется и дипольный момент молекулы. В случае линейной молекулы, например CO_2 , симметричное валентное колебание будет неактивным в ИК-области из-за отсутствия изменения дипольного момента. Эти примеры показывают, что ИК-спектроскопия и спектроскопия КР хорошо дополняют друг друга.

Квантовомеханический подход в спектроскопии обычного комбинационного рассеяния

В обозначениях Дирака выражение для отличного от нуля дипольного момента колебательного перехода имеет вид

$$\bar{P}_{ab} \neq 0 = \langle \psi_a | \bar{P} | \psi_b \rangle \quad (2.6)$$

где ψ_a и ψ_b - волновые функции исходного (а) и конечного (b) колебательных состояний системы, $\bar{P}$ - оператор индуцированного дипольного момента, для которого справедливо уравнение (2.1). Для xy -компоненты поляризуемости уравнение (2.6) можно записать в виде

$$(\alpha_{xy})_{ab} = \langle \psi_a | \alpha_{xy} | \psi_b \rangle \quad (2.7)$$

где координаты для xy фиксированы в соответствии с геометрией молекулы и рассматриваются только колебательные состояния. Представляя поляризуемость в виде разложения в ряд Тейлора с сохранением только членов первого порядка, получаем уравнение

$$(\alpha_{xy})_{ab} = \alpha_{xy} \langle \psi_a | \psi_b \rangle + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_k} \right)_0 \langle \psi_a | Q_k | \psi_b \rangle \quad (2.8)$$

которое может быть использовано для определения равных нулю составляющих α_{ij} . Например, колебательные волновые функции в приближении гармонического осциллятора ортогональны, и ненулевое значение первого члена в уравнении (2.8) (относящегося к релеевскому рассеянию) появится только в том случае, когда квантовые числа при переходе не изменяются, т. е. $n_a = n_b$. Ненулевое значение второго члена получается при условии $n_b = n_a \pm 1$, т. е. когда колебательные квантовые числа изменяются на ± 1 .

Степень заселенности колебательных состояний при 0 К зависит от конфигурации молекулярной системы. Из распределения Больцмана для совокупности, состоящей из N молекул, получается следующее соотношение интенсивностей стоксовой и антистоксовой линий:

$$\left[\frac{(\nu_0 - \nu_k)^4}{(\nu_0 + \nu_k)^4} \right] e^{(hc \nu_k / K T)} \quad (2.9)$$

в котором ν_0 - частота возбуждения, ν_k - частота k -го колебания, K_0 - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура. Это уравнение можно использовать для определения температуры образца.

Для малых молекул отличное от нуля значение частной производной поляризуемости молекулы для равновесного положения получается легко. Для больших молекул это условие определить довольно сложно. Однако активность колебаний в спектре КР может быть оценена из анализа компонент симметричного тензора (α_{ij}) . В обозначениях уравнения (2.3) колебанию, активному в спектре КР, отвечает неравенство

$$(\alpha_{xy})_{a_n b} = \langle \psi_b(Q_k) | \alpha_{xy} | \psi_a(Q_k) \rangle \neq 0 \quad (2.10)$$

Это условие соответствует ненулевому значению интеграла в случае, если α_{xy} и $\psi_b(Q_k)$ принадлежат молекулам одной и той же симметрии, т. е. при каждой операции симметрии исследуемой молекулы α_{xy} и $\psi_b(Q_k)$ преобразуются одинаковым образом. Уравнение (2.10) получено в приближении гармонического осциллятора. Активность колебания в спектре КР, вытекающая из этого уравнения, не зависит от того, является ли волновая функция гармонической или ангармонической. Для предсказания активного в спектре КР колебания данной молекулы должен быть использован математический аппарат теории групп.

Теория возмущений первого порядка с временной зависимостью

Для колебательного перехода из исходного состояния a в конечное состояние b , сопровождающегося изменением дипольного момента, необходимо рассмотреть гамильтониан молекулы, содержащий только член электрического диполя с учетом его возмущения электрическим полем с частотой ν_0 . Ограниченность подхода, учитывающего только член, характеризующий электростатическое взаимодействие диполя, не снижает обоснованности решения для случая, когда напряженность электрического поля не изменяется вдоль молекулы. При этом в отличие от предыдущих решений, полученных из независимых от времени уравнений, дипольный момент колебательного перехода является комплексной величиной, действительная часть которой может быть записана в виде

$$(\alpha_{ij})_{ba} = \frac{1}{h} \sum_r \left[\frac{(P_j)_{br} (P_i)_{ra}}{\nu_{rb} + \nu_0} + \frac{(P_i)_{br} (P_j)_{ra}}{\nu_{ra} - \nu_0} \right] \quad (2.11)$$

где суммирование проводится по всем состояниям системы r . Поскольку уравнение (2.11) всегда содержит произведение дипольных моментов перехода, в системе должно существовать по крайней мере одно состояние r с ненулевым значением дипольного момента перехода по отношению как к исходному, так и конечному состояниям. Из этого утверждения и уравнения (2.11) не следует, что переход из исходного состояния a в конечное состояние b происходит в два этапа, т. е. через промежуточное состояние r . Кроме того, из уравнения (2.11) не следует, что при переходе $a \rightarrow b$ происходит поглощение энергии, точно так же как и не следует требование равенства $h\nu_0 = h\nu_r$. Состоянию r может отвечать более высокий уровень энергии, либо более низкий уровень энергии или же уровень, расположенный между энергетическими уровнями состояний a и b , как это изображено на схеме энергетических переходов при комбинационном рассеянии света молекулой H_2O (рис. 2.2).

Учет временной зависимости в расчете дипольных моментов перехода показывает, что рассеяние молекулами отличается по фазе, или, другими словами, комбинационное рассеяние некогерентно в пространстве и во времени. Напротив, в случае релеевского рассеяния различие по фазе рассеяния отсутствует, т. е. релеевское рассеяние когерентно. Необходимо добавить, что, хотя формально уравнение (2.11) допускает наличие некоторого энергетического уровня r , имеющего отличный от нуля дипольный момент перехода с начальным и конечным состояниями, правила отбора активных в спектре КР колебаний могут быть

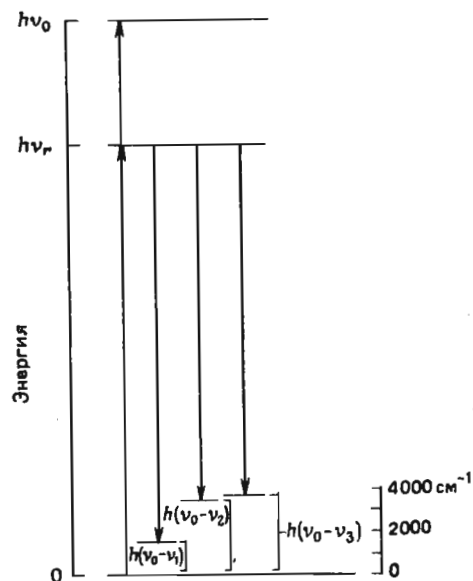


Рис. 2.2. Схема разрешенных в спектре КР энергетических переходов молекулы H_2O , включая промежуточное состояние с энергией $h\nu_r$. Нулевое значение энергетической шкалы отвечает энергии возбуждения $h\nu_0$.

представлены в форме, не включающей характеристики состояния r . Можно показать, что для вектора поляризуемости справедливы те же свойства в отношении преобразования, что и для $\langle b|xy|a\rangle$. Следовательно, основным условием ненулевого значения $\langle \alpha_{ij} \rangle_{ba}$ для активных в спектре КР колебаний является ненулевое значение $\langle \psi_b | ij | \psi_a \rangle$, например такое значение $\langle \psi_b | xy | \psi_a \rangle$ соответствует представлению, к которому принадлежат полносимметричные молекулы.

Из уравнения (2.5) видно, что интенсивность рассеянного света зависит от частоты возбуждения ν_0^4 или $(\nu_0 - \nu_k)^4$. В теории возмущений с временной зависимостью связь интенсивности рассеяния с $(\nu_0 - \nu_k)^4$ сохраняется до тех пор, пока значение ν_0 меньше значений ν_{rb} и ν_{ra} . При $\nu_0 \rightarrow \nu_{ra}$ или $\nu_0 \rightarrow \nu_{rb}$ интенсивность рассеянного света отклоняется от этой зависимости. Так, если $\nu_0 \rightarrow \nu_{ra}$, т. е. частота падающего лазерного излучения близка к частотам поглощения, то значения диагональных компонентов поляризуемости значительно превышают значения, получаемые в случае различающихся по величине частот ν_0 и ν_{ra} . При равенстве частот возбуждения и поглощения ($\nu_0 = \nu_{ra}$) наблюдается аномально интенсивное рассеяние,

которое названо резонансным комбинационным рассеянием (РКР). При соответствующем подборе частоты возбуждения интенсивность рассеянного света может увеличиваться в 10^5 раз. Следовательно, при подборе определенной частоты возбуждения можно получить спектр КР даже при очень низких концентрациях рассеивающих свет молекул. Но одновременно с увеличением сечений рассеяния в спектроскопии РКР не выполняются правила отбора, полученные для обычного КР, и переходы, неактивные в спектре обычного КР, могут стать активными в спектре РКР. В отличие от спектров обычного КР при интерпретации спектров РКР возникают определенные трудности из-за невыполнения правил отбора.

Отметим, что теория возмущений с временной зависимостью применима для описания комбинационного рассеяния, обусловленного учетом взаимодействия магнитного диполя и электрического квадруполь в гамильтониане системы. В результате оказывается возможным определение интенсивности рассеяния и поляризации линий КР хиральных молекул, отличающихся по спектральным проявлениям от нехиральных. На различии в интенсивности рассеянного света для право- и левополяризованного возбуждающего излучения основана дифференциальная спектроскопия КР круговой поляризации (CID).

Теория групп

Молекула представляет собой совокупность атомов, расположенных в пространстве определенным образом. С помощью геометрических преобразований (операций симметрии) можно получить конфигурацию молекулы, идентичную первоначальной. Если такие операции симметрии и преобразования координат могут быть произведены, то про молекулу говорят, что она обладает элементом симметрии. Ниже приводятся пять элементов симметрии свободной молекулы. Эти элементы симметрии могут сочетаться друг с другом различными, но вполне определенными способами, однако конечное число таких наборов элементов симметрии ограничено, а возможное число сочетаний определяет молекулярную точечную группу. Таких точечных групп всего 32, и они описывают структуру сотен тысяч молекул.

Применение спектроскопии КР для описания молекулярных структур в катализе, а также в других областях в значительной степени базируется на знании симметрии молекулы и основ теории групп. В настоящем разделе эти вопросы будут рассмотрены в ограниченном объеме, необходимом для обсуждения приведенного в последующих главах материала. Такое краткое изложение, конечно же, не является математически полным и строгим, но, на наш взгляд, будет достаточным для обсуждения

каталитических исследований. Более строгое и подробное изложение теории групп можно найти в книгах [2, 13 - 15].

Элементами симметрии являются такие основные геометрические понятия, как точка, линия и плоскость. При операции симметрии элемент симметрии используется для переориентации молекулы в положение, эквивалентное первоначальному. Свободные молекулы имеют следующие элементы симметрии: 1) ось симметрии (C_n), вокруг которой совершается операция поворота; 2) зеркальная плоскость симметрии (σ), в которой происходит отражение молекулы; 3) центр симметрии (i) - отражение в точке, приводящее к конфигурации, неотличимой от первоначальной; 4) зеркально-поворотная ось (S_n), вокруг которой совершается вращение с последующим отражением в перпендикулярной этой оси плоскости; 5) операция тождественности (E).

На рис. 2.3 показаны преобразования с элементами симметрии C_2 (поворот на 180°), σ_v и σ'_v для молекулы H_2O с указанием на атомах направления единичных векторов декартовых координат x , y и z . Каждое из этих преобразований сопровождается изменением направления единичных векторов без изменения положения каждого атома. Следовательно, с применением операций симметрии сохраняется первоначальная конфигурация молекулы, но изменяются направления единичных векторов. В табл. 2.1 указаны преобразования единичных векторов для точечной группы C_{2v} .

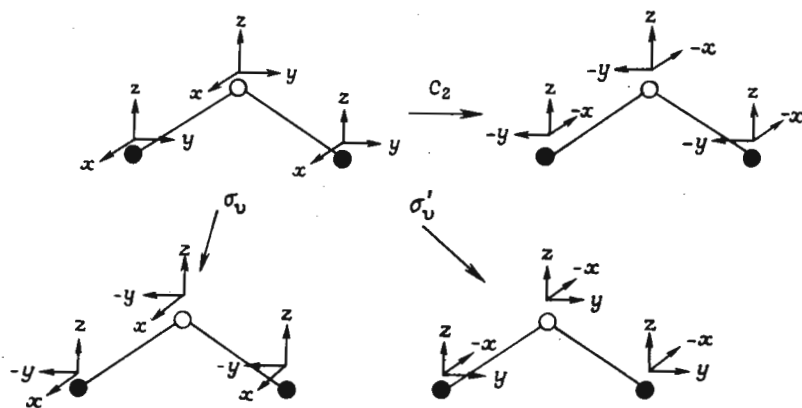


Рис. 2.3. Преобразования единичных векторов x , y и z при операциях симметрии в молекуле H_2O .

Таблица 2.1. Таблица характеров группы C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	r_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, r_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, r_x	yz

$$E : (1)(y) = y$$

$$C_2 : (-1)(y) = -y$$

$$\sigma_v : (-1)(y) = -y$$

$$\sigma_v : (1)(y) = y$$

Пример зеркально-поворотной оси (S_4) для тетраэдрического аниона WO_4^{2-} приведен на рис. 2.4. Операция симметрии S_4 включает поворот на 90° ($360^\circ/n = 90^\circ$, где $n = 4$) вокруг вертикальной оси с последующим отражением в горизонтальной плоскости. При такой операции симметрии положение всех атомов сохраняется, если считать одинаковые атомы неразличимыми. Возможное сочетание элементов симметрии, которыми обладает данная молекула, называется точечной группой. В большинстве случаев симметрия (соответственно точечная группа) свободных молекул, анионов или катионов имеет первостепенное значение в катализе.

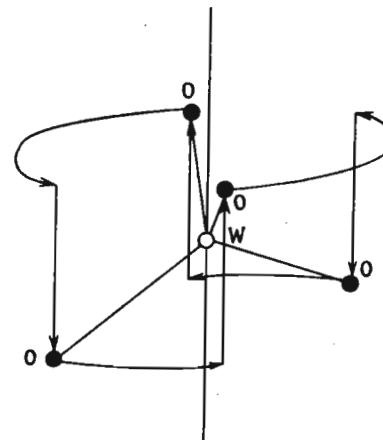


Рис. 2.4. Пример зеркально-поворотной оси четвертого порядка (S_4) в случае тетраэдрического иона WO_4^{2-} . Операция симметрии включает поворот на 90° вокруг оси S_4 с последующим отражением в горизонтальной плоскости, в которой расположен атом W .

Для обозначения точечных групп в спектроскопии обычно используется система символов Шенфлиса, которая эквивалентна номенклатуре Германа - Могена, используемой в кристаллографии. Так, в обозначениях Шенфлиса точечная группа C_{2v} , содержащая элементы симметрии C_2 , σ_v , σ'_v и E , в кристаллохимии обозначается как mm . Порядок точечной группы определяется числом элементов симметрии. Другой характеристикой группы является наименьшее число элементов симметрии C_2 , σ_v , σ'_v и E , которое называется подгруппой и содержит все элементы данной точечной группы. При понижении симметрии молекулы, например в случае взаимодействия молекулы с поверхностью, симметрия молекулы понижается до подгруппы, входящей в данную точечную группу. Более подробно определения принадлежности молекул к тем или иным точечным группам обсуждается в работах [2, 5, 6, 13 - 16].

Применение теории групп для установления правил отбора активных колебаний молекулы связано с определением числа неприводимых представлений для данной точечной группы, к которой принадлежит рассматриваемая молекула. Такое неприводимое представление будет единственным из большого числа других представлений группы. В табл. 2.1 дана полная характеристика точечной группы C_{2v} , к которой принадлежит молекула воды. Смысл этой таблицы состоит в следующем. Рассмотрим влияние операций симметрии на направление единичного вектора оси y , считая, что ось z совпадает с осью C_2 (см. табл. 2.1). Представление B_2 отражает изменение единичного вектора y при операции симметрии группы C_{2v} . Аналогичное заключение можно сделать и в случае операции вращения (относительно радиусов-векторов r_x, r_y, r_z) для декартовых осей x, y и z , их квадратов x^2, y^2, z^2 и прямых произведений.

Ниже приводится таблица характеров представлений тетраэдрической группы T_d (например, иона WO_4 и т. д.). Точечная группа T_d имеет пять неприводимых представлений, включая дважды вырожденное E и трижды вырожденное F (чаще встречается обозначение T). Из табл. 2.2 видно, что для представления F_2 единичные векторы x, y и z и их прямые произведения xy, xz и yz не изменяются при преобразованиях симметрии.

В предыдущем разделе отмечалось, что активность колебаний в спектре КР зависит от ненулевых значений интеграла $\langle \Psi_b | I_j | \Psi_a \rangle$, где $I_j = x, y, z$ и т. д. Следовательно, согласно данным для единичных векторов (табл. 2.2), колебания, активные в спектре КР, соответствуют представлениям A_1 , E и F_2 , а колебания, активные в ИК-области - только F_2 . До сих пор нами еще не определено число возможных колебаний, их активность или, наоборот, запрещение колебаний правилами отбора.

Таблица 2.2. Таблица характеров группы T_d

T_d	E	$6C_4$	$3C_2$	$8C_3$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	-1	1	1	-1		$(x^2 + y^2 - 2z^2, x^2 - y^2)$
E	2	0	2	-1	0		
F_1	3	1	-1	0	-1	(r_x, r_y, r_z)	
F_2	3	-1	-1	0	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

Такой анализ, как правило, не представляет больших трудностей, если воспользоваться упрощенными правилами преобразования неприводимых представлений для конкретной молекулярной системы [13, 16]. Представление группы C_{2v} , к которой принадлежит молекула H_2O , записывается как $F_{H_2O} = 2A_1 + B_2$, где A_1 и B_2 - представления, соответствующие колебаниям, активным в спектре КР и в ИК-области, и, следовательно, предполагают наличие трех основных колебаний в молекуле H_2O . Полное число возможных колебаний для трехатомной нелинейной молекулы H_2O будет $3N - 6 = 3$.

В газовой фазе молекула ориентирована случайным образом, и при отсутствии межмолекулярных или межионных возмущений ее можно считать свободной. Однако это не так в случае конденсированного состояния, в котором ориентация молекулы определяется минимумом свободной энергии, что приводит к бесконечному регулярному повторению в пространстве фрагментов структуры. Если пользоваться операциями трансляции, трансляции с вращением и трансляции с отражением, то такие фрагменты могут описать полную геометрию расположения молекул. Для того чтобы при таких операциях симметрии описывалась молекулярная структура, окружение рассматриваемой точки пространства после проведения операций симметрии должно быть точно таким же, как и до проведения операции симметрии. Набор возможных элементов симметрии, описывающих молекулярную систему (кристалл), упорядоченных определенным образом, называется пространственной группой. Общее число пространственных групп приближается к 230, но некоторые из них еще не обнаружены в реальных кристаллах.

Повторяющийся фрагмент кристалла называется примитивной, или элементарной, ячейкой. Операцией трансляции элементарная ячейка может быть переведена в тождественное первоначальному положение. Число трансляций бесконечно, так как кристалл состоит из множества элементарных ячеек. При рассмотрении только одной трансляции (или соответственно двух ячеек), при-

чем под трансляцией будем понимать перенос ячейки в тождественное положение, можно выделить инвариантную группу, которая называется фактор-группой пространственной группы кристалла. Фактор-группы изоморфны 32 точечным группам. Фактор-группа представляет собой совокупность групп, которые определяют симметрию окружения атомов или ионов. Совокупность элементов симметрии, на которых лежит центр масс молекулы или иона, образует так называемую сайт-группу, или, другими словами, подгруппу свободного иона или точечную группу молекулы. Такие позиции атомов или ионов окружения могут располагаться только на одном элементе симметрии данной фактор-группы, в которой эти позиции инвариантны относительно операций симметрии и не зависят от операции трансляции.

В целом применение теории групп для анализа нормальных колебаний определяется тем, что нормальные колебания обладают специфическими свойствами симметрии, поскольку описывающие их волновые функции должны быть инвариантны по отношению к возможным операциям симметрии. Эти свойства аналогичны свойствам фактор-группы определенных частиц. Следовательно, колебания, активные в спектре КР и ИК-спектре кристалла, определяются свойствами фактор-группы. Связь между строением частиц, нормальные колебания в которых описываются сайт-группой, и фактор-группой ограничена числом возможных фактор-групп. Для кристалла неизвестной структуры установление фактор-группы основано на определении частоты и числа нормальных колебаний по ИК-спектрам и спектрам КР, а также поляризации линии спектра КР.

Нелинейные эффекты комбинационного рассеяния

В данной главе уже отмечалось, что при использовании импульсных лазеров в качестве источников возбуждения молекулярных колебаний может наблюдаться нелинейное рассеяние света. Рубиновый (длина волны излучения 694,33 нм) или неодимовый (1060 нм) лазер, работающий в режиме модулированной добротности, дает импульс длительностью порядка $(10 - 100) \times 10^{-9}$ с. Даже при относительно небольшой средней мощности таких лазеров при экспозиции 10^{-9} с излучаемая мощность составляет 10^8 Вт. При такой большой интенсивности света вклады входящих в уравнение (2.1) величины квадрата индуцированного дипольного момента P^2 и гиперполяризуемости B становятся существенными. Изложение общей теории нелинейного комбинационного рассеяния, на наш взгляд, не столь необходимо в настоящей книге, однако упрощенный анализ показывает, что в результате вклада B рассеяние света происходит при

частотах $2\nu_0$ и $2\nu_0 + \nu_k$, где ν_0 - частота излучения лазера, ν_k - частота нормальных колебаний. Такое рассеяние получило название гигантского или гиперкомбинационного рассеяния (гипер-КР). Основное правило отбора для возникновения гипер-КР таково, что произведение волновых функций состояний Ψ_a и Ψ_b и хуз имеется в случае полносимметричных частиц. Другими словами, для колебаний, описываемых нормальными координатами Q_k , тип симметрии Q_k и хуз должен быть одним и тем же. Это правило отбора отличается от правила отбора для колебаний, активных в спектре обычного КР. Таким образом, колебания, неактивные в спектре КР и ИК-спектре, могут быть активными в спектре гипер-КР, в то время как колебания с активным поглощением в ИК-области всегда активны и в гипер-КР.

Другими проявлениями нелинейных эффектов в комбинационном рассеянии являются вынужденное КР, инверсное КР и когерентное антистоксово КР. Вынужденное КР возникает при работе с лазерным излучением большой мощности, превышающей необходимое для гипер-КР значение. При этом значительная часть (~50%) мощности возбуждения при частоте ν_0 преобразуется в излучение с частотой $\nu_0 + n\nu_k$, где $n = 1, 2, 3, \dots$. Из спектров вынужденного КР можно рассчитать время жизни колебательных состояний.

Одновременное облучение образца импульсным лазером большой мощности с частотой ν_0 и широкополосным высокоинтенсивным источником излучения в диапазоне частот $\nu_0 \rightarrow \nu_0 + \nu_k$, где ν_k - частота нормальных колебаний, может привести к поглощению излучения широкополосным источником и сопутствующему ему испусканию света при частоте ν_0 . Такой абсорбционно-эмиссионный процесс называется инверсным комбинационным рассеянием. В спектроскопии инверсного КР лазерный и широкополосный источники излучения должны иметь совпадающие пространственно-временные характеристики. Получаемые спектры инверсного КР не ограничиваются регистрацией только одного или двух возбужденных колебаний, как это имеет место в случае спектроскопии вынужденного КР. Для инверсного КР вероятность перехода W определяется выражением

$$W \sim \left[\frac{8\pi h \nu^3 n_k^3}{c^3} + \rho_k(\nu_k) \right] \rho(\nu_0) \quad (2.12)$$

где $\rho(\nu_0)$ - плотность мощности возбуждения, ν_k - частота рассеянного света, n_k - показатель преломления среды при частоте КР и $\rho_k(\nu_k)$ - плотность мощности КР. Спектроскопия инверсного КР используется при исследовании жидких [18] и га-

зобразных [19] объектов. Разрешающая способность метода ограничена только спектральной шириной линии возбуждения используемых лазеров. Спектры регистрируются за время, не превышающее 10^{-8} - 10^{-12} с, что является большим преимуществом при исследовании состояния нестационарных промежуточных частиц.

И наконец, когерентное антистоксово комбинационное рассеяние (КАРС) наблюдается в результате пространственно-временного наложения двух лазерных лучей с частотами ν_0 и ν_1 , при котором возникает когерентное лазерное излучение с частотой ν_2 , где $\nu_2 = \nu_0 + (\nu_0 - \nu_1)$. При варьировании ν_0 можно подобрать условия, при которых разность $\nu_0 - \nu_1$ будет соответствовать некоторой частоте молекулярных колебаний исследуемой системы, т. е. $\nu_2 = \nu_0 + \nu_k$. При этом интенсивность рассеяния с частотой ν_2 превосходит на несколько порядков интенсивность обычного КР; кроме того, эмиссия при частоте ν_2 происходит в хорошо коллимированном луче. Теоретически в спектроскопии КАРС не требуется дисперсионное устройство. Добавим, что флуоресценция и температурные "шумы" от нагретого образца, представляющие определенные трудности в спектроскопии обычного КР, не столь существенны в спектроскопии КАРС. В первую очередь КАРС используется в качестве неинтрузивного метода анализа в жестких высокотемпературных условиях, например в пламенах и камерах сгорания [20, 21]. Таким образом, имеется хорошая возможность использования спектроскопии КАРС для исследования химических процессов в газовой фазе, например процесса активации метана.

Спектроскопия усиленного поверхностью комбинационного рассеяния

Получить спектры КР молекул, адсорбированных на гладкой или шероховатой поверхности металлов с малой величиной удельной поверхности, как правило, очень трудно. В 1974 г. Флейшман, Хендра и Мак-Киллан [22, 23] относительно легко зарегистрировали спектр адсорбированного на серебряном электроде пиридина, происхождение которого в 1977 г. было объяснено [24, 25] увеличением в 10^4 - 10^6 раз сечения КР адсорбированных молекул. За этими пионерскими исследованиями последовал настоящий поток теоретических и экспериментальных работ по спектроскопии усиленного поверхностью комбинационного рассеяния (УПКР). В одной из последних работ дано не совсем свободное от противоречий теоретическое обоснование спектроскопии УПКР. В многочисленных содержательных обзорах и оригинальных статьях описаны механизмы, приводящие к увеличению в 10^4 - 10^8 раз интенсивности КР адсорбированных

молекул. В этом разделе книги обобщается содержание основных работ без обсуждения фундаментальных уравнений электродинамики и квантовой химии, которые лежат в основе впечатляющего развития спектроскопии КР. При сопоставлении спектров УПКР и обычного КР наблюдаются следующие эффекты:

1. Полосы нормальных колебаний адсорбированных молекул, которые либо малоинтенсивны, либо запрещены правилами отбора для объемной фазы, могут быть очень интенсивны в спектре УПКР.
2. Профили возбуждения (т. е. интенсивность полосы КР как функция частоты возбуждающего излучения) в УПКР существенно различаются.
3. Возбуждение *p*-поляризованным светом (светом, поляризованным в плоскости падения) приводит, как правило, к большей интенсивности УПКР, чем в случае возбуждения *s*-поляризованным светом (светом, поляризованным перпендикулярно плоскости падения).
4. Для спектров УПКР адсорбированных молекул характерен высокий фон.
5. Спектры УПКР, как правило, деполаризованы, в то время как в спектрах обычного КР адсорбированных частиц полосы сильно поляризованы.
6. Интенсивность спектров УПКР не обязательно линейно возрастает с увеличением концентрации адсорбата.
7. Полосы спектра УПКР смещены относительно соответствующих полос объемной фазы, и их положение в спектре зависит от частоты возбуждающего излучения.

Причины, вызывающие усиление поверхностью КР, можно разделить на две группы - электромагнитные (эти явления описываются уравнениями Максвелла) и химические, описываемые уравнениями квантовой химии. Усиление КР молекул, адсорбированных на шероховатых поверхностях, нельзя объяснить исходя только из электромагнитных явлений [26, 27]. При хемосорбции молекул могут возникнуть новые возбужденные состояния, одно из которых может проявиться в спектре РКР, но не при резонансной частоте возбуждения. Показано, что интенсивность полос УПКР при нерезонансном возбуждении почти в 10^3 раз больше, чем в случае резонансного возбуждения [28]. В спектроскопии УПКР зависимость интенсивности (I) полос спектра от основных параметров исследуемой системы определяется соотношением

$$I(\nu) \sim \nu^4 |G_s|^2 R^2 \quad (2.13)$$

где ν - частота, G_s - тензор излучения, зависящий от геометрии поверхности, R - тензор отражения, зависящий от диэлектрических свойств среды. Роль геометрического фактора в спектро-

скопии УПКР, согласно уравнению (2.13), была исследована достаточно подробно. Так, для плоской поверхности усиление незначительно - интенсивность КР увеличивается в 4 - 30 раз. В случае шероховатой поверхности с микроскопическими неоднородностями интенсивность КР зависит от размера микродефекта в четвертой степени. Поскольку эти количественные соотношения получены на основе электромагнитной теории, значение размера, выше которого реализуется такое усиление, может быть больше средних межатомных расстояний. Влияние размеров частиц, изменяющихся в широких пределах, было наглядно продемонстрировано при исследовании методом спектроскопии УПКР молекул, адсорбированных на коллоидных частицах [29].

Исчерпывающий анализ электромагнитных и химических факторов, приводящих к усилению КР, дан в работе [30]. Химический эффект обусловлен небольшим увеличением сечения КР, связанным с изменением электронной поляризуемости и поляризуемости при активных в спектре КР колебаниях адсорбированной молекулы. В ряде случаев значительное изменение поляризуемости α адсорбата происходит вследствие перекрывания волновых функций адсорбата и адсорбента, переноса заряда между молекулами и образования химической связи. В результате электронных взаимодействий молекул адсорбата и носителя с изменением α изменяется и ее производная $\partial\alpha/\partial Q_k$. По-видимому, усиление КР вследствие чисто химических эффектов имеет порядок величины от 10^2 до 10^3 .

Усиленное поверхностью КР наблюдается для ряда металлов: Ag, Au, Cu, Pd, In, Hg, Tl, Al, Li, Na, K, Ga, Zn и Cd, но при строго определенных условиях. В работе [31] проанализирована зависимость ожидаемого усиления КР перечисленными металлами от частоты возбуждения и размера поверхностных дефектов металла. Химическим эффектам приписаны и сдвиги положений полос в спектрах УПКР молекул, адсорбированных на щелочных галогенидах, полосы которых, кроме всего прочего, еще и уширены по сравнению со спектрами жидкой фазы. Окисление поверхности и наличие на ней примесей не способствуют возникновению УПКР при адсорбции тестовых молекул. В работе [32] отмечается, что для получения спектров УПКР необходима активация чистой поверхности переходных металлов. На рис. 2.5 изображена модель частицы, внутренняя часть которой состоит из серебра или золота, а внешняя оболочка изменяющейся толщины - из никеля.

На рис. 2.6 приведена рассчитанная для таких модельных частиц зависимость коэффициента усиления интенсивности спектров КР от частоты возбуждения. Усиления в $40 \cdot 10^3$ раз уже достаточно, чтобы зарегистрировать очень малые количества большого

числа адсорбатов. Другие металлы, используемые в качестве катализаторов, также можно исследовать методом спектроскопии УПКР при соответствующей обработке образца и применении оригинальных способов усиления сигнала. Метод УПКР описан в гл. 5.

Правила отбора для УПКР рассмотрены в работах [33 - 35]. Они существенно отличаются от правил отбора спектроскопии двух вытянутых сфероидов с общим центром от длины волны падающего света обычного КР и предсказывают существование трех типов полос в спектрах УПКР. Если нормаль к поверхности совпадает с осью z , а оси x и y параллельны поверхности, то три типа полос обусловлены компонентами тензора α_{zz} (тип 1), α_{xx} , α_{yy} и α_{xy} (тип 2) и α_{xz} (тип 3). Такое разделение компонент тензора поляризуемости и расположение полос КР в последовательности $\alpha_{zz} > \alpha_{xx}$, $\alpha_{yz} > \alpha_{xx}$, α_{yy} , α_{xy} являются обычными следствиями применения теоретико-группового и нормально-координатного анализа, а также классической электромагнитной теории.

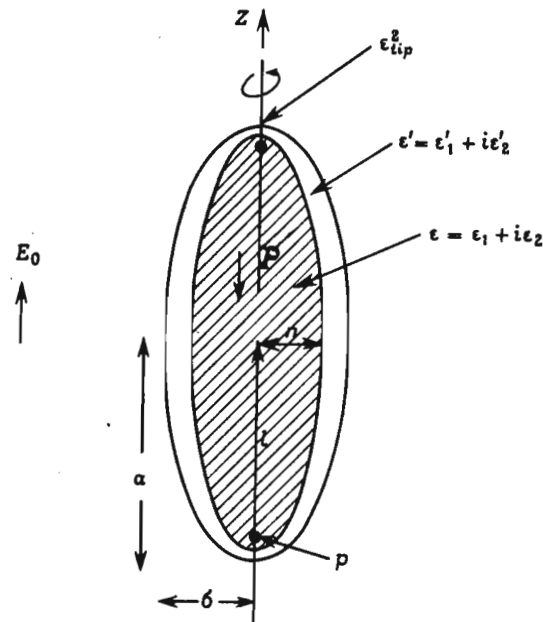


Рис. 2.5. Модель островка с оболочкой. Внутренняя часть вытянутого сфероида (заштрихованная область) с диэлектрической проницаемостью ϵ' имеет полуоси l и l ; a и b - полуоси внешнего сфероида, p - радиус кривизны на конце сфероида, ϵ - диэлектрическая проницаемость окружающей среды. В случае вытянутых сфероидов при резонансе вектор дипольного момента P направлен вдоль большой полуоси сфероида. Внешнее поле E_0 можно рассматривать как однородное, если $a \ll \lambda_0$, где λ_0 - длина волны падающего света. Для упрощения задачи поле направлено параллельно большой полуоси сфероида [32].

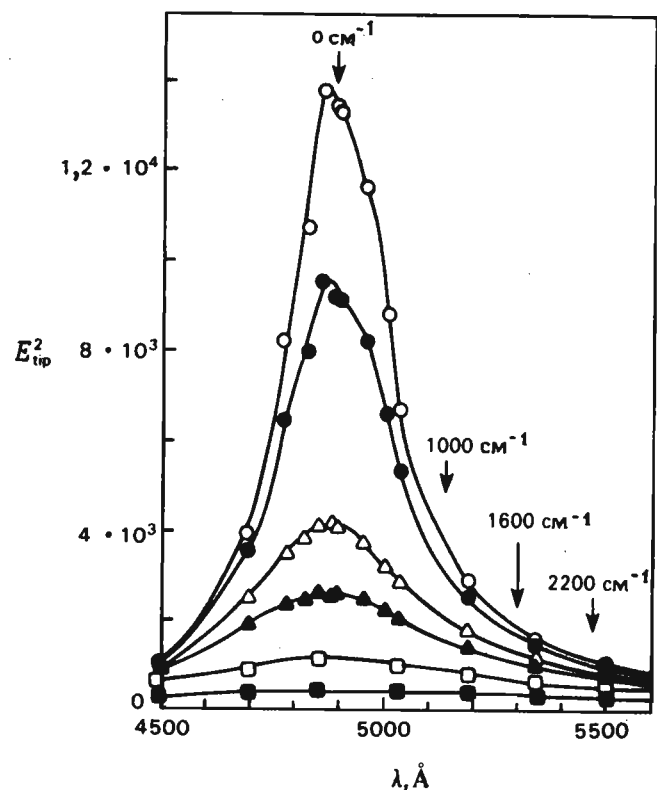


Рис. 2.6. Зависимость напряженности локального электрического поля на конце в вакууме. Внутренняя часть сфероида состоит из Ag, а внешняя оболочка - из Ni. Стрелками на рисунке отмечены сдвиги длин волн относительно лазерного возбуждения (линия 488 нм) линии КР и стоксовой линии. Проведенные через рассчитанные точки кривые отвечают различной толщине внешнего слоя Au (l , нм): 0 (○); 0,045 (●); 0,19 (△); 0,26 (▲); 0,45 (□); 0,93 (■). Большая полуось внутреннего Ag-сфероида - 150 Å, а отношение полуосей составляет 0,31. Толщина l представлена в линейной шкале l , где l - большая полуось внутреннего Ag-сфероида [32].

Спектроскопия обычного комбинационного рассеяния от поверхности

Применение спектроскопии обычного КР для регистрации адсорбированных молекул связано с оптимизацией условий эксперимента, включая направление рассеяния, длину волны лазерного излучения, монохроматор и детектор, а также тип подложки. Оптимизация всех параметров позволяет получить достаточно

интенсивное КР даже при монослойных покрытиях поверхности адсорбатом. В работах [34, 36, 37] успешно исследованы способы оптимизации спектроскопического эксперимента и показано, что на основании спектров обычного КР можно охарактеризовать центры адсорбции молекул и симметрию адсорбированных на поверхности металла молекул. В спектрах обычного КР не проявляются эффекты усиления КР, связанные с электромагнитной и химической природой исследуемой системы. Величину индуцированного дипольного момента для малых частиц сферической формы можно записать в виде

$$\mu = [(\epsilon_1(\nu) - \epsilon_2)/(\epsilon_1(\nu) + 2\epsilon_2)]^3 E = \beta E$$

где $\epsilon_1(\nu)$ - комплексная функция диэлектрической проницаемости сферической частицы, зависящая от частоты ν , ϵ_2 - диэлектрическая проницаемость среды, r - радиус частицы, E - электрическое поле лазерного излучения. Если действительная часть $[\epsilon_1(\nu)] \rightarrow 2\epsilon_2 \neq 0$, то возникают условия резонанса и усиления рассеяния, при которых интенсивность рассеяния, зависящая от величины индуцированного дипольного момента, становится пропорциональной мнимой составляющей $[\epsilon_1(\nu)]$. Такая ситуация ограничивается числом поверхностных, на которых может наблюдаться эффект УПКР, например на поверхности Au, Ag и Cu, поскольку эти металлы обладают хорошей отражательной способностью в видимой области и их мнимая составляющая $[\epsilon_1(\nu)]$ очень мала. Для металлов со сравнительно низкой отражательной способностью, таких, как Ni, Co, Fe, Pt, Pd и т. д., вклад мнимой составляющей $[\epsilon_1(\nu)]$ велик. Однако в некоторых случаях спектр КР можно зарегистрировать и для таких металлов, если они имеют развитую поверхность и, следовательно, большое число центров рассеяния света. Техника эксперимента для регистрации спектров обычного КР продолжает совершенствоваться, что очень важно, так как этот метод считается единственным, позволяющим определить количество адсорбированных на поверхности молекул в широком диапазоне давлений - от 10^{-10} мм рт. ст. до атмосферного.

Как и при анализе спектров КР массивных образцов и нанесенных фаз, активность колебаний в спектре КР адсорбированных молекул определяется компонентами поляризуемости, которые преобразуются так же, как и произведения декартовых координат x^2 , y^2 , z^2 , xy , xz и yz . В случае адсорбции свободной молекулы под действием поля адсорбента изменяется симметрия центра рассеяния адсорбата [38]. Такой центр рассеяния включает адсорбирующую поверхность; последнюю можно рассматривать как плоскость с центрами адсорбции, расположение которых определяется расположением поверхностных атомов адсор-

бента. Отметим, что, хотя правила отбора для активных в спектре КР колебаний и были расширены с привлечением теории зеркального отображения [39, 40], в случае металлов, являющихся плохими проводниками, наблюдается слабое экранирование, и поэтому правила отбора становятся неопределенными. Однако анализ относительной интенсивности полос спектра КР можно провести, пользуясь набором условных правил, сформулированных в работе [34].

Изменение симметрии молекулы при адсорбции может привести к снятию запрета и проявлению активных в спектре КР колебаний. С использованием формализма теории зеркального отображения [41] был проведен детальный теоретический анализ таких адсорбированных молекул. Показано, что в случае металлов с хорошей проводимостью у изолированного диполя с нормалью вдоль оси z интенсивность (I) рассеянного s - и p -поляризованного света равна

$$\begin{aligned} I_{ss} &= 0 \\ I_{sp} &= I_{ps} = 0 \\ I_{pp} &\sim \sqrt{4} [\alpha_{zz}(1 + r_{pl})(1 + r_{pr})]^2 \sin^2 \phi \sin^2 \theta \end{aligned}$$

где r_{pl} и r_{pr} - коэффициенты Френеля для падающего и рассеянного p -поляризованного света; ϕ и θ - углы падения и рассеяния излучения относительно поверхности с адсорбированной молекулой. В случае плохого проводника, расположенного в декартовой системе координат следующим образом: ось z - нормаль к поверхности, yz - плоскость падения p -поляризованного света и x - перпендикуляр к плоскости падения s -поляризованного света, характер изменения активности колебаний тот же, что и в усиленном поверхностно КР, т. е. самая интенсивная линия КР спектра определяется zz -компонентой вектора поляризуемости, менее интенсивные - xz и yz , а малointенсивные или запрещенные линии - xx -, yy - и xy -компонентами. Обладая интуицией, нетрудно понять, что селективная поляризация означает индуцирование диполей в направлениях x , y и z , если поле направлено вдоль оси z . Так как поверхность металла располагается в плоскости xy , то компоненты проекции диполя на оси x и y могут не учитываться. Поле, ориентированное в плоскости xy , также индуцирует образование диполя в направлениях x , y и z , однако вклад x - и y -компонент более значителен, и интенсивность рассеянного света достаточно заметна.

Понижение симметрии молекулы при адсорбции отвечает новой группе, которая является подгруппой данной молекулярной точечной группы. Например, у бензола, принадлежащего к точечной группе D_{6h} , число возможных подгрупп равно 29. Согласно данным работы [37], при адсорбции бензола, когда ось

C_6 перпендикулярна плоскости поверхности, эффективная симметрия будет отвечать группе C_{6v} , а в случае адсорбции, когда ось C_2 перпендикулярна ребру грани (110), эффективная симметрия будет C_{2v} . Эффективная симметрия совокупности адсорбированных двумерных частиц определяет фактор-группу симметрии исходных частиц.

Так как падающая электромагнитная волна быстро затухает на небольшом расстоянии от поверхности металла, то возникает большой градиент электрического поля, и вклад членов более высоких порядков в выражении для поляризуемости [уравнение (2.4)] становятся очень существенными. При комбинационном рассеянии от поверхности [42] большую роль начинает играть тензор квадрупольной поляризуемости (β). Сравнивая спектры адсорбата, полученные для различных граней металла, можно определить влияние квадрупольных членов на возникновение новых полос в спектре КР.

Резонансное комбинационное рассеяние

Получаемая на аппаратуре для спектроскопии обычного КР информация характеризует основные колебательные и электронные состояния молекул газов, жидкостей и твердых тел. А в случае близких или совпадающих значений частоты лазерного излучения и частоты полос электронного поглощения исследуемой молекулы регистрируются электроинно-возбужденные колебательные состояния данной молекулы. Этот вид комбинационного рассеяния получил название резонансного комбинационного рассеяния (РКР). При подборе соответствующих значений частот возбуждения этим методом могут быть исследованы определенные фрагменты сложных молекул. Можно получить спектры РКР находящихся в растворе молекул при условии, что в данной области отсутствует поглощение молекулами растворителя, т. е. зарегистрировать колебания растворенных молекул или части молекул в отсутствие влияния молекул растворителя. На начальном этапе развития спектроскопии колебательно-возбужденных состояний, как правило, использовалось монохроматическое излучение. Позднее внедрение импульсных лазерных источников возбуждения и систем регистрации с синхронизированной временной задержкой сигналов дало возможность исследовать промежуточные соединения, образующиеся при импульсном облучении. Поэтому дополнительно к обычно получаемым из спектров данным о строении молекул, длинах связи, возмущениях при взаимодействии с молекулами растворителя и соседними молекулами, а также данным о концентрации молекул, применение спектроскопии в режиме импульсного излучения позволяет исследовать кинетику химических процессов. Комбинацион-

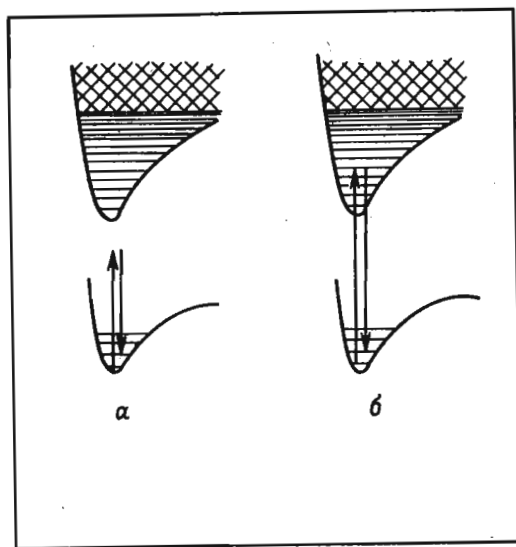


Рис. 2.7. Классификация видов КР в зависимости от частоты лазерного возбуждения и положения полосы поглощения молекулы: а - частота лазерного возбуждения далека от условий резонанса с каким-либо электронным переходом - случай обычного КР; б - частота лазерного возбуждения лежит в области частот дискретных уровней промежуточного одноэлектронного состояния - случай резонансного КР.

ное рассеяние в импульсных или быстрых экспериментах лежит в основе колебательной спектроскопии с временным разрешением (иногда используется название "сверхскоростная спектроскопия") или спектроскопии РКР с временным разрешением.

По количеству публикаций спектроскопия РКР уступает спектроскопии обычного КР, поэтому каталоги резонансных спектров не полные. В силу этого, временного, на наш взгляд, недостатка, спектры РКР интерпретировать довольно сложно. Кроме того, для спектроскопии РКР с временным разрешением требуется специальная аппаратура и своя теория метода, что также затрудняет ее широкое внедрение по сравнению со спектроскопией обычного КР. Отметим, что при съемке спектров РКР очень важен контроль во времени мощности источника возбуждения для исключения нелинейных эффектов.

Теоретическое рассмотрение спектров РКР целесообразно начать с обсуждения энергетической диаграммы, из которой видно основное различие в возбуждении обычного и резонансного КР (рис. 2.7). В спектроскопии обычного КР частота возбуждения существенно отличается от значения резонансной частоты, поэ-

тому энергетические переходы можно рассматривать как виртуальное состояние, которое энергетически устраняется с электронных уровней первого возбужденного состояния. В то же время в условиях резонанса возбуждаются электроны основных энергетических уровней с переходом их на колебательные уровни возбужденного состояния, имеющие как непрерывный, так и дискретный спектр энергии.

Сравним спектральные характеристики обычного и резонансного КР. В случае обычного КР: 1) интенсивное релеевское рассеяние и относительно слабые основные полосы КР; 2) полосы обертонов и комбинированные полосы, малоинтенсивные по сравнению с основными полосами; 3) интенсивность рассеянного света пропорциональна ν^4 , где ν - частота падающего света; 4) относительные интенсивности стоксова и антистоксова рассеяния могут быть рассчитаны с помощью множителя Больцмана; 5) рассеяние происходит быстро, практически мгновенно; 6) ослабление интенсивности рассеянного молекулой света связано с разрушением ее структуры или изменением химической природы и, наконец, 7) полосы рассеянного света широкие, их форма не зависит от частоты падающего света. В случае резонансного КР: 1) интенсивности основных полос КР и релеевского рассеяния могут быть одинаково большими; 2) интенсивность обертонов и комбинированных полос больше или равна интенсивности основных полос; 3) относительные интенсивности обертонов имеют неустойчивые значения; 4) число обертонов и/или комбинированных полос ограничивается по симметрии правилами отбора; 5) ширина полос обертонов данной молекулы зависит от частоты возбуждения и от основных характеристик электронных уровней молекулы; 6) интенсивности рассеянного света не описываются законом ν^4 и довольно трудно прогнозируются; 7) форма полос резонансного спектра зависит от частоты возбуждения и 8) большее по сравнению с обычным КР время рассеяния: как правило, оно составляет 10^{-12} - 10^{-5} с.

Теоретические аспекты метода РКР изложены в обзорах [43 - 46]. В настоящей монографии нет необходимости детально обсуждать теорию метода, так как читатель может пополнить свои знания, пользуясь указанной литературой. Наиболее общие вопросы теории метода комбинационного рассеяния, изложенные в предыдущих разделах этой главы, относятся и к РКР, поэтому мы обратим внимание читателей только на некоторые моменты.

Во временном диапазоне эмиссия РКР по сравнению с эмиссией обычного КР происходит с задержкой в силу дискретности времен жизни возбужденных состояний. При заселении электронами уровней энергии возбужденных состояний есть много каналов потери возбужденного электрона, особенно в случае конден-

сированных систем, которые "снимают" возбужденное состояние электронов с некоторыми значениями энергии или изменяют время их нахождения в возбужденном состоянии.

Прямые произведения в уравнении (2.11) связаны с интегралами перекрывания колебательных волновых функций, квадраты которых называются факторами Франка-Кондона. Более полное и точное, чем уравнение (2.11), выражение приведено в статье Руссо и др. [47], из которой следует, что в случае квантовомеханического описания возбужденного состояния это выражение также включает член, связанный с шириной энергетической зоны перехода в возбужденное состояние. Кроме того, согласно Руссо и др. [47], образование смешанных электронных состояний приводит к исчезновению возбужденных состояний, и уровни энергий исходных состояний, характеризующиеся избыточной интенсивностью, смешиваются с уровнями малоинтенсивных нормальных колебаний. Вид резонансного спектра зависит от того, находится ли электрон, переходящий в возбужденное состояние, на дискретном колебательно-вращательном уровне. Так как значения энергий этих уровней различаются мало по сравнению с абсолютным значением энергии лазерного возбуждения, то небольшое изменение энергии возбуждения может сильно повлиять на вид резонансного спектра в результате различных колебательно-вращательных уровней энергий.

Количественный анализ в спектроскопии РКР проводится так же, как и в спектроскопии обычного КР, т. е. путем введения в исследуемую систему внешнего стандарта. Другие методы количественного анализа приводятся в гл. 6. Интенсивность полосы КР вблизи резонанса для системы с единственным электронным состоянием, преобладающим в резонансном эффекте, можно представить уравнением

$$F_a^2(\nu_s) = \nu_s^4 (\nu_e^2 + \nu_{ex}^2)^2 / (\nu_e^2 + \nu_{ex}^2)^4$$

в котором ν_e - частота (в волновых числах) перехода из основного в возбужденное состояние. Если имеется более чем один электронный уровень, участвующий в резонансном эффекте, то интенсивность рассеяния равна

$$F_b^2(\nu_s) = 4\nu_s^4 (\nu_{e1} \nu_{e2} + \nu_{ex}^2)^2 / [(\nu_{e1}^2 - \nu_{ex}^2)(\nu_{e2}^2 - \nu_{ex}^2)]$$

где ν_{e1} и ν_{e2} - частоты перехода с основного электронного уровня на электронные уровни 1 и 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Raman C.V., Krishnan K.S., Nature, 121, 501 (1928).
2. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. Пер. с англ. - М.: ИЛ, 1960.
3. Long D.A., Raman Spectroscopy, McGraw-Hill, New York, 1977.

4. Aikins P.W., Molecular Quantum Mechanics, Clarendon Press, Oxford, 1970.
5. Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E., Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York, 1964.
6. Уитли П. Определение молекулярной структуры. Пер. с англ. - М.: Мир, 1970.
7. Nakamoto K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley, New York, 1978. (Имеется перевод изданий 1963 и 1986 гг.: Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Пер. с англ. - М.: Мир, 1966; Накамото К. ИК- спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Пер. с англ. - М.: Мир, 1991.)
8. Barron L.D., Buckingham A.D., Ann. Rev. Phys. Chem., 26, 381 (1975).
9. Long D.A., Stanton L., Proc. Roy. Soc., A318, 441 (1970).
10. Christle J.H., Lockwood D.J., J. Chem. Phys., 54, 1141 (1971).
11. Jones W.J., Stoiceff B.P., Phys. Rev. Lett., 13, 657 (1964).
12. Maker P.D., Terhune R.W., Phys. Rev., 137A, 801 (1965).
13. Cotton F.A., Chemical Applications of Group Theory, Interscience, New York, 1963.
14. Джаффе Г., Орчин М. Симметрия в химии. Пер. с англ. - М.: Мир, 1967.
15. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. Пер. с англ. - М.: ИЛ, 1949.
16. Carter R.L., In: Infrared and Raman Spectroscopy, Part A, ed. Brame E.G., Jr., Grasselli J., Marcel Dekker, New York, 1976, p. 71.
17. Young E.S., J. Mol. Spectrosc., 53, 379 (1974).
18. Stone J., J. Chem. Phys., 69, 4349 (1978).
19. Koszykowski M.L., Rahn L.A., Palmer R.E., Coltrin M.E., J. Phys. Chem., 91, 41 (1987).
20. Hall R.J., Eckbreth A.C., in: Laser Applications, ed. Ready J.F., Erf R.K., vol. 5, Academic Press, New York, 1984, pp. 213 - 319.
21. Pealat M., Bouchardy P., Lefebvre M., Taran J.-P., Appl. Opt., 24, 1012 (1985).
22. Fleischman M., Hendra P.J., McQuillan A.J., Chem. Phys. Lett., 26, 163 (1974).
23. McQuillan A.J., Hendra P.J., Fleischman M., J. Electroanal. Chem., 65, 933 (1975).
24. Jeanmaire D., Van Duyne R.P., J. Electroanal. Chem., 84, 1 (1977).
25. Albrecht M.G., Creighton J.A., J. Am. Chem. Soc., 99, 5215 (1977).
26. Wokaun A., Mol. Phys., 56, 1 (1985).
27. Metiu H., Das P., Ann. Rev. Phys. Chem., 35, 507 (1984).
28. Stacy A.M., van Duyne R.P., Chem. Phys. Lett., 102, 365 (1983).
29. Abe H., Schulze W., Tesche B., Chem. Phys., 47, 2200 (1980).
30. Jha S.S., Surf. Science, 158, 190 (1985).
31. Zeman E.L., Schatz G.C., J. Phys. Chem., 91, 634 (1987).
32. Murray C.A., J. Opt. Soc. Am., 2B, 1330 (1985).
33. Moskovits M., Suh J.S., J. Phys. Chem., 88, 1984 (1984).
34. Hallmark V.M., Campion A., J. Chem. Phys., 84, 2942 (1986).
35. Creighton J.A., Surf. Science, 158, 211 (1985).
36. Hallmark V.M., Campion A., Chem. Phys. Lett., 110, 561 (1984).
37. Hallmark V.M., Campion A., J. Chem. Phys., 84, 2933 (1986).
38. Nichols H., Hexter R.M., J. Chem. Phys., 75, 3126 (1981).
39. Hexter R.M., Albrecht M.G., Spectrochim. Acta, 35A, 233 (1979).
40. Nichols H., Hexter R.M., J. Chem. Phys., 73, 965 (1980).
41. Moskovits M., J. Chem. Phys., 77, 4408 (1982).
42. Sass J.K., Neff H., Moskovits M., Holloway S., J. Phys. Chem., 85, 621 (1981).
43. Tang J., Albrecht A.C., in: Raman Spectroscopy Theory and Practice, ed. Szymanski H.A., vol. 2, Plenum Press, New York, 1970.
44. Jacon M., in: Advances in Raman Spectroscopy, ed. Mathieu J.-P., vol 1, Heydon and Son, London, 1973.
45. Labeke Jan D., Jacon M., Berjot M., Bernard L., J. Raman Spectrosc., 2, 219 (1974).
46. Behringer J., in: Molecular Spectroscopy, ed. Barow R.E., Long D.A., Millen D.J., vol. 3, The Chemical Society, Burlington House, London, 1975.
47. Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях. Пер. с англ./Под ред. А. Вебера. - М.: Мир, 1982.

ВВЕДЕНИЕ

В решении специфических вопросов катализа, связанных с определением состояния адсорбированных молекул и физико-химического строения катализаторов, существенным достоинством спектроскопии является та легкость, с которой можно изменять аппаратное оформление эксперимента. Часть аппаратуры состоит из готовых узлов (модулей), а обязательными элементами спектрометра в любом варианте спектроскопии КР являются источник излучения и детектор. В каждом эксперименте специально подбираются условия съемки спектра - направление рассеяния, форма образца, среда в кювете с образцом, частота возбуждающего излучения, а также необходимость использования монохроматора или интерферометра, непрерывного или импульсного лазерного излучения, определенного типа детектора и усилителя, системы сбора и обработки данных и типа поляризации света. Катализаторы можно исследовать в условиях, близких к условиям их работы, так как не требуется сверхвысокого вакуума. Конечно, при получении спектров возникают и определенные трудности, но их можно либо избежать заранее, либо уменьшить их последствия до необходимого уровня с помощью различных приемов и методик, о которых речь пойдет ниже.

В начале главы обсуждаются возможности аппаратуры спектроскопии КР, дается характеристика ее основных узлов, а затем рассматриваются способы обработки спектров для получения достоверной информации о молекулярных колебаниях при исследовании катализаторов. Приводятся также примеры каталитических исследований, выполненных с применением лазерной спектроскопии КР, число которых продолжает быстро увеличиваться, а их результаты в плане фундаментальных исследований имеют значение и используются в других областях.

СПЕКТРОМЕТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

На рис. 3.1 дана схема основных узлов типичного лазерного КР-спектрометра, включающая сам лазер, коллиматорные линзы или зеркала, кювету с держателем для образца, входные линзы, монохроматор, детектор, электронный усилитель, интерфейс,

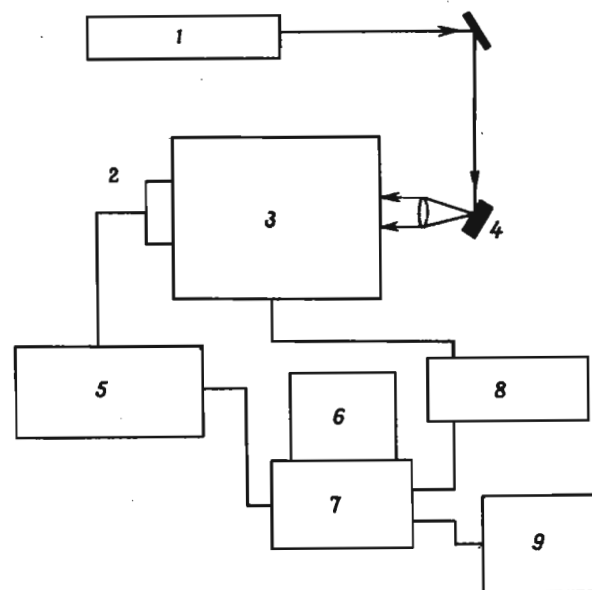


Рис. 3.1. Основные узлы лазерного КР-спектрометра, используемого для регистрации спектров обычного КР.
1 - лазер; 2 - детектор; 3 - монохроматор; 4 - образец; 5 - усилитель сигнала; 6 - дисплей; 7 - компьютер; 8 - пульт управления; 9 - печать.

компьютер и дисплей для визуального наблюдения и выдачи спектра. Принцип действия такого спектрометра основан на возбуждении лазерным излучением в образце колебаний и регистрации рассеянного излучения. Монохроматор имеет диспергирующие элементы - обычно голографические решетки, число которых определяется необходимым отделением высокоинтенсивного релеевского рассеяния от комбинационного. На рис. 3.2 показан дисперсионный КР-спектрометр с трехрешеточной головкой, управляющим микропроцессором спектрального перемещения либо сканирующей системой с много- или одноканальной регистрацией сигналов.

Интенсивность КР в 10^7 - 10^8 раз меньше интенсивности релеевского рассеяния. Максимальное разрешение серийных дисперсионных спектрометров составляет $\sim 0,5 \text{ см}^{-1}$ (длина волны в мкм равна $10\,000/\text{частота в см}^{-1}$, а $1 \text{ эВ} = 8088 \text{ см}^{-1}$). На рис. 3.1 показаны комплектующие части спектрометра, используемого для регистрации спектров обычного КР и спектров усиленного поверхностью КР. Самые современные методы спект-

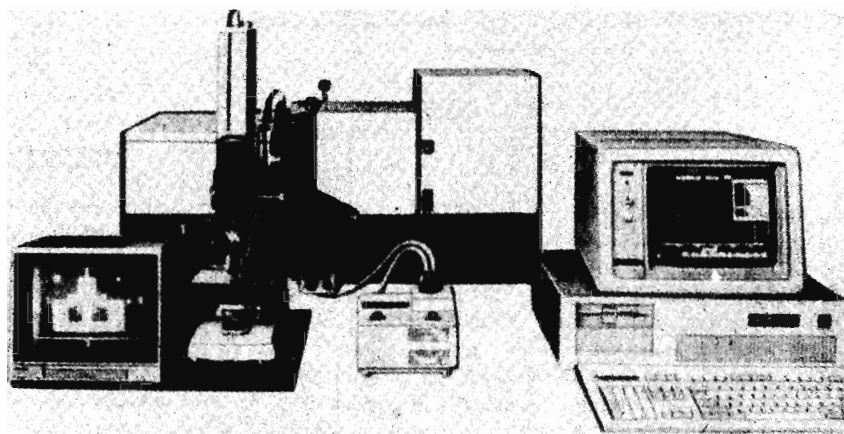


Рис. 3.2. Комплект приборов для спектроскопии обычного КР (Spex Industries, Inc.)

рального выделения отклика частоты исследуемого образца применяются в спектроскопии с преобразованием Адамара и в спектроскопии КР с фурье-преобразованием. Аппаратура фурье-спектроскопии КР будет описана в этой главе ниже.

В плане каталитических исследований спектроскопия КР обладает уникальными возможностями, для иллюстрации которых в табл. 3.1 сопоставлены характеристики спектроскопии КР и двух других методов молекулярной спектроскопии, часто используемых при исследовании катализа. В гл. 1 уже отмечалось, что по своим возможностям спектроскопия КР является более гибкой, если сравнить ее с таким традиционным методом, как ИК-спектроскопия. Наиболее ценное ее качество - возможность исследования реакций в реальных условиях.

Выбор типа используемого лазера определяется требованиями конкретного эксперимента и не представляет больших трудностей, так как имеется ряд фирм-изготовителей лазеров. В каталитических исследованиях чаще используются лазеры непрерывного или импульсного (с синхронизацией мод) действия - аргоновый, аргон-криптоновый и гелий-неоновый. Эти лазеры могут быть дополнены лазерами на красителях, что позволяет расширить интервал частот возбуждения видимого диапазона. В качестве стандартного, надежно работающего в рутинных исследованиях лазера используется импульсный Nd - YAG-лазер (YAG - иттрий-алюминиевый гранат). Очень удобны лазеры, имеющие

Таблица 3.1. Сравнение характеристик различных методов молекулярной спектроскопии

	ИК-спектроскопия	Спектроскопия энергетических потерь электронов	Спектроскопия КР	Спектроскопия усиленного поверхностностью КР
Область спектра (см ⁻¹)	30 - 4000	100 - 4000	10 - 4000	50 - 4000
Разрешение (см ⁻¹)	0,1 - 10	30 - 100	1-10	1-10
Чувствительность	0,01 монослоя (<1 пмоля)	0,01 монослоя	<0,1 монослоя (<1 пмоля)	0,01 монослоя
Правила отбора	Известны	Известны	Известны, оценочные	Частично известны
Вид образца	Любой, интерференция при <1000 см ⁻¹	Гладкие поверхности	Любой	Шероховатые поверхности
Условия	Различные, в некоторых экспериментах требуется вакуум	Вакуум	Нет ограничений	Нет ограничений

рабочий диапазон частот от ближней УФ- до ближней ИК-области с настройкой источника излучения на ту область частот, при которой достигается наибольший сигнал КР при минимальном количестве образца и минимальной мощности источника излучения. Излучение лазерного источника, как правило, линейно поляризовано; при этом имеется возможность ориентации вектора электрической поляризации падающего на образец света в необходимом для данного эксперимента направлении. Линейно поляризованный свет вызывает изменение интенсивности света, рассеянного дифракционными решетками монохроматора, поэтому в наборе оптических систем на входе в монохроматор должен быть деполаризатор.

Кюветы и приготовление образцов

В схеме, показанной на рис. 3.1, конструкции кювет и держателя для исследования газообразных, жидких и твердых

образцов не уточняются, так как они входят в комплект КР-спектрометра. Как правило, конструкции держателя для образца при регистрации спектров твердых тел (без специальных устройств для контроля среды) достаточно просты и определяются только конструкцией спектрометра, поэтому этот вопрос здесь обсуждаться не будет. Специальные кюветы для спектроскопии КР, в которых контролируется газовая фаза, в комплект спектрометра не входят, и их приходится конструировать специально самим экспериментаторам с учетом специфики эксперимента и типов образцов. В 1971 г. Кифер и Бернштейн [1] описали конструкцию кюветы для получения спектров КР с анализом газовой фазы, в которой находится образец. Браун, Маковский и Ри [2] использовали кювету аналогичной конструкции, но дополненную мотором для вращения образца, с использованием которой были впервые получены колебательные спектры катализаторов. Вращение образца, необходимое для предотвращения его разложения в сфокусированном луче лазера, в настоящее время является обычным методическим приемом в такого рода исследованиях. Вращение образца в первую очередь необходимо в случае окрашенных объектов при возбуждении излучением видимого диапазона, с тем чтобы получаемые спектры соответствовали исходному состоянию образца. Вращение образца можно заменить перемещением с помощью оптической системы луча лазера по поверхности неподвижного образца.

Авторами работы [3] описана кювета с вращением образца и контролем газовой фазы в ней для исследования катализаторов в условиях *in situ*. В работе [4] использовалась кювета такой же конструкции, но отличающаяся тем, что ее можно было соединить с системой откачки на сверхвысокий вакуум (рис. 3.3). Как видно из рисунка, конструкция имеет вращающийся стержень, проходящий коаксиально через стеклянно-металлический фланец и кварцевую кювету с образцом. На торце кюветы имеется кварцевое окно, сквозь которое луч лазера попадает на образец. Рассеянное излучение направляется конденсорными линзами на входную щель монохроматора. Боковые стенки кварцевой кюветы прогреваются до 700°C ; температура катализатора измеряется термопарой, укрепленной около образца и выведенной через металлический фланец с герметизирующей прокладкой. При работе с такой кюветой катализаторы обычно прессуются в таблетки диаметром 13 мм и закрепляются на торце стержня, вращаемого центрированным винтовым механизмом. Механизм обеспечивает перпендикулярную оси вращения ориентацию образца. Со стороны мотора фланцы, выходящие к системе откачки на сверхвысокий вакуум, имеют в качестве уплотнения медные прокладки, а фланец вращающего механизма -

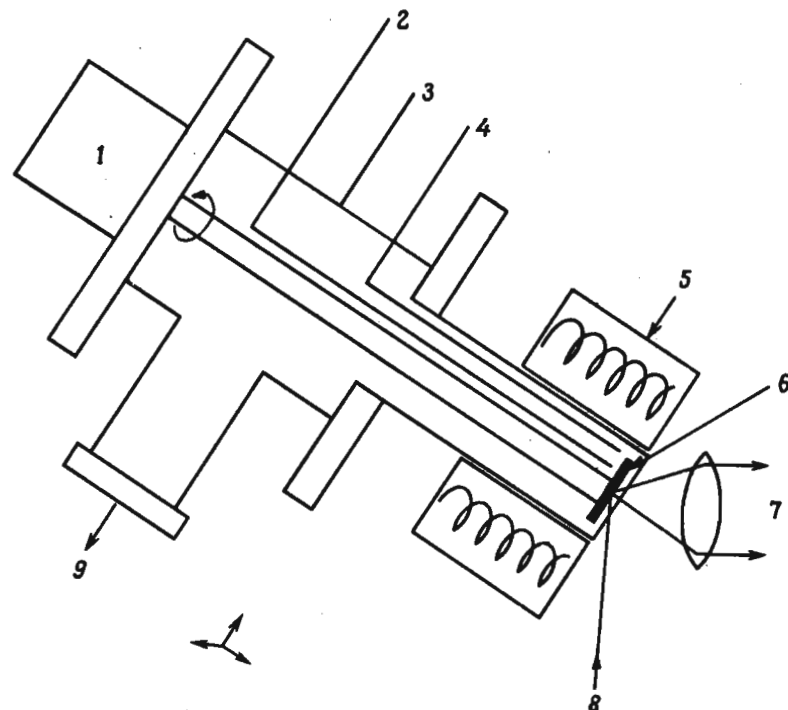


Рис. 3.3. Спектроскопическая сверхвысоковакуумная кювета, используемая для высокотемпературной обработки катализатора, с вращением образца при лазерном облучении.
1 - мотор; 2 - термопара; 3 - выход реакентов; 4 - вход газа; 5 - нагреватель; 6 - образец; 7 - к спектрометру; 8 - лазер; 9 - к вакуумной системе.

уплотнение типа "жидкое железо". Кювета откачивается турбомолекулярным насосом до остаточного давления $\sim 10^{-9}$ атм. При высокотемпературной обработке катализаторов различными газовыми смесями вентиль, расположенный между насосом и кюветой, закрыт. Спектры регистрируются в присутствии реакционной газовой среды, при откачке, при комнатной или повышенной температуре.

Для регистрации спектров КР катализаторов можно использовать и другие типы кювет в сочетании с различными методами исследования поверхности образца, описание которых имеется в работах [5, 6]. Авторами работы [7] сконструирована кювета для исследования жидкостей при температурах, достигающих 500°C , и давлениях 35 МПа. Устройство такой кюветы показано на рис. 3.4. Здесь же приведены данные о количестве ионных

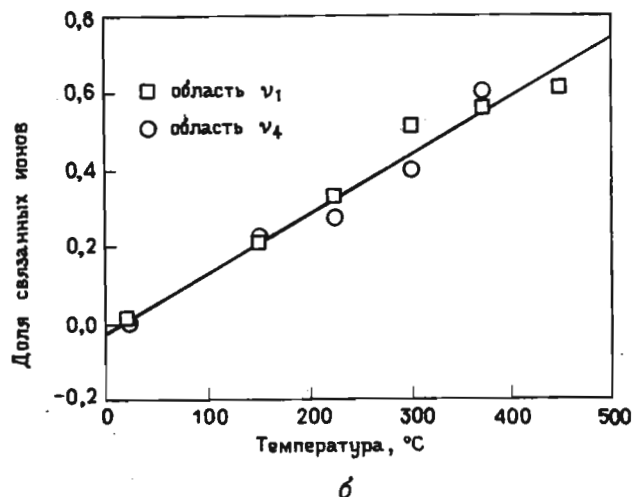
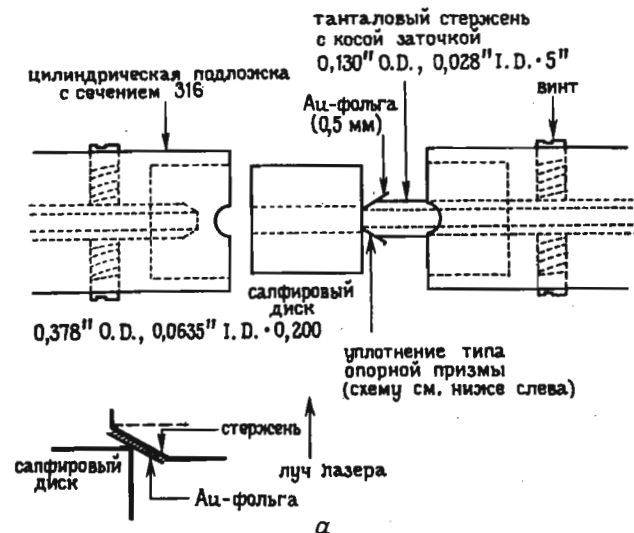


Рис. 3.4. а - расширенная схема узла с оптическим окном спектроскопической ячейки для высокотемпературных опытов с указанием соединений ее частей. Правая часть танталового стержня не указана, в сборке танталовый стержень находится внутри (как показано в левой части). Нижняя втулка затягивает контакт. Обозначения на рисунке: O.D. - внешний диаметр, I.D. - внутренний диаметр [7]; б - линейное изменение количества взаимодействующих ионных пар NO_3^- в водном растворе $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ с увеличением температуры [7].

пар NO_3^- в водных растворах $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Эти результаты получены прямым измерением равновесного распределения ионов NO_3^- при различных температурах и отражают изменение взаимодействия между компонентами в жидкой фазе. В оптической части кюветы имеется сделанный из полированного монокристалла сапфира диск с полированным внутри капилляром, который заполняется анализируемой жидкостью. Сапфировый диск крепится между танталовыми стержнями через тонкие золотые прокладки. Место крепления образца прогревается подведенным электронагревателем, а внешняя часть кюветы одновременно охлаждается, поэтому такую кювету с нагретым образцом можно помещать в спектрометр. Для исследования жидкостей предложена [8] кювета проточного типа, в которой используются применяемые в хроматографии стандартные детали в качестве соединений к проточной кювете со стороны, не имеющей оптического окна.

В описанных нами кюветах комбинационное рассеяние анализируется под углами $60^\circ - 90^\circ$ к падающему на образец лучу; при этом имеется возможность широко варьировать конструкцию кюветы и способы ее соединения с монохроматором. Для изучения катализаторов методом спектроскопии КР предложены и другие типы кювет различной формы, показанные на рис. 3.5.

Система, работающая под углом 180° (см. рис. 3.5, а), используется в варианте спектроскопии КР, получившем название спектроскопии КР для микроанализа. В этом методе луч лазера фокусируется на образце с размером пятна не более 1 мкм. При движении образца, управляемом компьютером, и регистрации характеристических частот колебаний в спектре КР от различных мест поверхности получается карта молекулярного состава поверхности. Некоторые обсуждаемые в гл. 4 спектры КР катализаторов получены на такой аппаратуре для микроанализа. Другой областью применения спектроскопии для микроанализа (КР-микронзонда) является феррография, анализ минералов, исследование коррозии и микроспектроскопия полимеров. В методе с рассеянием под углом 180° вращающийся вектор поляризации падающего света не перпендикулярен поверхности образца. Этот недостаток несуществен при исследовании ультрадисперсных порошков, но может очень негативно отразиться на результатах исследования молекул, адсорбированных на гладких металлических поверхностях и порошкообразных материалах.

Вращение образца можно заменить вращением линз в КР-спектрометрах, при котором проходящий через линзы луч лазера описывает на поверхности неподвижного образца траекторию в виде окружности. На рис. 3.6 показана схема оптической си-

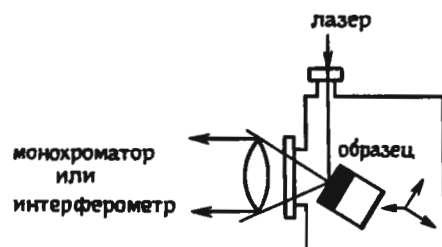
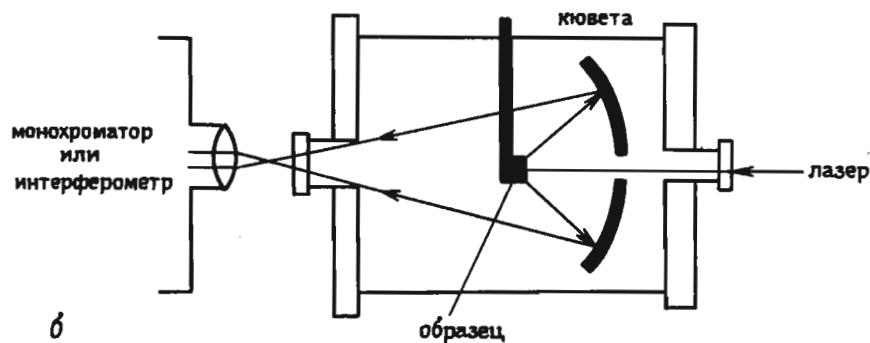
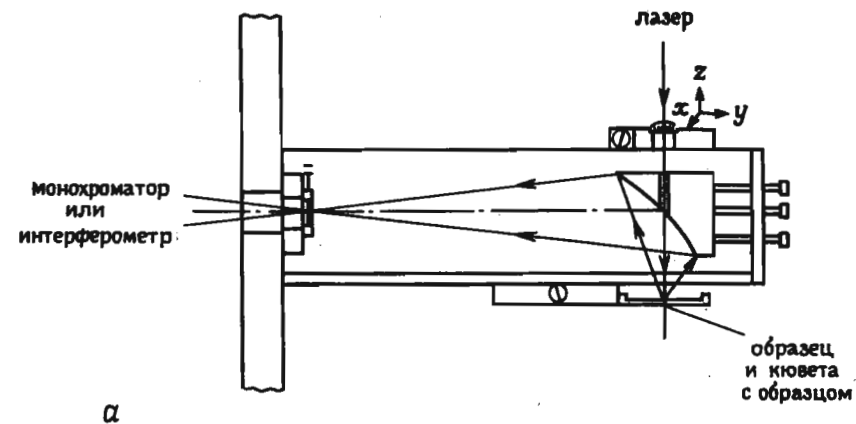


Рис. 3.5. Ход лучей в кюветах для исследований методом спектроскопии КР: а и б - с инверсным рассеянием под углом 180° ; в - рассеяние под углом 90° .

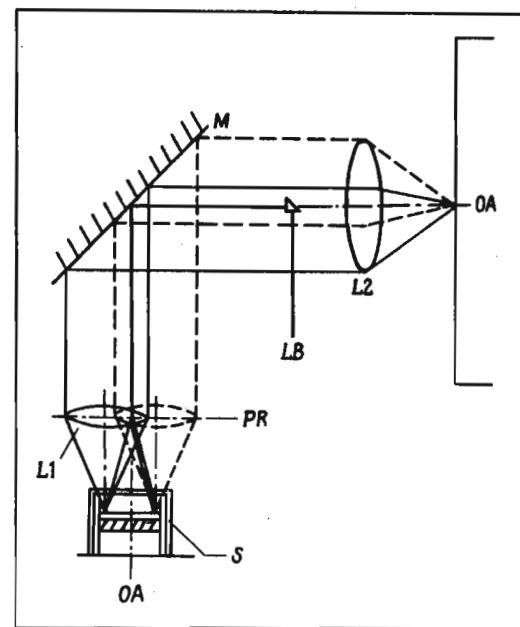


Рис. 3.6. Система с вращающимися линзами, в которой перемещается не образец, а сфокусированное пятно света лазера: LB - луч лазера, OA - оптическая ось, M - плоское зеркало, L1 - конденсорные линзы, L2 - телескопические линзы, S - поверхность образца, PR - плоскость вращения [9, 10].

стемы с вращающимися линзами [9, 10]. Лазерный луч (LB) направляется призмой по оптической оси (OA) спектрометра (SP) на плоское зеркало (M), затем отражается им в направлении конденсорных линз (L1), расположенных перед образцом (S). Конденсорные линзы имеют смещенную относительно луча лазера ось и устанавливаются на устройстве, вращающем их со скоростью 1000 об/мин. Сфокусированный вращающимися линзами свет попадает на находящийся в фокусе образец. При вращении линз точка фокуса также вращается, описывая окружность (S), пятно которой фокусируется на образце.

Рассеянный свет, пройдя вращающиеся конденсорные линзы, направляется зеркалом на вход спектрометра, где имеются телескопические линзы (L2), которые фокусируют свет на входную щель спектрометра. Таким образом, интенсивность попадающего на щель света постоянна и не изменяется при вращении конденсорных линз.

Достоинством систем с вращающимися линзами является бо-

лее простая по сравнению с вращающимися образцами конструкция кювет и простая методика подготовки образца к анализу. Так, некоторые образцы трудно прессуются в таблетки, последние затем крепятся на вращающемся валу, тогда как для систем с вращающимися линзами образцы из порошков готовятся довольно легко. Кроме того, в схеме с вращением образца требуется очень точная центровка осей вала и держателя образца. Если таблетка приготовлена неудачно, то рассеянный свет, попадающий на входную щель монохроматора, прецессирует вдоль оптической оси, что приводит к модуляции интенсивности КР с частотой вращения образца.

Детекторы

В качестве детекторов в спектроскопии КР используются фотоумножители и многоканальные анализаторы на кремниевых и германиевых фотодиодах. Спектральные характеристики фотоумножителя и Ge- и Si-фотодиодов показаны на рис. 3.7. Чувствительность детектора определяется уровнем шума, квантовым выходом детектора и зависит от рабочей области частот. Фотоумножители отличаются от Ge- и Si-фотодиодов исключительно низким уровнем шума. Как видно из рис. 3.7, квантовый выход фотоумножителя в 4 раза ниже, чем у фотодиодов, а квантовый выход многоканальных детекторов в 2 раза ниже, чем у

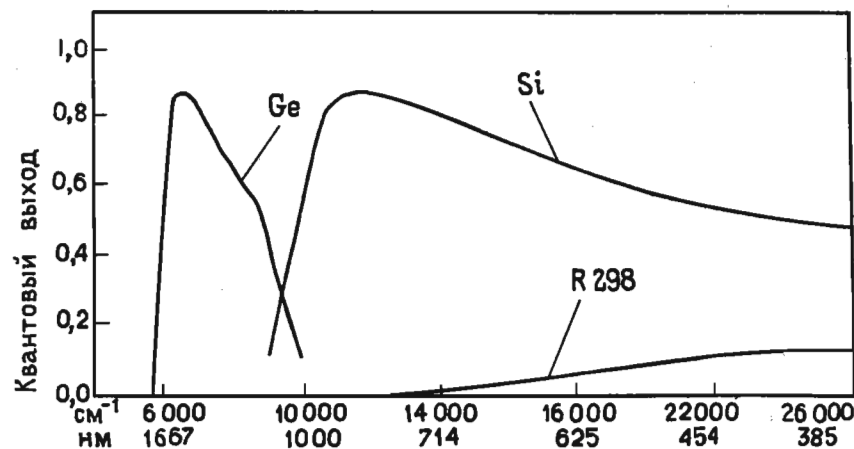


Рис. 3.7. Отклики детекторов КР-спектрометров: германиевого (Ge) и кремниевых (Si) фотодиодов и фотоумножителя (R 298).

фотоумножителей. Наибольшее значение квантового выхода фотодиодов наблюдается в красной области и в ближней ИК-области спектра, в то время как для фотоумножителя он практически один и тот же в средней видимой и ближней УФ-областях.

Стандартные детекторы в лазерной спектроскопии КР — это вакуумные фотоумножители, хотя сейчас все шире применяются многоканальные анализаторы в силу повышенной скорости регистрации (это является следствием их мультиплексной природы) по сравнению со скоростью регистрации при использовании фотоумножителя. Однако максимальное спектральное разрешение, достигаемое при использовании многоканальных анализаторов, хуже, чем в случае фотоумножителей.

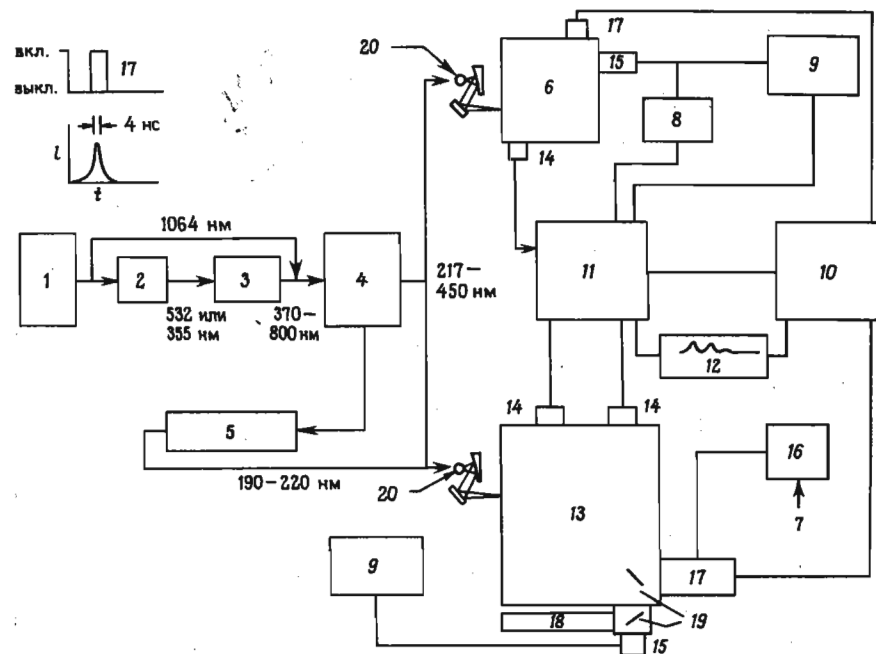


Рис. 3.8. Блок-схема широкополосного импульсного КР-спектрометра для регистрации резонансного КР [12].

1 - Nd - YAG-лазер; 2 - кристаллы удвоения или утроения частоты; 3 - лазер на красителе; 4 - кристаллы удвоения или смешения частоты; 5 - кювета для смешения частоты с использованием КР в водороде; 6 - монохроматор; 7 - синхронизатор; 8 - счетчик фотонов; 9 - интегратор фирмы Вохсаг; 10 - пульта управления; 11 - компьютер; 12 - графопостроитель; 13 - монохроматор; 14 - шаговый мотор; 15 - фотоумножитель; 16 - импульсный генератор; 17 - детектор фирмы Reticon; 18 - He - Ne-лазер; 19 - зеркала; 20 - образец.

Импульсный метод в спектроскопии комбинационного рассеяния

В настоящее время спектры КР катализаторов можно зарегистрировать с использованием лазеров с наносекундными (10^{-9} с) и пикосекундными (10^{-12} с) импульсами [11], что дает возможность исследовать состояние и структуру промежуточных соединений, представляющих большой интерес для изучения механизма каталитических реакций. На рис. 3.8 показаны основные узлы системы для получения спектров КР в наносекундном импульсном режиме, которая похожа на систему, использованную [12] для регистрации спектров КР компонентов смеси растворов при очень низких концентрациях. В этом комплексе имеется Nd - YAG- и Ag^+ -лазеры и лазер на красителе с возбуждением от лампы-вспышки. Длина волны падающего на образец излучения варьируется от 200 до 750 нм, а при использовании кюветы с водородом для сдвига частоты область длин волн может быть расширена до 185 - 880 нм [13, 14]. У YAG-лазера длина волны 1064 нм, но частота излучения может быть удвоена или утроена, в результате чего можно работать на длинах волн 532, 355 и 266 нм. Используются также гармоники основных лазерных частот, например при 213 нм (пятая гармоника). С расширением области частот источника возбуждения до УФ-области можно подобрать условия электронного резонанса, связанного с собственным возбуждением образца. Длительность импульса лазера спектрометра, схематически изображенного на рис. 3.8, составляет не более 2 нс.

Узлы импульсного КР-спектрометра показаны на рис. 3.9 [15]. Многие из них аналогичны узлам предыдущей схемы. Импульсный Nd - YAG-излучатель с синхронизацией мод включает кювету с красителем для синхронизации мод (накопитель на красителе), помещенную в полость резонатора. С помощью внутриволнового акустического модулятора осуществляется периодическое прерывание выходной мощности. Частотное пульсирование заблокированных мод порождает серии высокоинтенсивных пикосекундных импульсов на выходе резонатора. Вне полости резонатора с помощью лавинного диода из этой серии импульсов выделяется пикосекундный импульс, который усиливается двухпроходным усилителем. Частоту выделенных импульсов можно варьировать, как это требует эксперимент, но с некоторыми ограничениями, связанными с разгрузкой лазера и стабильностью его мощности. В системе, представленной схемой на рис. 3.9, луч лазера проходит также через ячейку вынужденного КР, заполненную CH_4 при высоком давлении. Лазерное излучение с 20-пикосекундным импульсом имеет максимальную

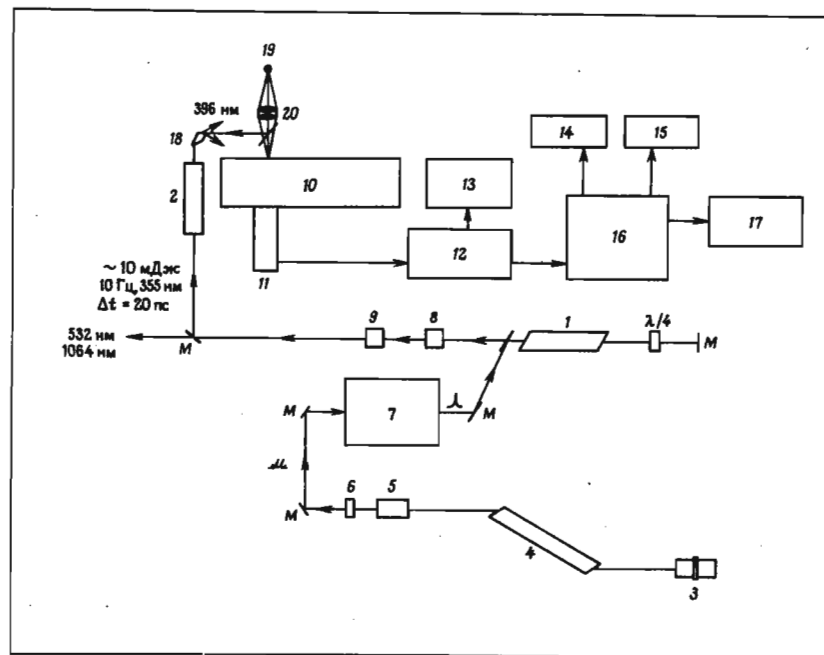


Рис. 3.9. Блок-схема КР-спектрометра с пикосекундными импульсами [15]. 1 - оптический двухпроходный Nd - YAG-усилитель; 2 - кювета КР-индуцированного CH_4 ; 3 - кювета с красителем для синхронизации мод; 4 - Nd - YAG-лазер; 5 - оптико-акустический модулятор; 6 - эталон; 7 - селекция импульсов; 8 - генерация второй гармоники; 9 - генерация третьей гармоники; 10 - спектрограф Instruments SA 064 m; 11 - стробоскопическая плита фотодиодов с усилителем типа Reticon (стробоскоп); 12 - пульт управления фирмы Reticon; 13 - дисплей; 14 - печать; 15 - графопостроитель; 16 - компьютер; 17 - монитор; 18 - призма; 19 - образец; 20 - сборка линз f4; M-зеркало.

плотность мощности у поверхности образца ($\sim 10^9$ Вт/см²). Многие узлы такой пикосекундной системы производятся фирмами, специализирующимися в области лазерного приборостроения.

Как уже отмечалось, возможности спектроскопии КР существенно расширяются в варианте усиленного поверхностно КР, позволяющем регистрировать очень низкие концентрации адсорбированных на поверхности молекул. Авторами работы [16] сконструирована кювета для усиленной поверхностно микроспектроскопии пиридина, адсорбированного на поверхности Cu, Ni и Ag. Сфокусированный на образце луч лазера с диаметром менее 1 мкм сканирует поверхность, в результате чего получается карта распределения по поверхности концентрации и степени ассоциации адсорбированных частиц. Этим методом можно ис-

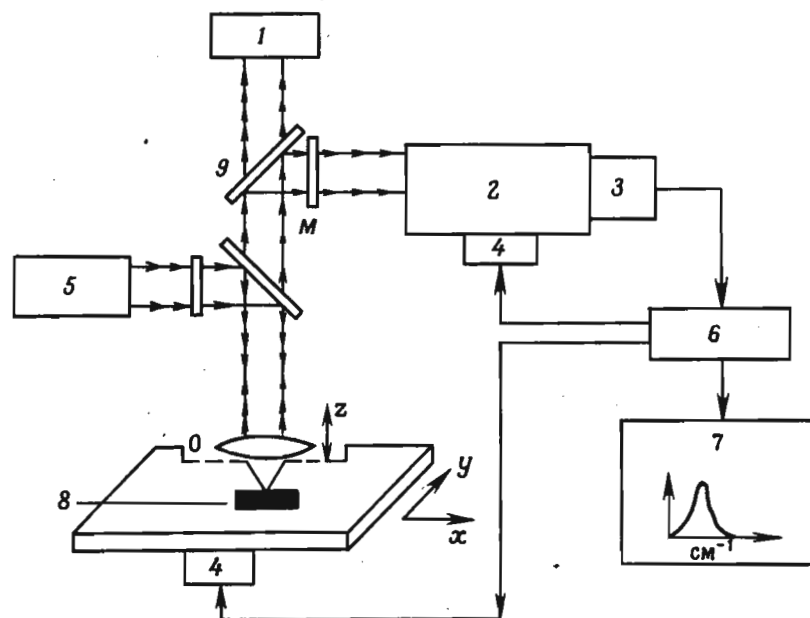


Рис. 3.10. Узлы системы для лазерного микроанализа [18].

1 - дисплей; 2 - спектрометр; 3 - фотоумножитель или многоканальный анализатор; 4 - мотор; 5 - лазерная система; 6 - компьютер; 7 - графопостроитель; 8 - образец и ячейка с образцом; 9 - светоделительное устройство; M - зеркало.

следовать адсорбцию не только на металлах, для которых спектры усиленного поверхностью КР хорошо известны, но и на других объектах, так как эффект усиления КР наблюдается для самых разнообразных веществ. Так, авторы работы [17] получили спектры КР полистирола, пальмитиновой кислоты, бромида ацетилтриметиламмония при толщине слоев этих веществ менее 2 нм на кремниевой подложке толщиной 4 нм, которая в свою очередь была нанесена на подложку из Ag, Au и Cu. Эти авторы опубликовали детальную схему специальной кюветы для регистрации спектров КР.

Благодаря эффекту усиления поверхностью КР удастся зарегистрировать предельно низкие концентрации молекул - 10^{-5} моля или $\sim 0,17$ моля в расчете на один поверхностный атом адсорбента [18]. На рис. 3.10 изображена схема системы, использованной в этой работе. Эта система для регистрации спектров усиленного поверхностью КР имеет приставку для микро-спектроскопии. Столик с образцом можно перемещать под лучом лазера, выбирая участки поверхности диаметром ~ 1 мкм, спектр

которых сразу же фиксируется на экране монитора. При работе с хорошо сфокусированной оптикой во избежание разрушения образца необходимо снижать мощность лазера у поверхности образца до 50 мВт. Разрушение образца порождает сильную флуоресценцию, из-за которой, как правило, не удастся получить хороших спектров обычного КР в отсутствие усиления в 10^6 раз интенсивности рассеянного света, обнаруженного в варианте усиленного поверхностью КР.

Усиление спектров

При исследовании катализаторов методом спектроскопии КР часто приходится добиваться увеличения интенсивности сигнала в случае низкой концентрации частиц или при регистрации молекулярных спектров с высоким уровнем шума. Кроме того, при лазерном возбуждении в видимой и УФ-областях наблюдается флуоресценция или люминесценция образца, вследствие чего сигнал КР практически не регистрируется. Электронные переходы, ответственные за флуоресценцию, в целом хорошо известны, однако понимание природы флуоресценции катализаторов и порождающих ее причин требует дальнейшего изучения, что способствовало бы совершенствованию методики рутинных измерений спектров КР катализаторов. В последние годы разработаны методы спектрального усиления и усиления сигнала, позволяющие снизить спектральную интерференцию, что, конечно же, имеет большое значение для исследования катализаторов методом спектроскопии КР.

Как будет описано в гл. 4, в ранних работах по изучению структуры катализаторов методом лазерной спектроскопии КР показано, что снижение уровня флуоресценции происходит при "выжигании" катализатора, которое состоит в предварительном облучении исследуемого образца лазерным пучком большой мощности в течение времени от нескольких минут до нескольких часов. Высвечивание образца можно рассматривать как фотохимическое разложение интерферирующего люминофора [19], при котором образец может разрушиться. Для устранения указанных нежелательных эффектов целесообразно использовать один из методов нелинейной спектроскопии - когерентное антистоксово комбинационное рассеяние (КАРС), инверсное КР, вынужденное КР или КР с индуцированием эффекта Керра. И хотя некоторые из перечисленных методов нелинейной спектроскопии, кратко описанных в гл. 2, могут быть уже сегодня использованы в каталитических исследованиях, они все же сложны и неудобны для рутинных измерений.

Простым методом, позволяющим снизить флуоресценцию, является импульсная или скоростная спектроскопия КР. Уменьше-

ние флуоресценции в этом варианте метода связано с тем, что акт рассеяния происходит очень быстро, со временем жизни 10^{-11} - 10^{-13} с, тогда как длительность флуоресценции составляет 10^{-6} - 10^{-9} с [20, 21]; следовательно, импульсный лазер, совмещенный со сверхбыстрой стробирующей электронной системой (см., например, рис. 3.8 и 3.9), может с успехом использоваться в каталитических экспериментах. Для того чтобы импульсный метод был эффективным, длительность лазерного импульса должна быть меньше времени жизни флуоресценции. Кроме того, для эффективного подавления флуоресценции необходимо, чтобы длительность отклика используемого детектора была меньше длительности флуоресцентного состояния (например, $< 0,2$ нс для фотоумножителя). В аппаратуре импульсной спектроскопии КР используется модулятор эмиссии с механическим прерывателем лазерного пучка и запирающим детектором синхронизации, расположенным за фотоумножителем [22].

Другие методы, позволяющие снизить влияние флуоресценции на качество спектров КР катализаторов, можно объединить под общим названием "дифференциальные методы", которые применяются в различных вариантах*. Например, при модуляции частоты лазерный луч модулируется синусоидальной волной; при регистрации дифференциального спектра используется различие между длительностью флуоресценции и длительностью КР, в результате из суммарного спектра образца вычитается накладываются сигнал флуоресценции [23]. Для подавления флуоресценции помимо синусоидальной модуляции можно использовать другие типы модуляции частоты; так, авторы работы [24] использовали модуляционный шум лазерного сигнала и микроволнового анализатора для частотно-селективного усиления сигнала и увеличения отношения сигнал КР/шум.

Еще одной, успешно использованной методикой, связанной с частотной модуляцией, является так называемая фазовая модуляция [25, 26]. В этом случае частоту модуляции увеличивают до значения, при котором одна из компонент суммарного сигнала рассеянного света (КР + флуоресценция) претерпевает существенный фазовый сдвиг; последний регистрируется фазочувствительным детектором, например запирающим усилителем. Снижение флуоресценции зависит от длины волны модуляции. В работе [27] приводятся спектры, полученные для двух различных значений длин волн источника возбуждения: одно значение лежит в области, в которой интенсивность флуоресценции максимальна, а при другом значении одновременно возбуждаются и

* В дифференциальных методах следует различать также спектроскопию с дифференцированием и разностную спектроскопию. - *Прим. перев.*

флуоресценция и спектр КР. Сигналы спектров посылаются на дифференциальный дискриминатор, где сигнал КР отделяется от сигнала шума.

Поляризационная модуляция и дифференциальная техника также дают улучшение качества спектральных данных [28]. В этом методе эффективное разделение флуоресценции и КР основано на поляризации полос КР и обусловлено тем, что флуоресценция не поляризована, в то время как многие полосы КР спектров твердых тел и жидкостей поляризованы очень сильно. Хотя такая аппаратура малоприменяема для исследования порошкообразных объектов, она должна превосходно работать при изучении адсорбции на гладких поверхностях.

Авторами работы [29] описан еще один способ выделения из фонового спектра слабого сигнала КР. Он состоит в использовании вспомогательной процедуры линейного моделирования, в которой спектр с низким отношением сигнал/шум фильтруется на ЭВМ, представляя его в виде линейной комбинации слабых лоренцевых пиков на уровне "белого" шума. Показано, что, используя указанную методику, можно выделить сигнал спектра при отношении сигнал/шум ниже 0,3. В некоторых случаях можно сочетать различные способы улучшения качества спектров КР. Так, например, с помощью фототушения вызывающих интерференцию частиц и одновременно процедуры обработки с линейным моделированием оказывается возможной регистрация незначительных количеств специфических молекул. По последним данным [30], фототушение наиболее эффективно при импульсном лазерном возбуждении, нежели при непрерывном, причем без заметного разрушения образца фоновую люминесценцию удается снизить в 10 - 100 раз.

Другой метод получения спектров КР в условиях флуоресценции описан Манном и Викарсом [31]. В их методе различие между шириной полосы флуоресценции и узкой полосой КР используется для дискриминации с фурье-преобразованием при регистрации спектров КР флуоресцирующих образцов. Как правило, флуоресценция "забивает" любые менее интенсивные сигналы КР, что видно по регистрации выходного сигнала детектора КР-спектрометра. Специально выполненные на флуоресцирующих образцах скоростные измерения показывают, что выходной сигнал детектора является линейной комбинацией сигналов КР и флуоресценции [31]. Авторы этой работы использовали краситель эрионхром голубой SE, обладающий сильной флуоресценцией, при концентрациях 0 - 50 млн^{-1} в растворах смеси HCl и метанола. Базовую линию представляли в виде линейной комбинации характеристических слабых пиков с дискриминацией сильного флуоресцентного фона. Ошибка при использовании

сглаживающей прямой оказалась пропорциональной предполагаемой кривизне базовой линии и обрезанию спектра в точках за пределами спектральной полосы. Показано, что при использовании базовой линии, описываемой параболой, можно также провести удовлетворительное количественное определение анализируемого вещества в растворе.

Было изучено [32] влияние растворителей на фоновую флуоресценцию в спектрах КР полициклических ароматических соединений. Установлено, что для 1-нитропирена интенсивность флуоресценции зависит от типа используемого растворителя. Все изученные полициклические ароматические соединения нерастворимы в воде, поэтому для тушения флуоресценции нельзя пользоваться специально вводимыми агентами - неорганическими солями [33, 34]. Спектры КР 1-нитропирена в 1,1,2,2-тетрахлорэтане, ацетонитриле и четыреххлористом углеводе существенно различались, причем для такого растворителя, как 1,1,2,2-тетрахлорэтан, вообще отсутствовал дискретный спектр КР. Кроме CCl_4 хорошими растворителями для исследования спектров растворов оказались CS_2 , C_6H_6 и CHCl_3 . Для выяснения влияния растворителей с целью предотвращения флуоресценции растворов необходимо продолжить эти исследования и провести специальные исследования по выявлению механизмов активации и тушения флуоресценции, которые дадут не только фундаментальные знания о взаимодействиях в растворах, но и помогут экспериментаторам усовершенствовать методику регистрации спектров КР.

Точность определения положения полосы поглощения дисперсионных монохроматоров в КР-спектрометрах составляет $\pm 1 \text{ см}^{-1}$, и ее можно увеличить в 100 раз, т. е. определять сдвиги частот полос спектра КР с точностью до $0,01 \text{ см}^{-1}$. Аппаратура, имеющая очень высокую разрешающую способность, используется в дифференциальной спектроскопии КР. Метод заключается в том, что одновременно записываются спектры двух и более образцов с изменением интенсивности отдельно для каждого образца. Например, для измерения интенсивности в спектре при различных частотах образцы можно расположить в луче лазера двумя альтернативными способами, т. е. либо с чередованием ячеек с образцами [35, 36], либо путем вращения ячейки, разделенной на два сектора с образцом в каждом из них [36 - 39]. Во втором варианте образцы могут оставаться и неподвижными; при этом луч лазера проходит через оптический модулятор, вращающееся зеркало типа "бабочка" или системы расщепления луча [39 - 42].

Зильберман и Шпрингер [43] описали применение дополнительного и относительно недорогого интерферометра, с помощью которого можно повысить разрешающую способность обычного

дисперсионного монохроматора. Сочетание интерферометра Фабри-Перо с пьезоэлектрическим приводом и КР-спектрометра дает улучшение спектрального разрешения в области $500 - 520 \text{ см}^{-1}$. На рис. 3.11 для сравнения приведены спектры нафталина, полученные при 77 К с расположенным перед монохроматором интерферометром и без него. Из рисунка видно, что с использованием интерферометра разрешение спектра улучшается и, кроме того, улучшение качества спектра происходит при

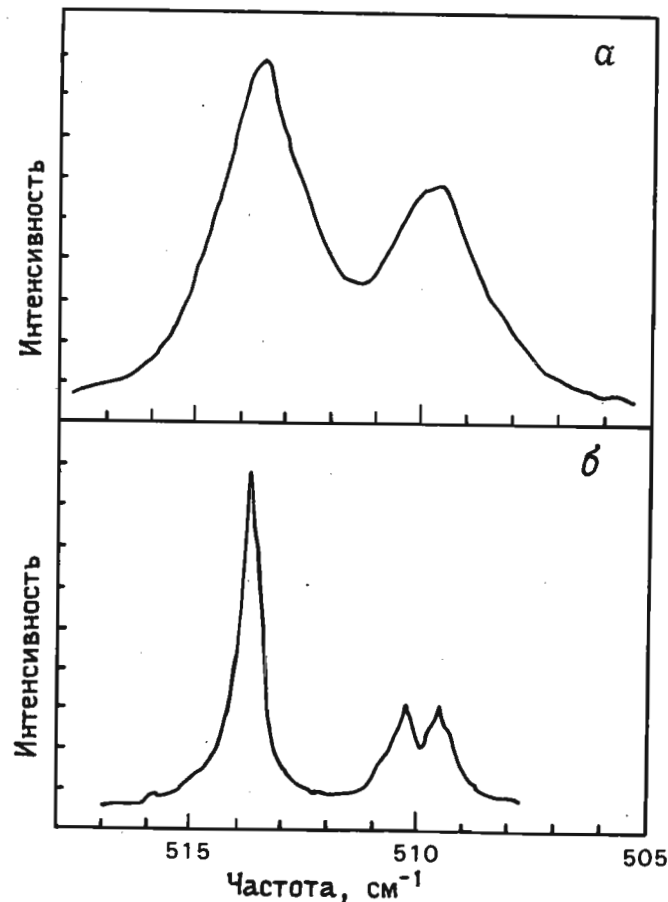


Рис. 3.11. Спектры КР нафталина, полученные при температуре 77 К и мощности лазера 150 мВт ($\lambda = 477 \text{ нм}$): а - использовался только спектрометр (ширина щели = 1 см^{-1} , шкала интенсивности = 660 импульс/с); б - использовались спектрометр и интерферометр (ширина щели = 4 см^{-1} , шкала интенсивности = 2200 импульс/с) [43].

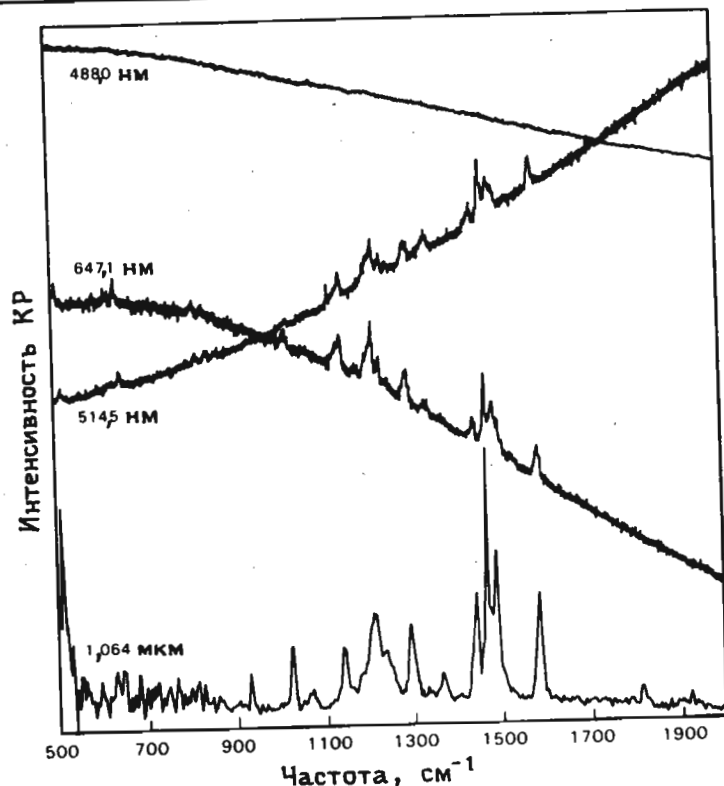


Рис. 3.12. Спектры КР цианинового красителя - перхлората 3,3'-диоктадецил-2,2-метиленисбензотриазола, полученные для различных длин волн источника возбуждения в диапазоне от видимой до ИК-области спектра. Для сохранения одного и того же разрешения в спектрах, полученных на других длинах волн, спектр при 488 нм нельзя было зарегистрировать при ширине щели больше 2 см^{-1} . Интенсивность этого спектра уменьшена в 4 раза для сопоставления его с другими спектрами [44].

меньшей мощности падающего лазерного излучения и меньшем усилении сигнала КР, необходимым для получения того же отношения сигнал/шум, что и без интерферометра. Таким образом, для хорошей регистрации и анализа очень слабых полос в спектре КР можно пользоваться относительно простой вспомогательной аппаратурой.

Анализ с применением интерферометрического комбинационного рассеяния

Перечисленные выше методы, позволяющие уменьшить или полностью подавить флуоресценцию, с успехом применялись при

анализе различных типов образцов. Флуоресценция в первую очередь обусловлена возбуждением примесных или же поверхностных соединений, образующихся при катализе и имеющих полосы поглощения в области лазерного возбуждения. Флуоресценция не должна играть существенную роль, если значения частот возбуждения лежат в другой области длин волн. Это соображение недавно было проверено экспериментально при возбуждении Nd - YAG-лазером с $\lambda = 1064 \text{ нм}$. На рис. 3.12 показаны спектры, из которых видно изменение отношения сигнал/шум в эксперименте с использованием спектроскопии КР при возбуждении хромофорного образца излучением различных длин волн [44].

При возбуждении Nd - YAG-лазером это отношение существенно лучше, чем при длинах волн лазерного излучения видимого диапазона. Вероятно, в случае Nd - YAG-лазера это связано с устранением абсорбционных процессов, приводящих к флуоресценции. Но, к сожалению, при увеличении длины волны от 514,5 до 1064 нм в 16 раз уменьшается сечение КР, поскольку оно пропорционально λ^4 (см. гл. 2). Наряду с уменьшением чувствительности нужно отметить и тот факт, что используемые детекторы, обладающие, правда, высоким квантовым выходом в ближней ИК-области (см. рис. 3.7), дают большой шум по сравнению с фотоумножителями. Таким образом, в лазерной спектроскопии КР при возбуждении в ближней ИК-области необходимо оптимизировать все экспериментальные и аппаратные параметры, чтобы чувствительность метода довести до уровня, достигаемого при возбуждении в видимой области спектра.

На рис. 3.13 показана схема интерферометра для фурье-спектроскопии КР, с помощью которой хорошо регистрируются спектры даже при возбуждении с $\lambda = 1064 \text{ нм}$. На сегодняшний день развитие фурье-спектроскопии КР достигло уровня, который имела фурье-ИК-спектроскопия 10 - 15 лет назад. Ожидается, что в ближайшее время фурье-спектроскопия КР, как и фурье-ИК-спектроскопия, получит широкое распространение.

В интерферометрической спектроскопии КР ключевым моментом успешного анализа является фильтрация интенсивного релеевского рассеяния. Фильтр, отражающий побочно рассеянный свет, имеет коэффициент отражения для интерферометра Майкельсона порядка 10^{-3} , хотя требуется 10^{-10} . При таком большом ослаблении оптической плотности должен быть очень резкий переход от полного гашения до полного пропускания в области излучения лазера. Однако системы с фильтрами пропускания такого типа еще не созданы. Предложена [45] система фильтрации, с помощью которой при возбуждении Nd - YAG-лазером с длиной волны 1064 нм можно снимать спектры в

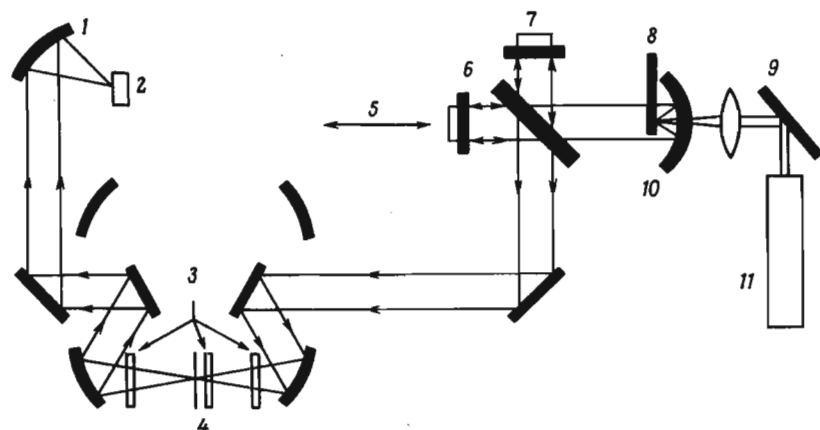


Рис. 3.13. Оптическая система КР-спектрометра с фурье-преобразованием. 1 - фокусирующее зеркало; 2 - Ge-детектор; 3 - диэлектрические фильтры; 4 - пространственные фильтры; 5 - передвигающееся зеркало; 6 - светоделительное устройство; 7 - неподвижное зеркало; 8 - образец; 9 - линзы 200 мм; 10 - параболическое собирающее зеркало; 11 - Nd-YAG-лазер с фильтрацией линии.

области 250 см^{-1} . В системе имеются три диэлектрических длиннокалиберных фильтра, которые на рабочей длине волны лазера вместе дают гашение порядка 10^{10} . Эти же фильтры могут иметь области вторичного гашения, которые дают отфильтрованный спектр в смещенных относительно частоты возбуждения областях спектра. При удалении одного из этих фильтров из системы спектрометра и, следовательно, уменьшении числа погашенных полос заметно увеличивается фон шума в спектре. В широкой области спектра шумы частично связаны со свойствами самого фурье-преобразования, при котором шум из одной интенсивной полосы переносится на всю область спектра и в результате влияет на отношение сигнал/шум в удаленных от этой полосы областях спектра. Поэтому описанная система фильтрации должна быть снабжена компьютером для накопления необходимых данных фонового сигнала фильтра и использования их для постоянной коррекции получаемого спектра. В работе [46] обсуждаются другие типы фильтрующих систем. И наконец, интерферометр можно сочетать с дисперсионными элементами, что помогает устранить побочный световой поток и имеет очень большое значение в спектроскопии КР с фурье-преобразованием.

Несмотря на то что возбуждение излучением с $\lambda = 1064 \text{ нм}$ уменьшает сечение рассеяния по сравнению с возбуждением в

видимой области спектра, мощность падающего света, не вызывающего разрушения образца, в ближней ИК-области существенно выше, чем в видимой области. Следовательно, уменьшение чувствительности в этом случае может быть частично компенсировано увеличением выходной мощности лазера. Так, например, установлено [45], что при длине волны $514,5 \text{ нм}$ во избежание разрушения образца мощность не должна превышать 150 мВт , тогда как при 1064 нм мощность может составлять 1500 мВт без какого-либо заметного изменения состояния образца. КР-спектрометр с фурье-преобразованием отличается значительно большей, чем в соответствующей дисперсионной аппаратуре, точность измерения абсолютного значения частоты, так как в системе с фурье-преобразованием используется эталонный лазер, обеспечивающий точность порядка $0,01 \text{ см}^{-1}$. При такой высокой точности повышается надежность вычитания спектров при их обработке, которая не свойственна монохроматорам с механическими развертками. Преимущества КР-спектрометра с фурье-преобразованием по сравнению с дисперсионным спектрометром анализируются в статьях [44 - 47]. В настоящее время КР-спектрометры с фурье-преобразованием выпускаются приборостроительными фирмами, и ожидается, что, несмотря на ограниченное использование этих систем сейчас, дальнейшее их совершенствование - это касается основных частей, детекторов, фильтрующих узлов и т. д. - поставит фурье-КР-спектрометры в один ряд с фурье-ИК-спектрометрами по их популярности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Klefer W., Bernstein H.J., Appl. Spectrosc., 25, 609 (1971).
2. Brown F.R., Makovsky L.E., Rhee K.H., J. Catal., 50, 162 (1977).
3. Cheng C.P., Ludowise J.D., Schrader G.L., Appl. Spectrosc., 34, 146 (1980).
4. Makovsky L.E., Diehl J.R., Stencel J.M., unpublished design.
5. Stencel J.M., Bradley E.B., Rev. Sci. Instrum., 49, 1163 (1978).
6. Arunkumar K.A., Marzouk H.A., Bradley E.B., Rev. Sci. Instrum., 55, 905 (1984).
7. Spohn P.D., Brill T.B., Appl. Spectrosc., 41, 1152 (1987).
8. Lin L.-T., Mann C.K., Vickers T.J., Appl. Spectrosc., 41, 422 (1987).
9. Zimmerer N., Klefer W., Appl. Spectrosc., 28, 279 (1974).
10. Klefer W., Adv. Infra. Raman Spectrosc., 3, 1 (1977).
11. Heritage J.P., Allara D.L., Chem. Phys. Lett., 74, 507 (1980).
12. Asher S.A., Johnson C.R., Murtaugh J., Rev. Sci. Instrum., 54, 1658 (1983).
13. Wilke V., Schmidt W., Appl. Phys., 18, 177 (1979).
14. Fodor S.P.A., Rava R.P., Copeland R.A., Spiro T.G., J. Raman Spectrosc., 17, 471 (1986).
15. Rossetti R., Brus L.E., J. Phys. Chem., 90, 558 (1986).
16. Hembree D.M., Jr., Oswald J.C., Smyrl N.M., Appl. Spectrosc., 41, 267 (1987).
17. Parry D.B., Dendrums A.L., Appl. Spectrosc., 40, 656 (1986).
18. Van Duyne R.P., Haller K.L., Altkorn R.I., Chem. Phys. Lett., 126, 190 (1986).
19. Freeman S.K., Applications of Laser Raman Spectroscopy, Wiley, New York, 1974.
20. Laubereau A.D., von der Linde D., Kaiser W., Phys. Rev. Lett., 28, 1162

- (1972).
21. Lytle F.E., Anal. Chem., 46, 545A (1974).
 22. Nemanich R.J., Solin S.A., Doehler J., Rev. Sci. Instrum., 47, 741 (1975).
 23. Galeener F.L., Chem. Phys. Lett., 48, 7 (1977).
 24. Bright F.V., Hlefitje G.M., Appl. Spectrosc., 40, 583 (1986).
 25. Genack A.Z., Anal. Chem., 56, 2957 (1984).
 26. Demas J.N., Keller R.A., Anal. Chem., 57, 538 (1985).
 27. Morhange J.F., Hirlmann C., Appl. Opt., 15, 2969 (1976).
 28. Angel S.M., De Armond M.K., Hanch K.W., Wertz D.W., Anal. Chem., 56, 3000 (1984).
 29. Dyer S.A., Hardin D.S., Bradley E.B., J. Raman Spectrosc., 15, 400 (1984).
 30. Hamaguchi H., Tahara T., Tasumi M., Appl. Spectrosc., 41, 1265 (1987).
 31. Mann C.K., Vickers T.J., Appl. Spectrosc., 41, 427 (1987).
 32. Higuchi S., Yu E.J., Tanaka S., Appl. Spectrosc., 41, 413 (1987).
 33. Furuya N., Matsuyuki A., Higuchi S., Tanaka S., Water Res., 13, 371 (1979).
 34. Furuya N., Matsuyuki A., Higuchi S., Tanaka S., Water Res., 14, 747 (1980).
 35. Amy J.W., Chrisman R.W., Lundeen J.W., Ridley T.Y., Sprowles J.C., Tobias R.S., Appl. Spectrosc., 28, 262 (1974).
 36. Chrisman R.W., English J.C., Tobias R.S., Appl. Spectrosc., 30, 168 (1976).
 37. Kiefer W., Schmid W.J., Topp J.A., Appl. Spectrosc., 29, 434 (1975).
 38. Gardiner D.J., Girling R.B., Hester R.E., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 71, 709 (1975).
 39. Shelnutt J.A., J. Phys. Chem., 87, 605 (1983).
 40. Bodenheimer J.S., Berenblut B.J., Wilkinson G.R., Chem. Phys. Lett., 14, 533 (1972).
 41. Martin J.C., Rev. Sci. Instrum., 56, 2217 (1985).
 42. Savoie R., Langlais M., Beauchesne R., Appl. Spectrosc., 41, 671 (1987).
 43. Silberman E., Springer J., Appl. Spectrosc., 32, 352 (1978).
 44. Zimba C.G., Hallmark V.M., Swalen J.D., Rabolt J.F., Appl. Spectrosc., 41, 721 (1987).
 45. Chase B., Bruce D., J. Am. Chem. Soc., 108, 7485 (1986).
 46. Hirschfeld T., Chase B., Appl. Spectrosc., 40, 133 (1986).
 47. Moffatt D.J., Buijs H., Murphy W.F., Appl. Spectrosc., 40, 1079 (1986).

Глава 4. СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБЪЕМА И ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ

ВВЕДЕНИЕ

Трудно поверить, что еще 15 лет назад при исследовании строения и химического состава поверхности и адсорбированных на ней частиц спектроскопия КР не находила должного применения. Причиной этого была очень низкая интенсивность рассеянного света, а использование лазерного источника возбуждения только начиналось и проходило период своего становления. Однако было хорошо известно, что с помощью аппаратуры, регистрирующей обычное КР, можно исследовать газы, жидкости и твердые тела (как кристаллические, так и аморфные) при условии правильного подбора геометрии рассеяния и выбора исследуемого образца. Эти удачные спектроскопические измерения, конечно же, отражали объемные характеристики объекта, а не свойства его поверхности. Сейчас хорошо известно, что с помощью спектроскопии КР можно получать детальную информацию о состоянии различных поверхностей и нанесенных на поверхность фаз. Результат такого быстрого совершенствования метода впечатляет и удивляет ученых, специализирующихся в области молекулярной спектроскопии и разработавших ее основы в период с 50-х до начала 70-х годов. За последние 10 - 15 лет выполнены принципиально новые теоретические и экспериментальные работы по применению спектроскопии КР для исследования поверхности. Продолжает быстро увеличиваться число исследовательских групп, использующих этот метод при решении специфических вопросов катализа.

В этой главе дается обзор исследований по спектроскопии КР, результаты которых опубликованы в последние годы, а именно с 1977 по 1988 г. В ней рассмотрены различные типы изученных катализаторов, обоснованность характеристики поверхностных соединений и значение колебательных спектров для исследования катализаторов. Типы катализаторов, исследованных методом спектроскопии КР, представлены в табл. 4.1. Полученные данные о структурных и химических свойствах нанесенных катализаторов приводятся в разделе "Характеристика структуры катализаторов", а в разделе "Спектры КР адсорбированных мо-

Таблица 4.1. Катализаторы и поверхности катализаторов, изученные методом спектроскопии КР

Тип	Форма	Назначение
Li, Na, K	Металл/оксид	Промоторы
Fe	Металл	Синтез аммиака, синтез Фишера-Тропша (ФТ)
Co	"	Гидрирование, синтез ФТ, окисление, промотор
Ni	"	Гидрирование, дегидрирование, окисление, промотор
Cu	Металл/оксид	Синтез метанола, электрокатализ, промотор синтеза ФТ
Rh	"	Гидрирование
Pd	"	Синтез метанола
Ag	Металл	Электрокатализ
Cd	"	"
In	"	"
Sn	Металл/оксид	Риформинг
Os	"	Изомеризация
Ir	"	Риформинг
Pt	"	Риформинг, электрокатализ
Au	"	Электрокатализ
MgO	"	Очистка, носитель
Al ₂ O ₃	Оксид	Носитель, сорбент, изомеризация олефинов
SiO ₂	"	Носитель, сорбент
CaO	"	Очистка, носитель
TiO ₂	"	Носитель, дегидратация спиртов
V ₂ O ₅	"	Окисление и каталитический ад
Cr ₂ O ₃	"	Дегидрирование, окисление, промотор
Mn ₂ O ₃	"	Промотор синтеза ФТ
ZnO	"	Синтез метанола, изомеризация, гидрирование
ZrO ₂	"	Дегидратация спиртов
MoO ₃	Оксид/сульфид	Гидрообессеривание, метатезис
La ₂ O ₃	Оксид	Синтез спиртов
HfO ₂	"	Дегидратация спиртов
WO ₃	Оксид/сульфид	Гидрообессеривание, метатезис
Re ₂ O ₇	Оксид	Метатезис
Bi ₂ O ₃	"	Окисление
Цеолиты	"	Крекинг
A,X,Y,ZSM-5	"	"
Молибдаты/ изополимолибдаты	"	Фотокатализ, окисление
Монтмориллонит	"	Крекинг

лекул" обсуждаются результаты изучения адсорбции молекул на носителях с развитой поверхностью, на металлах и монокристаллах. В заключительном разделе "Цеолиты: синтез, структура, дезактивация" представлены результаты последних исследований методом спектроскопии КР цеолитов, включая их синтез, выявление структурных характеристик, а также дезактивацию при зауглероживании и отравлении металлической фазы каталитическими ядами.

ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ

Одним из толчков, послуживших началом использования лазерной спектроскопии КР для определения химических и физических свойств нанесенных каталитически активных фаз, были работы Брауна, Маковского и Ри [1 - 3]. До этого времени в применениях спектроскопии КР для исследования катализаторов основное внимание уделялось характеристикам носителей и адсорбции из газовой фазы тестовых молекул, например пиридина и других молекул (см. следующий раздел). В 1974 г. авторами работы [4] обсуждалась неудачная попытка регистрации ассоциированных Мо-содержащих соединений на γ -Al₂O₃ исходя из предположения, что на катализаторе 10% MoO₃/Al₂O₃ образуется новое соединение MoO₃, не имеющее активных колебаний в спектре КР. За два года до появления их работы были опубликованы результаты изучения комбинационного рассеяния стекла викор и MoO₃/викор [5]; в последнем случае основное внимание уделено относительно слабому собственному рассеянию стекла, а не нанесенной фазы. На самом деле слабая интенсивность спектра КР таких аморфных носителей, как SiO₂, Al₂O₃ и SiO₂ - Al₂O₃, благоприятствует регистрации хороших спектров нанесенных фаз. После работ Брауна, Маковского и Ри для получения уникальной информации о нанесенных каталитических фазах стала активно использоваться исследователями лазерная спектроскопия КР.

Нанесенный оксид молибдена

MoO₃/Al₂O₃. В первых опубликованных работах Брауна и сотр. [1, 2] использовались промышленные катализаторы MoO₃/γ-Al₂O₃ и CoO - MoO₃/Al₂O₃, интерес к которым обусловлен их применением в реакциях метатезиса, окисления и гидрирования углеводородов, конверсии водяного газа, гидрирования монооксида углерода и особенно в гидрообессеривании и гидроденитрогенизации нефти, ее продуктов и угля. У промышлен-

ных гранулированных катализаторов, как и ожидалось [6], в области $800 - 1000 \text{ см}^{-1}$ обнаружены полосы, обусловленные валентными колебаниями связи $\text{Mo}-\text{O}$. При сульфидировании эти полосы исчезали и одновременно появлялись полосы колебаний связи $\text{Mo}-\text{S}$ при 405 и 372 см^{-1} . Также исследовались отработанные осерненные гранулированные катализаторы, в спектрах которых обнаружены интенсивные полосы, соответствующие валентным колебаниям $\text{C}-\text{C}$, по положению в спектре и по относительной интенсивности аналогичным описанным ниже полосам, найденным для углеродных отложений на цеолитах.

В работе [2] получены и обсуждены спектры КР промышленных гранулированных и таблетированных катализаторов $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiO} - \text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoO} - \text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, а также рассмотрено влияние на типы и генезис поверхностных соединений концентрации Ni , Co и MoO_3 , стадии прокаливания и контакта с $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ [2]. Объемная кристаллическая фаза MoO_3 обнаружена при покрытиях молибденом, соответствующих теоретическому монослойному заполнению, если считать, что размер частиц нанесенного молибдата составляет $0,15 \text{ нм}^2$. Согласно работе [7], кристаллиты MoO_3 образуются при 20%-ном содержании Mo в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с удельной поверхностью $200 \text{ м}^2/\text{г}$ и при 10%-ном содержании Mo в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с удельной поверхностью $100 \text{ м}^2/\text{г}$; при этом, как свидетельствуют экспериментальные данные, происходит соответствующее снижение каталитической активности в реакции дегидрирования.

После публикаций Брауна и сотр. [1 - 3] были существенно переосмыслены некоторые из прежних широко используемых представлений о поверхностной структуре нанесенного MoO_3 , в которых оксид молибдена рассматривался в виде монослоя, сохраняющего свойства объемного MoO_3 [8 - 10]. Например, результаты, полученные методом КР, указывали на наличие как тетраэдрических, так и октаэдрических молибденсодержащих структур. В то время в литературе основное расхождение было связано с координацией атомов Mo на оксиде алюминия, главным образом с тетраэдрической [11], октаэдрической [9] или с комбинацией этих двух видов [12, 13]. Но использование в КР-спектроскопических исследованиях преимущественно промышленных катализаторов ограничивало эти результаты, поскольку авторы не смогли систематически исследовать влияние таких важных для синтеза катализаторов параметров, как pH пропиточного раствора, удельная поверхность носителя, условия прокаливания и т. д.

На рис. 4.1 приведены спектры внешней и внутренней поверхностей гранулированных катализаторов $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученные при варьировании концентрации MoO_3 [2, 13, 14]; при

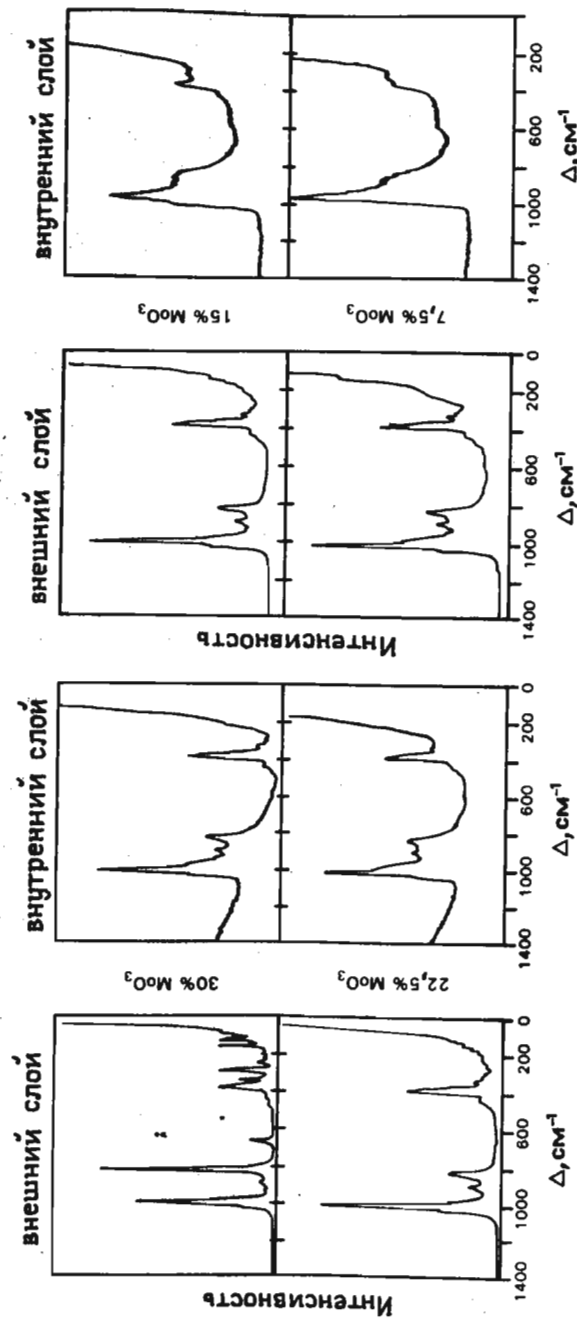


Рис. 4.1. Спектры КР внешних и внутренних слоев (после механического снятия тонкого внешнего слоя окатыша) катализаторов $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ с высокой удельной поверхностью ($200 \text{ м}^2/\text{г}$) носителя [14].

этом обнаружена сегрегация Мо-содержащих соединений. Такая сегрегация вызвана различными причинами. Одна из них, по-видимому, связана со слабым взаимодействием молибдат-ионов с подложкой, в результате чего концентрация молибдена уменьшается по мере проникновения пропиточного раствора в глубь гранулы. При этом медленная диффузия молибдат-ионов в заполненных водным раствором порах также будет увеличивать концентрацию Мо на внешней поверхности гранулы катализатора. Даже в случае равномерного распределения молибдена в грануле при сушке пропитанных гранул удаляемая вода может повторно растворять осажденный оксид молибдена, а растворенные ионы могут затем осаждаться на внешней поверхности гранулы. Изменение в зависимости от содержания Мо спектра КР (специфических полос КР), как видно из рис. 4.1, для носителя с удельной поверхностью $212 \text{ м}^2/\text{г}$ аналогично изменению спектра КР $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ для носителя с удельной поверхностью $110 \text{ м}^2/\text{г}$. Но в этом случае полосы КР регистрируются уже при содержании Мо, в 2 раза меньшем, чем в предыдущих катализаторах. Отнесение полос в представленных на рис. 4.1 спектрах проведено на основании сравнения их со спектрами известных соединений, таких, как объемный кристалл MoO_3 и $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [14 - 19].

Данные дифракции рентгеновских лучей для кристаллов MoO_3 свидетельствуют о наличии трех типов молибден-кислородных структур: в первой структуре один концевой атом кислорода связан только с одним атомом Мо, во второй - два атома кислорода мостиковой связью координированы с двумя атомами Мо и в третьей - три атома кислорода мостиковой связью координированы с тремя атомами Мо. Таким образом, как видно из рис. 4.2, для кристаллического MoO_3 полоса при 998 см^{-1} относится к валентным колебаниям в концевых фрагментах $\text{Mo}=\text{O}$, полоса при 821 см^{-1} - к валентным колебаниям связей в $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$, а полоса при 668 см^{-1} - к валентным колебаниям структуры с тремя мостиковыми связями атома кислорода. Различие в интенсивностях полос при 821 и 1006 см^{-1} таких катализаторов (см. рис. 4.1) и в интенсивностях полос при 821 и 996 см^{-1} кристаллического MoO_3 (рис. 4.2) дает возможность предположить, что поверхностные Мо-содержащие структуры с концевой и мостиковой связью атомов кислорода по стехиометрии существенно отличаются от MoO_3 , а отсутствие для катализатора полосы при 668 см^{-1} говорит о том, что в нанесенной фазе нет атомов кислорода с тройной мостиковой связью.

Обнаруженная Брауном и сотр. [1 - 3] зависимость образования кристаллов MoO_3 от количества молибдена также наблюдалась в лазерных спектрах КР, полученных в работе [15]. Из

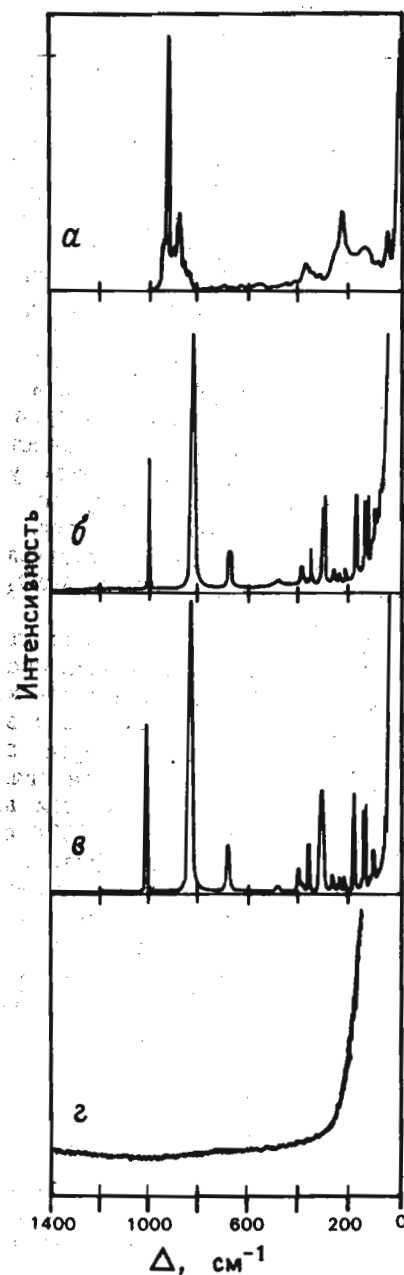


Рис. 4.2. Спектры КР парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (а), парамолибдата аммония после его прокаливания на воздухе при 500°C в течение 16 ч (б), молибденового ангидрида MoO_3 (в) и носителя Al_2O_3 (г).

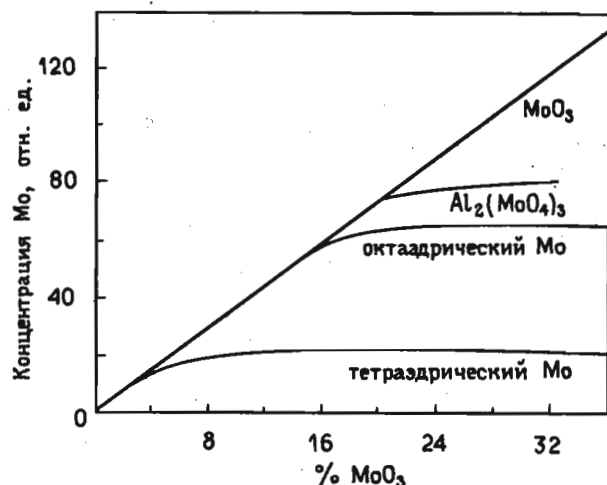


Рис. 4.3. Образование различных форм молибдена в катализаторе $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от содержания MoO_3 ; катализатор прокаливался при 500°C в течение 16 ч [26].

поверхности; при длительном прокаливании кристаллических образцов MoO_3 с концентрацией меньше концентрации, соответствующей теоретическому монослойному покрытию, атомы Mo мигрируют в приповерхностный слой носителя с образованием атомов Mo с тетраэдрической координацией, как в $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Тип координации Mo в высокодисперсных Mo-содержащих поверхностных частицах [1 - 3], обнаруженных методом спектроскопии КР в катализаторах $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, непосредственно не определяется по положению характеристических полос спектра КР.

На основании результатов изучения спектров КР авторы работы [20] сделали заключение, что анионы пропиточного раствора адсорбируются в форме MoO_4^{2-} независимо от исходного значения pH раствора. Однако авторы работы [32] предположили, что истинное значение pH в заполненных пропиточным раствором порах носителя больше 8,5 даже при исходном pH, равном 6, в силу буферных свойств Al_2O_3 . Во избежание осложнений, связанных с буферными свойствами носителя, использовалась специальная методика приготовления катализаторов, включая адсорбцию молибдат-ионов из разбавленных растворов с pH 0,8, 2,0 и 8,6. В конце пропитки также определялось значение pH для того, чтобы убедиться, что изменение pH при взаимодействии раствора с носителем мало и не приведет к изменению типа растворенных частиц; так, конечные значения pH были соответственно 1,0, 3,9 и 8,6. Спектры КР этих катализаторов с

Таблица 4.2. Положение полос (см^{-1}) спектра КР катализаторов $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, приготовленных при различных pH пропиточных растворов [32]

pH 8,6 [(1,0 ат./г) $\times 10^{-20}$]				pH 3,9 [(4,0 ат./г) $\times 10^{-20}$]			
раствор	влажный	сухой	прокаленный	раствор	влажный	сухой	прокаленный
318	326	326		215	217	216	215
	547	545		365	364	365	365
846							860
896	905	908		895	906	905	
	945	945	950		928	928	
			965	940	951	950	950
							970

pH 1,0 [(7,4 ат./г) $\times 10^{-20}$]			
раствор	влажный	сухой	прокаленный
215	218	216	215
368	366	365	365
			860
905	903	895	
	930	930	
965	956	955	950
980			975

частотами, приведенными в табл. 4.2, интерпретированы с точки зрения образования агрегированных полимолибдатов, степень полимеризации которых возрастает с увеличением содержания молибдена. Действительно, степень изменения координации Mo от тетраэдрической к октаэдрической можно оценить из сравнения интенсивностей полос колебаний связи $\text{Mo}=\text{O}$ при 950 и 970 см^{-1} . Положения низкочастотных полос (см. табл. 4.2) в основном согласовывались с предыдущими данными спектроскопии КР, а из сравнения этих результатов с ранее полученными [20] было видно влияние носителя, в результате которого изменяются pH пропиточного раствора и, возможно, тип адсорбированных молибдат-ионов. Как было показано впервые Соннемансом и Марсом [10], анионы адсорбируются из водного раствора при условии, что значение pH раствора лежит ниже изоэлектрической точки (точки нулевого заряда) адсорбента; для Al_2O_3 изоэлектрическая точка близка к 8,4 [33]. Обсуждение влияния изо-

электрической точки на адсорбцию ионов при пропитке водными растворами можно найти в работах [10, 33, 34].

Значительным успехом в изучении спектров КР молибденосодержащих катализаторов было бы определение концентрации молибдена в октаэдрической и тетраэдрической координациях по изменению положения полосы валентных колебаний связи Mo=O при 950 см^{-1} . Однако в работе [31], а также в других исследованиях [1 - 3, 14 - 16] не наблюдалось закономерного сдвига этой полосы с увеличением содержания молибдена или, другими словами, комбинационное рассеяние оказалось нечувствительным к тетраэдрической и октаэдрической координациям молибдена. В самом деле, спектры катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, приготовленного пропиткой, в условиях равновесной адсорбции и разложением $\text{Mo}(\text{CO})_6$, практически идентичны [35], если принимать во внимание наличие или отсутствие кристаллического MoO_3 . Такой результат, свидетельствующий об индивидуальности поверхностных соединений молибдена независимо от методики пропитки, означает, что анионы молибдена очень подвижны на поверхности Al_2O_3 , а свойства поверхности Al_2O_3 в значительной степени определяют образование его поверхностных форм после прокаливания пропитанного катализатора.

В работе [36] показано, что поверхность молибденсодержащей фазы изменяется с концентрацией полученного пропиткой MoO_3 . Для изученных катализаторов с содержанием от 0,5 до 18,6 % молибдена ($0,09 - 4,48\text{ Mo/нм}^2$) получены кривые термoproграммированного восстановления (ТПВ) и данные об активности этих катализаторов в реакции гидрообессеривания тиофена, которые свидетельствовали о влиянии концентрации MoO_3 . При более высоких концентрациях молибдена поверхность MoO_3 , по-видимому, содержит двумерные, трехмерные и смешанные структуры (их строение не уточнялось). Активность этих катализаторов зависит от свойств сульфидной фазы. При сульфидировании катализаторы чернеют, но не в той степени, как это требуется для идеальных условий, при которых для возбуждения спектров КР можно использовать лазерное излучение видимого диапазона. Тем не менее Шрадеру и Ченгу [37] удалось на основании лазерных спектров КР осерненных $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ построить модель поверхности молибденсодержащей фазы, включающей оксисульфидные структуры, концевые и мостиковые связи молибден - сера и анионные вакансии.

Выяснению причин, приводящих к изменению частоты валентных колебаний концевой связи Mo=O в зависимости от концентрации MoO_3 , посвящена работа [38]. На рис. 4.4 представлены некоторые спектры КР, полученные после отжига образцов в кислороде *in situ* с последующей обработкой парами воды.

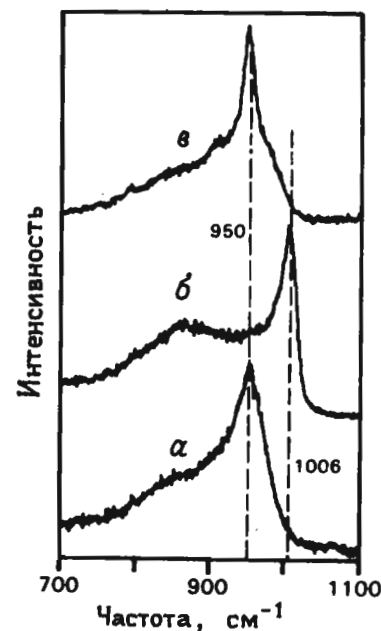


Рис. 4.4. Спектры КР катализатора 15% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$: а - хранящегося на воздухе в течение трех месяцев; б - прокаленного непосредственно в ячейке в процессе регистрации спектра при давлении кислорода 760 мм рт. ст. и температуре 550°C в течение часа; в - обработанного парами воды при давлении 11 мм рт. ст. и температуре 25°C в течение часа с последующим прокаливанием в кислороде [38].

Для выдержанных на воздухе образцов наблюдалось увеличение частоты валентных колебаний связи Mo=O с ростом концентрации Mo. Однако для образцов, выдержанных при контролируемых условиях на воздухе после прокаливания, частота практически не зависела от концентрации Mo. Кроме того, колебанию связи Mo=O при содержании MoO_3 выше 10% отвечала полоса в области 1006 см^{-1} , а при содержании ниже 7% - полоса с максимумом в области 985 см^{-1} . После обработки этих образцов парами H_2O или D_2O получались спектры, сходные со спектрами выдержанных на воздухе образцов. Следовательно, при адсорбции H_2O , по-видимому, возможно изменение координации поверхностных атомов молибдена, в результате чего может изменяться и частота валентных колебаний связи Mo=O. Влияние воды обнаружено для MoO_3 , WO_3 и V_2O_5 на TiO_2 и Al_2O_3 , о чем речь пойдет ниже. Необычные результаты работы Брауна, Маковского и Ри [3] объясняли ряд аналогичных явлений, отмеченных Стенселом и сотр. [38].

Таблица 4.3. Положение полос спектров КР образцов $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и эталонных соединений

Образец	Частота, см ⁻¹						
Гидратированный							
MoO ₃ /Al ₂ O ₃							
3% MoO ₃		325				938	
5% MoO ₃		330	360	869		943	
10% MoO ₃	210	330	360	866		954	
15% MoO ₃	208		365	862		959	
20% MoO ₃	205,215		365	861		963	
25% MoO ₃	204	288	377	820, 892	968, 997	1005, 1025	
Дегидратированный							
MoO ₃ /Al ₂ O ₃							
5% MoO ₃				870		985	
15% MoO ₃				860		1006	
Эталонные соединения							
Кристаллический MoO ₃		668	821			998	
Кристаллический Al ₂ (MoO ₄) ₃		390	820				1006

Дальнейшее исследование поверхностных соединений молибдена в катализаторах $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ проведено в работе [39], в которой появление полос в области 220 см^{-1} авторы приписывали деформации связи Mo-O-Mo в поверхностных полимолибдатах, в то время как низкочастотная компонента дублетной полосы, лежащей в области $300 - 400 \text{ см}^{-1}$, приписывалась тетраэдрически координированному Mo . Сводные данные частот, характерных для $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и эталонных соединений молибдена, приведены в табл. 4.3. Они дополняют результаты, сообщенные в недавно опубликованном обзоре исследований катализаторов, выполненных методом спектроскопии КР [40].

Установлено, что способ пропитки не изменяет существенно образом распределение оксида молибдена на поверхности Al_2O_3 , если катализаторы подвергают прокаливанию, а концентрации нанесенной фазы меньше значения, отвечающего теоретическому монослойному заполнению поверхности носителя [20, 32, 35, 36, 38, 39]. Такой же результат получен и для механической смеси кристаллического MoO_3 с различными носителями, в том числе и с Al_2O_3 , исследованным методом спектроскопии КР по-

сле прокаливания [41]. Даже если перед прокаливанием в спектре имелись интенсивные пики, характерные для кристаллической фазы MoO_3 , то после прокаливания при 720 К поверхность Al_2O_3 покрывалась молибденсодержащими соединениями, спектры которых были аналогичны спектрам образцов, полученных другими методами. Конечно, способ приготовления влияет на концентрацию молибдена, при которой образуется кристаллический MoO_3 , и его физические характеристики, а следовательно, и на каталитическую активность. Кроме того, необходимо принимать во внимание значение изоэлектрической точки носителя. До сих пор дискутируется вопрос, адсорбируется ли ион MoO_4^{2-} или $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ непосредственно на Al_2O_3 . В недавно выполненном исследовании [42] методом ЯМР на ^{95}Mo путем сопоставления сигналов ЯМР ^{95}Mo , полученных для растворов с различными значениями pH, обнаружено, что при пропитке раствором с высоким значением pH в порах Al_2O_3 образуются главным образом ионы MoO_4^{2-} . В работе [43] показано, что в ходе пропитки при высоких pH образуется поверхностный оксид молибдена, легко удаляемый промывкой; напротив, при низких pH пропиточного раствора образующийся оксид молибдена не удаляется промывкой. Следовательно, ионы MoO_4^{2-} , по-видимому, слабо связаны с поверхностью Al_2O_3 .

Спектры КР восстановленных катализаторов получены в работе [44], результаты которой говорят о ступенчатом восстановлении Mo(VI) до Mo(V) в структуре типа $\text{Mo(V)} - \text{OH}$ с последующим образованием Mo(IV) в виде Mo(x)-O-Mo(IV) , где $x = \text{IV}$ или V . Установлено также, что оксид молибдена в катализаторах с низким содержанием MoO_3 восстанавливается трудно, что согласуется с результатами ранее проведенных экспериментов по восстановлению таких катализаторов [26]. После повторного окисления восстановленных катализаторов воспроизводятся спектры КР первоначальных невосстановленных образцов, что указывает на обратимое образование нарушенной восстановлением связи Mo-O-Al .

Исследовано [45] влияние различных подложек на каталитическую активность и свойства поверхности MoO_3 -содержащих катализаторов и установлено, что по активности в реакции гидрогенизации 1-метилнафталина они располагаются в порядке $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{MgO} > \text{SiO}_2$, в то время как для гидрокрекинга дифенилметана и гидрообессеривания дибензотиофена активность изменяется в ряду $\text{TiO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO}$. К сожалению, анализ этих нанесенных катализаторов методом спектроскопии КР выполнен в неконтролируемых условиях, за исключением сульфидных катализаторов. Для катализаторов оксидной формы наблюдалась широкая характеристическая полоса

валентных колебаний связи Mo—O в области 900 - 1000 см⁻¹, а в случае таких носителей, как TiO₂ и SiO₂, была обнаружена также кристаллическая фаза MoO₃. Для образцов с различным содержанием Mo зависимость частоты колебаний связи Mo—O (увеличение частоты колебаний от 950 до 965 см⁻¹) наблюдалась в интервале концентраций 0 - 8 атом/нм². Этот сдвиг был объяснен усилением агрегации поверхностных молибденосодержащих структур, однако подобное объяснение, высказанное и ранее, неоднозначно, поскольку адсорбция атмосферных паров H₂O приводит к аналогичным сдвигам полосы, зависящим от содержания молибдена в образце [38].

В большинстве случаев изучение спектров КР катализаторов, выполненное на количественном уровне, чрезвычайно ценно для выяснения роли обнаруженных этим методом частиц, образующихся в каталитических реакциях, и для сопоставления данных молекулярной спектроскопии с результатами количественного исследования элементного состава методом РФЭС. Такое количественное сопоставление проведено для MoO₃/Al₂O₃ и других нанесенных на Al₂O₃ катализаторов [46]. Для калибровки использовалась смесь KNO₃ известной навески с различными количествами оксида молибдена или вольфрама, нанесенных на Al₂O₃. Интегральную интенсивность полос симметричных валентных колебаний NO₃ при 1050 см⁻¹ сравнивали с интенсивностью полос валентных колебаний Mo—O—Mo при 820 см⁻¹ и валентных колебаний WO₃ при 808 см⁻¹. Точность метода при концентрациях MoO₃ и WO₃ менее 0,1% составляла ± 6%. С использованием такого метода внутреннего стандарта очень точно было определено отношение сечений КР кристаллических фаз WO₃ и MoO₃ и сечений КР высокодиспергированных на поверхности частиц. Например, отношение значений сечения рассеяния кристаллического MoO₃ к MoO₃ на поверхности носителя составляет 16 : 1, а для WO₃ - 137 : 1 [46]. Метод внутреннего стандарта, по-видимому, наилучший для количественного анализа и прост в эксперименте, так как спектры вещества-стандарта и исследуемых соединений определяют для одного и того же образца одновременно. При этом устраняются ошибки, обусловленные отравлением образцов, различной настройкой оптической системы или мощностью лазерного излучения.

MoO₃/SiO₂. Число работ, посвященных исследованию методом спектроскопии КР катализаторов MoO₃/SiO₂, существенно меньше по сравнению с катализаторами MoO₃/Al₂O₃. Пониженный интерес к MoO₃/SiO₂ частично объясняется тем, что эти катализаторы в меньшей степени используются в промышленности: в отличие от Al₂O₃ дисперсность MoO₃ на SiO₂, как правило, меньше, т. е. кристаллическая фаза MoO₃ на SiO₂ образует-

ся при значительно более низких концентрациях молибдена, чем на Al₂O₃. Изoeлектрическая точка для SiO₂ близка к pH 2, а при других условиях приготовления катализатора взаимодействие оксида молибдена и SiO₂ будет слабым, хотя, по последним данным, такое взаимодействие возможно и в широкой области значений pH [47]. Обнаружена только кристаллическая фаза MoO₃ на SiO₂ [48]. Аналогичное состояние дисперсной фазы отмечено в работе [39]; при этом были зарегистрированы сигналы КР очень слабой интенсивности, которые можно отнести к взаимодействиям Mo—SiO₂ на поверхности. Необходимо отметить, что чувствительность в отношении кристаллического MoO₃ в 17 раз выше чувствительности регистрации поверхностного оксида молибдена [46]. Следовательно, в спектре КР кристаллического MoO₃ количество регистрируемого оксида молибдена, находящегося на поверхности, практически пренебрежимо мало.

В последних работах с использованием методов спектроскопии КР, РФЭС и спектроскопии рассеянных ионов изучена гидратация - дегидратация катализаторов MoO₃/SiO₂ [49, 50]. На рис. 4.5 показаны спектры КР содержащего 8% MoO₃ катализатора, стабилизированного на воздухе с последующим прокаливанием *in situ* и обработкой парами H₂O. Для стабилизированного в атмосферных условиях катализатора основные полосы КР с частотами 997, 820 и 290 см⁻¹ по своему положению в спектре и относительной интенсивности соответствуют спектрам кристаллического MoO₃. Кроме этих полос имеется относительно слабая полоса при 950 см⁻¹. После прокаливания в атмосфере кислорода наиболее интенсивные полосы имеют частоты 820, 950 и 997 см⁻¹, причем интенсивность полосы при 997 см⁻¹ намного больше интенсивности полосы при 820 см⁻¹, что характерно только для кристаллической фазы MoO₃. Спектр 8% Mo/SiO₂ (рис. 4.5, а), полученный после обработки в H₂O, отвечает спектру кремний-молибденовой гетерополиоксидной кислоты [51 - 53]. Наличие поверхностного кремний-молибденового соединения такого типа предполагалось в ранее выполненных методом УФ-спектроскопии и кислотного титрования исследованиях [54 - 56]. Образование кремний-молибденовой кислоты при обработке водой катализаторов MoO₃/SiO₂ с 2 - 8% MoO₃ указывает на изменение координации поверхностных атомов Mo с тетраэдрической на октаэдрическую, а также на изменение эффективной дисперсности молибдена на поверхности. Разложение кремний-молибденовой кислоты при прокаливании, как было показано ранее [57, 58], свидетельствует о разрушении ячейки Кеггина. Указанная поверхностная структура катализатора отвечает механизму фотокалалитического окисления пропана [49, 59].

Имеющаяся в спектре КР катализатора MoO₃/SiO₂ полоса в

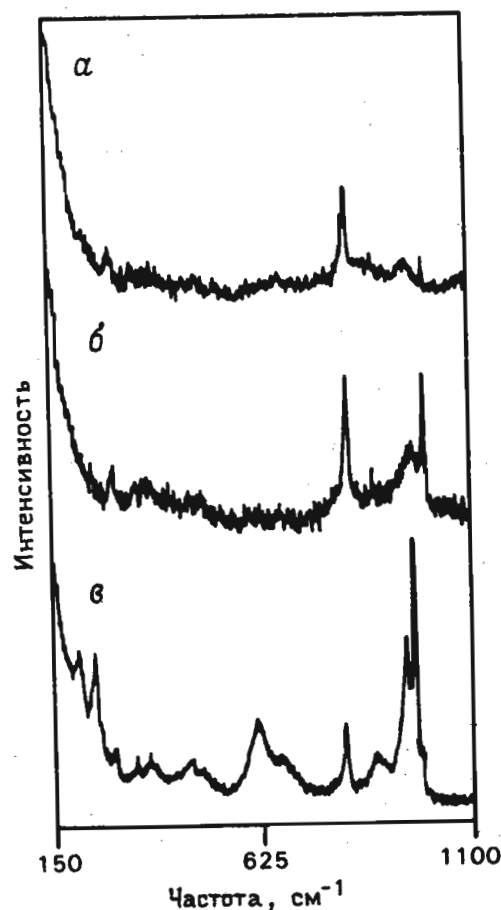


Рис. 4.5. Спектры КР полученного пропиткой катализатора 8% Mo/SiO_2 : а - стабилизированного на воздухе; б - прокаленного *in situ* в O_2 при 550°C ; в - обработанного парами воды [49].

области 950 см^{-1} говорит о существенном вкладе высокодисперсной фазы оксида молибдена в условиях, когда содержание MoO_3 близко или не превышает 2 масс. % [49]. В другом исследовании $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ с применением спектроскопии КР, фурье-ИК-спектроскопии, дифрактометрии и фотолуминесценции количество атомов Mo с тетраэдрической координацией коррелировало со скоростью реакции метатезиса пропана [60]. В этом случае вы-

сокодисперсная фаза оксида молибдена рассматривалась как аморфный полимолибдат, концентрация которого возрастала с увеличением содержания MoO_3 до 1 ат. %, а затем постепенно уменьшалась. По мнению авторов, высокодисперсная фаза содержала наряду с кристаллической фазой MoO_3 и изолированные частицы. Томас и др. [61] также описали высокодисперсный оксид молибдена на поверхности SiO_2 .

Были изучены [62] окислительно-восстановительные свойства оксида молибдена на поверхности SiO_2 ; для детализации распределения Mo использовались различные спектроскопические методы, и частоты колебаний спектра КР нанесенного оксида молибдена сравнивались с характеристиками соединений-стандартов, таких, как $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SiOMoO}_3$ [63]. Изменение характеристических полос колебаний связи Mo=O после жесткого прокаливания образцов в условиях анализа *in situ* согласовывалось с ранее наблюдаемыми результатами [38]. Кроме того, те же образцы катализаторов после циклов прокаливания - гидратации исследовались методом ИК-спектроскопии. Результаты интерпретированы исходя из представлений о расщеплении связей Mo-O-Si, обратимом в условиях каталитической реакции, при которой в условиях синтеза катализатора молибденовая кислота и поверхностные гидроксильные группы носителя взаимодействуют между собой. Встраивание ^{18}O при обработке Mo/SiO_2 в H_2^{18}O происходит по конечным связям Mo=O.

$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$. Используемый в качестве носителя оксид титана имеет, как правило, две отличные друг от друга кристаллографические структуры - структуру анатаза и структуру рутила. Интенсивные полосы КР таких структур лежат в области 144 , 199 , 399 , 643 см^{-1} и 144 , 148 , 611 см^{-1} соответственно [17, 18]. Как отмечалось в работе [64], TiO_2 обладает фотокаталитической активностью в реакциях парциального окисления алканов, алкенов и спиртов [65 - 67]. Образование поверхностного оксида молибдена для системы $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ было подтверждено методами лазерной спектроскопии КР и спектроскопии в УФ- и видимой областях, а также измерением фотокаталитической активности [64]. Для TiO_2 с удельной поверхностью $50\text{ м}^2/\text{г}$, состоящего из 60% анатаза и 40% рутила, рассчитанное количество MoO_3 , при котором достигается монослойное покрытие поверхности оксидом молибдена, составляет приблизительно 4 масс. % или $4 \cdot 10^4$ атом $\text{Mo}/\text{см}^2$. Даже если фотокаталитическая активность $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ в 5 раз ниже, чем у TiO_2 , то селективность в отношении подавления реакций вторичного окисления выше у $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ по сравнению с чистым TiO_2 . Наиболее интенсивный пик в спектре КР при 940 см^{-1} для поверхностного оксида молибдена наблюдается при содержании

0,8% MoO_3 ; с увеличением концентрации MoO_3 этот пик смещается в область более высоких частот, а для образца с 4% MoO_3 располагается при 967 см^{-1} . По последним данным [68], модель монослоя на поверхности TiO_2 является только удобным теоретическим приближением, так как из данных определения адсорбции CO следует, что 4% MoO_3 не соответствуют равномерному монослойному покрытию поверхности TiO_2 . На самом деле нужно, наверное, либо специально обсуждать, что представляет собой теоретическое монослойное заполнение поверхности носителя фазой оксида, либо пользоваться другой терминологией, описывающей удельное содержание поверхностных структур, при котором, если структуры равномерно распределены по поверхности, достигается монослойное, покрытие.

В работе [69] для катализаторов $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ обсуждается снижение частоты валентных колебаний $\text{Mo}=\text{O}$ при 955 см^{-1} в случае частиц тетраэдрической конфигурации и ее возможное увеличение для структур с октаэдрической координацией. Отличие частот колебаний поверхностных групп $\text{Mo}=\text{O}$ в тетраэдрических структурах от соответствующий частот в водных растворах объясняется сильными взаимодействиями между нанесенным слоем оксида молибдена и носителем TiO_2 . И хотя природа сильного взаимодействия не детализируется, можно сказать, что именно эта причина ответственна за распределение кристаллитов MoO_3 на носителях TiO_2 для механических смесей кристаллического MoO_3 и TiO_2 при их прокаливании [41]. Такой механизм распределения обсуждается в случае прокаливания катализаторов, содержащих кристаллический MoO_3 на Al_2O_3 [26].

Установлено [70], что в реакции гидрокрекинга дифенилметана активность MoO_3 , нанесенного на TiO_2 , выше активности MoO_3 , нанесенного на SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 и MgO . Об образовании поверхностного молибдата свидетельствовала широкая полоса в спектре КР при $940 - 970 \text{ см}^{-1}$ [64, 69], а также относительно слабые полосы с максимумом при 327 и 247 см^{-1} [39]. Все эти полосы отнесены к поверхностному гептамолибдату. Способность к восстановлению у MoO_3 на TiO_2 выше, чем на других перечисленных носителях, возможно, из-за легкости восстановления самого носителя.

Интересным результатом является смещение частоты валентных колебаний поверхностных групп $\text{Mo}=\text{O}$ при гидратации катализаторов [38, 49, 64], обнаруженное также и для катализаторов $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ [68]. Эти данные были получены в ИК-спектроскопических исследованиях, в которых сильное поглощение излучения носителем затрудняет регистрацию спектра в области основных внутримолекулярных нормальных колебаний нанесенной фазы. Также трудно изучать колебательные спектры нане-

сенной фазы с использованием фурье-ИК-спектрометра; например, в области $800 - 1000 \text{ см}^{-1}$ из-за сильного поглощения нельзя получить количественных данных, однако в области обертоновых валентных колебаний связи $\text{Mo}=\text{O}$ все же возможно исследование химии поверхности таких катализаторов на качественном уровне. Количественное исследование катализаторов Mo/TiO_2 выполнено в работе [71], в которой методами спектроскопии КР и РФЭС определено относительное содержание высокодисперсной фазы поверхностного оксида молибдена и кристаллической фазы MoO_3 . Оксид титана представлял собой смесь, состоящую из 70% анатаза и 30% рутила, с исходной удельной поверхностью $54 \text{ м}^2/\text{г}$. При концентрациях оксида молибдена 6 - 7 масс. % начинается кристаллизация MoO_3 , а при более низких количествах на поверхности носителя имеются взаимодействующие с ней частицы. Поскольку собственные полосы носителя TiO_2 хорошо детектируются, можно определить отношение сечений КР для поверхностной и кристаллической фаз MoO_3 , которое в среднем составляет $3,6 \pm 0,4$. Напомним, что аналогичное относительное значение сечения КР для $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляло ~ 17 [46]. Такое расхождение не совсем понятно, но показывает, что абсолютные значения сечения рассеяния поверхностного оксида молибдена на Al_2O_3 и TiO_2 различны. Установлено [71], что относительное значение сечения КР и содержание оксида молибдена, при котором регистрируется кристаллический MoO_3 , не зависят от степени гидратации катализатора.

Другие молибденосодержащие катализаторы. В последнее время только начинаются исследования методом спектроскопии КР состояния MoO_3 на других носителях. Например, недавно сообщалось [40, 42], что при взаимодействии MoO_3 с CeO_2 , MgO , ZrO_2 и SnO_2 на поверхности образуется фаза оксида молибдена, отличающаяся от фазы MoO_3 на таких носителях, как Al_2O_3 или SiO_2 . Для прокаленного MoO_3/MgO отмечалось появление в спектре наряду с полосами в области $250 - 400 \text{ см}^{-1}$ новых полос с максимумами при 855 , 907 , 967 и 1094 см^{-1} , а для прокаленного $\text{MoO}_3/\text{SnO}_2$ - при 799 , 890 , 976 и 1001 см^{-1} [42]. Такие спектры наблюдались в том случае, если использовались специальные кюветы для работы *in situ* или если тщательно контролировалась среда, в которой находился образец. Отчасти наличие этих полос и их сдвиг по частоте при цикле гидратации - дегидратации имеет общие черты с изменениями, наблюдаемыми при анализе *in situ* нанесенного на SiO_2 и Al_2O_3 оксида молибдена; однако детальная характеристика и тип поверхностных соединений с таким богатым спектром в случае носителей MgO и ZnO до сих пор в полной мере не установлены.

Также не выяснено участие этих соединений, отличающихся, по-видимому, от структур, наблюдаемых на Al_2O_3 и SiO_2 , в каталитических реакциях.

Молибденсодержащие катализаторы были испытаны в реакциях окисления и аммонолиза олефинов [72]. Катализаторы, а именно молибдат висмута, селективны в реакции окисления олефинов, в которой решеточный кислород взаимодействует с адсорбированными молекулами олефина; реакция протекает на одном или нескольких типах активных центров. Эти центры инициируют отрыв атома водорода и присоединение атома кислорода или группы NH к органической молекуле [73 - 75]. В ходе катализа этот тип катализатора находится в окисленной или частично восстановленной форме, что облегчает исследование методом спектроскопии КР наиболее важных для катализа фаз. Методом спектроскопии КР авторы работы [76] попытались выяснить вопрос, происходит ли отрыв атома H на решеточном атоме кислорода, связанном с Bi , и встраивается ли кислород, связанный с атомом Mo , в аллильный промежуточный комплекс. Данные исследования спектров КР сопоставлялись с результатами каталитических опытов; по изотопным сдвигам полос в колебательных спектрах молибдата определено положение замещенного ^{18}O в решетке Bi_2MoO_6 после восстановления катализатора. Характеристики меченного изотопом ^{18}O соединения Bi_2MoO_6 опубликованы ранее [77, 78], а отнесение полос в ИК-спектрах и спектрах КР приведено в работе [79]. Это отнесение имело очень большое значение, так как было установлено, что восстановление катализаторов бутеном-1 с последующим изотопным замещением на ^{18}O не приводит к частотному сдвигу пиков с максимумами при 853, 798 и 720 см^{-1} ; эти полосы были отнесены к валентным колебаниям связи $\text{Mo}-\text{O}$. Напротив, восстановление катализатора пропиленом, метанолом или аммиаком с последующим замещением на ^{18}O давало изотопные сдвиги полос валентных колебаний связи $\text{Mo}-\text{O}$. Полученные данные указывали на то, что отрыв атома водорода активируется решеточным кислородом с мостиковой связью $\text{Mo}-\text{O}-\text{Bi}$, в то время как присоединение к промежуточному аллильному комплексу идет только на центрах со связью $\text{Mo}-\text{O}$.

Спектроскопия КР для исследования катализаторов на основе молибдата висмута применялась в работе [80], в которой основное внимание при изучении $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, Bi_2MoO_6 и $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ уделялось происхождению полос в области 1250 - 1600 см^{-1} в зависимости от восстановления и окисления катализатора. Хотя положение таких полос (1575 и 1375 см^{-1}) согласуется с ожидаемыми для зауглероженной поверхности (см. ниже), все же результаты эксперимента свидетельствуют о том, что,

по-видимому, их происхождение обусловлено низкоэнергетическими процессами с переносом заряда.

Заключение по нанесенным молибденсодержащим катализаторам. Таким образом, в исследовании состояния и распределения нанесенной фазы Mo спектроскопия КР оказалась очень полезной. Основной результат состоит в том, что на поверхности зарегистрированы различные типы частиц: объемная фаза триоксида молибдена MoO_3 , высокодисперсный оксид молибдена в виде мономеров и полимеров, закрепленных на поверхности носителя; двумерные и трехмерные молибдаты и кристаллические соединения молибдена с носителем. Тип молибденсодержащих частиц зависит от характера взаимодействия молибдена с носителем в процессе пропитки и при последующей обработке катализатора. Несмотря на публикацию некоторых результатов исследования методом спектроскопии КР осерненных и восстановленных Mo -содержащих структур, необходимо провести дополнительные, более глубокие исследования спектров КР таких систем. Для получения хороших спектров КР темных материалов в качестве источника возбуждения лучше использовать лазерное возбуждение вне видимого диапазона.

Нанесенный оксид молибдена, промотированный Co и Ni

$\text{CoO} - \text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Каталитические свойства $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, промотированного кобальтом и никелем, интенсивно исследуются в последнее время: в частности, оптимальное соотношение Co/Mo , влияние условий приготовления, тип носителя, pH пропиточного раствора и другие факторы, от которых зависит активность катализатора в реакции гидрообессеривания тиафена и жидкого топлива [81 - 87]. Предполагается, что протекание реакции гидрообессеривания связано с молибденом, тогда как кобальт обеспечивает синергический эффект как в случае массивных, так и нанесенных катализаторов [87 - 90]. Последние исследования $\text{Co} - \text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ свидетельствуют о том, что Co непосредственно взаимодействует с Mo по периметру молибденовых островков [91 - 93].

Целью первых работ по изучению катализаторов гидрообессеривания методом лазерной спектроскопии КР было получение недоступных для других методов данных о молекулярном строении поверхностных соединений, как важном факторе каталитической активности и селективности. Например, в работах [3, 14] в спектрах КР $\text{CoO} - \text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ обнаружены новые полосы, отсутствующие в спектрах $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Эти полосы для

катализаторов с постоянным содержанием MoO_3 (7,5 или 15%) и с варьированием концентрации CoO от 0 до 9,5% имели максимум при 941 и 952 см^{-1} и были приписаны соединению $\beta\text{-CoMoO}_4$ (рис. 4.6). Интенсивность в спектре полосы валентных колебаний связи в концевых фрагментах $\text{Mo}-\text{O}$ при 1006 см^{-1} сильно зависела от количества Co , что объяснялось взаимодействием поверхностного оксида молибдена с CoO . Характер этого взаимодействия, особенно важного для высокодисперсной поверхностной фазы, подробно не описан, но все же обнаружение в зависимости от соотношений Co/Mo таких соединений, как $\beta\text{-CoMoO}_4$, Co_3O_4 и MoO_3 , доказало перспективность применения спектроскопии КР в исследовании свойств катализаторов.

Молекулярная структура поверхностных соединений, описанная в работе [15], аналогична структуре, предложенной Брауном и сотр. [3, 14]. Дополнительно авторы работы [15] сообщили о присутствии подповерхностного соединения CoAl_2O_4 , существование которого обсуждалось и ранее в связи с данными РФЭС и термогравиметрического анализа и которое, как предполагалось, облегчает переход тетраэдрического атома Mo в октаэдрическое положение в полимолибдате. Также наблюдалось образование $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, локализованного на поверхности обра-

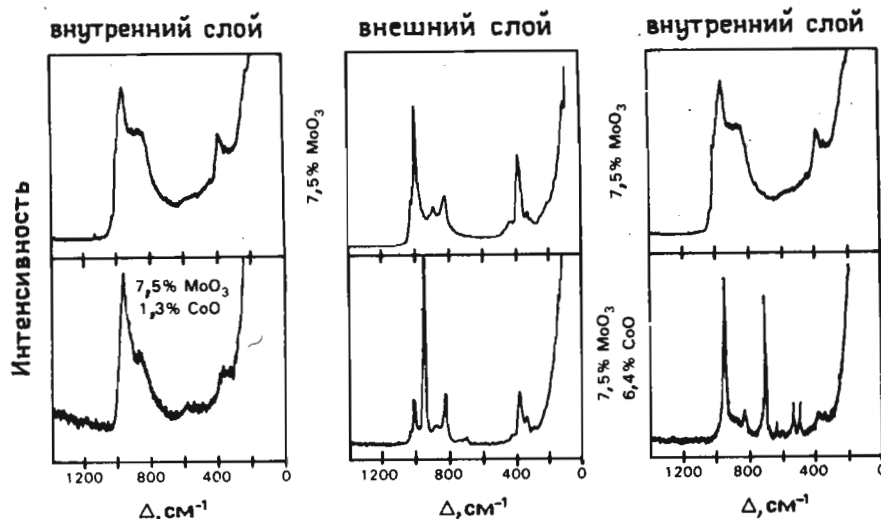


Рис. 4.6. Спектры КР внешних и внутренних слоев катализаторов $\text{Co}-\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученные по методике, указанной на рис. 4.1 [14].

зовавшегося кристаллического MoO_3 . Порядок и способ пропитки, а именно последовательность пропитки - сначала Co , затем Mo или наоборот, совместная пропитка или механическое смешивание CoO с MoO_3 - все это, как было показано [31], влияет на распределение и размер частиц нанесенной фазы. В присутствии кобальта при более низких концентрациях MoO_3 образуется отчетливо различаемый оксид молибдена, а также происходят изменения степени агрегации поверхностного молибдата. Кристаллический MoO_3 можно зарегистрировать на уровне концентраций, приближающихся к теоретическому монослойному покрытию носителя оксидом молибдена, а в присутствии Co кристаллическая фаза MoO_3 обнаруживается при больших концентрациях.

Промышленные катализаторы $\text{Co}-\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ обычно не содержат CoMoO_4 , если состав катализатора близок к 3 масс. % CoO и 15 масс. % MoO_3 . Учитывая этот факт, авторы работы [40] показали, что последовательность введения Co и Mo на поверхность носителя Al_2O_3 влияет на состояние и распределение частиц в указанных катализаторах гидрообессеривания. Считается, что в случае последовательной пропитки промежуточное прокаливание способствует прочному закреплению Co и Mo на поверхности Al_2O_3 , что снижает возможность взаимодействия между ними и образования CoMoO_4 . При совместной пропитке такого закрепления не происходит и, следовательно, образование CoMoO_4 возможно. Однако методами РФЭС и ИК-спектроскопии с акустической приставкой образование CoMoO_4 не зарегистрировано [95]. Тем не менее в случае тщательного дегидратированного перед пропиткой носителя Al_2O_3 в спектре КР наблюдалось уширение полосы валентных колебаний концевых связей $\text{Mo}-\text{O}$, причем очень сильное изменение формы линии было обнаружено при низких концентрациях CoO [96]; затем при соотношении 4% CoO - 15% MoO_3 наблюдалось четко выраженное расщепление линии, свидетельствующее об образовании CoMoO_4 (рис. 4.7). Для образца с 5% CoO из данных рентгенографии также следует образование CoMoO_4 . Образование таких поверхностных структур на Al_2O_3 зависит от последовательности пропитки, pH пропиточного раствора, свойств поверхности носителя и относительной концентрации промотора и активного компонента.

В работе [97] уменьшение возможности образования объемного Co_3O_4 объясняется присутствием на поверхности Al_2O_3 наряду с CoO оксида молибдена и рассматривается возможность образования CoMoO_4 и $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ в зависимости от способа пропитки катализаторов и температуры прокаливания. При концентрациях Co ниже 1 масс. % после пропитки только одним

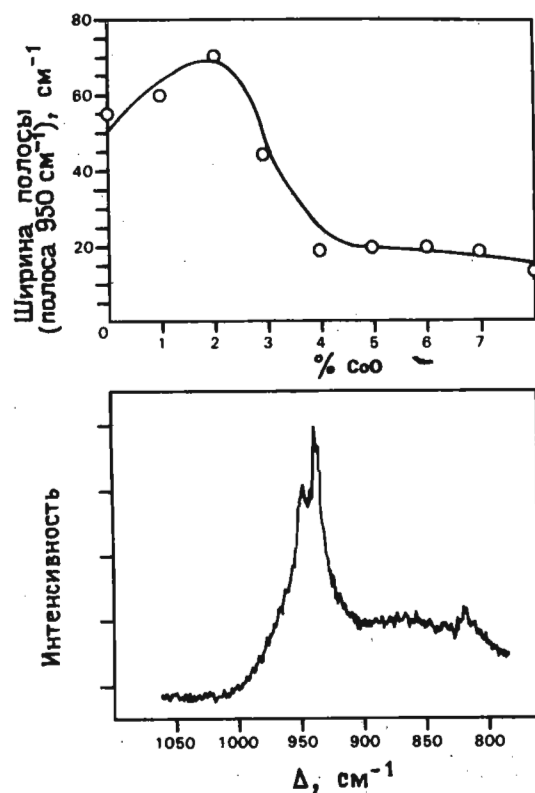


Рис. 4.7. Влияние содержания CoO в катализаторе CoO - MoO₃/Al₂O₃ на полуширину полосы спектра КР при 950 см⁻¹ и ее дублетная структура (при концентрациях больше 4% CoO), характеризующая образование CoMoO₄ [96].

Со образуется Co₃O₄, регистрируемый в спектрах КР, а в присутствии Мо образование Co₃O₄ наблюдается только при более высоких концентрациях CoO [15, 16]. Исследовались [3, 14, 98] различные типы структуры CoMoO₄, образующиеся в таких катализаторах. Например, в атмосферных условиях образуются две формы CoMoO₄, известные как α-форма с тетраэдрически координированным Мо и β-форма, в которой Мо расположен в центре октаэдра. В обеих α- и β-фазах атом Со находится в октаэдрической координации. β-Структура CoMoO₄ изображена на рис. 4.8. Полосы в спектре КР, характерные для α-формы, имеют максимумы при 938, 820 и 720 см⁻¹. Полоса, отвечающая

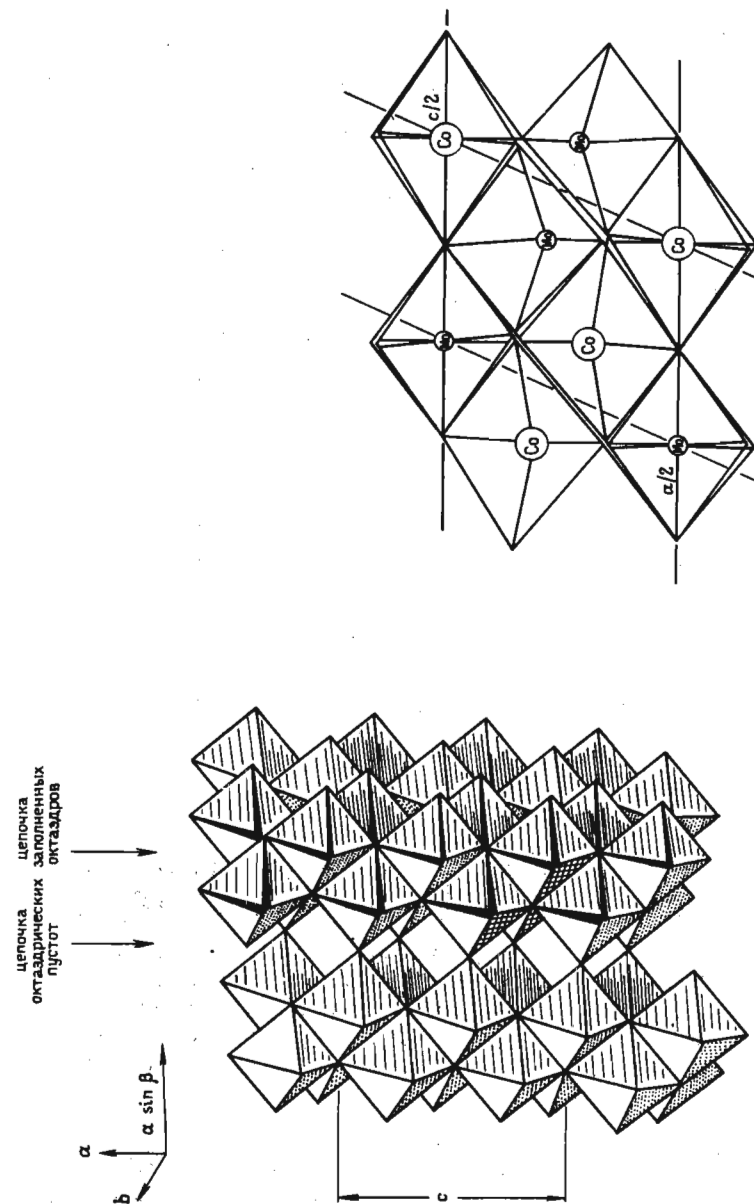


Рис. 4.8. Диаграмма β-формы CoMoO₄ с атомами Со и Мо, находящимися в октаэдрической координации.

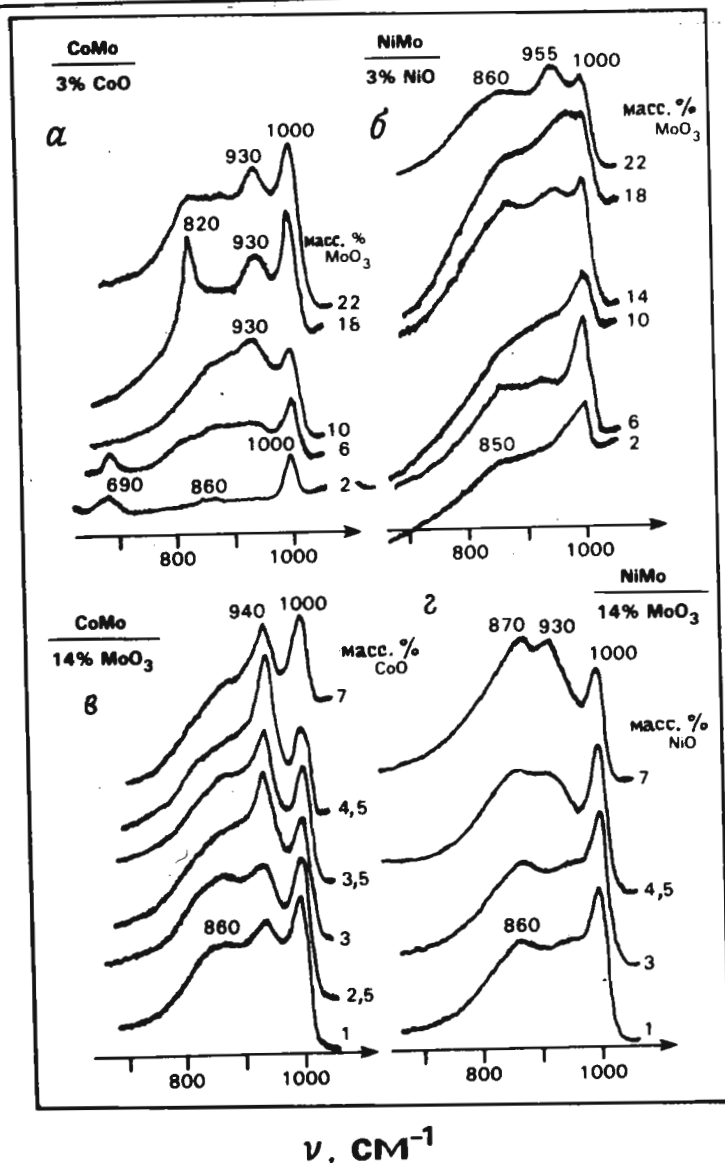


Рис.4.9. Спектры КР (мощность лазера ~ 300 мВт) смешанных оксидных [Co - Mo (а, в) и Ni - Mo (б, г)] катализаторов, прокаленных на воздухе при 500°C в течение 2 ч: а, б - образцы с 3 %-ным содержанием CoO и NiO соответственно; в, г - образцы с 14 %-ным содержанием MoO_3 [99].

валентным колебаниям связи $\text{Mo}=\text{O}$, в В-форме расщепляется на компоненты 946 и 938 см^{-1} , в дополнение к имеющимся в спектре относительно слабым полосам при 870 и 820 см^{-1} . При определенных условиях α -форма может переходить в В-форму и наоборот; следовательно, процесс образования молибдатов сопровождается протеканием реакций в твердой фазе [98].

Спектры прокаленных катализаторов Co - $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Ni - $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в области частот $700 - 1100\text{ см}^{-1}$ показаны на рис. 4.9 [99]. Эти спектры получены в специальной кювете, позволяющей контролировать состав газовой фазы, контактирующей с катализаторами. Имеющаяся в спектре полоса 1000 см^{-1} отнесена к валентным колебаниям связи в концевых фрагментах $\text{Mo}=\text{O}$ дегидратированного оксида молибдена [33, 99]. Промотирующий эффект Co выражается в том, что эта полоса появляется уже при достаточно низких концентрациях MoO_3 по сравнению с непромотированным катализатором $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Облегчение дегидратации поверхности оксида молибдена предполагает, что атомы Co и Ni находятся вблизи атомов Mo, хотя точное описание такой структуры не приводится. Интенсивность полосы $930 - 940\text{ см}^{-1}$, отнесенная к интенсивности полосы 100 см^{-1} , увеличивается с ростом концентрации MoO_3 . Полосы $930 - 940\text{ см}^{-1}$ приписаны гидратированным поверхностным структурам, а полоса с более низкой частотой (930 см^{-1}) связывается с существованием изолированных структур оксида молибдена. Интересно отметить и то, что промотирование катализатора никелем увеличивает относительную интенсивность полосы 870 см^{-1} при сравнении ее с интенсивностью полосы в области $930 - 940\text{ см}^{-1}$.

Спектроскопия КР широко использовалась для изучения как осерненных, так и оксидных катализаторов Co - $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. В работе Шрадера и Чена [100], являющейся продолжением их предыдущей работы по исследованию осерненных $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [31], основным эффектом промотирующего действия кобальта авторы считают облегчение восстановления поверхностной окисульфидной фазы. По их данным, полосы фазы MoS_2 малоинтенсивны по сравнению с полосами осерненного непромотированного катализатора $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, и это указывает на то, что присутствие кобальта либо вызывает распад, либо предотвращает образование кристаллитов MoS_2 больших размеров. Методом спектроскопии КР в этих катализаторах не обнаружены сульфиды кобальта, возможно, из-за малого сечения КР и темного цвета Co_9S_8 . Однако, как показано в работе [98], полосы КР фазы MoS_2 в осерненных катализаторах Co - $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ смещаются к положению, характерному для осерненных катализаторов $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Этот сдвиг связан, по мнению авторов, с внедрением кобальта между слоями MoS_2 .

В работе [98] обсуждаются также характеристики спектров КР тиофена и пиридина, адсорбированных на $\text{Co} - \text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. В спектре адсорбированных молекул не обнаружены полосы, характерные для жидкого тиофена, такие, как 832, 1031, 1035, 1358 и 1401 см^{-1} . А зарегистрированные после адсорбции тиофена полосы в области 1300 - 1600 см^{-1} принадлежали углеродным отложениям, образовавшимся под действием лазерного излучения [1 - 3]. Другие виды спектрального анализа при исследовании адсорбции тиофена [101, 102] оказались в этом случае более информативными по сравнению со спектрами КР.

$\text{NiO} - \text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Введение никеля в $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ дает промотирующий эффект в реакциях гидрообессеривания и гидроденитрогенизации топлив на основе нефти [103, 104]. Если на поверхности таких катализаторов образуются высокодисперсные поверхностные структуры, то можно ожидать, что спектры КР таких систем будут близки к спектрам аналогичных катализаторов MoO_3 , промотированных кобальтом. Из сравнения спектров КР и РФЭС катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ со спектрами $\text{NiO} - \text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ получена очень ценная информация о взаимодействии NiO с поверхностными структурами оксида молибдена [105 - 107]. Спектры указывают на неувимое различие в поверхностных структурах оксида молибдена, промотированного никелем и кобальтом. При определенных стехиометрических соотношениях Ni/Mo эти различия больше эффектов, связанных с образованием кристаллических соединений. При образовании такого соединения, как NiMoO_4 , спектры КР будут аналогичны спектру катализатора, промотированного кобальтом, поскольку NiMoO_4 изоморфен CoMoO_4 и также имеет α - и β -формы.

Для Ni - Mo -содержащих катализаторов наблюдалась [106] интенсивная полоса КР в области 885 см^{-1} , отнесенная к нормальным колебаниям поверхностного тетраэдрического оксида молибдена, появление которой в спектре зависело от состояния поверхности носителя. При содержании MoO_3 выше 6% поверхностный молибдат представляет собой полимолибдат, имеющий в спектре КР характеристическую полосу с максимумом в области 950 см^{-1} . Для образцов $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ спектральные характеристики свидетельствуют об образовании поверхностного соединения NiAl_2O_4 , содержащего тетраэдрически и октаэдрически координированные ионы Ni^{2+} , в то время как Co в CoAl_2O_4 занимает места с тетраэдрической координацией. При взаимодействии оксида молибдена и никеля с Al_2O_3 тип образующихся на поверхности структур отличается от структур, образующихся при наличии на поверхности только оксида молибдена. Например, при низких концентрациях Ni и MoO_3 образуется NiAl_2O_4 ; при вза-

имодействии Ni и Mo не обязательно происходит формирование поверхностного соединения NiMoO_4 , но если это и происходит, то наблюдается образование только α -формы NiMoO_4 .

Считается, что для $\text{NiO} - \text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ в поверхностных полимолибдатах и в фазе Al_2O_3 обязательно присутствуют ионы Ni^{2+} . Отсутствие в спектрах КР структур NiO и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ установлено недавно в работе [108]. В NiO , имеющем структуру NaCl , никель располагается в местах с октаэдрической координацией [109] и относительно легко восстанавливается до металлического Ni по сравнению с Ni в NiAl_2O_4 [110]. Полоса КР кристаллического NiO лежит в области 400 - 550 см^{-1} и может представлять собой две перекрывающиеся полосы. Полоса КР, связанная с валентным колебанием связи $\text{Ni}=\text{O}$ в $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, имеет максимум при 550 см^{-1} . Интенсивность валентных колебаний связи никель-кислород в кристалле и в нанесенном NiO значительно меньше интенсивности валентных колебаний связи $\text{Mo}=\text{O}$ поверхностного оксида молибдена. Например, в случае одинаковых носителей в спектре КР образца с 10 масс. % отношение сигнал/шум ниже, чем при 3 масс. % MoO_3 . У NiAl_2O_4 интенсивность полос 200, 375 и 600 см^{-1} также небольшая, и эти полосы трудно обнаруживаются в образце, содержащем структуры с сильными полосами КР, такие, как оксид молибдена. Главным стимулом исследования [108] стало желание охарактеризовать нанесенные оксиды металлов с высокой степенью окисления, например W^{6+} , Mo^{6+} , V^{5+} , Re^{7+} и Cr^{6+} , для которых имеются интенсивные полосы валентных колебаний концевых связей $\text{Mo}=\text{O}$ в области 1000 см^{-1} . Поверхностные структуры, включающие оксиды этих металлов, оказывают очень сильное влияние на адсорбцию H_2O . В случае оксидов металлов с низкой степенью окисления (Ni^{2+} , Cu^{2+} и Co^{2+}) при взаимодействии иона металла с носителем обычно образуются подповерхностные структуры, не чувствительные к адсорбции H_2O .

Высокоактивные катализаторы $\text{Ni} - \text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в обычном состоянии не содержат кристаллических фаз NiMoO_4 , $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ или MoO_3 . Как показано в работах [111 - 113], высокая активность в реакции гидрообессеривания тиофена на катализаторе $\text{Ni} - \text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ связана с активностью высокодисперсных молибден-серосодержащих островков, по периметру которых находятся атомы Ni . Эти так называемые NiMoS -центры по физической природе аналогичны CoMoS -центрам в осеренных катализаторах $\text{Co} - \text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [91 - 93]. Для оксидной формы таких катализаторов наличие кристаллических фаз приводит к снижению их каталитической активности в реакции гидрообессеривания. Аналогично этому следует ожидать, что образование высокоактив-

ных молибден-сульфидных островков в катализаторах указанной реакции зависит от формы высокодисперсного поверхностного молибдата. Все эти факторы были исследованы методами спектроскопии КР и масс-спектрометрии вторичных ионов в работе [114], в которой рассмотрено влияние циклов гидратации - дегидратации на состояние поверхностного молибдата в условиях промотирования образца никелем. Рис. 4.10 демонстрирует влияние Ni на интенсивность полосы валентных колебаний Mo=O при 1000 см^{-1} по сравнению с интенсивностью полос валентных колебаний Mo-O-Mo или Mo-O-Al в области $700 - 900\text{ см}^{-1}$. График на рис. 4.10 имеет излом, положение которого зависит от общей концентрации оксида молибдена, что свидетельствует о прямом взаимодействии Ni с концевыми связями Mo=O. Отметим также, что атомное соотношение Ni/Mo в точке излома хорошо согласуется со значением атомного соотношения Ni/Mo, при котором наблюдается максимальный промотирующий эффект никеля в реакции гидрообессеривания тиафена [112, 113].

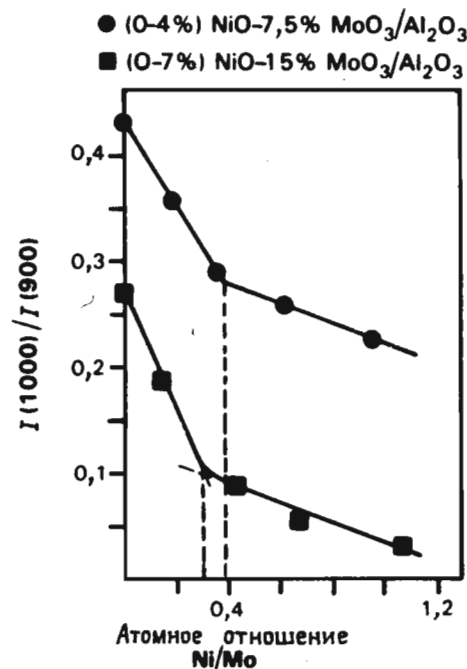


Рис. 4.10. Зависимость отношения интегральных интенсивностей полос 1000 и 900 см^{-1} (в области $850 - 950\text{ см}^{-1}$) от концентрации NiO для оксидного катализатора Ni/Mo, прокаленного в O_2 при 500°C [114].

В монографии [115] обсуждается важный для понимания катализа вопрос, можно ли на основании характеристики оксидной формы катализатора глубже понять свойства его активной сульфидной фазы. Последние спектроскопические данные, полученные для оксидных форм катализаторов Ni- и Co-MoO₃ и сопоставленные с данными каталитических экспериментов [116, 117], показывают, что результаты спектроскопических исследований очень информативны и позволяют судить о состоянии активной сульфидной формы. Данные рис. 4.10 могут быть примером оценки эффективности осерненной формы Ni - Mo/Al₂O₃. Различия в отношениях интенсивностей для катализаторов с 7,5 и 15% MoO₃ указывают также на различную природу твердой нанесенной фазы. Например, термогравиметрический анализ MoO₃/Al₂O₃ показывает, что он легче гидратируется, чем γ -Al₂O₃, а степень гидратации увеличивается практически пропорционально содержанию молибдена (~ 2 моля $\text{H}_2\text{O}/\text{MoO}_3$) [116]. Указанная зависимость согласуется с результатами исследования спектров КР, полученными в работе [118], в которой отнесение широкой полосы с максимумом при 850 см^{-1} обсуждается с учетом процессов гидратации - дегидратации. Отнесение полосы 850 см^{-1} к мостиковым группам Mo-O-Mo при поверхностного молибдата подтверждает интерпретацию приведенных на рис. 4.10 данных [114]. Положение и интенсивность широкой полосы при $800 - 900\text{ см}^{-1}$ не зависит от числа циклов гидратации - дегидратации [114, 115], но зависит от концентрации оксида молибдена; это указывает на то, что при низких концентрациях оксида молибдена его поверхностные структуры изолированы. При более высоких концентрациях ($\sim 7\%$ MoO₃) увеличение интенсивности этой полосы свидетельствует об изменении состояния структур в процессе их агрегации на поверхности.

При использовании спектроскопии КР, спектроскопии диффузного отражения, РФЭС и ИК-спектроскопии с одновременным определением каталитической активности было изучено влияние введения калия в катализаторы Ni - Mo/Al₂O₃ [119]. Оказалось, что разрушение поверхностного оксида молибдена тетраэдрической структуры с формированием октаэдрической структуры зависит от концентрации введенного калия. Аналогичные катализаторы на основе молибдена были испытаны в реакции конверсии водяного газа [120, 121]. В присутствии калия образуются две отдельные фазы оксида молибдена - K_2MoO_4 и $\text{K}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В результате прокалывания катализаторов при 250°C происходит разрушение адсорбированных тетраэдрических анионов MoO_4^{2-} ; при этом частота валентных колебаний связи M=O увеличивается с 894 до 916 см^{-1} . Каталитическая активность в реакции гидрообессеривания очень сильно уменьшалась

при введении К, однако промотированные калием катализаторы Ni - Mo/Al₂O₃ обладали большей активностью в реакции конверсии водяного газа, чем непромотированные. Результаты исследований методом спектроскопии КР дали дополнительную важную для промотирования каталитической активности информацию о состоянии поверхностных структур.

Заключение по промотированным катализаторам Mo/Al₂O₃. Исследование промотированных катализаторов методом спектроскопии КР расширило наши знания о взаимодействии промоторов с оксидом молибдена и с фазой носителя. Большая часть информации получена для оксидной формы катализаторов, а не для активной сульфидной фазы. Но, по-видимому, все же есть прямая связь между поверхностной и объемной молекулярными структурами нанесенных соединений, находящихся в оксидной и сульфидной формах, которую было бы желательно доказать исчерпывающими спектроскопическими и каталитическими исследованиями. Кроме того, для улучшения качества спектров КР можно было бы испытать различные виды источников возбуждения, в частности для снижения флуоресценции следовало бы пользоваться возбуждением в ИК-области спектра, а не в видимой.

Нанесенный оксид вольфрама

WO₃/Al₂O₃. Методом спектроскопии КР очень активно исследовались поверхностные соединения, образующиеся при нанесении пропиткой на Al₂O₃ оксида вольфрама. Интерпретация результатов спектральных исследований системы оксида вольфрама основана на сопоставлении с данными ИК-спектров и спектров КР хорошо изученных соединений. Например, в водном растворе у тетраэдрического иона WO₄²⁻ имеются с учетом симметрии иона четыре основных типа нормальных колебаний: $\nu_1(A_1) + \nu_2(E) + \nu_3(F_2) + \nu_4(F_2)$; при этом все четыре колебания активны в спектре КР [122]. Однако на опыте наблюдаются только три полосы КР с частотами 931, 325 и 833 см⁻¹. Полосы колебаний ν_2 и ν_4 располагаются при 325 см⁻¹ и удалены друг от друга на ± 10 см⁻¹ [123]. Анион WO₆, в котором вольфрам находится в октаэдрической координации, обладает только тремя активными в спектре КР нормальными колебаниями: $\nu_1(A_{1g}) + \nu_2(E_g) + \nu_5(F_{2g})$. Как в тетраэдрическом, так и в октаэдрическом анионах любое изменение углов связи W-O понижает симметрию соединения и уменьшает возможность появления дополнительных колебаний, активных в спектре КР.

Рассмотренная выше симметрия октаэдра включает невырожденную, дважды вырожденную (E) и трижды вырожденную (F)

формы колебаний частиц. Эти нормальные колебания атомов изображены на рис. 4.11. Можно предположить, что понижение симметрии молекулы снимает это вырождение, что приводит к расщеплению полос и увеличению числа нормальных колебаний для структуры WO₆ до $3N - 6 = 15$, где $N = 7$. Например, соединением октаэдрической симметрии является кристаллический WO₃, который имеет полосы колебаний в спектре КР при 807, 712 и 263 см⁻¹ [124]. Кроме этих трех полос низкочастотная область спектра КР содержит многочисленные полосы, отвечающие колебаниям кристаллической решетки. Атом вольфрама с октаэдрической координацией входит в структуру другого соединения - Li₆WO₆ [125], у которого трем активным в спектре КР колебаниям соответствуют полосы с максимумами при 740 (A_{1g}), 430 (E_g) и 360 см⁻¹ (F_{2g}). Примером тетраэдрического атома вольфрама служит Na₂WO₄ [123, 126], у которого имеются полосы колебаний в спектре КР при 928 (A_2), 312 (E), 813 (F_2) и 373 см⁻¹ (F_2); эти нормальные колебания изображены на рис. 4.12. Другими соединениями вольфрама с тетраэдри

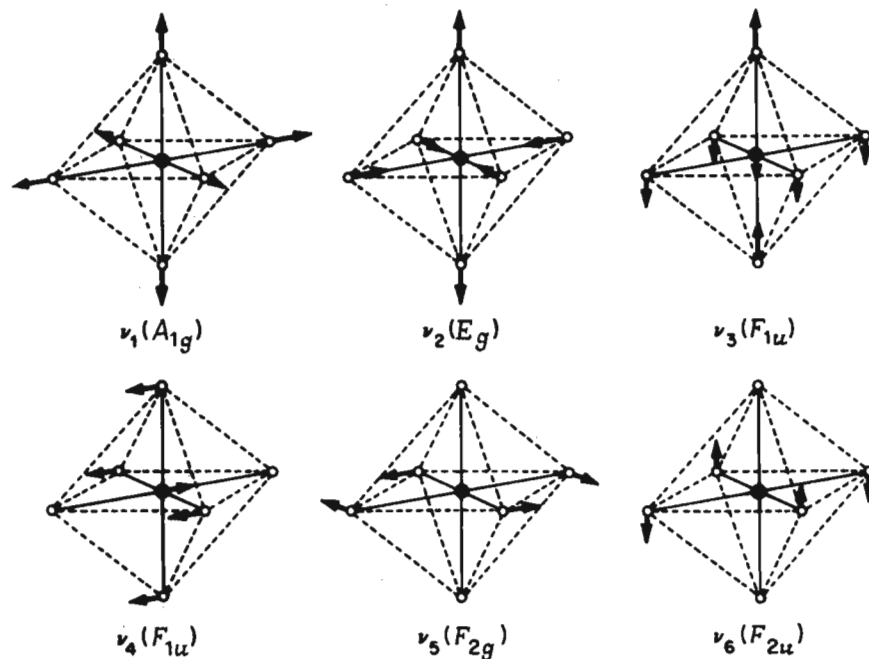


Рис. 4.11. Формы нормальных колебаний в октаэдрической структуре WO₆.

ческой координацией атома W являются $PbWO_4$, $CaWO_4$ и т. д., имеющие структуру шеелита и состоящие в ряде случаев из тетраэдров искаженной формы [127 - 129].

По своим химическим свойствам молибден и вольфрам близки и, следовательно, могут быть также близки молекулярные поверхностные структуры нанесенных оксидов молибдена и вольфрама. И это действительно так. Еще до 1973 г. Билоен и Потт [130], исследуя методом РФЭС восстановление нанесенного вольфрама, обнаружили, что носитель Al_2O_3 повышает устойчивость к восстановлению по сравнению с восстановлением объемной фазы WO_3 . Изучение WO_3/Al_2O_3 (при концентрациях WO_3 от 2 до 29 масс. %) методом спектроскопии КР показывает [131 - 133], что частота наиболее интенсивной полосы увеличивается на 35 см^{-1} с ростом концентрации WO_3 . При самом высоком содержании WO_3 эта полоса имеет максимум при 973 см^{-1} и относится к валентному колебанию W-O атома вольфрама с октаэдрической координацией. Это отнесение по одной только полосе при 973 см^{-1} проведено на основе сопоставления со спектрами КР образцов MoO_3/Al_2O_3 и хорошо известными спектрами кристаллов и растворов.

Данные РФЭС восстановленных образцов WO_3/Al_2O_3 свидетельствуют о наличии соединения $Al_2(WO_4)_3$ [130]. Напротив, авторы работы [134] не обнаружили такого соединения, но об-

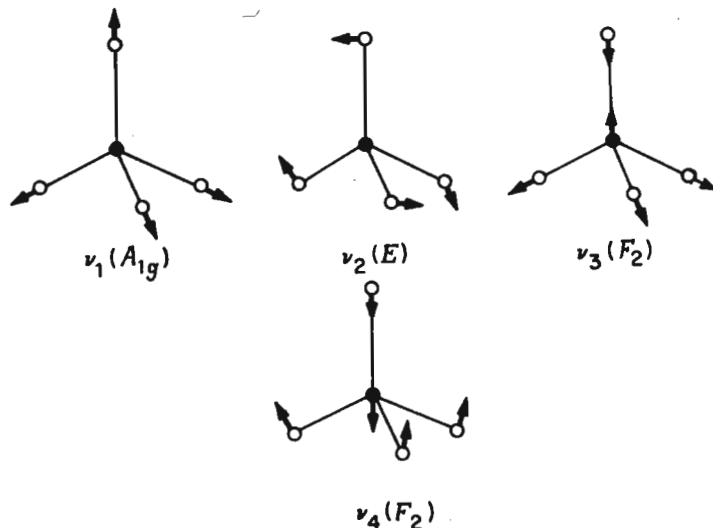


Рис. 4.12. Формы нормальных колебаний в тетраэдрической структуре WO_4 .

наружили высокодисперсные соединения оксвольфрама с широкой и интенсивной полосой КР в области $965 - 990\text{ см}^{-1}$, что согласуется с данными Томаса и сотр. [131 - 133]. С повышением концентрации WO_3 эта полоса смещалась в высокочастотную область спектра. Предполагалось, что соединения имеют тетраэдрическую структуру. Искжение симметрии T_d иона WO_4^{2-} , по мнению авторов, должно приводить к увеличению порядка двойной связи и, следовательно, к увеличению частоты колебаний.

Структура иона вольфрама в водном растворе зависит от pH раствора в соответствии с равновесной реакцией [135, 136]



Полосы спектра КР тетраэдрического иона WO_4^{2-} отвечают симметричным ($\nu_1 = 931\text{ см}^{-1}$) и антисимметричным ($\nu_3 = 830\text{ см}^{-1}$) валентным колебаниям W-O и деформационным колебаниям W-O ($\nu_2 = \nu_4 = 324\text{ см}^{-1}$). Основные полосы КР иона $W_{12}O_{42}^{12-}$ лежат при 977 , 963 и 166 см^{-1} [137]; последняя из них приписывается деформационному колебанию связи W-O-W. При искажении угла связи и при взаимодействии с поверхностью носителя Al_2O_3 может происходить увеличение числа возможных колебаний атомов в соединениях тетраэдрической и октаэдрической структур. В работе [138] спектр КР образца WO_3/Al_2O_3 с полосами при 973 и 333 см^{-1} интерпретируется как спектр тетраэдрических структур оксида молибдена, у которых частоты валентных и деформационных колебаний связи W-O увеличиваются на 4% по сравнению с частотами соответствующих колебаний иона WO_4^{2-} в водном растворе.

Данные РФЭС и спектроскопии рассеянных ионов для WO_3/Al_2O_3 (удельная поверхность Al_2O_3 составляет $190\text{ м}^2/\text{г}$) свидетельствуют об образовании монослоя оксида молибдена при концентрации WO_3 около 24 масс. % [138]. На образование кристаллического WO_3 октаэдрической структуры в катализаторах с содержанием WO_3 от 15 до 24% указывает наличие в спектрах КР полос при 807 , 710 и 272 см^{-1} . Однако соединения, обуславливающие эти полосы, обладают крайне низкой способностью к восстановлению по сравнению с кристаллическим WO_3 [139]; из этого следует, что отнесение полос в спектре КР отвечает октаэдрическим структурам WO_3 , взаимодействующим с носителем. При концентрациях WO_3 выше 24% (теоретического уровня монослойного заполнения) в спектре КР возрастает интенсивность полос кристаллического WO_3 , что сопровождается увеличением восстановительной способности частиц оксида вольфрама с переходом в W^0 . Структура этих частиц WO_3 вплоть

до 65%-ного заполнения от теоретического монослоя сохраняется тетраэдрической, а в интервале между этой величиной и монослоем переходит в октаэдрическую и затем в трехмерный WO_3 . Соединение $Al_2(WO_4)_3$ не обнаружено, и вообще его существование установлено только в некоторых работах [131].

Сальвати и сотр. [138] не наблюдали смещения полосы валентных колебаний концевых групп $W=O$ в зависимости от концентрации оксида вольфрама. По данным других исследований таких катализаторов [140 - 143], эта полоса колебаний чувствительна к гидратации - дегидратации катализаторов. В качестве примера на рис. 4.13 показано изменение вида спектра катализаторов WO_3/Al_2O_3 при прокаливании в $^{18}O_2$ и последующей обработке в $H_2^{18}O$. На первой стадии прокалывания происходит, по-видимому, дегидратация поверхностных соединений с замещением ^{16}O на ^{18}O . В результате такого обмена частота валентных колебаний концевых $W=O$ должна уменьшаться пропорционально $(16/18)^{1/2}$. Это действительно и наблюдается: полоса при 1015 см^{-1} для дегидратированного катализатора при замещении кислорода на ^{18}O смещается до 960 см^{-1} , а полоса деформационных колебаний связи $W=O$ с максимумом при 350 см^{-1} для дегидратированного катализатора смещается до 329 см^{-1} . Соответственно выдерживание замещенного на ^{18}O катализатора в $H_2^{18}O$ приводит к смещению полосы 960 см^{-1} до 914 см^{-1} , в то время как выдерживание в $H_2^{16}O$ дает снижение этой же частоты валентных колебаний концевых связей $W=O$ только до 950 см^{-1} . Данные спектроскопии рассеянных ионов, а также нечувствительность положения полосы валентных колебаний $W-O-Al$ с максимумом при 850 см^{-1} к гетерообмену ^{16}O на ^{18}O показывают, что изотопный обмен распространяется лишь на концевые связи $W=O$ и свидетельствует о зондировании методом спектроскопии КР состояния частиц, находящихся на поверхности катализаторов. В других экспериментах с помощью спектроскопии рассеянных ионов для WO_3/Al_2O_3 подтверждена высокая чувствительность и информативность спектроскопии КР для исследования диспергированных на поверхности носителя частиц оксида вольфрама [144].

Обычно частота валентных колебаний связи металл - кислород в концевых фрагментах в катализаторах WO_3/Al_2O_3 выше, чем в MoO_3/Al_2O_3 [138, 142 - 145]. Характеристики спектров КР образцов WO_3/Al_2O_3 , обработанных в H_2 , кратко обсуждены в работе [44]. Обнаружено уменьшение интенсивности полосы колебаний концевой связи $W=O$ (1000 см^{-1}) после обработки водородом при 450°C с одновременным увеличением интенсивности полосы в области $800 - 950\text{ см}^{-1}$. Последующая обработка кислородом этих восстановленных в H_2 катализаторов приво-

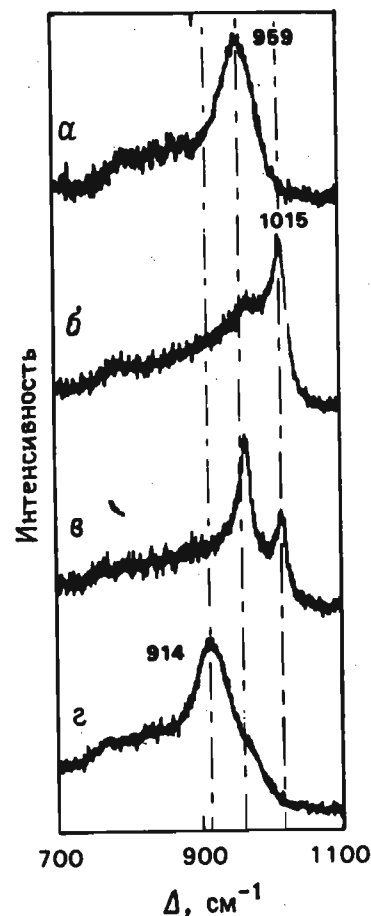


Рис. 4.13. Спектры КР катализатора 15% WO_3/Al_2O_3 : а - после его выдерживания на воздухе в течение четырех месяцев; б - после обработки в $^{18}O_2$ (760 мм рт. ст.) при 500°C в течение 20 ч; в - после обработки в $^{18}O_2$ (760 мм рт. ст.) при 500°C в течение 70 ч; г - образец получен изотопным обменом после выдерживания в $H_2^{18}O$ (10 мм рт. ст.) при 25°C в течение 2 ч [142].

дила к тому, что спектр КР принимал вид исходного спектра обычного прокаленного образца.

Имеется очень интересная статья Хорсли и сотр. [146] по исследованию катализаторов WO_3/Al_2O_3 с эффективным сочетанием спектроскопии КР и структуры ближнего края рентгеновского поглощения. Оказалось, что катализаторы с 2 и 10%

WO_3 на Al_2O_3 (удельная поверхность носителя $180 \text{ м}^2/\text{г}$) в различных количествах содержат тетраэдрические соединения в мономерной и димерной формах, а также октаэдрические соединения. Гидратация прокаленных катализаторов сопровождалась повышением степени координации, т. е. поверхностные соединения тетраэдрической структуры переходили в октаэдрическую структуру. Методом только спектроскопии КР [142] не удалось выяснить, являются ли наблюдаемые сдвиги полос при гидратации - дегидратации следствием изменения координации или изменения порядка связей концевых групп $\text{W}-\text{O}$ в результате образования водородной связи с молекулой H_2O .

Как уже отмечалось в работе [146], трудно провести деление вольфрамата на тетраэдрический и октаэдрический по положению характеристической высокочастотной полосы, хотя обычно эта полоса характеризует высший порядок связи атомов в образце. Так, в табл. 4.4 приведены соединения, имеющие эту высокочастотную полосу. Видно, что наблюдаемые частоты сильно перекрываются, хотя полосы вольфрама с октаэдрической координацией лежат ниже 910 см^{-1} , а с тетраэдрической - выше 980 см^{-1} . Для соединений смешанной структуры, имеющих октаэдрическое и тетраэдрическое строение, например $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ [146 - 148], в спектрах КР содержатся полосы, отражающие стехиометрию частиц различной координации. Интенсивности полос, принадлежащих WO_4 и WO_6 , в случае кристаллов различаются - полосы WO_6 относительно малоинтенсивны по сравнению с полосами WO_4 . Однако такая закономерность может и не выполняться для высокодисперсных частиц. Например, по дан-

Таблица 4.4. Высокочастотные полосы спектра КР соединений оксида вольфрама тетраэдрической и октаэдрической конфигураций

Октаэдрические соединения	ν , см^{-1}	Тетраэдрические соединения	ν , см^{-1}
Li_2WO_6	740	CaWO_4	913
WO_3	805	Cs_2WO_4	920
FeWO_4	856	Na_2WO_4	928
CoWO_4	886	BaWO_4	940
MnWO_4	886	$\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$	1026
NiWO_4	893	$\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$	1060
CuWO_4	908	PdWO_4	905
H_2WO_4	951	$(\text{WO}_4)^{2-}$	931
$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2(\text{W}_3\text{O}_{10})_4$	980		

ным Сальвати и сотр. [138], устойчивые к восстановлению частицы, аналогичные WO_3 с октаэдрической координацией, легче регистрировать по спектрам КР, чем соответствующие частицы тетраэдрической координации. При взаимодействии MoO_3 и WO_3 с поверхностью носителя сохраняются их тетраэдрическая и октаэдрическая структуры, но сечение КР уменьшается более чем на два порядка по сравнению с соответствующей структурой октаэдра в кристаллах MoO_3 и WO_3 [46, 140].

$\text{NiO} - \text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Исследований спектров КР катализаторов $\text{Ni} - \text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ очень мало. В работах [148, 149] сообщается, что введение Ni в катализатор промотирует реакцию гидрообессеривания тифена, причем наибольший промотирующий эффект достигается при атомном соотношении $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{W})$ около 0,3. Это соотношение близко к оптимальному значению для $\text{Ni} - \text{Mo}$ -катализаторов [111 - 113]. По данным исследований $\text{NiO} - \text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [138, 150, 151], выполненных методом РФЭС, наличие иона Ni^{2+} , встроенного в поверхностный слой оксида вольфрама, повышает восстановительную способность последнего. Из результатов работы [134] следует, что спектр КР $\text{NiO} - \text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ существенно не отличается от спектра КР

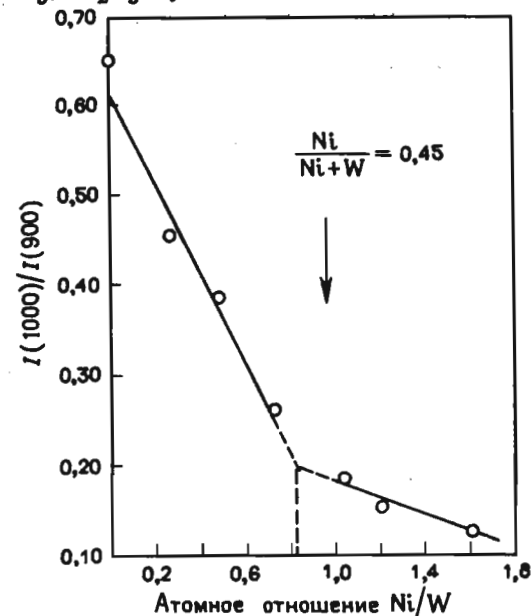


Рис. 4.14. Зависимость отношения интегральных интенсивностей полос 1000 и 900 см^{-1} (в области $850 - 950 \text{ см}^{-1}$) от атомного соотношения Ni/W для катализатора $\text{NiO} - \text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

$\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, а сдвиги полос валентных колебаний $\text{W}=\text{O}$ при 970 см^{-1} в зависимости от содержания WO_3 аналогичны сдвигам, наблюдаемым для $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Правда, последние исследования спектров КР $\text{NiO} - \text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ показали [152], что для выдержанных на воздухе и гидратированных катализаторов частота валентных колебаний связи $\text{W}=\text{O}$ зависела от концентрации NiO . Сдвиг частоты означает, по-видимому, увеличение степени гидратации фрагментов $\text{W}=\text{O}$ в зависимости от роста концентрации NiO . Кроме того, при дегидратации катализаторов состава $0 - 11\% \text{ NiO}/20\% \text{ WO}_3$ появлялась характеристическая полоса валентных колебаний $\text{W}=\text{O}$ при 1010 см^{-1} .

Очень слабая полоса в области частот $800 - 950 \text{ см}^{-1}$ увеличивала свою интенсивность с ростом концентрации NiO . Аналогично графику, представленному для $\text{NiO} - \text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ на рис. 4.10, зависимость относительной интенсивности от атомного соотношения никеля и вольфрама для $\text{NiO} - \text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ показана на рис. 4.14. При атомном соотношении $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{W}) = 0,45$ на графике имеется излом; при том же атомном соотношении наблюдается максимум каталитической активности реакции гидрирования в процессе ожижения угля (рис. 4.15). Следовательно, взаимодействие никеля с поверхностными структурами оксида вольфрама может быть схожим с наблюдаемым в $\text{Ni} - \text{Mo}$ -катализаторах. Действительно, данные спектроскопии, приведенные на рис. 4.14, свидетельствуют о прямом взаимодействии Ni с концевыми фрагментами $\text{W}=\text{O}$.

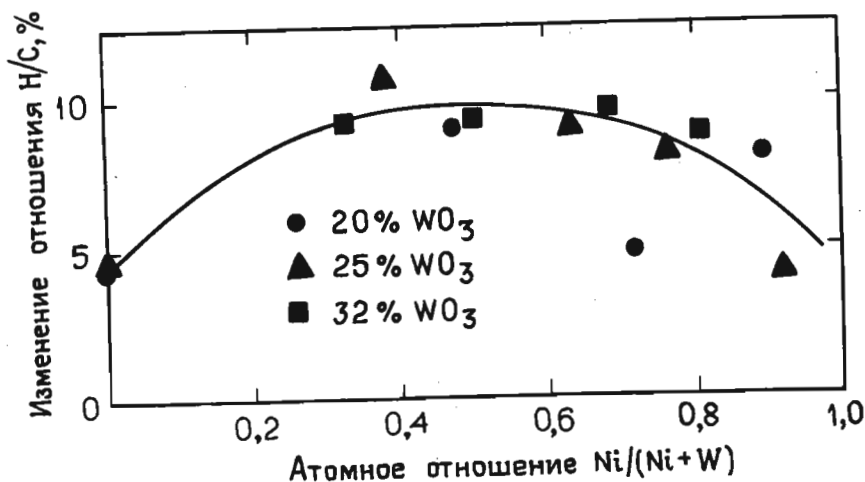


Рис. 4.15. Зависимость гидрирующей активности осерненного катализатора $\text{Ni} - \text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ от молярного соотношения $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{W})$. Максимум активности соответствует излому на графике зависимости, представленной на рис. 4.14.

WO_3/SiO_2 . Исследования WO_3/SiO_2 [153, 154] указывают на присутствие кристаллической фазы оксида вольфрама и его высокодисперсной поверхностной фазы. Поверхностные соединения идентифицированы как полимерные комплексы искаженной октаэдрической структуры.

Заключение по катализаторам на основе оксида вольфрама. Данные спектроскопии КР, полученные для катализаторов из нанесенного оксида вольфрама, бесспорно, являются уникальными, так как дают информацию о поверхностной и объемной молекулярных структурах нанесенной фазы, взаимодействии оксида вольфрама с носителем и промоторами. Было показано, что концентрации этих фаз могут быть определены количественно и их значения хорошо согласуются с результатами других спектроскопических методов. В отличие от многих методов исследования поверхности, не позволяющих установить характер взаимодействия $\text{Ni} - \text{W}$, $\text{Ni} - \text{Mo}$ или $\text{Co} - \text{Mo}$, в значительной степени определяющего каталитическую активность таких систем, спектроскопия КР дает возможность при соответствующем улучшении техники эксперимента идентифицировать активные фазы на поверхности этих катализаторов. И такие исследования продолжаются, а полученные в будущем результаты могут быть самыми удивительными и многообещающими.

Нанесенный оксид рения

$\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$. Нанесенные катализаторы на основе оксида рения довольно активны в реакции метатезиса алкенов [155], и, кроме того, введение Re в катализаторы $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ приводит к увеличению активности биметаллических катализаторов риформинга [156 - 158]. При высоких концентрациях рения (~ 26 масс. %) на поверхности Al_2O_3 отсутствуют характерные для оксида алюминия гидроксильные группы вследствие образования связи между группами OH и рением [159]. На основании данных лазерной спектроскопии КР для $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ авторы работы [160] сделали вывод, что оксид рения находится в виде тетраэдрических ионов ReO_4^- , слабо взаимодействующих с носителем. Это отнесение основывалось на очень точном совпадении спектров КР Re_2O_7 (16 - 18%)/ Al_2O_3 со спектрами NH_4ReO_4 и ионов ReO_4^- в водных растворах [115, 161 - 163]. У кристаллического NH_4ReO_4 основные полосы КР имеют максимумы при 965 см^{-1} (ν_s, ReO), 911 и 890 см^{-1} (ν_{as}, ReO) и 339 и 332 см^{-1} (деформационное колебание $\text{O}-\text{Re}-\text{O}$), а для водного раствора соответствующие полосы лежат в области 970 , 916 и 332 см^{-1} . Для нанесенной фазы получены частоты 968 , 916 и 328 см^{-1} , не зависящие от концентрации оксида рения.

Авторы работы [164] считают, что при низких концентрациях Re_2O_7 ($\sim 1,2 - 5,5\%$) частицы оксида рения представляют собой двумерную поверхностную фазу и трехмерные кристаллиты. Трехмерную фазу Re_2O_3 наблюдали также в работе [165], но лишь при содержании оксида рения, большем 17 масс. %. Для носителя Al_2O_3 с удельной поверхностью $\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$ содержание Re_2O_7 ~ 20 масс. % ($> 5 \cdot 10^{20}$ атом $\text{Re}/\text{г}$) соответствует теоретически рассчитанному монослойному покрытию носителя оксидом рения [166]. Авторами работы [167] был получен оксид рения на носителе разработанным ими методом пропитки Al_2O_3 в условиях равновесной адсорбции ниже изоэлектрической точки носителя. Спектры КР этих образцов свидетельствуют о существовании при покрытиях, меньших 60% монослоя, только мономерных тетраэдрических ионов ReO_4^- . Из

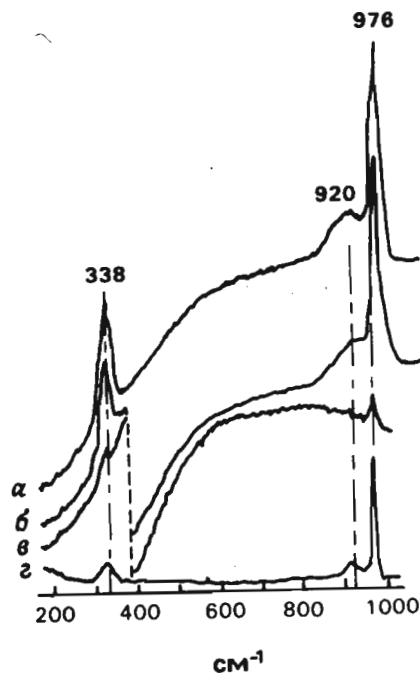


Рис. 4.16. Спектры КР, полученные на воздухе для прокаленных (500°C) образцов ReA-0,3 (а), ReA-1,2 (б), ReA-2,9 (в) при pH 9,0, 4,4 и 4,2 соответственно, а также спектр КР 0,1 М раствора перрената аммония NH_4ReO_4 (г). Образец ReA-2,9 приготовлен из 0,5 М раствора NH_4ReO_4 ; повышенное содержание в нем Re объясняется большей концентрацией раствора в порах носителя [167].

электронных абсорбционных спектров тех же катализаторов в видимой области следует, что симметрия иона ReO_4^- сильно искажена. Это изменение симметрии с переходом от группы T_d к C_{2v} или C_{3v} тем не менее не приводит к появлению новых, запрещенных симметрий T_d , полос в спектре КР. Эти же авторы исследовали влияние гидратации - дегидратации катализатора на спектры КР $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$. Данные рис. 4.16 иллюстрируют влияние дегидратации образца на спектр КР, проявляющееся в увеличении частоты валентных колебаний связи $\text{Re}=\text{O}$ с 976 до 1015 см^{-1} , расщеплении полосы 338 см^{-1} в гидратированном образце на две компоненты с частотами 313 и 343 см^{-1} и появлении двух новых полос при 800 и 895 см^{-1} . Увеличение частоты колебаний связи $\text{Re}=\text{O}$ после дегидратации образца, по мнению ряда авторов, связано с удалением H_2O и соответствующим увеличением порядка связи концевых групп $\text{Re}=\text{O}$ [39, 114, 140 - 143]. Полоса при 800 см^{-1} отнесена к колебаниям связи $\text{Al}-\text{O}-\text{Re}$.

Нанесенный оксид ванадия

$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$. Массивный оксид ванадия - активный катализатор селективного окисления углеводородов, а нанесенный на TiO_2 обладает еще большей активностью, чем массивный V_2O_5 [168 - 170], являясь наиболее предпочтительным катализатором парциального окисления орто-ксилола во фталевый ангидрид. По характеристикам спектров КР свежеприготовленный $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ представляет собой две формы оксида ванадия: поверхностный оксид ванадия, связанный с носителем, и кристаллический V_2O_5 [171]. Сильные взаимодействия $\text{V}-\text{TiO}_2$ наблюдаются после высокотемпературной обработки этих катализаторов. Например, установлено [171 - 174], что по мере восстановления поверхности оксида ванадия структура анатаза переходит в структуру рутила, а ванадий встраивается в решетку TiO_2 , образуя $\text{V}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$. Спектры КР анатаза хорошо известны и содержат основные полосы при 643, 520, 399, 199 и 144 см^{-1} ; наиболее интенсивный пик кристаллического V_2O_5 при 997 см^{-1} приписывается валентным колебаниям связи $\text{V}=\text{O}$ [124, 143].

Детальное исследование образования структур активной фазы в катализаторах $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, приготовленных пропиткой солью щавелевой кислоты, выполнено в работах [175 - 177]. На рис. 4.17 показано влияние прокаливания катализаторов на характеристики лазерных спектров КР. При температуре прокаливания, близкой к 200°C (соответствующей температуре разрушения соединения - предшественника V_2O_5), появляется полоса с максимумом при 997 см^{-1} , а при $T \sim 575^\circ\text{C}$ эта полоса и, следова-

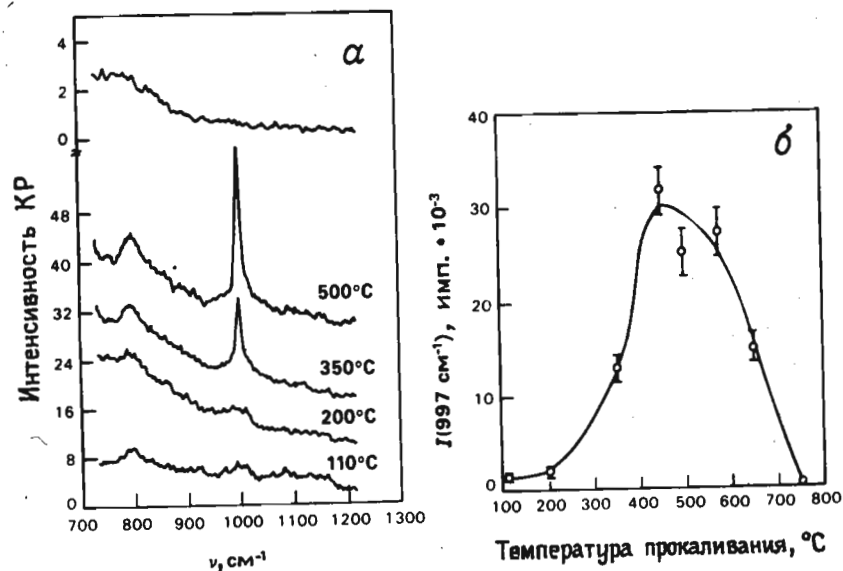


Рис. 4.17. Спектры КР с лазерным возбуждением, полученные для прокаленного при различных температурах анатаза, 7% V_2O_5/TiO_2 (а), и зависимость интенсивности полосы 997 cm^{-1} объемной фазы V_2O_5 в 7% V_2O_5/TiO_2 от температуры прокаливании (б) [175].

тельно, кристаллическая фаза V_2O_5 исчезают. Было также установлено, что от температуры прокаливании катализатора зависит конверсия орто-ксилола. При температурах 350 - 575°C уменьшается величина удельной поверхности TiO_2 с одновременным увеличением в спектре КР интенсивности полосы кристаллического V_2O_5 , а при температурах 575 - 750°C происходит реакция в твердой фазе V_2O_5 с TiO_2 [172 - 174]. Из данных рис. 4.17 также видно, что с увеличением температуры прокаливании наблюдается разрушение кристаллической структуры V_2O_5 (при $T \geq 575^\circ C$) и образование $V_xTi_{1-x}O_2$.

Идентификация кристаллической фазы V_2O_5 и поверхностных структур V_2O_5 , основанная на анализе полос в спектре КР, лежащих в области 900 - 1000 cm^{-1} , явилась предметом обсуждения в статье [177]. Например, при концентрациях V_2O_5 на анатазе с удельной поверхностью 8,5 m^2/g , меньших теоретического монослоя, рассчитанного для площадки V_2O_5 , равной 0,105 nm^2 , в спектрах КР имеется широкая полоса, максимум которой лежит в области 920 - 970 cm^{-1} . А при содержании ~1,3 масс. % V_2O_5 , приблизительно соответствующем указанно-

му теоретическому монослою, наблюдается появление полосы 997 cm^{-1} кристаллического V_2O_5 . Эти данные спектроскопии КР, сопоставленные с активностью катализаторов в реакции окисления орто-ксилола [177], демонстрируют очень хорошую корреляцию между процентом превращения и особенностями структуры активной фазы катализатора.

Было найдено [143], что гидратированная поверхность нанесенного на TiO_2 оксида ванадия дает в спектре КР две относительно широкие полосы при 795 и 930 cm^{-1} , которые после дегидратации переходят в синглетную полосу при 1030 cm^{-1} . Такое спектральное проявление - увеличение частоты после прокаливании катализатора в условиях *in situ* - наблюдалось и для нанесенных на Al_2O_3 оксидов MoO_3 , WO_3 и Re_2O_7 . Следовательно, как отмечалось [143], по сдвигу частот валентных колебаний концевых связей $M=O$ (M - металл) при переходе образца из гидратированного состояния в дегидратированное можно судить о том, находятся ли нанесенные частицы активной фазы в высокодисперсном состоянии или представляют собой кристаллические образования. Тем не менее у нанесенного оксида ванадия спектры КР могут быть в значительной степени похожи на спектры массивного V_2O_5 , но нанесенный V_2O_5 не обладает характерной для массивного V_2O_5 восстановительной способностью, проявляющейся в спектрах КР. Это различие является следствием довольно большого сечения КР у объемного V_2O_5 по сравнению с нанесенным оксидом ванадия. Увеличение устойчивости к восстановлению у нанесенного V_2O_5 может быть обусловлено как искажением связей в структуре V_2O_5 , так и взаимодействием частиц, подобных V_2O_5 , с носителем. Поэтому при получении спектров КР нанесенного V_2O_5 требуется тщательный анализ возможного уширения или расщепления полосы спектра КР.

Спектроскопия КР применялась также для изучения образования в катализаторах металлического ванадия, который приводит к их дезактивации. Так, ванадий является каталитическим ядом для катализаторов каталитического крекинга в псевдоожиженном слое. Данные по отравлению катализаторов будут описаны в последнем разделе этой главы.

Другие катализаторы

Методом спектроскопии КР были исследованы и многие другие типы катализаторов. Ниже в кратком изложении приведены результаты некоторых исследований, имеющих непосредственное отношение к катализу.

Оксиды гафния и циркония. В работах [178, 179] исследо-

вались каталитические свойства и селективность образования олефинов при дегидратации октанола-2 на массивных ZrO_2 и HfO_2 , а также на смешанных системах ZrO_2 - HfO_2 . Установлено, что селективность в случае смешанных катализаторов зависит от их состава, причем выход октена-1 падает на 50% у образцов с относительным содержанием $Zr/(Zr + Hf)$ меньше 0,8. Такие каталитические системы HfO_2 - ZrO_2 аналогичны идеальным металлическим сплавам в силу практически одинаковых размеров ионов, валентности и структуры оксидов Hf и Zr. Кроме того, система ZrO_2 - HfO_2 образует твердые растворы во всей области мольных соотношений $Zr/(Zr + Hf)$ от 0 до 1, анализ которых методом спектроскопии КР дает последовательные сдвиги полос спектра с изменением соотношений компонентов, а не расщепление полос [180, 181]. Указанные монотонные сдвиги частот при переходах чистый компонент - смесь ($ZrO \rightarrow ZrO_2$ - $HfO_2 \rightarrow HfO_2$) подтвердились в работе [182]. Непрерывное изменение стехиометрии твердого раствора, регистрируемое методом КР [182] и другими методами исследования поверхности - спектроскопии рассеянных ионов и оже-спектроскопии [178, 179], не позволяет выделить структурно-химические особенности этих объектов, обуславливающие ступенчатое изменение селективности при дегидратации спирта.

Оксид хрома. Результаты КР- и ИК-спектроскопических исследований катализаторов, содержащих оксид хрома, суммированы в работе [183]. Из этих результатов видно, что для выяснения структурных характеристик нанесенной фазы использование спектроскопии КР предпочтительнее, чем ИК-спектроскопии. Существование в NiO - $Cr_2O_3/MgSiO_3$ ионов CrO_4^{2-} было доказано на основании совпадения спектров катализатора со спектрами стандартных соединений Na_2CrO_4 , $MgCrO_4$ и $Al_2(CrO_4)_3$. Структура CrO_4^{2-} была обнаружена в нанесенном на оксид алюминия оксиде хрома [134, 184]. У свободного иона CrO_4^{2-} с симметрией T_d имеются две полосы при 847 и 884 cm^{-1} , приписанные нормальным колебаниям групп A и T_2 соответственно [185, 186]. При взаимодействии таких ионов с носителем их симметрия искажается, что приводит к появлению асимметричной полосы в области 820 cm^{-1} . Для нанесенного катализатора в спектре КР отсутствовали ожидаемая полоса симметричных валентных колебаний CrO в Cr_2O_7 при 900 cm^{-1} [187] и не характерные для CrO_2 и Cr_2O_3 колебания связи $Cr-O$ в области частот 750 - 900 cm^{-1} [188, 189]. ИК-спектры подтвердили этот результат. Имеющиеся в спектре КР пики при 585 и 545 cm^{-1} указывали на присутствие $Cr(OH)_3$. В катализаторе NiO - $Cr_2O_3/MgSiO_3$ в условиях метанирования исчезала полоса 820 cm^{-1} , что обусловлено восстановлением Cr^{6+} до Cr^{3+} или Cr^{2+} , а полосы $Cr(OH)_3$

сохранялись и после этих испытаний образца. В ходе катализа на поверхности происходило отложение углерода, о чем свидетельствовали обнаруженные в спектре КР полосы с максимумами при 1600 и 1375 cm^{-1} . Более подробно эти полосы углеродных соединений не интерпретировались.

Оксиды сурьмы, олова и титана. Комплексное исследование структурных особенностей оксидных катализаторов Sn - Sb и Sb - Ti , используемых для окисления пропилена, с помощью КР-, ИК- и оже-спектроскопии и дифракции рентгеновских лучей выполнено сравнительно недавно [190]. Добавка только 5 - 10 ат. % оксида Sb в SnO_2 приводит к полному исчезновению характеристических полос SnO_2 [191] с максимумами при 775, 630 и 475 cm^{-1} . С повышением концентрации оксида сурьмы имеющиеся в спектре широкие полосы при 735 и 450 cm^{-1} становятся более интенсивными, но эти полосы, учитывая их положение, не являются полосами а) Sb_2O_3 с максимумами при 410, 470 и 610 cm^{-1} [192], б) Sb_2O_5 с максимумами при 422, 510, 590 и 817 cm^{-1} [193], в) Sb_6O_{13} с максимумами при 420, 470, 550 и 850 cm^{-1} [189]. Исходя из этого сделано заключение, что поверхность оксида сурьмы аморфна. Более того, ионы сурьмы встраиваются в решетку SnO_2 , образуя твердый раствор неопределенной структуры. Для катализаторов оксид сурьмы/ TiO_2 обнаружены только полосы, принадлежащие носителю (структуре анатаза). Эти очень скромные, но важные результаты все же проясняют структуру таких катализаторов. Считается, что активность катализатора Sn - Sb в реакции окисления определяется в основном активностью оксида олова, а в отношении образования акриальдегида - активностью оксида сурьмы.

Оксид лантана и палладий. Обсуждены [194] химические реакции, происходящие в процессе приготовления нанесенного на SiO_2 и La_2O_3 палладиевого катализатора, в соответствии со спектрами КР. Было показано, что данный катализатор обладает высокой активностью и селективностью в синтезе CH_3OH из синтез-газа [195, 196]. Вид спектра оксида лантана, используемого в качестве носителя, зависел от степени его гидратации с дефлегмацией в кипящей воде. Определялись положения в спектре полос в ходе последовательного разложения гидроксида: $La(OH)_3 \rightarrow [La(OH)_2]_2O \rightarrow LaO(OH) \rightarrow La_2O_3$. Эти характеристики представлены в табл. 4.5. Дополнительно к этим данным о состоянии носителя в условиях *in situ* получены спектры после пропитки носителей SiO_2 и La_2O_3 раствором H_2PdCl_4 , из которых следует, что $PdCl_2$ находится в α - и β -формах и образуется на SiO_2 , а не на La_2O_3 . α -Форма $PdCl_2$ имеет полосы КР при 274, 313 и 370 cm^{-1} , а β -форма - при 147, 206 и 278 cm^{-1} [197 - 202]. Эти две формы регистрируются методами

Таблица 4.5. Положение полос (см^{-1}) спектра КР в продуктах разложения гидроксида лантана

$\text{La}(\text{OH})_3$	$[\text{La}(\text{OH})_2]_2\text{O}$	$\text{LaO}(\text{OH})$	La_2O_3
140	122	122	107
	133	131	
227	200	191	195
	227	216	
283	278		
	306	306	
342	339	340	
450	378	378	410
	423	423	
603			

спектроскопии КР и дифракции рентгеновских лучей. Прокаливание при 500°C приводит к разложению хлорида палладия, но по спектрам КР образования PdO не было обнаружено.

Нанесенный оксид титана

Авторы работы [203] использовали метод спектроскопии КР для исследования процесса приготовления катализатора, изучая взаимодействие TiCl_4 и HCl с SiO_2 . При концентрациях титана от 0,1 до 0,25 М в спектре КР имела только одна полоса с максимумом при 970 см^{-1} , связанная с валентными колебаниями связи $\text{Ti}=\text{O}$ в TiO_2^{2+} [204]. При концентрациях титана от 0,5 до 1,0 М появлялись еще два пика при 395 и 910 см^{-1} , обусловленные симметричными и антисимметричными валентными колебаниями связи $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ в димерном ионе $(\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti})^{6+}$. Изменение концентраций HCl приводило к появлению полос, приписываемых олигомерной форме Ti в соединении типа $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Эти соединения разрушаются при взаимодействии с носителем SiO_2 , образуя аморфную и высокодисперсную фазу. После высокотемпературного ($\sim 550^\circ\text{C}$) прокаливания аморфной фазы в спектре появлялись полосы, характерные для структуры анатаза.

СПЕКТРЫ КР АДсорбированных МОЛЕКУЛ

Введение

Как уже отмечалось, при использовании лазерного возбуждения спектров КР катализаторов много проблем у исследователя

возникает из-за сильной флуоресценции. А при изучении адсорбции молекул на субмонослойном уровне трудности, связанные с флуоресценцией, становятся просто непреодолимыми. Поэтому в ранних работах по исследованию адсорбции молекул (с 1965 по 1977 г.) основное внимание было сосредоточено на простых объектах - аморфном оксиде кремния и оксиде алюминия, причем данные анализа спектроскопии КР сопоставлялись с богатыми данными ИК-спектроскопии, полученными для аморфных оксидных катализаторов. Особенно активно в этот период исследовались очень важные для катализа кислотные свойства поверхности аморфных носителей, а работы с применением спектроскопии КР еще только начинались.

Адсорбция молекул в качестве тестов кислотных и основных свойств катализаторов и носителей изучалась больше 70 лет. В результате были получены сведения о концентрации и силе кислотных центров, например, ответственных за превращения карбониевого иона углеводородов в таких реакциях, как крекинг, алкилирование, изомеризация, а также при дегидратации и дегидрировании спиртов, катализируемых кислотными и основными центрами соответственно. Традиционным спектроскопическим методом для изучения адсорбции была ИК-спектроскопия, позволяющая получать информацию не только о количестве адсорбированных молекул, но и о соотношении льюисовых и бренстедовых кислотных центров. Хотя много экспериментально неустраняемых трудностей иногда возникало из-за довольно сильного поглощения ИК-излучения носителем или самим катализатором, тем не менее небольшое значение сечения КР таких носителей давало надежду на преодоление связанных с образцом проблем. Спектроскопия КР в полной мере дополняет ИК-спектроскопию и детали молекулярной структуры соединений передает в той же степени, что и ИК-спектроскопия.

При изучении адсорбции небольшие сечения КР могут стать и недостатком, особенно в случае адсорбции на монокристаллах металлов или на носителях с низкой удельной поверхностью. Последние достижения техники эксперимента и теоретического анализа с учетом симметрии адсорбированных молекул и поверхностных соединений, а также правил отбора активных в спектре КР колебаний дали новый стимул для применения спектроскопии КР в изучении адсорбции. В настоящем разделе представлены результаты исследований методом спектроскопии КР адсорбции на гладких поверхностях вместе с результатами изучения адсорбции на носителях с развитой поверхностью.

Носители с высокой удельной поверхностью

Впервые данные исследований методом спектроскопии КР ад-

сорбции молекул ароматических углеводородов на носителях с развитой поверхностью, при получении которых использовано возбуждение светом ртутной лампы, опубликованы в работах [205 - 208]. Конечно, при использовании такого источника возбуждения возможности экспериментатора сильно ограничены, но эти работы были необходимы перед началом исследований с применением лазеров. В последующем развитии работ по лазерной спектроскопии впервые гелий-неоновый лазер для возбуждения КР адсорбированных молекул был использован Хендрой и Лоудером [209, 210]. Хорошая чувствительность на уровне $\sim 0,1$ монослойного заполнения была достигнута для адсорбированных на силикагеле брома, *транс*-дихлорэтилена, четыреххлористого углерода и ацетальдегида. Симметрия этих молекул была оптимальной для получения интенсивных сигналов КР даже в условиях возбуждения спектра низкочастотным He - Ne-излучением, при котором сечение КР становится неэффективным в силу зависимости интенсивности рассеянного света от частоты излучения в четвертой степени ($I \sim \nu^4$).

В 1970 и 1971 гг. Хендра и Лоудер опубликовали спектры КР CCl_4 , Br_2 , CS_2 , ацетонитрила и других веществ, адсорбированных на оксиде кремния и алюмосиликатах [211 - 213]. Они считали, что наблюдаемые спектры не могут принадлежать жидкой или газовой фазе этих веществ-адсорбатов, так как полосы были смещены относительно хорошо известных полос газофазных и жидких образцов и, кроме того, в спектрах появлялись или, наоборот, исчезали полосы некоторых нормальных колебаний молекул адсорбата. Полученные данные и их обсуждение явились первой попыткой сравнительного описания влияния хемосорбции и физической адсорбции на характеристики нормальных колебаний спектра КР.

Хендра и др. [214, 215] продолжили такие исследования, изучив методом спектроскопии КР хемосорбцию пиридина, адсорбированного на неорганических оксидах. Параллельно методом ИК-спектроскопии проводились исследования хемосорбции пиридина и идентификация льюисовых и бренстедовых кислотных центров оксидных катализаторов [216 - 221]. Наблюдаемые в спектрах полосы были приписаны колебаниям кольца молекулы пиридина в области 1000 см^{-1} и валентным колебаниям связи C-N в области 3000 см^{-1} . Характеристики спектров адсорбированного пиридина - ширина пика, его положение в спектре, относительные интенсивности - сравнивались с соответствующими значениями для жидкой фазы пиридина. Установлено, что степень взаимодействия пиридина с поверхностью оксидов определяется положением полос колебаний молекул, адсорбированных на льюисовых центрах; например, жидкий пиридин имеет

валентное колебание связи C-N с частотой 991 см^{-1} , в то время как для адсорбированного на оксиде титана пиридина этому колебанию соответствует частота 1016 см^{-1} , на оксиде алюминия - 1019 см^{-1} , на алюмосиликате - 1020 см^{-1} и на хлориде алюминия - 1023 см^{-1} . В первых работах по исследованию кислотности методом спектроскопии КР не были найдены полосы, чувствительные к бренстедовой кислотности, хотя и был обнаружен по спектрам физически адсорбированный пиридин или пиридин, связанный с поверхностью оксида через атом водорода. Большое значение проведенной работы, как и предполагали сами авторы, состояло в том, что метод спектроскопии КР позволял быстро зарегистрировать существенные изменения в колебательных спектрах адсорбированных молекул, обусловленные кислотными свойствами адсорбента, а также мог легко сочетаться с аппаратурой, позволяющей получать на тех же образцах изотермы адсорбции.

В работе [219] также методом спектроскопии КР изучались кислотные свойства Al_2O_3 . В ранних работах на Al_2O_3 изучались адсорбция нитробензола [220, 221], олефинов и нитрилов CH_3CN , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ [222]. Реакция нитрилов и олефинов на Al_2O_3 при 25°C , по-видимому, была первой реакцией, в ходе которой методом спектроскопии КР были обнаружены изменения в поверхностных соединениях.

В 1972 г. появилась работа Бюхлера и Туркевича [5], в которой были приведены спектры КР пористого стекла викор, а также спектральные характеристики различных адсорбатов. Свойства пористого стекла викор были изучены ранее методом ИК-спектроскопии [223, 224], и поэтому данные спектроскопии КР о состоянии молекул адсорбатов были ценными и позволяли сравнить возможности этих двух методов колебательной спектроскопии. Например, спектры КР адсорбированных ненасыщенных и галогенсодержащих молекул [225, 226], бензола [5, 223 - 227] и тиафена [228] сильно отличались от соответствующих спектров, полученных для веществ в жидкой фазе. Это указывало на широкие возможности применения спектроскопии КР для получения сведений о структуре адсорбированных молекул.

В работе [229] обнаружено более чем двухкратное увеличение интенсивности полос некоторых нормальных колебаний молекул CCl_4 в растворе, содержащем электронодонорные молекулы. Эти эффекты, объясненные наличием взаимодействий с переносом заряда, стали еще одним основанием для дальнейших исследований возможности неизвестного увеличения интенсивности полос колебаний в адсорбированных молекулах [230].

Были изучены полосы колебаний в спектрах КР насыщенных углеводородов и углеводородов, имеющих центр симметрии (на-

Таблица 4.6. Положение и относительные интенсивности полос спектров КР молекул веществ в жидком и адсорбированном на SiO_2 состояниях [230]

Вещество	Жидкость		Адсорбат		Отнесение
	ν , см^{-1}	$I_{\text{отн}}$	ν , см^{-1}	$I_{\text{отн}}$	
Бензол	609	0,02	607	0,11	$\nu_{18}(E_{2g})$
	990	1,00	991	1,00	$\nu_2(A_{1g})$
	1178	0,08	1176	0,21	$\nu_{17}(E_{2g})$
	1587	0,08	1586	0,16	$\nu_{16}(E_{2g})$
	1606	0,06	1607	0,13	$\nu_2 + \nu_{18}(E_{2g})$
	2947	0,12	2947	0,14	$2\nu_{13}(A_{1g}, A_{2g})$
	3060	1,48	3061	2,53	$\nu_1(A_{1g})$
CCl_4	216	0,37	218	0,68	$\nu_2(E)$
	313	0,37	313	0,71	$\nu_4(F_2)$
	453	1,00	460	1,00	$\nu_1(A_1)$
	456				
	460				
	759	0,34	760	0,38	$\nu_3(F_2)$, $\nu_1 + \nu_4(F_2)$
	789	0,38	790	0,61	
Тетрахлор-этилен	238	0,45	239	0,62	$\nu_3(A_g)$
	350	0,13	350	0,27	$\nu_6(B_{1g})$
	448	1,00	450	1,00	$\nu_2(A_g)$
	512	0,10	513	0,06	$\nu_8(B_{2g})$

пример, тетрахлорэтилена и бензола), адсорбированных на поверхности пористого стекла. В табл. 4.6 содержатся некоторые результаты этой работы. Из приведенных в таблице данных следует, что при адсорбции положения полос меняются незначительно (сдвиги на 1 - 3 см^{-1}) по сравнению с индивидуальными веществами, в то время как относительные интенсивности полос сильно изменяются. В соответствии с правилами отбора в молекулах, имеющих центр симметрии, колебания проявляются либо в ИК-спектре, либо в спектре КР. Для молекул, перечисленных в табл. 4.6, в случае их адсорбции на SiO_2 полосы обычно активных в ИК-спектре колебаний отсутствовали в спектрах КР. Следовательно, при адсорбции на SiO_2 взаимодействия типа адсорбат - адсорбент недостаточно сильны для того, чтобы существенно изменить симметрию молекул, в результате чего в спектре КР могли бы проявиться колебания, запрещенные правилами отбора. Анизотропное электростатическое поле, в котором находятся поверхностные молекулы адсорбата, рассматрива-

лось как важный фактор, определяющий соотношение интенсивностей полос.

Методом спектроскопии КР была изучена [231] адсорбция диоксида углерода, пропилена, ацетонитрила и акролеина цеолитами А и Y с одновременным анализом характеристик колебательных спектров самих цеолитов. Спектры КР адсорбированных молекул не отличались от спектров молекул в жидкой фазе, за исключением валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ в спектрах пропилена и валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ в спектрах ацетонитрила, что свидетельствовало о влиянии адсорбции.

Авторы работ [232, 233] методами КР- и ИК-спектроскопии исследовали адсорбцию ацетилена и диметилацетилена на цеолитах А и X. Для адсорбированного этилена в спектрах наблюдались пять основных типов колебаний молекулы C_2H_2 (C_2H_2 - центросимметричная молекула, принадлежащая к точечной группе $D_{\infty h}$ [234]). Частоты этих колебаний были значительно ниже частот молекул ацетилена в газе или жидкости. Полоса поглощения при 1950 см^{-1} запрещенного в ИК-спектре колебания ν_2 проявлялась в спектре адсорбированного C_2H_2 в результате нарушения симметрии адсорбированной молекулы. Такое изменение симметрии молекулы при адсорбции было рассмотрено теоретически путем анализа нормальных координат для молекул группы симметрии C_{2v} . Для этого типа симметрии молекула ацетилена также должна иметь линейные связи $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. Наблюдалось очень хорошее согласие между теоретически рассчитанными и экспериментальными частотами колебаний, которые для активных в спектре КР колебаний молекул, адсорбированных цеолитом NaA, имели следующие значения: $\nu_1(\text{C}-\text{H})$ - 3321 см^{-1} , $\nu_2(\text{C}\equiv\text{C})$ - 1953 см^{-1} , $\nu_4 - \delta(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C})$ - 642 см^{-1} . Согласно результатам работ [232, 233], наличие в цеолите обменных катионов (Li, Na, K, Cs, Mg, Ca и Ba) приводит к резкому изменению частоты симметричного валентного колебания $\nu_2(\text{C}\equiv\text{C})$ адсорбированной молекулы C_2H_2 .

Аналогичные изменения частот, индуцированные обменным катионом, получены для симметричного колебания кольца молекулы пиридина, адсорбированного цеолитом 13X [235]. Эта работа была логическим продолжением проведенного ранее исследования [236] адсорбции пиридина на цеолитах Y и поляризующего действия обменного катиона [236, 237]. В этих работах была показана прямая зависимость между частотой (ν_1) симметричных колебаний бензольного кольца и электростатическим потенциалом пары обменный катион - остов цеолита. Авторам работы [235] удалось установить распределение обменных катионов NH_4^+ , Cs^+ , K^+ , N^+ , Li^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} в цеолите Y по S_I - и S_{II} -центрам. Снижение частоты колебания ν_1

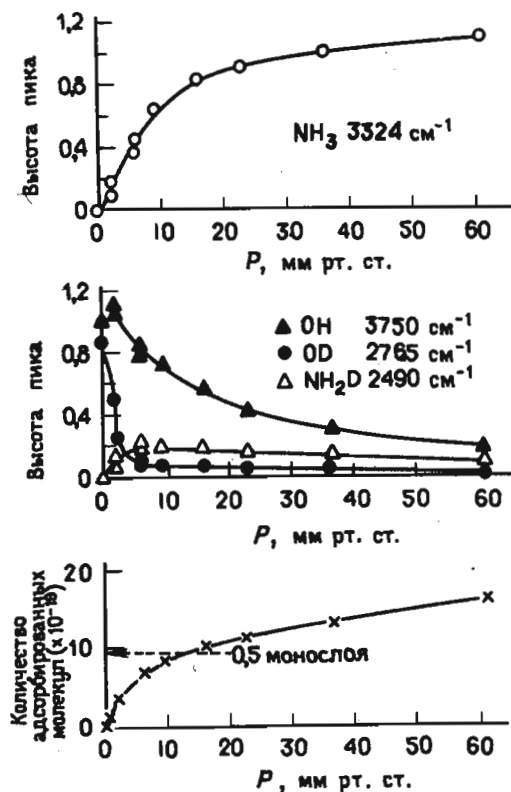


Рис. 4.18. Зависимость интенсивности в максимуме полос спектра КР (по отношению к стандарту - интенсивности в максимуме полосы 800 см^{-1} объемной фазы) от давления аммиака (на двух верхних графиках большие значения в двойных точках получены при повторном сканировании через 7 ч при тех же самых давлениях) и изотерма адсорбции NH_3 для частично дейтерированной поверхности стекла викор (нижний график) [240].

с изменением интенсивности полосы колебания ν_1 при адсорбции и анализ спектра КР в модельных растворах (например, нитраты металлов в растворе пиридина в нитрометане) показали, что по интенсивности полосы колебания ν_1 можно получить "изотерму адсорбции", согласно ранее описанному методу [238]. Кроме того, было показано, что отношение заряда к радиусу обменного катиона определяет взаимодействие пиридин - цеолит в цеолитах X и Y [239].

Было исследовано [240] одновременное возмущающее действие адсорбции NH_3 на нормальные колебания адсорбата и адсорбента. Авторам этой работы удалось изучить адсорбцию NH_3

пористым стеклом викор при температуре $\sim 150^\circ\text{C}$ и при заполнении, меньшем 0,01 монослоя. Пористое стекло викор с гидроксильрованной поверхностью имеет в спектре КР полосу валентного колебания связи Si-O при 980 см^{-1} и полосу валентных колебаний групп OH при 3750 см^{-1} . Из рис. 4.18 видно, что при адсорбции NH_3 интенсивность полосы 3750 см^{-1} уменьшается линейно с одновременным увеличением интенсивности полос валентных колебаний группы NH при 3414 , 3324 и 3285 см^{-1} . Отметим, что в спектрах отсутствовала очень интенсивная и широкая полоса около 3100 см^{-1} , которая, как правило, присутствует в ИК-спектрах адсорбированного на SiO_2 аммиака. Эта ИК-полоса колебаний соединенных водородной связью поверхностных гидроксильных групп [241] может занижать результаты определения по ИК-спектрам величины покрытия поверхности адсорбированными молекулами. Оцененная из спектров КР величина поверхностной концентрации групп OH ($7,1 \cdot 10^{20}\text{ OH}/\text{см}^2$, или $2,2\text{ OH}/100\text{ \AA}^2$) хорошо согласуется с литературными данными [223, 224, 242].

Влияние адсорбции NH_3 на колебания связи Si-O с частотой 980 см^{-1} не столь значительно, как представленное на рис. 4.18 для других полос спектра КР. Тем не менее при адсорбции наблюдался постепенный сдвиг этой полосы от 980 до 998 см^{-1} в результате увеличения полярности связи поверхностных групп SiO-OH, который, по-видимому, связан с донированием неподеленной электронной пары атомом азота молекулы NH_3 . В области монослойного заполнения форма и положение полосы, отвечающей образующим водородную связь молекулам NH_3 , близки к параметрам спектра водного раствора аммиака. Такое совпадение означает, что адсорбированное состояние соответствует кон-

Таблица 4.7. Отнесение полос в спектрах КР адсорбированных частиц, образующихся при синтезе и разложении аммиака

Частота, см^{-1}	Отнесение
1951, 1902	Fe-H с $\text{H}_{\text{адс}}$
1940, 204	$\text{N}\equiv\text{N}$ с $\text{N}_{2,\text{адс}}$
1090	$\text{Fe}\equiv\text{N}$ с $\text{N}_{\text{адс}}$
895	$\text{Fe}=\text{N}$ с $\text{NH}_{\text{адс}}$
500	Fe-N с $\text{NH}_{2,\text{адс}}$
465, 443, 410	Fe-N с $\text{N}_{2,\text{адс}}$
140	Fe-N с $\text{NH}_{3,\text{адс}}$

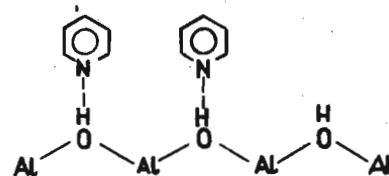
денсированной фазе, в которой имеются связи типа OH-N; на эти связи возмущающее действие оказывают близкорасположенные молекулы NH_3 . Добавим, что в работе [240] обнаружены хемосорбированные молекулы NH_3 , соединенные координационной связью с поверхностными примесными атомами или с электронно-ненасыщенными атомами Si. Поверхностная концентрация таких центров составляла $\sim 0,5$ центр/100 $\text{\AA}^2$ и была близка к величине, полученной из ИК-спектроскопических измерений [243]. Авторы работы [240], используя дейтерированное стекло вибор, наблюдали дейтеро-водородный обмен между поверхностью и адсорбированными молекулами NH_3 , протекающий в ходе быстрой реакции, например по схеме $\text{NH}_3 + \text{OD} \rightarrow \text{NH}_2\text{D} + \text{OH}^-$, которая, однако, подробно не анализировалась.

С целью уточнения деталей механизма реакции разложения аммиака на железных катализаторах проведено изучение адсорбции NH_3 [244]. Отмечены преимущества использования спектроскопии КР по сравнению с ИК-спектроскопией, а именно Fe-катализаторы сильно поглощают ИК-излучение, тогда как сечения КР для Fe-O или связей с участием атомов Fe очень малы, а связи Fe-N, N-N и N-H имеют довольно большие сечения КР. В табл. 4.7 приведены полосы КР и их отнесения, найденные для системы NH_3/Fe . Отметим, что некоторые приведенные здесь спектры получены для Fe-катализатора при 400°C , т. е. экспериментальные условия полностью соответствовали условиям реакции *in situ*. Полоса валентного колебания N-N в области 1940 см^{-1} приписана "плоским, двухкоординированным структурам с мостиковой связью". Предполагалось, что эти структуры находятся в равновесии с адсорбированным в одноточечной координации молекулярным азотом. На основании данных спектроскопии КР реакция разложения может протекать по схеме $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3^{\text{адс}} \rightarrow \text{H}_{\text{адс}} + \text{NH}_{2,\text{адс}} \rightarrow 2\text{H}_{\text{адс}} + \text{NH}_{\text{адс}} \rightarrow 3\text{H}_{\text{адс}} + \text{N}_{\text{адс}}$.

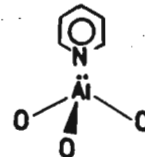
Приведенные результаты и отнесение полос в спектрах КР дают новую информацию, ранее недоступную при применении ИК-спектроскопии и спектроскопии энергетических потерь электронов.

Авторы работы [245] проанализировали зависимость адсорбции пиридина на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co} - \text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ от содержания Co и Mo. Им удалось обнаружить изменения кислотности по Льюису с изменением содержания нанесенной активной фазы и показать, как эти изменения связаны со структурой поверхности нанесенной фазы. При содержании Mo, меньшем теоретического монослойного покрытия, наблюдалось также образование кислотных центров бренстедова типа. В табл. 4.8 приведены частоты полос спектра КР адсорбированного на $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

1. Водородная связь (998 см^{-1})



2. Кислотный центр Льюиса (1017 см^{-1})



3. Кислотный центр Бренстеда (1004 см^{-1})

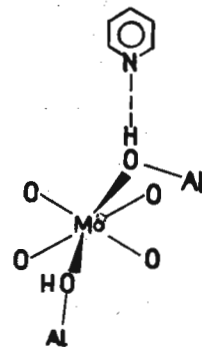


Рис. 4.19. Адсорбция молекулы пиридина с образованием водородной связи (1), льюисовых (2) и бренстедовых (3) кислотных центров на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [245].

и $\text{Co} - \text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ пиридина. Молекуле пиридина, связанной с льюисовым центром, как это изображено на рис. 4.19, соответствует полоса с максимумом при 1017 см^{-1} . Адсорбции на молибденсодержащих центрах, происходящей на бренстедовых кис-

лотных центрах образца с 5 - 10% оксида молибдена, отвечает полоса при 1004 см^{-1} (см. рис. 4.19), а при введении Со полосы КР пиридина, связанного с центрами Бренстеда, больше не наблюдались. Хотя при более высоком содержании Мо наблюдалось образование объемного MoO_3 кристаллической структуры, не происходило закономерного уменьшения кислотности по Льюису с увеличением концентрации Мо вплоть до регистрации кристаллического MoO_3 . Таким образом, для Со - Мо-образцов по спектрам КР можно установить образование монослоя Мо и в соответствии с данными Моне [246] провести различие между взаимодействием Со с Al_2O_3 и взаимодействием Со с осажденным Мо.

Одновременно с Шрадером и Ченом [245] свои данные по изучению адсорбции пиридина на Al_2O_3 и $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии опубликовали Сегави и Холл [247]. Исследование методом ИК-спектроскопии для оксидной формы $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$, показывающее наличие в образце как

Таблица 4.8. Положение полос спектра КР пиридина, адсорбированного на $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ и Со - $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ [245]

Образец (содержание, %)	$\nu, \text{см}^{-1}$			
	раствор	адсорбированные молекулы		раствор
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	991	998	1017	1032
Mo(1,25) [*]	991	1000	1017	1032
Mo(2,5)	991	1002	1006	1017
Mo(5)	991	1004	1008	1017
Mo(7,5)	991	1004	1008	1017
Mo(10)	991	1004	1008	1017
Mo(15)		1008	1017	
Co(3)Mo(1,25)			1014 (сл.)	1032
Co(3)Mo(2,5)	991		1014	1032 (сл.)
Co(3)Mo(5)	991 (сл.)		1014	1032
Co(3)Mo(10)	991		1014	1032
Co(3)Mo(15)			1014 (шир.)	1032
Co(0,5)Mo(7,5)	991		1016	1032
Co(1)Mo(7,5)	991		1016	1032
Co(2)Mo(7,5)	991		1014	1032
Co(3)Mo(7,5)	991 (сл.)		1014	1032 (сл.)

* Содержание Мо выражается как MoO_3 , а содержание Со - как СоО (давление пиридина = 5 мм рт. ст.). Обозначения: сл. - слабая, шир. - широкая.

льюисовых, так и бренстедовых кислотных центров, подтвердило результаты работы [245]. В работе [247] указанные центры были обнаружены и на нанесенных на Al_2O_3 оксидах хрома, рения и вольфрама. Однако обработка катализатора $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ водородом при 500°C приводила к исчезновению бренстедовых центров. Следовательно, полученные Сегави и Холлом данные нуждаются в том, чтобы глубже проанализировать значение бренстедовых кислотных центров для таких катализаторов.

Недавно результаты адсорбции пиридина на $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ и Mo/SiO_2 были обсуждены совместно с данными дифракции рентгеновских лучей, полученными для тех же самых катализаторов [248]. Образование кристаллической фазы наблюдается в области 8 мол. % оксида молибдена, однако при этом количество адсорбированного пиридина не изменяется в отличие от результатов работы [245]. Бренстедовы кислотные центры обнаружены по характеристическим частотам иона пиридиния при 1010 и 1030 см^{-1} , а полосы при 1000 и 1032 см^{-1} отнесены к пиридину, соединенному с поверхностью водородной связью. Хотя поверхность SiO_2 , как правило, содержит только бренстедовы кислотные центры, тем не менее обнаружение кристаллической фазы оксида молибдена при 8% MoO_3 совпадает со спектральным проявлением адсорбированного на льюисовом центре пиридина, имеющего полосу при 1020 см^{-1} . Таким образом, оксид молибдена, нанесенный на Al_2O_3 , имеет бренстедовы кислотные центры [245], а оксид молибдена, нанесенный на SiO_2 , - льюисовы кислотные центры [248].

Кристаллическая фаза MoO_3 не обнаружена для $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ даже при содержании, близком к теоретическому монослою [248]. Кислотность по Льюису, определяемая по полосе 1020 см^{-1} , уменьшалась с увеличением содержания молибдена до 16 мол. % MoO_3 , выше которого кислотные свойства поверхности зарегистрировать не удалось. Этот результат, по мнению авторов, указывал на замещение поверхностных групп AlO_6 группами MoO_6 октаэдрической структуры.

Адсорбция на поверхности металлов

Первое сообщение о применении спектроскопии КР в исследовании адсорбции на никеле Ренея с развитой поверхностью и Ni/SiO_2 опубликовано в 1977 г. [249]. В этом исследовании успешно использован специальный вращающийся держатель для образца [250, 251], с помощью которого удается избежать локального перегрева и разрушения образцов с высокой абсорбционной способностью. Моноксид углерода не является молекулой,

обладающей сильным КР, и даже в этом случае можно получить спектры КР адсорбированных молекул СО при давлении СО меньше 50 мм рт. ст. Валентным колебаниям адсорбированной молекулы СО соответствуют частоты 1903, 1940 и 2100 см⁻¹ и полоса около 1940 см⁻¹ с тонкой структурой при 1945 и 1936 см⁻¹. Полоса 2100 см⁻¹ отвечает валентным колебаниям СО в Ni-CO, что соответствует отнесению Эйшенса для ИК-спектров [252], а частота 1940 см⁻¹ отвечает мостиковой структуре Ni(CO)₂. Кроме того, в спектре присутствуют полосы валентного колебания Ni-C при ~380 см⁻¹ и деформационного колебания δ (Ni-C-O) при ~460 см⁻¹.

В работе [253] проведены квантовохимические расчеты с использованием расширенного метода Хюккеля для объяснения изменений частот колебаний в зависимости от степени покрытия молекулами СО нанесенного на SiO₂ никеля. Обсуждалась возможная симметрия молекулы СО на никеле на примере адсорбции молекулы СО в линейной и мостиковой формах на кластерах, содержащих пять и четыре атома Ni соответственно. Для линейной формы, принадлежащей к группе симметрии C_{4v}, могут проявиться три типа нормальных колебаний связи Ni-CO: 1) симметричное валентное колебание ν (CO) с симметрией A₁; 2) симметричное валентное колебание ν (Ni-C) с симметрией A₁; 3) вырожденное деформационное колебание δ (Ni-C-CO) с симметрией E. В случае мостиковой формы, также относящейся к группе симметрии C_{4v}, возможны восемь типов нормальных колебаний: симметричное (A₁), антисимметричное (B₁) и вырожденное (E) валентные колебания связи Ni₂-C; деформационное колебание связи Ni-CO (A₁); антисимметричное (B₂) и вырожденное (E) деформационные колебания связи Ni₂-C; антисимметричное (B₁) и вырожденное (E) деформационные колебания связи Ni-C-O. Полученные спектры КР высокого качества позволили детально проследить уменьшение на 140 см⁻¹ частоты валентных колебаний мостиковой формы адсорбированного СО при снижении его давления от атмосферного до 0,05 мм. рт. ст. На основании нормально-координатного анализа рассчитаны силовые постоянные и сделаны отнесения наблюдаемых в эксперименте полос. Силовые постоянные для связей C-O и Ni-C оказались близки к известным значениям в Ni(CO)₄.

Спектры КР при адсорбции СО на гладких ориентированных поверхностях Ni получены Стенселом и Брэдли [254, 255]. В этих и последующих работах [256 - 259] сделано отнесение нормальных колебаний адсорбированного на Ni(100) монооксида углерода (табл. 4.9). Цитируемые данные точно соответствовали интерпретации Ричардсона и Брэдшоу [200], но частично расходились с данными метода спектроскопии энергетических потерь

электронов [261] и результатами экспериментов, выполненных на никеле Реня [249, 253].

Начиная с 1984 г. благодаря совершенствованию методики подготовки образца, обработки данных и внедрению многоканальных детекторов проведены высококачественные измерения спектров КР монооксида углерода, адсорбированного на Ni(111), с регистрацией дополнительных колебаний δ (CNiNi) и δ (OCNi) с частотами 80 и 185 см⁻¹ соответственно [256]. На рис. 4.20 изображены возможные типы соединений адсорбированного СО и соответствующие им частоты колебаний. Отнесения сделаны на основании очень тщательно контролируемых измерений адсорбции СО на Ni(111) с одновременным измерением поляризации полос спектра КР и исходя из известных представлений о типах связи СО с поверхностью металла. Совместная адсорбция Н₂ дает снижение частоты валентных колебаний мостиковой формы СО на 23 см⁻¹, которое ранее не обнаруживалось методом спектроскопии энергетических потерь электронов [262], возможно, из-за более низкого разрешения этого метода по сравнению с методом спектроскопии КР. В этой работе получены и другие интересные результаты исследования методом спектроскопии КР адсорбции на никеле, включая формы адсорбированного О₂ и образование гидридов.

После успешного изучения взаимодействий в системе СО/Ni(100) и СО/Ni(111) Брэдли и сотр. [263] впервые получили колебательные спектры КР монооксида углерода, адсорбиро-

Таблица 4.9. Частоты колебаний монооксида углерода, адсорбированного на Ni(100) [256]

Форма соединений	Отнесение	ν , см ⁻¹	
Линейная (C _{4v})			
A ₁	ν_1 (C-O)	2088	2050
	ν_2 (Ni-C)	437	
E	$\nu_3 \delta$ (OCNi)	411	419
	$\nu_4 \delta$ (CNiNi)	82	
Мостиковая (C _{2v})			
A ₁	ν_1 (C-O)	2099	2028
	ν_2 (Ni-C)	457	466
B ₁	ν_3 (Ni-C)	649	
	ν_4 (OCNi)	184	
B ₂	$\nu_5 \delta$ (OCNi ₂)	572	
	$\nu_6 \delta$ (CNiNi)	76	

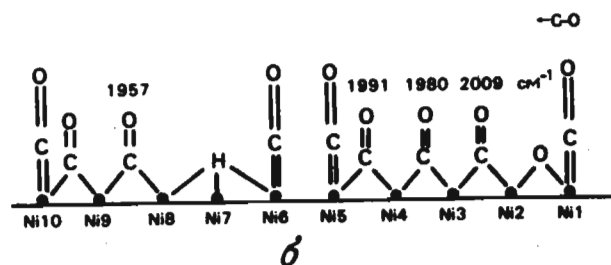
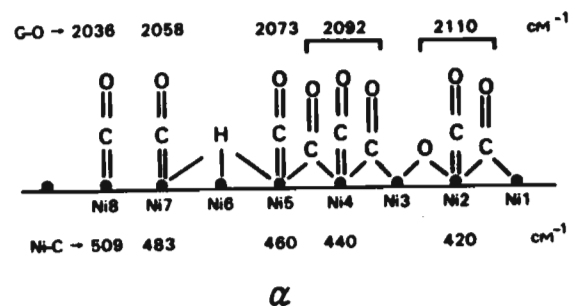


Рис. 4.20. Возможные линейные (а) и мостиковые (б) формы адсорбции СО на поверхности Ni в присутствии атомов Н и О [257].

ванного на ровной поверхности поликристаллического кобальта. На рис. 4.21 приводится интерпретация колебательных спектров монооксида углерода, адсорбированного на Co. Сопоставление данных рис. 4.21 с данными рис. 4.20 свидетельствует о более низких частотах колебаний СО на Co по сравнению с Ni; это должно означать, что связь Co-C прочнее, чем связь Ni-C. Действительно, теплоты адсорбции СО на Ni меньше теплот адсорбции СО на Co [264].

Молекулы, хемосорбированные на гладких плоских поверхностях, регистрируются методом спектроскопии обычного КР при оптимизации условий эксперимента. Обязательным условием является оптимизация конструкции и геометрии адсорбционной кюветы и фокусирующей оптики, при которой удается получить спектры КР в системах CO/Ni(100), CO/Ni(111) и CO/Co. Чрезвычайно важную роль сыграло создание спектрометров с высоким пропусканием, оснащенных лазерами, компьютерами и многоканальными детекторами. Удовлетворительное отношение сигнал/шум при адсорбции на плоских поверхностях достигается с помощью специальной оптической системы, направляющей

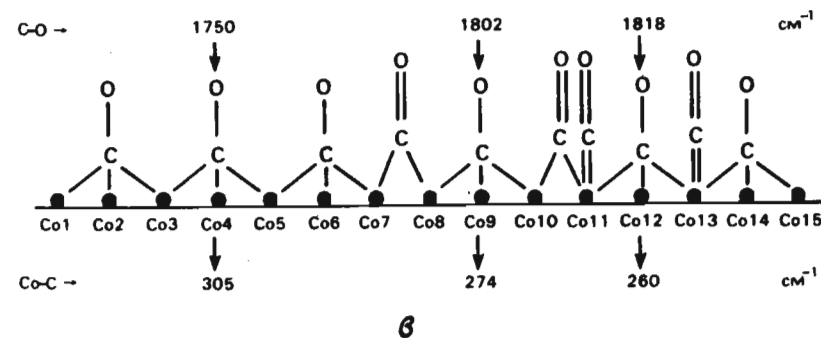
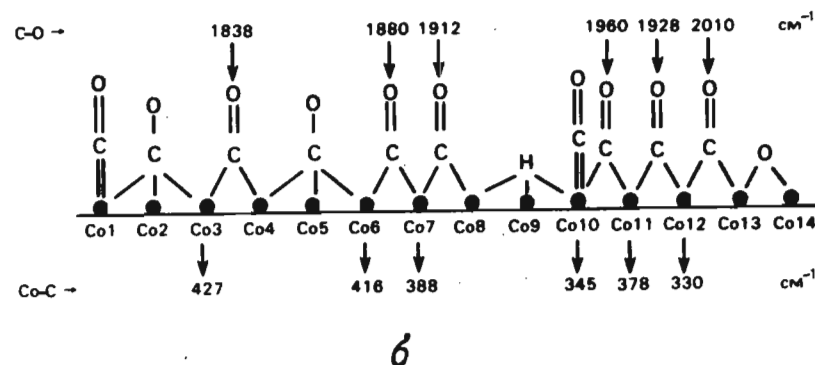
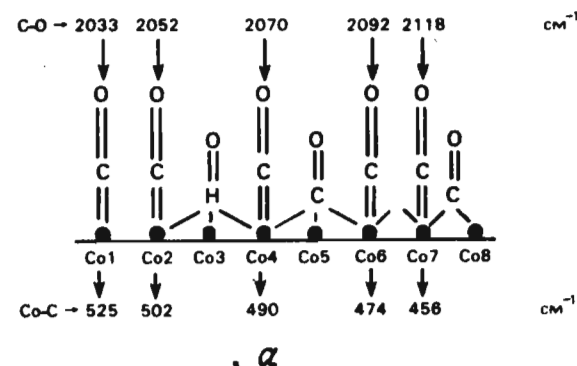


Рис. 4.21. Возможные формы адсорбции СО на поверхности Co в присутствии атомов Н и О для линейных (а) и мостиковых структур адсорбированных молекул, координированных с двумя (б) и тремя (в) атомами металла [263].

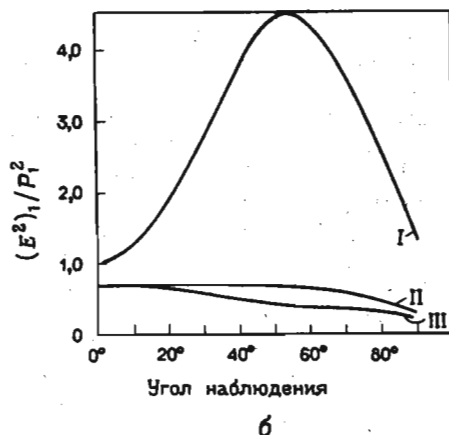
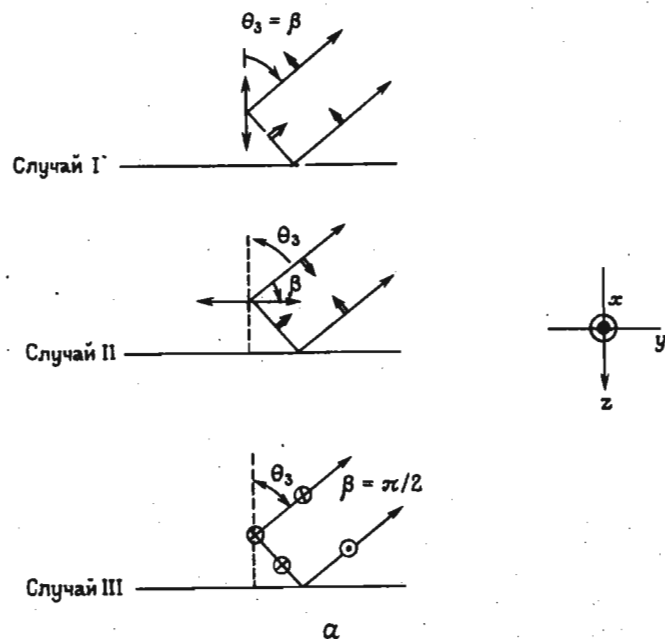


Рис. 4.22. а - схема основных ориентаций излучающего диполя вблизи поверхности металла, где ось z перпендикулярна поверхности металла, а плоскость углов наблюдения; б - угловое распределение излучаемого диполем излучения вблизи поверхности металла при указанных выше ориентациях [271].

падающий луч лазера под углом 60° к поверхности образца и при максимальном попадании на коллектор рассеянного света [257 - 259, 265]. Кроме того, желательно использовать специальные кюветы, предусматривающие возможность нагрева и охлаждения образца и одновременного применения других методов исследования поверхности, таких, как РФЭС и дифракция медленных электронов.

Первое теоретическое рассмотрение излучения испускаемого ориентированными на поверхности диполями, значительно облегчившее исследователям выбор оптимальных параметров анализа методом спектроскопии КР проводится в работе [246]. Теоретические вопросы были существенно дополнены учетом вклада распределения углов рассеяния в подборе входных линз КР-спектрометра [267 - 272]. Для ориентации излучающего диполя, как это показано на рис. 4.22, а, угловое распределение излучаемой радиации должно соответствовать графику на рис. 4.22, б [272 - 274]. В случае исследования комбинационного рассеяния под разными углами, когда угол падения и поляризация возбуждающего излучения не изменяются, становится возможным определение симметрии и ориентации молекулы, адсорбированной на гладкой поверхности металла. Можно определить также изменение электронной плотности молекул при хемосорбции, поскольку эта характеристика состояния молекулы зависит от компонент тензора поляризуемости (см. гл. 2).

Спектрометр для регистрации спектров КР под разными углами, использовавшийся в работах [272 - 274], позволял также проводить измерения оже-спектров и дифракции медленных электронов тех же самых образцов с целью определения количества адсорбированного вещества. Иллюстрацией возможностей такой аппаратуры могут служить результаты адсорбции нитробензола на $\text{Ni}(111)$ [271, 272]. Интересным моментом было отчетливо обнаруженное различие в спектрах при покрытиях; меньших монослоев, и полислоном покрытии поверхности адсорбатом, что видно из рис. 4.23. Симметричное валентное колебание NO_2 при частоте 1340 см^{-1} , аналогичной частоте колебания в жидком нитробензоле, проявляется в спектре, полученном для полислоев, и отсутствует в спектре, полученном для 0,5 монослойного покрытия адсорбатом. В случае полислоного заполнения в спектре имеются также полосы при 1580 и 1470 см^{-1} (валентное колебание $\text{C}=\text{C}$), 1515 и 1340 см^{-1} (валентное колебание NO_2), 1160 см^{-1} (деформационное плоскостное колебание $\text{C}-\text{H}$), 1100 см^{-1} (валентное колебание $\text{C}-\text{N}$) и 990 см^{-1} (колебание ароматического кольца); все эти полосы соответствуют колебаниям, характерным для жидкого состояния. Отличие вида спектра при покрытиях, меньших монослоев, от спектра в случае поли-

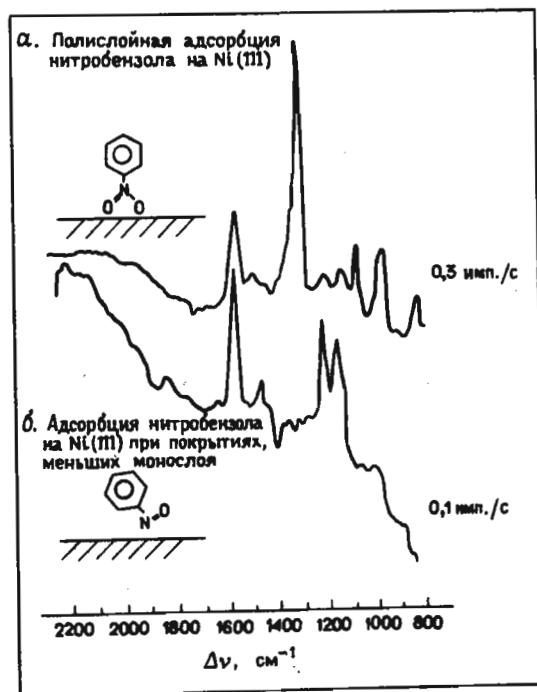


Рис. 4.23. а - спектр КР очень тонкой (5 нм) пленки нитробензола, сконденсированного на поверхности Ni(III) при 100 К; спектр получен с использованием лазера ($\lambda = 514,5$ нм) мощностью 150 мВт при времени накопления сигнала 500 с; б - спектр КР нитробензола, адсорбированного на Ni(III) при 100 К в количестве менее одного монослоя. Условия получения спектра б те же, что и для а, но время накопления сигнала составляет 1000 с [272].

слояного покрытия обусловлено хемосорбцией нитробензола с образованием нитрозобензола и поверхностного NiO. Именно поэтому валентному колебанию связи N=O с частотой 1523 см^{-1} для газовой фазы в случае хемосорбции, как это видно из рис. 4.23, б, соответствует частота 1215 см^{-1} , т. е. частота колебания уменьшается на 308 см^{-1} за счет образования координационной связи с поверхностью Ni. Указанное уменьшение, обусловленное, по-видимому, переносом электрона на π^* -орбиталь связи N=O, аналогично уменьшению частоты колебаний молекулы CO, наблюдаемому в ИК-спектрах при адсорбции на поверхности Ni.

Следует отметить, что данные приведенных выше исследований не относятся к усиленному поверхностно комбинационному рассеянию, УПКР (об этом речь пойдет в гл. 5). При адсорб-

ции CO на меди - а для такого носителя, как медь, известен эффект УПКР - интенсивность полос спектра КР увеличивается приблизительно на порядок [275], в то время как при адсорбции на Cu пиридина увеличение происходит на шесть порядков. В работе [276] были подтверждены результаты Кампьяна [271, 272] по адсорбции нитробензола и показана возможность регистрации спектров КР адсорбированного на Ni(III) пиридина при монослойном покрытии. Были также рассмотрены условия, при которых возможно усиление интенсивности колебательных спектров в системе пиридин/никель, зарегистрированное для системы пиридин/серебро [277]. Но данные эксперимента показали отсутствие усиления симметричного валентного колебания. Этот результат можно объяснить эффектом ослабления такого колебания в адсорбированном на никеле пиридине. Причиной ослабления может быть, во-первых, ориентационный эффект, в котором только особая ориентация молекулы приводит к усилению КР, и, во-вторых, изменение поляризуемости адсорбированного пиридина, при которой уменьшается сечение рассеяния.

Как правило, эффект УПКР можно наблюдать по увеличению интенсивности полос КР при адсорбции пиридина на металле [278 - 280]. Авторы работы [281] наблюдали этот эффект для пиридина, адсорбированного на коллоидных частицах родия. Спектры КР такой системы были аналогичны спектрам, полученным для пиридина, адсорбированного на серебре [282], с появлением дополнительной интенсивной полосы при 1025 см^{-1} . Таким образом, значительное усиление интенсивностей в колебательном спектре адсорбированных молекул возможно для других металлов, кроме Ag, Cu и Au.

На родии в виде нанесенного на Al_2O_3 металла исследована адсорбция C_2H_2 [283, 284]. Установлено, что для адсорбента 10% Rh/ Al_2O_3 (диаметр частиц 2,6 нм) молекулы ацетилена адсорбируются так, что ось симметрии параллельна поверхности родия. Адсорбированная молекула изображена на рис. 4.24, из которого видно, что связи C≡C-H не линейные (без указания на рисунке точного угла связи). Адсорбированная молекула имеет сайт-группу симметрии C_1 или C_s , которая определена на

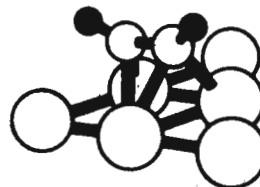


Рис. 4.24. Модель трехцентровой адсорбции ацетилена [284].

основании правил отбора в спектрах КР с учетом поверхности [285]. Указанные соединения очень прочно связаны с поверхностью, так как при откачке кюветы до давления 10^{-7} мм рт. ст. интенсивность полос спектра КР адсорбата не уменьшалась. Кроме того, поверхностные соединения имели порядок связи $C \equiv C$, меньший двух. Это предположение основано на том, что значение частоты валентного колебания связи $C \equiv C$ (около 1478 см^{-1}) несколько ниже значения, наблюдаемого для этилена. Хемосорбированные молекулы обладают высокой реакционной способностью, о чем свидетельствует быстрое исчезновение их полос при впуске водорода. Кроме того, поверхностные соединения, образующиеся на высокодисперсном родии, отличаются от соединений, образующихся при адсорбции ацетилен на монокристаллах Rh.

Спектры КР водорода и монооксида углерода, адсорбированных на восстановленной и карбидизированной поверхностях плавленного железа, получены в работе [286]. Для восстановленных образцов наблюдаются полосы при 1902 и 1951 см^{-1} , отнесенные к валентным колебаниям связи в концевых группах Fe-H, а полосы при 1625 см^{-1} приписана валентным колебаниям связи Fe-H мостиковой структуры. Катализаторы, подвергшиеся обработке смесью CO и H_2 при 200°C , имели полосы, значения частот которых приведены в табл. 4.10. Поскольку железные катализаторы подвергались обработке в условиях, соответствующих равновесным условиям синтеза Фишера - Тропша, следовало ожидать, что на поверхности имеются частицы Fe^0 , Fe^{2+} и Fe^{3+} [287, 288], поэтому отнесение полос в спектрах КР сделано с учетом адсорбции CO на центрах с различной степенью окисления Fe. Авторы считают, что синтез Фишера - Троп-

Таблица 4.10. Частоты колебаний (см^{-1}) спектра КР соединений, образующихся при адсорбции смеси $H_2 + CO$ на плавленных железных катализаторах, и их отнесение [286]

Частота	Отнесение
1902, (1948), 1951	Валентное Fe-H, концевые H
1625	Валентное Fe-H, мостиковые H
1970	Валентное C-O, на CO/Fe^0 -центрах
2070	Валентное C-O, на CO/Fe^{2+} -центрах
2130, 2160, 2175	Валентное C-O, на CO/Fe^{3+} -центрах
1820, 1850, 1890	Валентное C-O, на многоатомных кластерах CO/Fe^0
1556, 1586, 1600	Колебания формиаподобных частиц
360, 400, 450	Валентное колебание Fe-C адсорбированных молекул CO

ша на центрах Fe^{2+} и Fe^{3+} включает реакции с образованием спиртов. Полосы КР с максимумами в области $1560 - 1600 \text{ см}^{-1}$, по-видимому, можно приписать присутствующим на поверхности интермедиатам CH_3O_x , роль которых в синтезе спиртов из CO и H_2 также обсуждается довольно подробно.

ЦЕОЛИТЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ДЕЗАКТИВАЦИЯ

Введение

В силу своих особых каталитических и адсорбционных свойств цеолиты нашли широкое применение в промышленности. Так, каталитический крекинг в псевдоожиженном слое при общем объеме производства в 405 млн. т с использованием цеолитов оценивается (на 1990 г.) в 275 млн. долл. США [289]. Как катализаторы цеолиты используются в каталитическом крекинге, в реакциях изомеризации, алкилирования, карбонилирования, полимеризации, ароматизации и дегидрирования. Каталитические свойства цеолитов открыты в 50-х годах, но активно цеолиты стали применяться в процессах нефтепереработки с начала 60-х годов. В течение одного года цеолиты вышли на промышленный рынок США в качестве катализаторов наиболее важных процессов каталитического крекинга. Предполагалось, что замена используемых ранее в процессах каталитического крекинга аморфных алюмосиликатных катализаторов на цеолитные даст годовую экономию нефти, оцениваемую в 200 млн. баррелей [290]. Катализу на цеолитах посвящено несколько книг и статей обзорного характера, которые содержат исчерпывающую информацию по данному вопросу [291 - 297].

На сегодняшний день известны только немногие из возможных цеолитных структур; открытие новых структур сдерживает недостаточное понимание механизмов кристаллизации [298, 299]. Но не следует утверждать, что за последние 30 лет не было прогресса в развитии теории кристаллизации и понимании ее механизмов, поскольку в большинстве исследований главное внимание уделялось получению информации о механических и структурных характеристиках цеолитов [300]. В последние 25 лет исследовались механизмы формирования структуры цеолитов и проводились отнесения основных колебаний, активных в ИК-спектрах. Многие из работ посвящены синтезу цеолита A и фожазита. Особое внимание к данным объектам частично объяснялось легкостью синтеза этих цеолитов, обладающих как высокой чистотой, так и высокой степенью кристалличности. Исследования методом спектроскопии КР также

в основном выполнены для этих двух цеолитов с типичным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 1 до 4. Настоящий раздел книги посвящен применению спектроскопии КР для изучения цеолитов с кратким обсуждением результатов последних исследований, полученных для цеолитов с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ больше 5.

Синтез цеолитов и их структура

В начале 70-х годов Мак-Никол, Потт и Ллосс [301] наблюдали изменение характеристических колебаний в спектре КР в ходе синтеза цеолита и исследовали процесс синтеза в зависимости от адсорбции молекул и типа синтезируемого цеолита. На эту статью до сих пор ссылаются при обсуждении двух возможных механизмов формирования цеолита, установленных на основании спектроскопических данных: 1) растворение аморфного алюмосиликатного геля с образованием растворимых алюмосиликатных структур - предшественников структуры цеолита [302 - 304]; 2) процессы полимеризации-деполимеризации твердого геля с последующим образованием первичного зародыша и кристаллов [305]. Приведенные Мак-Николом результаты исследования методом спектроскопии КР свидетельствовали о значительном изменении состояния твердой фазы при отсутствии изменений в жидкой фазе. Во время индукционного периода и периода роста в ходе кристаллизации цеолита А полоса спектра КР симметричных валентных колебаний N-C иона $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ в растворе сохраняла свою форму, интенсивность и положение в спектре. После завершения кристаллизации цеолита полоса валентного колебания связи N-C смещалась на 15 см^{-1} в сторону более высоких частот, приближаясь к значениям частоты колебаний группы N-C иона $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ в содалите. Однако включение фрагмента $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ в полость содалита приводило к возмущению колебаний связи N-C, после чего кристаллизация цеолита протекала быстрее, что указывало на автокаталитический характер роста кристалла [301]. К сожалению, в этой важной работе не были приведены сами спектры КР, что было бы полезно для постановки последующих спектроскопических экспериментов по исследованию синтеза цеолита.

До публикации результатов Мак-Никола существование аморфных пластинчатых предшественников кристаллизации было обнаружено Айэлло, Баррером и Керром [306]. Вскоре Анджелл [307] показал, что качественные результаты могут быть получены методом спектроскопии КР для цеолитов с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ больше 10. Ранее Анджелл и Шаффер [308] исследовали цеолиты методом ИК-спектроскопии, поэтому обращение одного из авторов к методу спектроскопии КР стало логичным

и весьма важным продолжением исследований в области молекулярно-колебательной спектроскопии цеолитов.

До публикации результатов Анджелла имелась только одна работа Хендри, Хордера и Лоудера [309], в которой методом спектроскопии КР исследована адсорбция газов на цеолитах; авторы отмечали трудности, возникающие при получении спектров с низким фоном. На те же трудности в получении высококачественных спектров КР в случае оксидов металлов и силикатов указывается в работах [310, 311]. Однако существует способ, позволяющий снизить в таких исследованиях вредный фон, получивший название "выгорание" или "выжигание" образцов; он заключается в том, что перед работой образец облучается мощным лазерным источником в течение времени от нескольких секунд до нескольких минут. Даже теперь, спустя 15 лет с момента появления первых работ в области спектроскопии КР цеолитов, остается непонятой природа этого избыточного фона флуоресценции. Его причиной может быть наличие специфических поверхностных групп OH, примесей углерода, углеводородов и других примесей, находящихся в следовых количествах, а также влияние размера частиц цеолита. Способы предварительной обработки, позволяющие избавиться от этого избыточного фона, различаются и зависят от природы образца. Например, в случае силиката и алюмосиликата высокотемпературная обработка в атмосфере кислорода снижает фон, в то время как аналогичная обработка цеолитов не всегда дает желаемый результат [310 - 312]. По-видимому, качество спектра КР зависит и от высокой адсорбционной способности и микропористости цеолита. Большинство спектров КР было получено для цеолитов, облученных на воздухе непосредственно перед опытом. Желательно, чтобы исследования спектров КР цеолитов проводились при определенных и контролируемых условиях.

Цеолит типа А состоит из усеченных октаэдров, соединенных четырехчленными кислородными кольцами. Плотная упаковка, собранная из октаэдров с чередующимися восьми- и четырехчленными соединительными кольцами, образует повторяющуюся кристаллическую ячейку, известную как ячейка содалита. Содалит - встречающийся в природе минерал - может быть синтезирован в очень чистом виде и использован для производства фосфоресцирующих материалов и катализаторов [313, 314]. Впервые о спектрах КР содалита сообщено Анджеллом, который отнес некоторые полосы в спектре КР содалита к деформационным и валентным колебаниям связи Si-O, аналогичным колебаниям в кварце [307]. Положение наиболее интенсивной полосы в спектре кварца при 465 см^{-1} , связанной с деформационными колебаниями связи Si-O [315], хорошо совпадает с положением

наиболее интенсивной полосы в содалите, шабазите и оффретите [307, 314]. Установлено, что положение этой полосы в спектре КР цеолита не зависит от соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, однако в ИК-спектрах тех же цеолитов наблюдается ее сдвиг в зависимости от соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [316]. Форма и мультиплетная структура полосы при $\sim 460 \text{ см}^{-1}$ согласуются с интерпретацией на основе теории групп. Так, цеолиты типа А, Х, Y и содалит содержат элементарные ячейки кубической симметрии и имеют интенсивную, узкую полосу, соответствующую деформационному колебанию связи Si-O. У шабазита с тригональной элементарной ячейкой имеется широкая полоса при 460 см^{-1} , состоящая по крайней мере из трех полос. В ранних работах не были отчетливо дифференцированы колебания связей Si-O и Al-O из-за отсутствия точных теоретических расчетов и экспериментальных данных спектроскопии КР, с которыми можно было бы сопоставить результаты расчетов. Очень интенсивные полосы в области 380 и 640 см^{-1} были обнаружены в кристаллическом оксиде алюминия. Хотя этот факт и способствовал расшифровке спектров цеолитов, все же был недостаточным для точной и однозначной интерпретации.

В 70-80-е годы опубликовано незначительное число работ по синтезу и свойствам цеолитов, исследованных методом спектроскопии КР. Основой этих работ были представления Баррера и сотр. [302, 306] о полимеризации комплексных ионов, образующихся вследствие растворения геля; последние результаты спектроскопии КР также подтверждают существование растворенных алюмосиликатных структур [317, 318], и эти данные согласуются с данными спектроскопии ЯМР по Si [319, 320]. Изменения, происходящие в жидкой фазе в ходе синтеза цеолита, отслежены по спектрам КР, свидетельствовали о роли транспортных механизмов в этом процессе [321]. Повторное исследование синтеза цеолитов типа А, Х и Y методом спектроскопии КР проведено недавно Розебомом и сотр. [322]. Положение и относительные интенсивности основных наблюдаемых полос приведены в табл. 4.11. Положение полос в спектрах КР для твердой фазы цеолита А в основном согласовывались с результатами Анджелла и Фланка [321]. Наблюдаемый в ходе кристаллизации существенный сдвиг этих полос указывал на то, что рост кристаллов начинается из зародыша твердой фазы. В спектре жидкой фазы имелась только одна полоса при 621 см^{-1} , которая исчезала через три часа после начала синтеза. Положение этой полосы соответствовало аниону $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ [323]; поэтому предполагалось, что находящиеся в жидкой фазе ионы $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ расходятся во время синтеза. Тот же эффект наблюдался в спектрах КР жидкой фазы при синтезе цеолитов Х и Y; спектры твердой фазы цео-

Таблица 4.11. Сводная таблица полос спектра КР твердой и жидкой фаз в ходе синтеза цеолитов А, Х и Y [222]

Цеолит	Раствор		Отнесение
	время	полоса, см^{-1}	
А	0	621	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$
	1	623	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$
	2	621	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$
	3	-	-
Х	0	621	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$
		777	$\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$
	2	448, 936	$\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$
		600	Бисиликат
		777	$\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$
	8	448, 936	$\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$
Y		601	Бисиликат
	0	620	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$
	3	777	$\text{SiO}_2(\text{OH})_4^{2-}$
		598	Бисиликат
	12	777	$\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$
		600	Бисиликат
Цеолит	Твердая фаза		Отнесение
	время	полоса, см^{-1}	
А	0	-	Аморфная
	2	494	Цеолит А
	3	281, 347	"
		405, 415	
Х		494	Аморфная
	0	-	
	2	-	"
	8	291, 376	Цеолит Х
Y		512	Аморфная
	0	-	
	3	-	"
	12	298, 369	Цеолит Y
		512	

литов Х и Y были одинаковыми, но отличались от спектра цеолита А. В течение первых четырех часов синтеза цеолитов все спектры твердой фазы содержали широкую фоновую полосу. Такое

спектральное проявление часто встречается в аморфных алюминатах и силикатах и связано с изменением длин и углов связей Si-O и Al-O в еще недостаточно закристаллизованной твердой фазе.

При обсуждении спектральных данных Розебом и сотр. [322] использовали результаты работы Гата и сотр. [317] по исследованию методом спектроскопии КР различных силикатных ионов, в том числе $\text{SiO}_2(\text{OH})^{2-}_2$ в виде мономерных, димерных и циклических тримерных анионов. С учетом этих новых результатов исследования кристаллизации цеолитов А, X и Y Розебом и сотр. [322] сделали вывод о существенной роли транспорта реагентов в растворе в ходе синтеза цеолита. Подтвердить этот вывод методом спектроскопии КР было трудно из-за сильной фоновой флуоресценции.

По спектроскопии КР цеолитов А, X и Y недавно опубликована серия статей Датты и сотр. [324 - 327]. При исследовании влияния типа катиона на молекулярные колебания в цеолите А было установлено [325], что из исследованных катионов Na^+ , K^+ , Ti^+ и Li^+ только в случае катиона Li^+ можно обнаружить

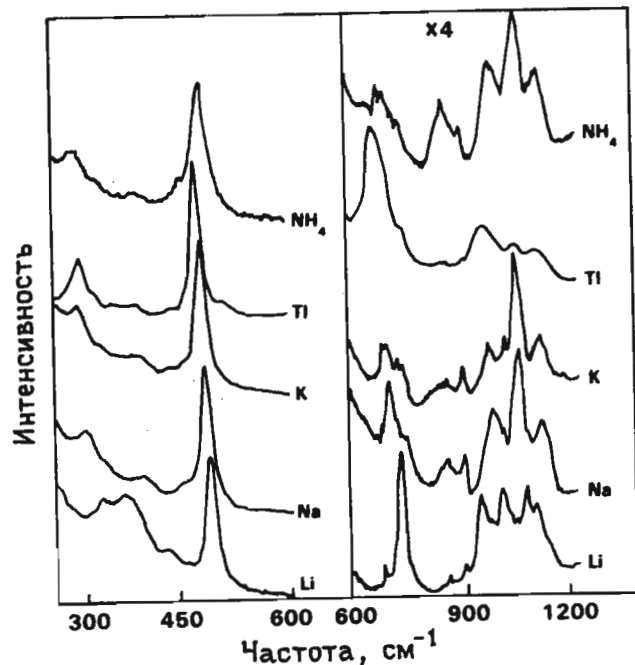


Рис. 4.25. Спектры КР гидратированного цеолита А с обменными ионами Li^+ , Na^+ , K^+ , Ti^+ и NH_4^+ , полученные при лазерном возбуждении с длиной волны 457,9 нм, мощностью лазера 150 мВт и шириной щели 5 см^{-1} [324].

изменения в структуре цеолита методом спектроскопии КР (рис. 4.25). Впервые в этой работе проведены расчеты в рамках теории групп для выявления характера симметрии, числа и активности нормальных колебаний цеолита А. Для соотнесения полос специфическим алюмосиликатным структурам цеолита использовались ранее опубликованные данные ИК-спектроскопии цеолитов и предварительные данные спектроскопии КР, полученные де Кантером и сотр. [328]. С использованием пространственной группы симметрии O_{6h} и корреляционного метода Фейтли [329], нормальные колебания можно представить в виде

$$11A_{1g} + 11A_{2g} + 22E_g + 25F_{2g} + 7A_{2u} + 7A_{1u} + 28F_{2u} + 29F_{1u}$$

С последующими упрощениями нормальное колебание может быть сведено к 30 колебаниям, активным в спектре КР, т. е. $6A_{1g} + 12E_g + 12F_{2g}$, из которых в эксперименте наблюдаются только девять.

Для расширенного анализа в рамках теории групп тщательно исследованы спектральные свойства содалита [307, 313, 330], являющегося составным элементом цеолита А, а также оксида кремния [331], алюмината кальция, анортита ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) [332] и других природных минералов [333]. Из сравнительного анализа данных следует, что полосы спектра КР цеолита А в области $800 - 1000 \text{ см}^{-1}$ характеризуют валентные колебания связи Si-O в тетраэдре SiO_4 , а область $600 - 800 \text{ см}^{-1}$ относится главным образом к нормальным колебаниям Al-O и смешанным колебаниям Si-O и Al-O. Ниже 600 см^{-1} проявляются деформационные колебания SiO_4 и деформационные колебания Al-O. Эти полосы колебаний с частотами 335 и 405 см^{-1} имеют небольшую интенсивность из-за остаточной ионности связи Al-O.

Первым систематическим исследованием возмущающего действия катионов на колебания цеолитов, активные в спектре КР, была работа Датты и Барко [325]. Установлено, что в случае лития, обладающего сравнительно небольшим ионным радиусом и соответственно большим кулоновским полем заряда, происходит существенный сдвиг полос колебаний Si-O и Al-O. Такие экспериментально наблюдаемые сдвиги полос, как правило, не зависели от концентрации K, Na или Ti. Тот факт, что не наблюдалось прямой пропорциональности между частотами колебаний и размером катиона, указывал, по-видимому, на упрощенную трактовку взаимодействия катиона с фрагментом Si-O-Al в цеолите, основанную на простых электростатических представлениях. Было доказано, что кулоновское поле иона лития притягивает атомы кислорода решетки цеолита; это приводит к изменению углов, длин и энергий связей Si-O, Al-O и Si-O-Al. В результате такого взаимодействия в спектре КР уменьшались

частоты валентных колебаний связи Si-O, что согласовывалось с данными исследования содалита методом ИК-спектроскопии [334]. В общих чертах рассматривается влияние иона NH_4^+ на характеристики спектра КР цеолита А. И хотя размер иона NH_4^+ составляет 60% от размера иона Na^+ , спектры цеолита А, содержащего NH_4^+ и Na^+ , практически идентичны. Некоторые относительные изменения частоты деформационных колебаний объяснены [335] влиянием водородных связей на связь Т-О.

Спектры КР цеолита А являются структурно-чувствительными [325]; для выяснения причин такой структурной чувствительности некоторых полос спектра КР цеолита были проанализированы [336, 337] колебательные спектры силикатного и алюмосиликатного стекла. Методом дифракции рентгеновских лучей количественно определена зависимость длин и углов связей в структуре цеолита от катионного замещения с целью выявить влияние такого замещения на положение полос в спектре КР. Установлено, что наиболее чувствительными к взаимодействию с катионом являются валентные нормальные колебания связи Si-O в области 900 - 1200 см^{-1} . Обнаруженное при замещении K^+ на Li^+ исчезновение в спектре полос при 1095, 1034 и 962 см^{-1} и соответственно появление полос с частотами 1086, 1057, 996 и 937 см^{-1} объясняется встраиванием иона Li^+ в места S_{II} , сопровождающимся деформацией кубической решетки, и затем встраиванием K^+ в места S_I .

Датта и сотр. [327, 338] также изучили синтез цеолитов А и Y, отслеженный по спектрам КР твердой и жидкой фаз геля, при различных временах кристаллизации. Эти данные можно было бы сравнить с результатами Розебома и др. [322], но авторы последней работы проводили синтез при более высокой температуре и, следовательно, с большей скоростью кристаллизации. Положение полос в спектрах и их отнесение в области частот ниже 600 см^{-1} , характерных как для жидкой, так и для твердой фазы [322, 338, 339], в этих исследованиях совпадают. Кроме того, измерения ЯМР на ^{27}Al , выполненные Даттой и сотрудниками, подтвердили структуру алюмосиликатных соединений. Эти результаты и данные спектроскопии КР, а также корреляция частот КР геля и природных минералов с известным размером колец и известной структурой [340] стали весомыми аргументами в пользу представлений о деполимеризации кольцевых структур из $\text{Al}(\text{OH})_3$ в геле. Этот катион определяет процесс кристаллизации.

При синтезе цеолита Y [327] спектры КР и ЯМР соответствовали спектрам природных минералов с совершенной структурой [333, 341, 342]. Исследования жидкой и твердой фаз геля в ходе кристаллизации показали, что аморфная твердая фаза со-

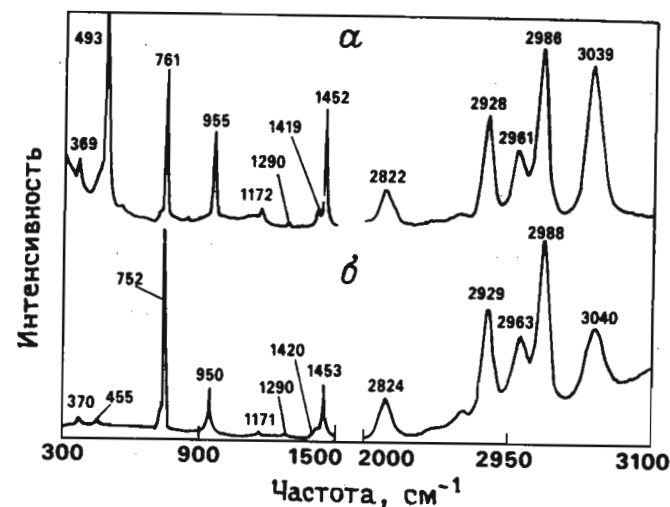


Рис. 4.26. Спектры КР катиона тетраметиламмония, включенного в полость содалита (а), и в 1 М водном растворе (б). Длина волны лазерного возбуждения 457,9 нм, мощность лазера у поверхности образца 30 - 50 мВт, ширина щели 6 см^{-1} [326].

стоит из шестичленных алюмосиликатных колец, являющихся строительным материалом для формирования структуры цеолита Y.

В отличие от синтеза цеолита А [338] на основании спектров КР цеолита Y, по-видимому, можно сделать вывод о необходимом образовании полимерных конденсированных силикатных структур, являющихся зародышами кристаллизации.

Влияние структуры цеолита и размера полости на частоту нормальных колебаний тестовых катионов тетраметиламмония (ТМА) исследовалось в работе [326]. Спектры, полученные для системы ТМА/содалит, показаны на рис. 4.26, а для ТМА/ZK-4 - на рис. 4.27. Соответствующие отнесения полос в этих спектрах сведены в табл. 4.12. Из спектров цеолита ZK-4, являющегося аналогом цеолита А с высоким содержанием оксида кремния, видно, что с увеличением отношения Si/Al интенсивность полосы 755 см^{-1} возрастает относительно интенсивности полосы 767 см^{-1} . Эти полосы соответствуют симметричным валентным колебаниям связи C-N тетраметиламмония, локализованного в больших полостях цеолита. Изменение положения полос, обусловленное влиянием полости на симметричное валентное колебание связи C-N в содалите, объясняется точным соответствием размера ТМА полости цеолита. При таком точном со-

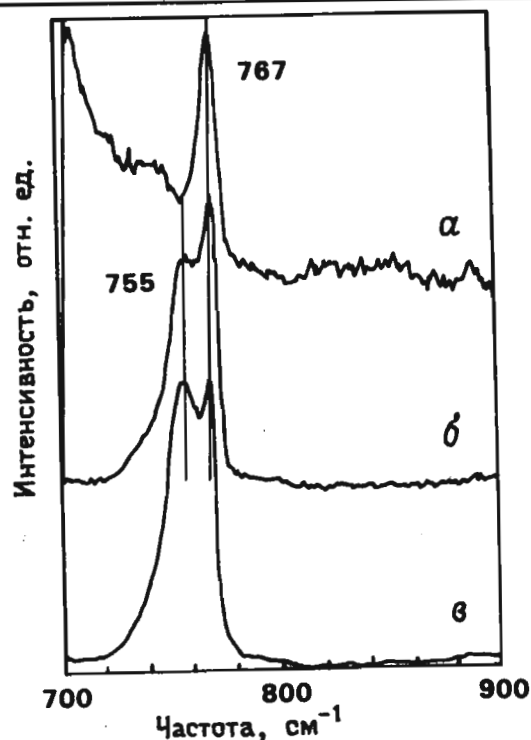


Рис. 4.27. Спектры КР цеолита ZK-4 с различным отношением Si/Al: 1,08 (а), 2,49 (б), 2,63 (в) [326].

Таблица 4.12. Отнесение полос колебаний (см^{-1}) в спектре КР иона тетраметиламмония (ТМА) в содалите и водном растворе [326]

Отнесение	Раствор ТМА	Содалит
T_2 : асимметричное валентное CH_2	3040	3039
A_1 : симметричное валентное CH_3	2988	2986
T_2 : симметричное валентное CH_3	2929	2928
E : симметричное деформационное CH_3	1453	1452
T_2 : асимметричное валентное C-N	950	955
A_1 : симметричное валентное C-N	752	761
T_2 : деформационное C-N	455	-
E : деформационное C-N	370	369

ответствии возмущение различных нормальных колебаний происходит в разной степени вследствие того, что, например, для симметричного валентного колебания необходимо большее пространство для свободного колебания, чем для асимметричного или деформационного колебания. Таким образом, спектроскопия КР позволяет установить влияние специфической структуры цеолита на колебательные характеристики тестовых молекул, причем результаты исследования спектров КР хорошо согласуются с данными спектроскопии ЯМР высокого разрешения [343]. Польскими авторами [344] изучено влияние полости цеолита ZSM-5 на используемую при его синтезе молекулу темплата - тетрапропиламмония (ТПА). Оказалось, что частоты валентных колебаний CH_3 - и CH_2 -групп ТПА в цеолите понижены на 19 см^{-1} по сравнению с частотами иона в растворе. Обнаруженное уменьшение частоты указанных колебаний совпадает с результатом, полученным в работе [326] для ТМА в содалите и цеолитах ZK-4 и А. Кроме того, отношение интенсивностей симметричных валентных колебаний $I(\text{CH}_3)/I(\text{CH}_2)$ составляло 0,8 для цеолита по сравнению с 1,3 для раствора, а деформационные колебания не испытывали заметного влияния. Согласно объяснению, предложенному Даттой и сотрудниками, этот эффект связан с тем, что в силу размера и геометрии ТПА взаимодействие последнего со структурой цеолита на симметричных валентных нормальных колебаниях отражается в большей степени, чем на других типах колебаний, в которых не происходит симметричного увеличения размера захваченной цеолитом молекулы темплата. Пониманию процесса синтеза и структуры ZSM-5 способствовали результаты, полученные в работах [344, 345]. В работе [345] методами КР- и ИК-спектроскопии исследованы собственные колебания в ZSM-5 и силикате при температурах ниже 15 K ; это позволило разрешить полосы колебательного спектра, что не удается сделать в случае регистрации спектра при комнатной температуре. Низкотемпературное исследование технически несложно, его результаты легче интерпретируются, особенно если кристаллическая структура объекта при понижении температуры не изменяется. Кроме того, в случае низких температур расширяется возможность применения теории групп и идентификации причин появления основных нормальных колебаний в структуре других цеолитов.

Деактивация цеолитов

Спектроскопия КР вообще-то не нашла широкого применения в изучении механизмов дезактивации катализаторов, и это неудивительно, так как дезактивация связана с каталитическими

ядами, например углеродом или серой, которые на поверхности обычно образуют соединения темного цвета, поглощающие лазерное излучение. Однако при очень точной настройке чувствительности КР-спектрометра исследование таких объектов все-таки становится возможным. В этом случае особый интерес представляет получение сведений о структуре углерода в углеродных отложениях. В этой части раздела основное внимание уделено обсуждению результатов последних работ, посвященных исследованию методом спектроскопии КР процесса отравления металлосодержащих цеолитных катализаторов крекинга в псевдооживленном слое.

Отравление катализаторов ванадием и никелем. В каталитических процессах нефтепереработки катализаторы крекинга требуются в очень больших количествах и имеют наивысшую стоимость. Их основным компонентом являются цеолиты с редкоземельными ионообменными катионами типа X или Y или деалюминированный цеолит Y, смешанный или входящий в композицию с другими необходимыми для структурной и химической модификации компонентами, такими, как глинозем (каолин) и аморфный алюмосиликат. Присутствие в нефтяном сырье соединений, включающих Ni, V и Cu даже в относительно низких концентрациях, необратимо дезактивирует процесс каталитического крекинга (КК) [346]. Дезактивация катализатора может быть связана, во-первых, с разрушением кристаллической структуры цеолита, во-вторых, с блокировкой активных центров по причине ограниченного размера пор и, в-третьих, с химическим отравлением активных центров при их взаимодействии с каталитическими ядами. В результате такого отравления в процессе переработки повышается нежелательный выход легких газов и углерода и соответственно снижается производство бензина. Основная задача процесса нефтепереработки связана с устранением повышенного содержания металлических ядов в перерабатываемом сырье. Влияние металлов на процесс КК детально изучено [297, 346 - 358], но нет полного совпадения взглядов по вопросу о механизме взаимодействия Ni, V и Cu с реакционной системой, приводящего к разрушению кристаллическости цеолита. На основании последних результатов исследований методом спектроскопии КР и других данных предложено объяснение процесса дезактивации катализаторов КК и бифункциональных катализаторов.

Было исследовано [349] состояние ванадия в цеолитах типа HY, CREY^{*}, каолине и аморфных алюмосиликатах после их

* HY - гидроксильный цеолит типа Y; CREY - прокаленный, содержащий редкоземельный катион цеолит типа Y. - *Прим. перев.*

прокаливания и гидротермальной обработки (обработки водяным паром). На рис. 4.28 и 4.29 приведены спектры КР таких ванадийсодержащих катализаторов и соответствующие спектры соединений ванадия CeVO_4 , LaVO_4 и V_2O_5 . Подвергавшийся гидротермальной обработке каолин, аморфный алюмосиликат и свободный от лантаноидов цеолит HY содержат ванадий главным образом в форме V_2O_5 . Напротив, в спектре КР ванадийсодержащего CREY имеются полосы с максимумами при 869, 803, 766, 470 и 370 cm^{-1} , совпадающие с полосами спектра CeVO_4 ; образование CeVO_4 подтверждается и данными дифракции рентгеновских лучей. Хотя концентрации лантаноидов Ce и La в CREY составляют соответственно 7,6% в виде Ce_2O_3 и 4,0% в виде La_2O_3 , образования LaVO_4 не зарегистрировано.

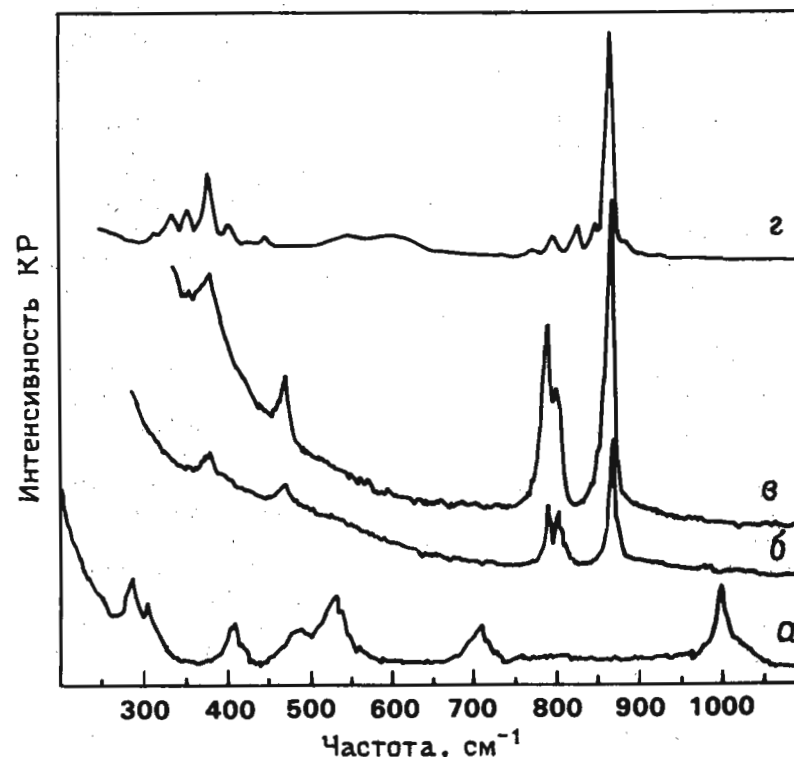


Рис. 4.28. Спектры КР образцов с 5%-ным содержанием V в цеолите типа HY (а), в прокаленном замещенном на редкоземельный элемент цеолите типа Y (CREY) после гидротермальной обработки (б) в сравнении со спектрами КР соединений CeVO_4 (в) и LaVO_4 (2) [349].

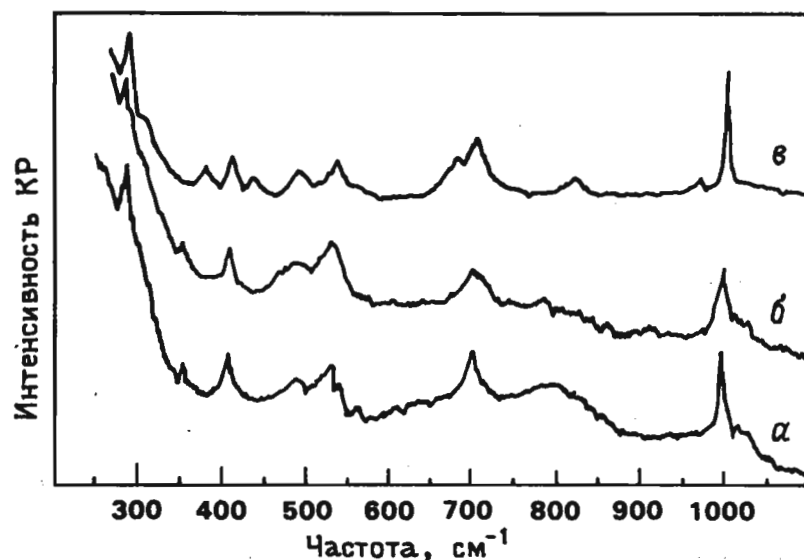


Рис. 4.29. Спектры КР образцов с 5%-ным содержанием V в каолине (а), в геле аморфного алюмосиликата после гидротермальной обработки (б) в сравнении со спектром КР соединения V_2O_5 (в) [349].

Для выяснения взаимосвязи между образованием $CeVO_4$ и содержанием ванадия образцы CREY после гидротермальной обработки смешивались с заданным количеством $NaNO_3$. Были получены спектры КР таких смесей, для которых сопоставлены интенсивности полос симметричных валентных колебаний группы NO_3 (1357 см^{-1}) и группы VO_4 (875 см^{-1}). В результате получена линейная зависимость между увеличением содержания фазы $CeVO_4$ и увеличением содержания ванадия, показанная на рис. 4.30. Наименьшее регистрируемое количество $CeVO_4$ составляет около 0,7% V, что хорошо согласуется с рентгенографическими данными [349]. Хотя данные спектроскопии КР нельзя рассматривать как количественные, тем не менее есть подтверждения тому, что тщательно спланированный и довольно простой эксперимент позволяет получать данные на количественном уровне.

Линейная зависимость образования $CeVO_4$ от концентрации ванадия (рис. 4.30) означает, что взаимодействие между Ce и V происходит даже при содержании ванадия 0,7% и выше, при котором, согласно рентгенографическим данным, полностью разрушается структура цеолита. При концентрациях V ниже 0,7%

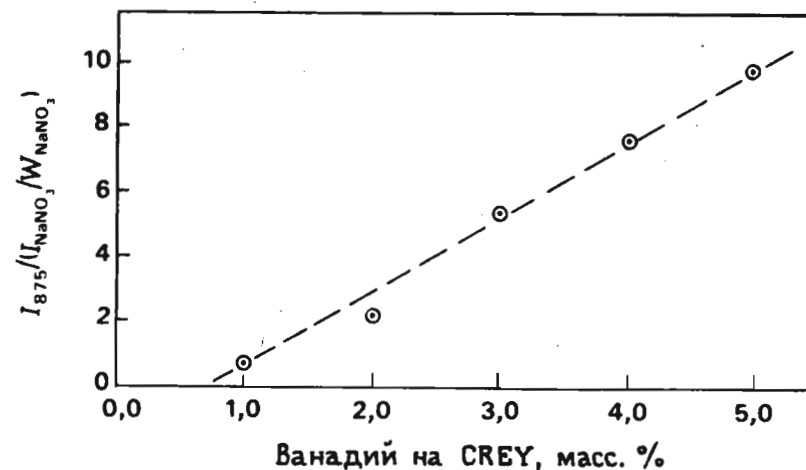


Рис. 4.30. Зависимость количества образовавшегося $CeVO_4$ от количества введенного ванадия [349].

чувствительности спектроскопии КР недостаточно для идентификации $CeVO_4$. Однако при удалении Ce из цеолита CREY может уменьшаться степень его кристалличности и образовываться $CeVO_4$ уже при концентрациях, меньших 0,7% V. Отсутствие $LaVO_4$ можно объяснить либо неблагоприятными термодинамическими условиями его образования, либо тем, что места локализации Ce в цеолите Y более доступны для присоединения V, чем места локализации La. При содержании 5% V стехиометрия Ce:V отвечает соотношению, близкому к 1 : 1, и, следовательно, при больших концентрациях V вполне возможно появление в спектре полос, отвечающих соединению $LaVO_4$. В цеолите LaY соединение $LaVO_4$ образуется после гидротермальной обработки катализатора.

Устойчивые к отравлению металлами катализаторы КК можно получить введением в сырье соединений таких металлов, как сурьма [350], висмут [351], олово [352], композиции сурьма - олово [353], барий [354], фосфор и бор [355], которые, по-видимому, образуют инертные вещества на поверхности катализатора. Недавно предложенный способ удаления ядов в виде соединений V и Ni связан с добавлением в состав катализатора КК различных разбавителей [356 - 359], из которых наибольшее предпочтение отдается неорганическим оксидам [350 - 355]. Спектроскопия КР позволяет получать ценные сведения о состоянии ванадия в бифункциональных катализаторах КК. Одним из разбавителей, используемых для устранения отравляющего

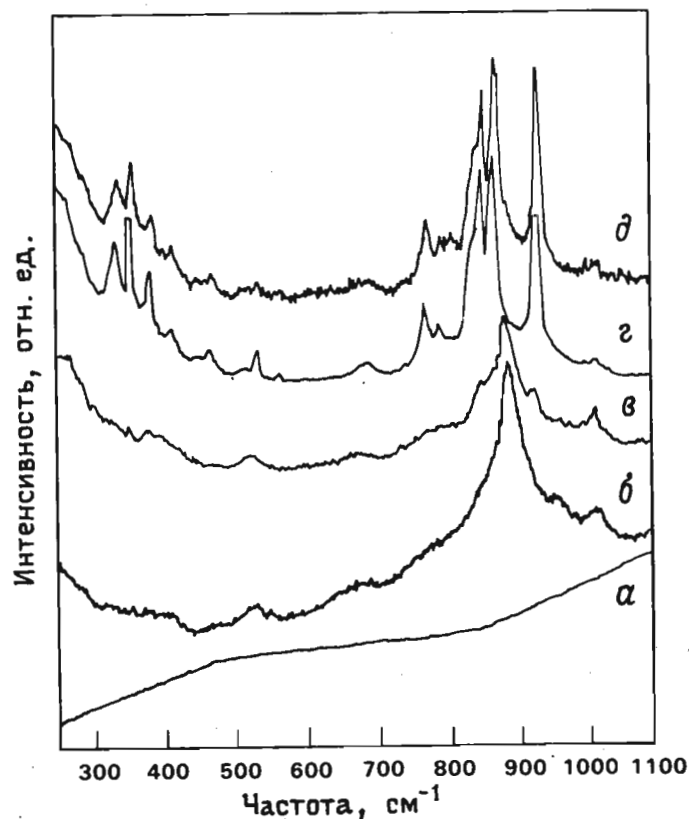


Рис. 4.31. Спектры КР образцов: *а, б* - испанский сепиолит, прокаленный при 800°C в течение 1 ч, не содержащий (*а*) и содержащий 5% V (*б*); *в* - образец *б*, обработанный водяным паром; *г* - IMV-сепиолит с 5% V, прокаленный при 800°C в течение 1 ч; *д* - образец *г*, обработанный водяным паром [361].

действия на каталитические свойства цеолитного катализатора ванадия, является сепиолит $[\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4]$; он представляет собой волокнистый глинистый минерал, состоящий из лежащих в одной плоскости цепочек тетраэдров оксида кремния, соединенных друг с другом через общие отомы кислорода атомами марганца или алюминия, находящимися в октаэдрической координации [360]. На рис. 4.31 представлены [361, 362] спектры КР образца 5% V/сепиолит после его гидротермальной обработки в условиях, близких к условиям работы реактора крекинга с псевдоожиженным слоем катализатора. Их характеристики - положение в спектре и интенсивности, а также характеристики спектров КР ряда эталонных соединений суммированы в табл. 4.13.

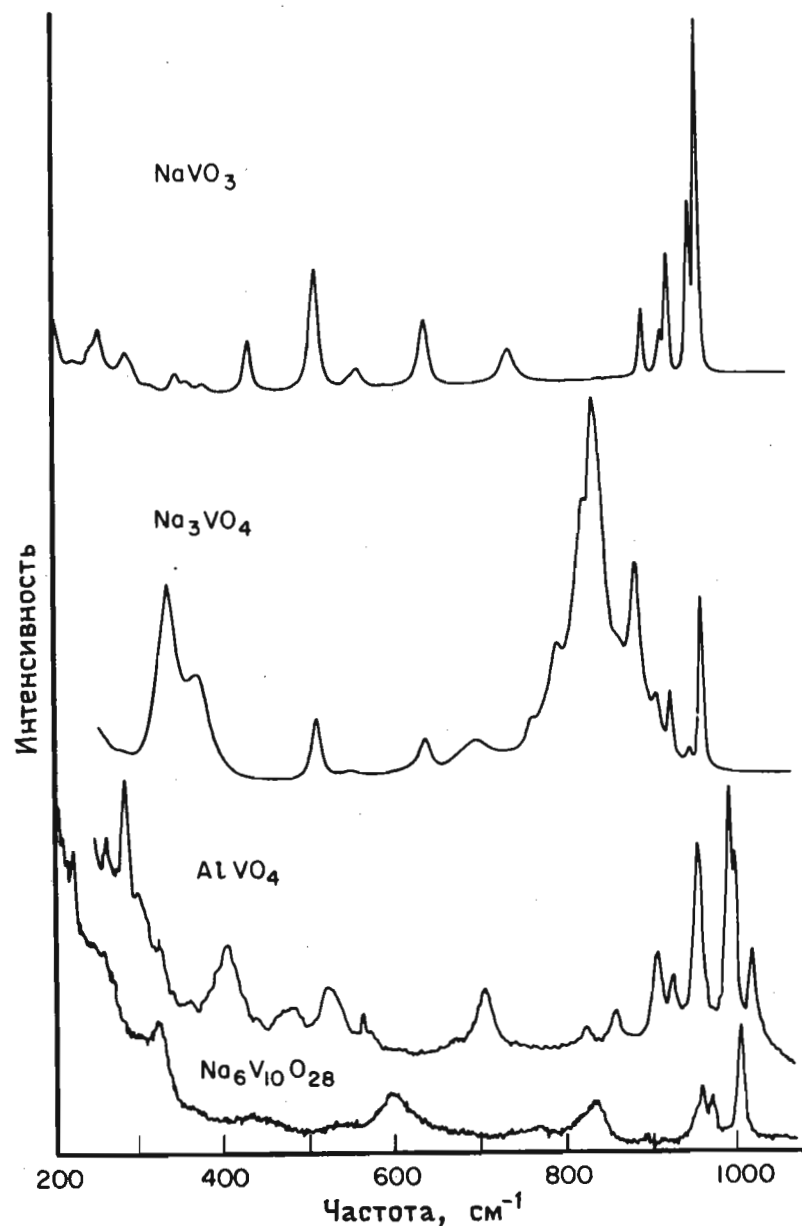


Рис. 4.32. Спектры КР эталонных соединений, приведенные для сравнения со спектрами КР ванадийсодержащих катализаторов.

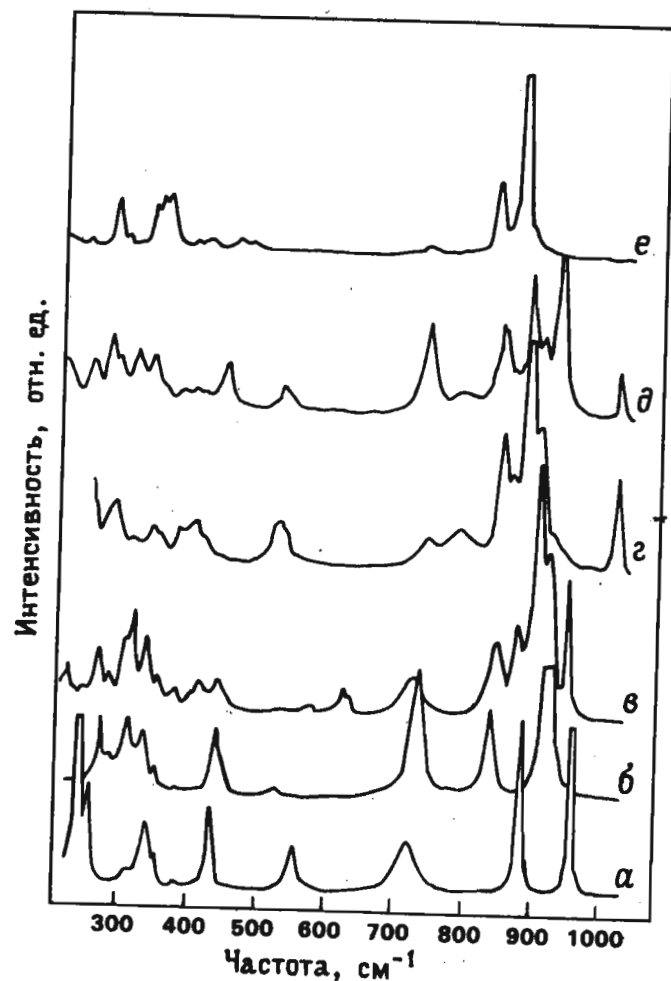


Рис. 4.33. Спектры ненанесенных CaV_2O_6 (а), MgV_2O_6 (б), $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (в), $\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (г), смеси MgV_2O_6 - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (д) и $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (е).

Спектры эталонных соединений показаны на рис. 4.32 и 4.33. Из этих спектров видно, что в исследуемом образце 5% V/сепиолит отсутствуют V_2O_5 и анионы VO_4^{3-} тетраэдрической структуры. Полосы при 885, 845 и 525 см^{-1} , имеющиеся в образцах, содержащих анион $\text{V}_2\text{O}_4^{4-}$, например в CdV_2O_7 [363], согласуются с полосами спектра ванадийсодержащего сепиолита. В последнем случае обнаружены также полосы, близкие к 959

Таблица 4.13. Характеристики спектров КР ванадийсодержащих (5%) сепиолитов и эталонных соединений

Образец	ν , см^{-1} (интенсивность)
V_2O_5	997(10), 846(6), 788(4,5), 729(7,5), 670(6), 605(8)
$[(\text{VO}_4)^{3-}]^a$	827(10), 780(2)
$[\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}]^a$	829(10), 799(2)
MgV_2O_6	921(10), 836(3), 730(4), 523(0,5)
CaV_2O_6	959(10), 885(5,5), 723(1,5), 555(1,5)
$[\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7]$	877(10), 848(3), 820(2), 789(0,5)
$[\text{V}_2\text{O}_7^{4-}]^a$	877(10), 850(2), 810(2), 503(2)
$\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$	948(5,5), 919(6,5), 902(10), 873(3,5), 842(3), 723(1,5), 631(1), 621(1), 570(0,5)
$\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$	1014(3), 920(1), 898(5), 882(10), 860(3), 845(4,5), 788(1,5), 740(1), 523(1,5)
MgV_2O_6 - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$	1014(2), 923(10), 882(6,5), 845(4), 840(4), 732(4), 522(1)
$\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$	863(10), 827(2)
5% V/Sp-Sep, гидротермальная обработка	1014(1,5), 952(2,5), 885(10), 850(плечо), 525(1)
5% V/Sp-Sep, прокаленный	1014(2,5), 925(4,5), 898(плечо), 885(10), 850(5), 525(1)
5% V/IMV-Sep, гидротермальная обработка	1013(1), 929(9,5), 868(10), 848(9), 835(5), 773(3)
5% V/IMV-Sep, прокаленный	1015(0,5), 929(10), 867(9), 849(8,5), 836(5,5), 788(2), 770(3), 690(0,5), 530(1)

^a Ссылки [83, 84].

и 885 см^{-1} , которые присутствуют в спектрах CaV_2O_6 и MgV_2O_6 .

Состояние ванадия в сепиолите зависит от чистоты минерала. Установлено [361], что в чистом сепиолите, обозначенном в табл. 4.13 как испанский (Sp-Sep), ванадий в основном находится в смешанной форме MgV_2O_6 + $\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$, а в минерале, содержащем примеси CaCO_3 и MgCO_3 , образуется соединение $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Различия в интенсивностях полос спектра КР ряда образцов V/сепиолит, приведенных в табл. 4.13, объяснены различными концентрациями ванадатов Mg_1 , Mg_2 , Mg_3 . Хотя данные, представленные на рис. 4.31 - 4.33, получены не для цеолитного катализатора V/(Y - сепиолит), а для V/сепиолит, тем не менее возможна известная в условиях каталитического

крекинга миграция ванадия [362]. Следовательно, в результате взаимодействия содержащегося в сырье ванадия с бифункциональным катализатором ванадий удаляется с помощью сепиолита из реакционной зоны до разрушения им кристаллической структуры цеолита.

Рассмотрим возможный механизм разрушения ванадием цеолитного компонента катализатора КК с учетом результатов, приведенных на рис. 4.31 - 4.33. Так, авторы работы [348] предположили, что при регенерации катализаторов крекинга (700°C , 20% пара) образуется летучее вещество H_2VO_4 , которое и оказывает разрушающее действие на цеолит. Гриффиту и сотр. [363, 364] по спектрам КР и ИК-спектрам растворов ванадатов удалось зарегистрировать частицы $(\text{VO}_3)_n$ при $\text{pH} < 9,5$, ионы $(\text{HV}_2\text{O}_7)^{3-}$ при $\text{pH} 9,5 - 11,9$, а также $(\text{V}_2\text{O}_7)^{4-}$ и $(\text{HVO}_4)^{2-}$ при $\text{pH} 11,9 - 14$. В растворе с $\text{pH} > 14$ (10 М раствор KOH) наблюдалось образование иона VO_4^{3-} , о чем свидетельствовали узкая полоса с максимумом при 827 см^{-1} и малоинтенсивная полоса при 340 см^{-1} . Для всех образцов сепиолита наличие ванадиевой кислоты (H_3VO_4) не обнаружено. Условия сильнощелочной среды, необходимые для образования VO_4^{3-} , вряд ли реализуются на поверхности катализаторов крекинга. Кроме того, в спектрах КР бифункциональных катализаторов крекинга (см. рис. 4.32) имеются полосы 1014 и 952 см^{-1} , которые хорошо согласуются с полосами, обнаруженными в минерале гаммерите $[\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{V}_{10}\text{O}_{28}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}]$. Таким образом, на основании спектров КР образцов сепиолита и эталонных соединений, а также данных о влиянии искажения структуры и образования водородных связей на частоты валентных колебаний [363 - 366] можно сделать вывод, что детальный механизм взаимодействия ванадия с цеолитным компонентом катализатора крекинга включает образование таких протонированных ионов, как $(\text{HV}_2\text{O}_7)^{3-}$ или $(\text{HV}_{10}\text{O}_{28})^{5-}$.

Наряду с изучением системы V /сепиолит методом спектроскопии КР исследовано взаимодействие Ni с сепиолитом [361]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что взаимодействие Ni с магнийсиликатной решеткой сепиолита протекает через образование NiSiO_3 . Дополнительное изучение этих образцов методами РФЭС и рентгенографии подтвердило выводы, сделанные из данных исследований методом спектроскопии КР.

Закоксовывание. Отложение углерода на поверхности катализаторов может стать существенным фактором их дезактивации. С помощью метода спектроскопии КР оказывается возможным выявление специфических форм углерода и определение их средних размеров. Так, например, методом спектроскопии КР Джонсон [367] исследовал характеристики графитированного и

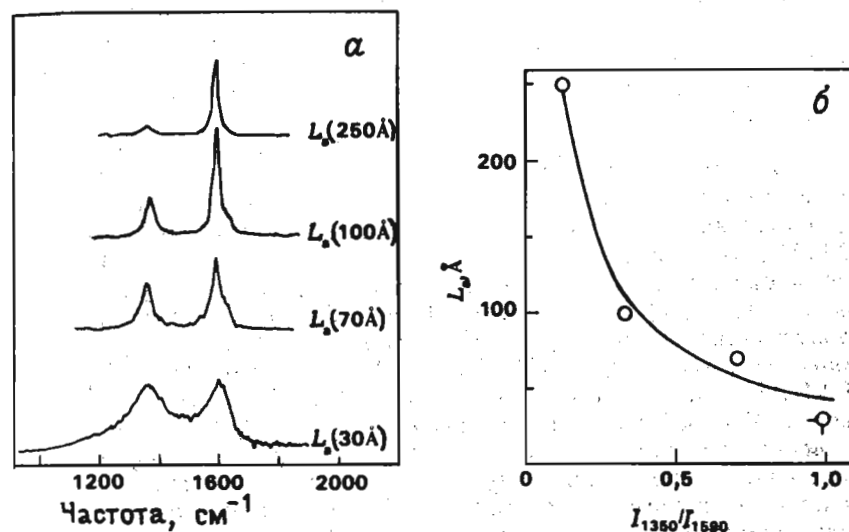


Рис. 4.34. а - экспериментальные спектры КР первого порядка углеродных материалов с указанными размерами частиц; б - зависимость размера углеродных частиц от отношения интенсивностей I_{1350}/I_{1580} [367].

неграфитированного углерода. Основной полосой спектра КР графита была полоса E_{2g} межплоскостного колебания с частотой 1580 см^{-1} [368]. Нарушение графитной структуры приводило к уширению этой полосы с появлением новых полос в области 1600 и 1360 см^{-1} . Работая с хорошо охарактеризованными углями, Джонсону удалось установить зависимость среднего размера углеродных сеток кристаллитов (L_a) графитированного углерода от отношения интенсивностей полос 1360 и $1580 - 1600\text{ см}^{-1}$ (рис. 4.34). Полученная им информация в совокупности с данными других авторов [368 - 370] об относительных интенсивностях указанных полос спектра КР свидетельствует о том, что методом спектроскопии КР удастся исследовать углеродные частицы очень малых размеров ($\sim 2,0\text{ нм}$); это дает возможность охарактеризовать углеродные отложения, размер частиц которых не превышает $7,0\text{ нм}$, т. е. глубины скин-слоя углерода [369, 370].

Изучение графитов и углеродных материалов методом спектроскопии КР проводилось разными авторами [368 - 373]. Кроме указанных выше полос в области 1360 и 1580 см^{-1} для углерода с высокой степенью упорядоченности структуры зарегистрированы малоинтенсивные полосы 2700 и 2735 см^{-1} . При разупоря-

дочении регулярной гексагональной структуры графита полоса 1580 см^{-1} смещается в область больших частот [347]. Такой же результат наблюдался в спектрах УПКР для углерода, осажденного на поверхности Au- и Ag-электродов при адсорбции пиридина [375, 376]. Правда, основной целью этих работ было не исследование состояния углерода, а выяснение влияния углеродного отложения на аномальное усиление КР в данной системе. На основании данных спектроскопии УПКР и других спектроскопических экспериментов в варианте обычного КР установлено, что небольшие структурные изменения в углях легко регистрируются по спектрам КР [377, 378].

Нанесение тонкого слоя серебра ($\leq 10\text{ нм}$) на слой углерода вызывает почти 100-кратное увеличение интенсивности полос спектра КР углерода [379], причем в большей степени возрастает интенсивность полосы 1360 см^{-1} по сравнению с полосой 1580 см^{-1} . Кроме того, тонкое серебряное покрытие позволяет получить спектр КР, больше характеризующий поверхность, поскольку рассеяние происходит на глубине, не превышающей 2,0 нм. Одновременно с увеличением поверхностной чувствительности наблюдалось появление новых полос при 1550 и 1140 см^{-1} . Эти полосы, соответствующие поверхностной структуре типа полиеновой [379 - 382], при условии их правильного отнесения к валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}-\text{C}$ означают, что спектроскопия КР может стать таким же поверхностно-чувствительным методом для определения состояния углерода, как и хорошо известные методы исследования поверхности - РФЭС, оже-спектроскопия и спектроскопия рассеянных ионов.

На поверхности катализаторов $\text{Co} - \text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, взятых из реактора ожижения угля, согласно КР-спектроскопическим данным Брауна и сотр. [1 - 3], также имеются значительные отложения углерода. К сожалению, состояние углерода авторами практически не обсуждается. В работе [383] проведено детальное обсуждение спектров КР отложений углерода на отработанных никелевых катализаторах парофазного риформинга нефтяных фракций. В этих спектрах имелось различие, которое и следовало ожидать для трех возможных форм углерода - аморфного, нитевидного и пластинчатого [384, 385]. В указанных работах получено распределение этих форм углерода в гранулированных катализаторах с использованием аппаратуры КР для микроанализа (КР-микророзонда) при сканировании с шагом $30\ 000\text{ нм}$. Размеры частиц углерода авторами не установлены, как и в работах [368, 372], поскольку размеры частиц не соответствовали области спектрально определяемых размеров. Тем не менее выяснена форма углерода в углеродных отложениях и установлено, что скорость зауглероживания зависит от пористости гранулированных катализаторов.

До сих пор не выяснены причины появления в спектре КР углеродных отложений полосы с частотой $\sim 1360\text{ см}^{-1}$. Выше уже отмечалось, что, согласно предположению Джонсона [367], ее происхождение обусловлено разупорядочением структуры графита. Другие возможные объяснения связаны с наличием аморфного углерода и образованием графитных структур очень малых размеров, т. е. наличием предшествующих графитизации форм углерода. Последнее предположение проанализировано теоретически [386]; показано, что в небольших кристаллитах углерода размером не более 2,5 нм нормальные колебания, по-видимому, не активны в спектре КР из-за ограничений по симметрии. Эти расчеты показали также, что активные в спектре КР колебания должны наблюдаться в области частот, включающей полосу 1360 см^{-1} , которая и обнаружена на опыте в ряде зауглероженных образцов. Так, при снятии ограничений по симметрии в спектре должны появиться полосы $1620\text{ (A}_1\text{)}$, $1580\text{ (A}_2\text{)}$, $1530\text{ (A}_3\text{)}$, $1450\text{ (A}_4\text{)}$ и $1340\text{ см}^{-1}\text{ (A}_5\text{)}$.

Причиной дезактивации катализаторов риформинга может быть и коксообразование. Тщательное исследование серии катализаторов $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt} - \text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt} - \text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt} - \text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [387] показало высокую чувствительность метода спектроскопии КР к обнаружению отложений кокса, позволяющую без труда анализировать содержание кокса от 0,29 до 27,3%. Получены спектры КР при различных соотношениях H_2/HC (2,2 : 8,2) кокса на поверхности катализатора, из которых следует, что интенсивность полосы 1360 см^{-1} увеличивается с ростом соотношения H_2/HC . Кратко обсуждалась значимость соотношения H_2/HC в плане эксплуатационных качеств биметаллического и монометаллического катализаторов риформинга.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brown F.R., Makovsky L.E., Appl. Spectrosc., 31, 44 (1977).
2. Brown F.R., Makovsky L.E., Rhee K.H., J. Catal., 50, 162 (1977).
3. Brown F.R., Makovsky L.E., Rhee K.H., J. Catal., 50, 385 (1977).
4. Villa P.L., Trifiro F., Pasquon I., React. Kinet. Catal. Lett., 1, 341 (1974).
5. Beuchler E., Turkevich J., J. Phys. Chem., 76, 2325 (1972).
6. Clark G.M., Doyle W.P., Spectrochim. Acta, 22A, 1441 (1966).
7. Russell A.S., Stokes J.J., Ind. Eng. Chem., 38, 1071 (1946).
8. Richardson J.T., Ind. Eng. Chem. Fundam., 3, 154 (1964).
9. Lipsch J.M.J.G., Schuit G.C.A., J. Catal., 15, 174 (1969).
10. Sonnemans J., Mars P., J. Catal., 31, 209 (1973).
11. Ashly J.H., Mitchell P.C.H., J. Chem. Soc., A1969, 2730 (1969).
12. Асмолов Г.Н., Крылов О.В., Кинетика и катализ, 11, 847 (1970).
13. Giordano N., Bart J.C.J., Vaghi A., Castellan A., Martinotti G.J., J. Catal., 36, 81 (1975).
14. Brown F.R., Tischer R., Makovsky L.E., Rhee K.H., Division of Pet. Chem., ACS meeting, Anaheim, CA, Mar. 12-17, 1978.
15. Medema J., van Stam C., de Beer V.H.J., Konings A.J.A., Koningsberger D.C., J. Catal., 53, 386 (1978).
16. Knozinger H., Jeziorowski H., J. Phys. Chem., 82, 2002 (1978).
17. Beattie I.R., Gilson T.R., Proc. Roy. Soc., A307, 407 (1968).

18. Beattie I.R., Gilson T.R., J. Chem. Soc., A1969, 2322 (1969).
19. Schroder F.A., Krebs B., Mattes R., Naturforsch., 276, 22 (1972).
20. Jeziorowski H., Knozinger H., J. Phys. Chem., 83, 1166 (1979).
21. Aveston J., Anacker E.W., Johnson J.S., Inorg. Chem., 3, 735 (1964).
22. Kepert D.L., Compr. Inorg. Chem., 4, 607 (1973).
23. Mattes R., Bierbusse H., Fuchs J., Z. Anorg. Allg. Chem., 385, 230 (1971).
24. Tytko K.H., Schonfeld B., Z. Naturforsch., 30, 471 (1975).
25. Fuchs J., Brudgam J., Z. Naturforsch., 32B, 853 (1977).
26. Zingg D.S., Makovsky L.E., Tischer R.E., Brown F.R., Hercules D.M., J. Phys. Chem., 84, 2898 (1980).
27. Giordano N., Bart J.C.J., Castellan A., Vaghi A., J. Less Common Met., 54, 387 (1977).
28. Крылов О.В., Марголис Л.Я., Кинетика и катализ, 11, 358 (1970).
29. De Beer V.H.J., Schuit G.C.A., in: Preparation of Catalysts, ed. Delmon B., Jacobs P.A., Poncelet G., Elsevier, Amsterdam, 1976, p. 343.
30. Payen E., Barbillet J., Grimblot J., Bonnelle J.P., Spectrosc. Lett., 11, 997 (1978).
31. Cheng C.P., Schrader G.L., J. Catal., 60, 276 (1979).
32. Wang L., Hall W.K., J. Catal., 66, 251 (1980).
33. Brunelle J.P., Pure Appl. Chem., 50, 1211 (1978).
34. Wang L., Hall W.K., J. Catal., 77, 232 (1982).
35. Wang L., Hall W.K., J. Catal., 83, 242 (1983).
36. Thomas R., de Beer V.H.J., Moulijn J.A., Bull. Soc. Chim. Belg., 90, 1349 (1981).
37. Schrader G.L., Cheng C.P., J. Catal., 80, 369 (1983).
38. Stencel J.M., Makovsky L.E., Sarkus T.A., de Vries J., Thomas R., Moulijn J., J. Catal., 90, 314 (1984).
39. Leyrer J., Vielhaber B., Zaki M.I., Shuxian Z., Weitkamp J., Knozinger H., Mat. Chem. Phys., 13, 301 (1985).
40. Dixit L., Gerrard D.L., Bowley H.J., Appl. Spect. Rev., 22, 189 (1986).
41. Stampfl S.R., Chen Y., Dumesic J.A., Niu C., Hill C.G., Jr., J. Catal., 105, 445 (1987).
42. Luthra N.P., Cheng W.C., J. Catal., 107, 154 (1987).
43. Kasztelan S., Grimblot J., Bonnelle J.P., Payen E., Toulhoat H., Jacquin Y., Appl. Catal., 7, 91 (1983).
44. Payen E., Kasztelan S., Grimblot J., Bonnelle J.P., J. Mol. Struct., 143, 259 (1986).
45. Shimada H., Sato T., Yoshimura Y., Hiraishi J., Nishijima A., J. Catal., 110, 275 (1988).
46. Baltrus J.P., Makovsky L.E., Stencel J.M., Hercules D.M., Anal. Chem., 57, 2500 (1985).
47. Akrotopulu K.Ch., Vordonis L., Lycourghiotis A., J. Catal., 109, 41 (1988).
48. Jeziorowski H., Knozinger H., Grange P., Gajardo P., J. Phys. Chem., 84, 1825 (1980).
49. Stencel J.M., Diehl J.R., D'Este J.R., Makovsky L.E., Rodrigo L., Marcinkowska K., Adnot A., Roberge P.C., Kaliaguine S., J. Phys. Chem., 90, 4739 (1986).
50. Rodrigo L., Marcinkowska K., Adnot A., Roberge P.R., Kaliaguine S., Stencel J.M., Makovsky L.E., Diehl J.R., J. Phys. Chem., 90, 2690 (1986).
51. Rocchiccioli-Delcheff C., Thouvenot P., Franck R., Spectrochim. Acta, 32A, 587 (1976).
52. Kasprzak M.S., Crouch S.R., Leroy G.E., Appl. Spectrosc., 32, 537 (1978).
53. Lyham L., Cyvin S.J., Cyvin B.N., Brunvoll J., J. Spectrosc. Lett., 9, 859 (1976).
54. Marcinkowska K., Rodrigo L., Roberge P.C., Kaliaguine S., J. Mol. Catal., 33, 189 (1985).
55. Castellan A., Bart J.C.J., Vaghi A., Giordano N., J. Catal., 42, 162 (1976).
56. Gajardo P., Grande P., Delmon B., J. Phys. Chem., 83, 1771 (1979).
57. Kegg J.F., Proc. Roy. Soc. London, A144, 75 (1934).
58. Weakley T.J.R., Structure and Bonding, vol. 18, Springer Verlag, West Berlin, 1974, p.137.
59. Marcinkowska K., Kaliaguine S., Roberge P.C., J. Catal., 90, 49 (1984).
60. Ono T., Anpo M., Kubokawa Y., J. Phys. Chem., 90, 4780 (1986).

61. Thomas R., van Oers E.M., de Beer V.H.J., Moulijn J.A., J. Catal., 84, 275 (1983).
62. Seyedmonir S.R., Howe R.F., J. Catal., 110, 216 (1988).
63. Klemperer W.G., Mainz V.V., Wang R.-C., Inorg. Chem., 24, 1968 (1985).
64. Liu Y.C., Griffin G.L., Chan S.S., Wachs I.E., J. Catal., 94, 108 (1985).
65. Cunningham J., Hodnett B.K., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 77, 2777 (1981).
66. Djeghri N., Teichner S.J., J. Catal., 62, 99 (1980).
67. Cundall R.B., Rudman R., Salim M., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 72, 1642 (1976).
68. Ramis G., Busca G., Lorenzelli V., Zeit. Phys. Chemie. Neue Folge, 153, 189 (1987).
69. Ng K.Y.S., Gulari E., J. Catal., 92, 340 (1985).
70. Shimada H., Hiraishi J., Sato T., Yoshimura Y., Nishijima A., Proc. 9th Int. Conf. Raman Spectrosc., Tokyo, 1984, p. 734.
71. Quincy R.B., Houalla M., Hercules D.M., J. Catal., 106, 85 (1987).
72. Callahan J.L., Grasselli R.K., Millberger E.C., Strecker H.A., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 9, 134 (1970).
73. Krenzke L.D., Keulks G.W., J. Catal., 61, 316 (1980); ibid, 64, 295 (1980).
74. Grasselli R.K., Burrington J.D., Adv. Catal., 30, 133 (1981).
75. Grasselli J.P., Burrington J.D., Brazdil J.F., Faraday Discuss. Chem. Soc., 72, 203 (1981).
76. Glaeser L.C., Brazdil J.F., Hazle M.A., Mehicic M., Grasselli R.K., J. Chem. Soc. Faraday Trans., 81, 2903 (1985).
77. Hoefs E.V., Monnier J.R., Keulks G.W., J. Catal., 57, 331 (1971).
78. Grasselli R.K., Brazdil J.F., Burrington J.D., Proc. 8th Int. Congr. Catal., vol. 5, 1984, p. 369.
79. Matsuura I., Schut R., Hirakawa K., J. Catal., 63, 152 (1980).
80. Kovats W.D., Hill C.G., Jr., Appl. Spectrosc., 40, 1215 (1986).
81. De Beer V.H.J., van der Aalst M.J.M., Machiels C.J., Schuit G.C.A., J. Catal., 43, 78 (1976).
82. De Beer V.H.J., van Sint Fiet T.H.M., Engelen J.F., van Haandel A.C., Wolfs M.W.J., Amberg C.H., Schuit G.C.A., J. Catal., 27, 357 (1957).
83. Lopez Agudo A., Fierro J.L.G., Caceres C., Laine J., Severino F., Appl. Catal., 30, 185 (1987).
84. Caceres C., Fierro J.L.G., Lopez Agudo A., Severino F., Laine J., J. Catal., 97, 219 (1986).
85. Pecoraro T.A., Chianelli R.R., J. Catal., 67, 430 (1981).
86. Singhal G.H., Espino R.L., Sobel J.E., J. Catal., 67, 446 (1981).
87. Schuit G.C.A., Gates B.C., ALChE J., 19, 417 (1973).
88. Hagenbach G., Courty P.H., Delmon B., J. Catal., 31, 264 (1973).
89. Furminsky F., Amberg C.H., Can. J. Chem., 53, 2542 (1975).
90. De Beer V.H.J., Dahlmans J.G.J., Smeets J.G.U., J. Catal., 42, 467 (1976).
91. Topsoe H., Clausen B.S., Candia R., Wivel C., Morup S., J. Catal., 68, 433 (1981).
92. Wivel C., Candia R., Clausen B.S., Morup S., Topsoe H., J. Catal., 68, 453 (1981).
93. Topsoe H., Clausen B.S., Candia R., Wivel C., Morup S., Bull. Soc. Chim. Belg., 90, 1189 (1981).
94. Chung K.S., Massoth F.E., J. Catal., 64, 320 (1980).
95. Chin R., Hercules D.M., J. Phys. Chem., 86, 360 (1982); ibid, 86, 3079 (1982).
96. Makovsky L.E., Stencel J.M., Brown F.R., Tischer R.E., Pollack S.S., J. Catal., 89, 334 (1984).
97. LoJacono M., Cimino A., Schuit G.C.A., Gass. Chim. Ital., 103, 1281 (1973).
98. Payen E., Dhamelincourt M.C., Dhamelincourt P., Grimblot J., Bonnelle J.P., Appl. Spectrosc., 36, 30 (1982).
99. Kasztelan S., Payen E., Toulhoat H., Grimblot J., Bonnelle J.P., Polyhedron, 5, 157 (1986).
100. Schrader G.L., Cheng C.P., J. Catal., 85, 488 (1984).
101. Petrakis L., Kiviat F.E., J. Phys. Chem., 80, 606 (1976).
102. Ratnasamy P., Fripiat J., Trans. Faraday Soc., 66, 2897 (1970).
103. Schuman S.C., Shalit H., Catal. Rev., 4, 245 (1970).

104. Katzer J.R., Sivasubramanian R., Catal. Rev., 20, 155 (1979).
105. Bak T., Dziembaj L., Haber J., Ziolkowski J., Zesz. Nauk. ISCO, 20, 35 (1972).
106. Dufresne P., Payen E., Grimblot J., Bonnelle J.P., J. Phys. Chem., 85, 2344 (1981).
107. Sombret B., Dhamelinourt P., Wallert F., Muller A.C., Bouquet M., Grossmangin J., J. Raman Spectrosc., 9, 291 (1980).
108. Chan S.S., Wachs I.E., J. Catal., 103, 224 (1987).
109. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х томах. Пер. с англ. - М.: Мир, 1987.
110. Shalvoy R.B., Reucroft P.J., Davis B.H., J. Catal., 56, 336 (1979).
111. Kasztelan S., Toulhoat H., Grimblot J., Bonnelle J.P., Appl. Catal., 13, 127 (1984).
112. Bacheller J., Duchet J.C., Cornet D., J. Catal., 87, 283 (1984).
113. Bacheller J., Tilliet M.J., Duchet J.C., Cornet D., J. Catal., 87, 292 (1984).
114. Stencel J.M., Makovsky L.E., Diehl J.R., Sarkus T.A., J. Catal., 95, 414 (1985).
115. Massoth F.E., Advances in Catalysis, vol. 27, Academic Press, New York, 1978.
116. Lopez Agudo A., Fierro J.L.G., Caceres C., Laine J., Severino F., Appl. Catal., 30, 185 (1987).
117. Laine J., Severino F., Golding R., J. Chem. Technol. Biotechnol., 34A, 387 (1984).
118. Payen E., Kasztelan S., Grimblot J., Bonnelle J.P., J. Raman Spectrosc., 17, 240 (1986).
119. Kantscheva M., Delannay F., Jeziorowski H., Delgado E., Eder S., Ertl G., Knozinger H., J. Catal., 87, 482 (1984).
120. Newsome D.S., Catal. Rev. - Sci. Eng., 21, 275 (1980).
121. Murchinson C.B., in: Chemical Uses of Molybdenum, Proc. Int. Conf., ed. Barry H.F., Mitchell P.C., Climax Molybdenum Co., Ann Arbor, Michigan, 1985, p. 197.
122. Nakamoto N., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley, New York, 1978. (См. ссылку 7 в гл. 2).
123. Weinstock N., Schulze H., Muller A., J. Chem. Phys., 59, 5063 (1973).
124. Beattie I.R., Gilson T.R., J. Chem. Soc. A, 2322 (1969).
125. Hauck J., Fadini A., Z. Naturforsch., 25B, 422 (1970).
126. Busey R.H., Keller O.L., Jr., J. Phys. Chem., 41, 215 (1964).
127. Khanna R.K., Brower W.S., Guscott B.R., Lippincott E.R., J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A, 72, 81 (1968).
128. Liegeois-Duyckaerts M., Tarte P., Spectrochim. Acta, 28A, 2037 (1972).
129. Stencel J.M., Springer J., Silberman E., J. Mol. Struct., 41, 11 (1977).
130. Biloen P., Pott G.T., J. Catal., 30, 169 (1973).
131. Thomas R., Mittelmeijer-Hazeleger M.C., Kerkhof F.P.J.M., Moulijn J.A., Medema J., de Beer V.H.J., in: Chemical Uses of Molybdenum, Proc. Int. Conf., ed. Barry H.F., Mitchell P.C., Climax Molybdenum Co., Ann Arbor, Michigan, 1985, p. 85.
132. Thomas R., Kerkhof F.P.J.M., Moulijn J.A., Medema J., de Beer V.H.J., J. Catal., 61, 559 (1980).
133. Thomas R., de Beer V.H.J., Moulijn J.A., Bull. Soc. Chim. Belg., 90, 1349 (1981).
134. Iannibello A., Villa P.L., Marengo S., Gazz. Chem. Ital., 109, 521 (1979).
135. Griffith W.P., Wickins T.D., J. Chem. Soc. A, 1087 (1966).
136. Griffith W.P., Lesniak P.J.B., J. Chem. Soc. A, 1066 (1969).
137. Busey R.H., Keller O.L., Jr., J. Chem. Phys., 41, 215 (1964).
138. Salvati L., Jr., Makovsky L.E., Stencel J.M., Brown F.R., Hercules D.M., J. Phys. Chem., 85, 3700 (1981).
139. Tittarelli P., Iannibello A., Villa P.L., J. Solid State Chem., 37, 95 (1981).
140. Chan S.S., Wachs I.E., Murrell L.L., J. Catal., 90, 150 (1984).
141. Chan S.S., Wachs I.E., Murrell L.L., Dispenziere N.C., J. Catal., 92, 1 (1985).
142. Stencel J.M., Makovsky L.E., Diehl J.R., Sarkus T.A., J. Raman Spectrosc., 15, 282 (1984).
143. Chan S.S., Wachs I.E., Murrell L.L., Wang L., Hall W.K., J. Phys. Chem.,

- 88, 5831 (1984).
144. Carver J.C., Wachs I.E., Murrell L.L., J. Catal., 94, 213 (1985).
145. Wachs I.E., Chersich C.C., Hardenberg J.H., Appl. Catal., 13, 335 (1985).
146. Horsley J.A., Wachs I.E., Brown J.M., Via G.H., Hardcastle F.D., J. Phys. Chem., 91, 4015 (1987).
147. Kneef F., Condrate R.A., Sr., J. Phys. Chem. Solids, 40, 1145 (1979).
148. Okada K., Morikawa H., Marumo F., Iwai S., Acta Crystallogr., B31, 1200 (1975).
149. Ahuja S.D., Derrien M.D., Le Page J.F., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Rev., 9, 272 (1970).
150. Ng K.T., Hercules D.M., J. Phys. Chem., 80, 2094 (1976).
151. Wu M., Hercules D.M., J. Phys. Chem., 83, 2003 (1974).
152. Stencel J.M., Tischer R.E., Steigel G.J., Diehl J.R., Paterline J.F., Makovsky L.E., unpublished results.
153. De Vries S.L.K.F., Pott G.T., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 96, M115 (1977).
154. Thomas R., Moulijn J.A., Kerkhof F.P.J.M., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 96, M134 (1977).
155. Banks R.L., Fortsch. Chem. Forsch., 25, 39 (1972).
156. Robinson R.C., Frederickson L.A., Jacobsen R.L., Proc. Div. Refin. Am. Petr. Inst., 52, 163 (1972).
157. Peri J.B., J. Catal., 52, 144 (1978).
158. Wagstaff N., Prins R., J. Catal., 59, 434 (1979).
159. Boelhouwer C., Olsthoorn A.A., J. Catal., 44, 197 (1976).
160. Kerkhof F.D.J.M., Moulijn J.A., Thomas R., J. Catal., 56, 279 (1979).
161. Ulbricht K., Kriegsmann H., Z. Chem., 6, 232 (1966).
162. Ulbricht K., Kriegsmann H., Z. Anorg. Allg. Chem., 358, 193 (1968).
163. Woodward L.A., Roberts H.L., Trans. Faraday Soc., 52, 615 (1956).
164. Yao H.C., Shelef M., J. Catal., 44, 392 (1976).
165. Nakamura R., Abe F., Echigoya E., Chem. Lett. Japan Chem. Soc., 51 (1981).
166. Olsthoorn A.A., Boelhouwer C., J. Catal., 44, 197 (1976).
167. Wang L., Hall W.K., J. Catal., 82, 177 (1983).
168. Bond G.C., Konig P., J. Catal., 77, 309 (1982).
169. Bond G.C., Bruckman K., Faraday Discuss., 72, 235 (1981).
170. Gaxior M., Gaxior I., Grzybowski B., Appl. Catal., 10, 87 (1984).
171. Roozeboom F., Mittelmeijer-Hazeleger M.C., Moulijn J.A., Medema J., de Beer J.H.J., Gellings P.J., J. Phys. Chem., 84, 2783 (1980).
172. Bond G.C., Sarkany J., Parfitt G.D., J. Catal., 57, 476 (1979).
173. Dyrek K., Servicka E., Grzybowski B., React. Kinet. Catal. Lett., 10, 93 (1979).
174. Kozlowski R., Pettifer R.F., Thomas J.M., J. Phys. Chem., 87, 5176 (1983).
175. Saleh R.Y., Wachs I.E., Chan S.S., Chersich C.C., J. Catal., 98, 102 (1986).
176. Wachs I.E., Chan S.S., Saleh R.Y., J. Catal., 96, 91, 366 (1985).
177. Wachs I.E., Chan S.S., Chersich C.C., Saleh R.Y., Appl. Catal., 15, 339 (1985).
178. Davis B.H., Appl. Surf. Sci., 19, 200 (1984).
179. Freeman G.B., Collins D.J., Waters J.C., Davis B.H., J. Phys. Chem., 84, 55 (1980).
180. Krebs M.A., Condrate R.A., Sr., J. Am. Cer. Soc., 65, C144 (1982).
181. Anastassakis E., Papanicolaou B., Asher I.M., J. Phys. Chem. Solids, 36, 667 (1975).
182. Simpson S., Davis B.H., J. Phys. Chem., 91, 5664 (1987).
183. Stencel J.M., Bradley E.B., Brown F.R., Appl. Spectrosc., 34, 319 (1980).
184. Iannibello A., Marengo S., Tittarelli P., Morelli G., Zecchina A., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 80, 2209 (1984).
185. Doyle W.P., Eddy P., Spectrochim. Acta, 23A, 1903 (1967).
186. Grant W.B., Rodnokrishna S., Solid State Commun., 13, 109 (1973).
187. Scheuerman W., Ritter G.J., J. Mol. Struct., 6, 240 (1970).
188. Srivastava R., Chase L.L., Solid State Commun., 11, 349 (1972).
189. Hart T.R., Aggarwal R.L., Lax B., in: Proc. 2nd Int. Conf. Light Scattering Solids, Boston, MA, 1971, p. 174.
190. Ono T., Yamanaka T., Kubokawa Y., Komiyama M., J. Catal., 109, 423 (1988).

191. Scott J.F., J. Chem. Phys., 53, 852 (1970).
192. Miller P.J., Cody C.A., Spectrochim. Acta, 38A, 555 (1982).
193. Jansen V.M., Pebler J., Dehn Nicke K., Z. Anorg. Allg. Chem., 495, 120 (1982).
194. Chan S.S., Bell A.T., J. Catal., 89, 433 (1984).
195. Ryndin Y.A., Hicks R.F., Bell A.T., Yermakov Y.I., J. Catal., 70, 287 (1981).
196. Poels E.K., van Broekhoeven E.H., van Barneveld W.A.A., Poncet V., React. Kinet. Catal. Lett., 18, 233 (1981).
197. Boldish S.I., White W.B., Spectrochim. Acta, 35, 1235 (1979).
198. Gopinath C.R., Brown I.D., J. Raman Spectrosc., 12, 278 (1982).
199. Swanson B.J., Machell C., Beall G.W., Milligan W.O., J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 694 (1978).
200. Bosworth Y.M., Clark R.J.H., Inorg. Chem., 14, 170 (1975).
201. Papatheodorou G.M., Capote M.A., J. Chem. Phys., 69, 2067 (1978).
202. Clark R.J.H., Trumble W.R., Inorg. Chem., 15, 1030 (1976).
203. Reichmann M.G., Bell A.T., Langmuir, 3, 111 (1987).
204. Gratzel M., Rotzinger F.P., Inorg. Chem., 24, 2321 (1985).
205. Karagounis G., Issa R., Nature, 195, 1196 (1962).
206. Karagounis G., Issa R., Z. Electrochem., 66, 874 (1962).
207. Першина Е.В., Раскин Ш.Ш., Докл. АН СССР, 150, 1022 (1963).
208. Першина Е.В., Раскин Ш.Ш., Оптика и спектроскопия, 3, 164 (1963).
209. Hendra P.J., Loader E.J., Nature, 216, 789 (1967).
210. Hendra P.J., Loader E.J., Nature, 217, 637 (1968).
211. Hendra P.J., Loader E.J., Trans. Faraday Soc., 67, 828 (1971).
212. Hendra P.J., Horder J.R., Loader E.J., Chem. Commun., 563 (1970).
213. Loader E.J., Catal., 22, 41 (1971).
214. Hendra P.J., Turner I.D.M., Loader E.J., Stacy M., J. Phys. Chem., 78, 300 (1974).
215. Hendra P.J., Horder J.R., Loader E.J., J. Chem. Soc., 1766 (1971).
216. Basila M.R., Kantner T.R., Rhee K.H., J. Phys. Chem., 68, 3197 (1964).
217. Basila M.R., Kantner T.R., J. Chem. Phys., 70, 1681 (1966).
218. Schwarz J.A., J. Vac. Sci. Technol., 12, 321 (1975).
219. Hendra P.J., SPEX Speaker, 24 (1974).
220. Winde H., Denine V., Z. fur Phys. Chem., 244, 283 (1970).
221. Winde H., Denine V., Z. fur Chem., 10, 64 (1970).
222. Turner I.D.M., Ph. D. thesis, Southampton, 1974.
223. Hair M.L., Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry, Dekker, New York, 1967.
224. Лутца Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. Пер. с англ. - М.: Мир, 1969.
225. Cooney R.P., Curthoys G., Tam N.T., Advan. Catal., 24, 293 (1975).
226. Egerton T.A., Hardin A.H., Catal. Rev. Sci. Eng., 11, 71 (1975).
227. Egerton T.A., Hardin A.H., Kozlovski Y., Sheppard N., J. Catal., 32, 343 (1974).
228. Tam N.T., Cooney R.P., Curthoys G., J. Colloid Interface Sci., 51, 340 (1975).
229. Bahnick D.A., Person W.B., J. Chem. Phys., 48, 1251 (1968).
230. Jeziorowski H., Knozinger H., Chem. Phys. Lett., 43, 37 (1976).
231. Angell C.L., J. Phys. Chem., 77, 222 (1973).
232. Tam N.T., Cooney R.P., Curthoys G., J. Chem. Soc. Faraday I, 72, 2577 (1976).
233. Tam N.T., Cooney R.P., Curthoys G., J. Chem. Soc. Faraday I, 72, 2592 (1976).
234. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. Пер. с англ. - М.: ИЛ, 1949.
235. Hardin A.H., Klemes M., Morrow B.A., J. Catal., 62, 316 (1980).
236. Egerton T.A., Hardin A.H., Sheppard N., Can. J. Chem., 54, 586 (1976).
237. Ward J.W., J. Catal., 10, 34 (1968).
238. Cooney R.P., Tam N.T., Aust. J. Chem., 29, 507 (1976).
239. Freeman J.J., Unland M.L., J. Catal., 54, 183 (1978).
240. Murray C.A., Greytak T.J., J. Chem. Phys., 71, 3355 (1979).
241. Zundel G., in: The Hydrogen Bond, ed. Schuster P., Zundel G., Sandorfy C., North Holland, Amsterdam, 1976.

242. Knozinger H., in: The Hydrogen Bond, ed. Schuster P., Zundel G., Sandorfy C., North Holland, Amsterdam, 1976.
243. Peri J.B., J. Phys. Chem., 70, 2937 (1966).
244. Zhang H.B., Schrader G.L., J. Catal., 99, 461 (1986).
245. Schrader G.L., Cheng C.P., J. Phys. Chem., 87, 3675 (1983).
246. Mone R., in: Preparation of Catalysts, ed. Delmon B., Jacobs P.A., Poncelet G., Elsevier, Amsterdam, 1976.
247. Segawa K.I., Hall W.K., J. Catal., 76, 133 (1982).
248. Ismail H.M., Theocharis C.R., Waters D.N., Zaki M.I., Fahim R.B., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 83, 1601 (1987).
249. Kraser W.A., Lanade A., Koglin E., J. Raman Spectrosc., 6, 209 (1977).
250. Kiefer W., Bernstein H.J., Appl. Spectrosc., 25, 609 (1971).
251. Kiefer W., Bernstein H.J., Mol. Phys., 23, 835 (1972).
252. Eischens R.P., Francis S.A., Pliskin W.A., J. Chem. Phys., 60, 194 (1956).
253. Krasser W., Fadini A., Renouprez A.J., J. Catal., 62, 94 (1980).
254. Stencel J.M., Bradley E.B., Rev. Sci. Instr., 49, 1163 (1978).
255. Stencel J.M., Bradley E.B., J. Raman Spectrosc., 8, 203 (1979).
256. Bradley E.B., Arunkumar K.A., Spectrosc. Lett., 15, 113 (1982).
257. Marzouk H.A., Arunkumar K.A., Bradley E.B., Surf. Sci., 147, 477 (1984).
258. Bradley E.B., Arunkumar K.A., Stencel J.M., Spectral Line Shapes, vol. 2, Walter H. Gruyter and Co., Berlin-New York, 1983, p. 625.
259. Arunkumar K.A., Marzouk H.A., Bradley E.B., Applications of Laser Chem. and Diagnostics (SPIE), 482, 130 (1984).
260. Richardson N.V., Bradshaw A.M., Surf. Sci., 88, 255 (1979).
261. Anderson S., Solid State Commun., 21, 75 (1977).
262. Mitchell G.E., Gland J.L., White J.M., Surf. Sci., 131, 167 (1983).
263. Marzouk H.A., Bradley E.B., Arunkumar K.A., Spectrosc. Lett., 18, 189 (1985).
264. Vannice M.A., Catal. Rev. Sci. Eng., 14, 153 (1976).
265. Arunkumar K.A., Marzouk H.A., Bradley E.B., Rev. Sci. Instrum., 55, 905 (1984).
266. Greenler R.G., Slager T.L., Spectrochim. Acta, A29, 193 (1973).
267. Campion A., Mullins D.R., Chem. Phys. Lett., 94, 576 (1983).
268. Campion A., Brown J.K., Grizzle V.M., Surf. Sci., 115, L153 (1982).
269. Campion A., Mullins D.R., Surf. Sci., 158, 263 (1985).
270. Mullins D.R., Campion A., Chem. Phys. Lett., 110, 561 (1984).
271. Campion A., J. Vac. Sci. Technol., B3, 1404 (1985).
272. Campion A., Ann. Rev. Phys. Chem., 36, 549 (1985).
273. Hallmark V.M., Surface Raman Spectroscopy: A New Adsorbate Vibrational Probe and Its Selection Rules, Ph. D. dissertation, University of Texas at Austin, 1984.
274. Mullins D.R., Surface Raman Spectroscopy: Investigations on Smooth, Stepped and Kinked Crystal Faces and Angular Resolution Studies, Ph. D., dissertation, University of Texas at Austin, 1984.
275. Wu J.A., Metiu H., Kirtman B., Surf. Sci., 177, 101 (1986).
276. Chou C.C., Reed C.E., Hemminger J.C., Ushioda S., J. Electron Spectrosc. and Related Phenom., 29, 401 (1983).
277. Udagawa M., Chou C.C., Hemminger J.C., Ushioda S., Phys. Rev., B, 6843 (1981).
278. Furtak T.E., Kester J., Phys. Rev. Lett., 45, 1652 (1980).
279. Yamada Y., Yamamoto Y., Chem. Phys. Lett., 77, 520 (1981).
280. Fleischman M., Graves P.R., Hilland I.R., Robinson J., Chem. Phys. Lett., 95, 322 (1983).
281. Parker W.L., Siedle A.R., Hexter R.M., Tech. Report 9, ONR, Contract N00014-77-C-0209.
282. Fleischman M., Hill I.R., in: Surface Enhanced Raman Scattering, ed. Chang R.K., Furtak T.E., Plenum Press, New York, 1981.
283. Parker W.L., Siedle A.R., Hexter R.M., Tech. Report 10, ONR, Contract N00014-77-C-0209.
284. Parker W.L., Siedle A.R., Hexter R.M., J. Am. Chem. Soc., 107, 264 (1985).
285. Hexter R.M., Albrecht M.G., Spectrochim. Acta, 35A, 233 (1979).
286. Zhang H.B., Schrader G.L., J. Catal., 95, 325 (1985).
287. Локтев С.М., Башкиров А.И., Сливинский Е.В., Звездкина Л.И., Казан

- Ю.Б., Кинетика и катализ, 14, 175 (1973).
288. King D.L., Peri J.B., J. Catal., 79, 164 (1983).
 289. Chem. Eng. News (Feb. 17, 1986).
 290. Welsz P.B., Chemtech, 3, 498 (1973).
 291. Haynes H.W., Catal. Rev., 17, 273 (1978).
 292. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. В 2-х томах. Пер. с англ./ Под ред. Ж. Рабо. - М.: Мир, 1979.
 293. Katzer J.R. (ed.), Molecular Sieves-II, ACS Symposium Series 40, American Chemical Society, Washington, DC, 1977.
 294. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. Пер. с англ. - М.: Мир, 1976.
 295. Meier W.M., Uytterhoeven J.B. (eds.), Molecular Sieves, Advance in Chem. Series 121, American Chemical Society, Washington, DC, 1973.
 296. Stucky G.D., Dwyer F.G. (ed.), Zeolite Chemistry, ACS Symposium Series 218, American Chemical Society, Washington, DC, 1983.
 297. Venuto P.B., Habib E.T., In: Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts, M. Dekker, New York, 1979.
 298. Barrer R.M., Zeolites, 1, 130 (1981).
 299. Sand L.B., Pure Appl. Chem., 52, 2105 (1980).
 300. Culfax A., Sand L.B., Advan. Chem. Series, 121, 140 (1973).
 301. McNicol B.D., Pott G.T., Lloss K.R., J. Phys. Chem., 76, 3388 (1972).
 302. Barrer R.M., Baynham J.W., Bultitude F.W., Meier J., J. Chem. Soc., 195 (1959).
 303. Kerr G.T., J. Phys. Chem., 70, 1047 (1966).
 304. Zhdanov S.P., Advan. Chem. Series, 101, 20 (1971).
 305. Flanigen E.M., Advan. Chem. Series, 121, 119 (1973).
 306. Aiello R., Barrer R.M., Kerr I.S., Advan. Chem. Series, 101, 44 (1971).
 307. Angell C.L., J. Phys. Chem., 77, 222 (1973).
 308. Angell C.L., Schaffer P.C., J. Phys. Chem., 69, 3463 (1965).
 309. Hendra P.J., Horder J.R., Loader E.J., J. Chem. Soc. A, 1766 (1971).
 310. Porto S.P.S., Krishnan R.S., J. Chem. Phys., 47, 1009 (1967).
 311. Hendra P.J., Loader E.J., Trans. Faraday Soc., 67, 828 (1971).
 312. Egerton T.A., Hardin A.H., Kosirovski Y., Sheppard N., Chem. Commun., 888 (1971).
 313. Stroud C., Stencel J.M., Todd L.T., J. Phys. Chem., 83, 2378 (1979).
 314. Badrinarayan M.K., Stencel J.M., Todd L.T., J. Phys. Chem., 84, 456 (1980).
 315. Bates J.B., J. Chem. Phys., 56, 1910 (1972).
 316. Flanigen E.M., Khatami H., Szymanski H.A., Advan. Chem. Series, 101, 201 (1971).
 317. Guth J.L., Gault P., Jacques P., Wey R., Bull. Soc. Chim. France, 3 - 4, 121 (1980).
 318. Guth J.L., Gault P., Wey R., in: Proc. 5th Int. Conf. on Zeolites, ed. Rees L.V.C., Heyden London, 1980, p. 30.
 319. Ueda S., Kagayama N., Koizumi M., in: Proc. 6th Int. Conf. on Zeolites, Reno, NV, USA, July 10-15, 1983.
 320. Engelhardt G., Hoebbel D., Tarmak M., Samoson A., Lippmaa E., Z. anorg. allg. Chem., 484, 22 (1982).
 321. Angell C.L., Flank W.H., in: Molecular Sieves II, ed. Katzer J.R., ACS Symposium Series, 40, 194 (1977).
 322. Roozeboom F., Robson H.E., Chan S.S., Zeolites, 3, 321 (1983).
 323. Moolenaar R.J., Evans J.C., McKeever L.D., J. Phys. Chem., 74, 3629 (1970).
 324. Dutta P.K., Barco B.D., J. Phys. Chem., 89, 1861 (1985).
 325. Dutta P.K., Barco B.D., Chem. Soc. Chem. Commun., 1297 (1985).
 326. Dutta P.K., Barco B.D., Shieh D.C., Chem. Phys. Lett., 127, 200 (1986).
 327. Dutta P.K., Shieh D.C., Puri M., J. Phys. Chem., 91, 2332 (1987).
 328. De Kander J.J.P.M., Maxwell I.E., Trotter P.J., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 773 (1972).
 329. Fately W.G., Dollish F.R., McDevitt N.T., Bentley F.F., Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations, Wiley-Interscience, New York, 1972.
 330. Atrial J., Smithe S.R.P., J. Phys. C., 14, 1193 (1981).
 331. Matson D.W., Sharma S.K., Philpotts J.A., J. Non-Cryst. Solids, 58, 323 (1983).

332. McMillan P., Piriou B., Navrotsky A., Geochem. Geophys. Acta, 46, 2021 (1982).
333. McMillan P., Am. Mineral., 69, 662 (1984).
334. Henderson C.M.B., Taylor D., Spectrochim. Acta, A33, 283 (1977).
335. Bellamy L.J., The Infrared Spectra of Complex Molecules, Chapman and Hall, London, 1975.
336. Matson D.W., Sharma S.K., Philpotts J., Non-Cryst. Solids, 58, 323 (1983).
337. McKeown D.A., Galeener F.L., Brown G.E., J. Non-Cryst. Solids, 68, 361 (1984).
338. Dutta P.K., Shieh D.C., J. Phys. Chem., 90, 2331 (1986).
339. Dutta P.K., Shieh D.C., Appl. Spectrosc., 39, 343 (1985).
340. Sharma S.K., Philpotts J.A., Matson D.W., J. Non-Cryst. Solids, 71, 403 (1985).
341. Griffith W.P., J. Chem. Soc. A, 1372 (1969).
342. Galeener F.L., Solid State Commun., 44, 1037 (1982).
343. Hayachi S., Suzuki K., Shin S., Hayomizu K., Yamamoto O., Chem. Phys. Lett., 113, 368 (1985).
344. Baranska H., Czerwinska B., Labudzinska A., J. Mol. Struct., 143, 485 (1986).
345. Miecznikowski A., Hanuza J., Zeolites, 7, 249 (1987).
346. Anderson S.L.T., Lundin S.T., Jaras S., Otterstadt J.E., Appl. Catal., 9, 317 (1984).
347. Occelli M.L., Psaras D., Suib S.L., J. Catal., 96, 363 (1985).
348. Wormsbecher R.F., Peters A.W., Maselli J.M., J. Catal., 100, 130 (1986).
349. Occelli M.L., Stencel J.M., Reprint, Int. Symp. on Zeolites as Catalysts, Wurzburg, FDR, 1988.
350. McKay D.L., U.S. Patent No. 4, 153, 536 (1979).
351. Readal T.C., McKinney J.D., Titmus R.A., U.S. Patent No. 3, 977, 963 (1976).
352. Mitchell B.R., Swift H.E., U.S. Patent No. 4, 101, 417 (1978).
353. Briel R.F., U.S. Patent No. 2, 901, 419 (1959).
354. Berkus B.J., McKay D.K., U.S. Patent No. 4, 377, 494 (1983).
355. Mathy E.V., Helmers C.J., U.S. Patent No. 2, 564, 268 (1951).
356. Occelli M.L., Kennedy J.V., U.S. Patent No. 4, 465, 588 (1984).
357. Occelli M.L., Swift H.E., U.S. Patent No. 4, 466, 884 (1984).
358. Occelli M.L., G.B. Patent No. 2, 145, 345A (1985).
359. Occelli M.L., Kowalczyk D.C., Kibby C.L., J. Appl. Catal., 16, 227 (1985).
360. Grim R.E., Clay Mineralogy, McGraw-Hill, New York, 1968.
361. Occelli M.L., Stencel J.M., Reprint, Symp. on Advances in Catalytic Cracking, ACS, New Orleans, LA, Aug. 30-Sept. 4, 1988.
362. Occelli M.L., Reprint, Symp. on Advances in Catalytic Cracking, ACS, New Orleans, LA, Aug. 30-Sept. 4, 1988.
363. Griffith W.P., Lesniak P.J.B., J. Chem. Soc. A, 1066 (1969).
364. Griffith W.P., Wickins T.D., J. Chem. Soc. A, 1087 (1966).
365. Hanuza J., Hermanowicz K., Oganowski W., Trzebiatowska B., Bull. Pol. Acad. Sci., 31, 139 (1984).
366. Brown R.G., Ross S.D., Spectrochim. Acta, 28A, 1263 (1972).
367. Johnson W.L., Microbeam Anal., 26 (1986).
368. Tunistra F., Koenig J.L., J. Chem. Phys., 53, 1126 (1970).
369. Nakamizo M., Kammereck R., Walker P.L., Jr., Carbon, 12, 259 (1974).
370. Nakamizo M., Honda H., Inagaki M., Carbon, 16, 281 (1978).
371. Vidano R.P., Fischbach B.D., Willis L.J., Loehr R.M., Solid State Commun., 39, 341 (1981).
372. Tunistra F., Koenig J.L., J. Compos. Material, 4, 492 (1970).
373. Friedal R.A., Carlson G.L., Chem. Ind. (London), 40, 1128 (1971).
374. Nathan M.J., Smith J.E., Tu K.N., J. Appl. Phys., 45, 2370 (1974).
375. Vidano R., Fischbach B.D., J. Am. Cer. Soc., 61, 13 (1978).
376. Mernaugh T.P., Cooney R.P., Spink J., J. Raman Spectrosc., 16, 57 (1985).
377. Kim J.-J., Chem. Phys. Lett., 122, 139 (1985).
378. Tsang J.C., Demuth J.E., Sanda P.N., Kirtley J.R., Chem. Phys. Lett., 76, 54 (1980).
379. Elman B.S., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Maby E.W., Mazurek H., Phys. Rev., B24, 1027 (1981).

380. Ishida H., Fukuda H., Katagiri G., Ishitani A., Appl. Spectrosc., 40, 322 (1986).
381. Shirakawa H., Ito T., Ikeda S., J. Polymers, 4, 460 (1973).
382. Baruya A., Macromolecules, 16, 578 (1983).
383. Johnson C.A., Thomas K.M., Fuel, 63, 1073 (1984).
384. Baker R.T.K., Harris P.S., Chemistry and Physics of Carbon, ed. Walker P.L., Dekker, New York, 1978, p. 83.
385. Baker R.T.K., Catal. Rev. Sci. Eng., 19, 161 (1979).
386. Lepadé P., Al Jishi R., Dresselhaus M.S., Carbon, 20, 427 (1982).
387. Espinat D., Dexpert H., Freund E., Martino G., Couzi M., Lepadé P., Cruege F., Appl. Catal., 16, 343 (1985).

Глава 5. СПЕКТРОСКОПИЯ УСИЛЕННОГО ПОВЕРХНОСТЬЮ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

ВВЕДЕНИЕ

В 1974 - 1977 гг. появился ряд сообщений о необычном явлении усиления КР молекул, адсорбированных на поверхности некоторых благородных металлов [1 - 3]; это вызвало лавинообразный рост числа экспериментальных работ в данном направлении в последующие годы. Иллюстрацией темпов этих исследований может служить тот факт, что с момента первого сообщения в 1977 г. об усилении в 10^6 раз интенсивности комбинационного рассеяния поверхностью уже через шесть лет были опубликованы 350 статей и издана одна монография по спектроскопии усиленного поверхностью комбинационного рассеяния (УПКР). К 1985 г. число публикаций достигло 570 [4] и продолжало расти быстрыми темпами. Основная часть работ по спектроскопии УПКР была посвящена подбору материалов и условий эксперимента, при которых возможен эффект УПКР, и его теоретическому обоснованию. Полученные данные спектроскопии УПКР, как это будет показано ниже, создали прочный фундамент для дальнейшего развития метода в плане его приложения к катализу. Однако только в последние годы метод стал использоваться непосредственно для изучения катализаторов; при этом его дальнейшее совершенствование открывает возможность изучения систем твердое тело - жидкость, твердое тело - газ в условиях *in situ* при высоких давлениях.

Различия и сопоставление возможностей спектроскопии УПКР и обычного КР с другими методами исследования поверхности отражены в табл. 3.1. По чувствительности (10^{-3} монослоя) спектроскопия УПКР значительно превосходит спектроскопию обычного КР; кроме того, такая высокая чувствительность характерна для условий, приближающихся к условиям реальных процессов. Метод, по-видимому, нельзя использовать для исследования поверхностей всех металлов и оксидов металлов, и в большей степени он применим к Cu, Ag и Au. Однако было показано, что для ряда металлов, среди которых Ni, Pt, Pd, Rh, Ti, Li, Na, K, Cd, In, Co и Hg, все же наблюдается усиление интенсивности спектра КР поверхностью. Этот список не

столь велик, как количество материалов, которые можно исследовать методом спектроскопии обычного КР. Тем не менее последний метод не так просто использовать при изучении состояния адсорбированных молекул: он требует от экспериментатора большой выдумки и изобретательности для получения максимального увеличения интенсивности спектра при минимальной мощности лазера в случае регистрации молекул и молекулярных структур с очень низкими поверхностными концентрациями. Что касается спектроскопии УПКР, то рост числа усиливающих КР металлов стало возможным в результате более глубокого понимания природы этого поверхностного явления и детального обсуждения полученных фундаментальных данных, а также изучения адсорбции органических молекул на поверхности Au, Cu и Ag.

В спектроскопии УПКР существенным моментом является то, что эффект усиления происходит только при непосредственном взаимодействии молекул с поверхностью. Так, например, комбинационное рассеяние может достигать $10^3 - 10^6$ -кратного усиления при монослойном покрытии поверхности адсорбатом, в то время как для молекул второго слоя или удаленных от поверхности на расстояние $\sim 1,0$ нм коэффициент усиления уже на два порядка ниже (рис. 5.1). Такое сильное уменьшение величины эффективного сечения рассеяния с увеличением длины-адсорбционной связи легко объяснимо теоретически при учете только чисто химической природы усиленного КР. Вследствие зависимости интенсивности КР от длины связи можно рассчитывать на то, что спектроскопия УПКР станет очень чувствительным методом анализа хемосорбции в условиях *in situ*. Но в ряде случаев наблюдаемое усиление в $10^3 - 10^6$ раз интенсивности КР для молекул первого адсорбционного слоя сохраняется и для последующих слоев. Точные данные о состоянии центров адсорбции, активных для УПКР, и их возможной роли в каталитических реакциях отсутствуют, так же как данные об общих закономерностях, объединяющих все системы, в которых наблюдается УПКР. Полосы спектра УПКР, как правило, сильно деполаризованы, и большое число неактивных в спектре КР нормальных колебаний становится активным, однако трудным и до конца не понятым является вопрос о соотношении интенсивностей полос спектра. Этот момент, на наш взгляд, и не столь важный, как сами свойства поверхности, необходимые для возникновения УПКР, а также некоторые другие вопросы в последнее время интенсивно изучаются.

Для возникновения усиленного поверхностью КР необходимы два условия: во-первых, поверхность должна иметь специфическую морфологию и определенную шероховатость; во-вторых, адсорбент должен обладать соответствующими диэлектриче-

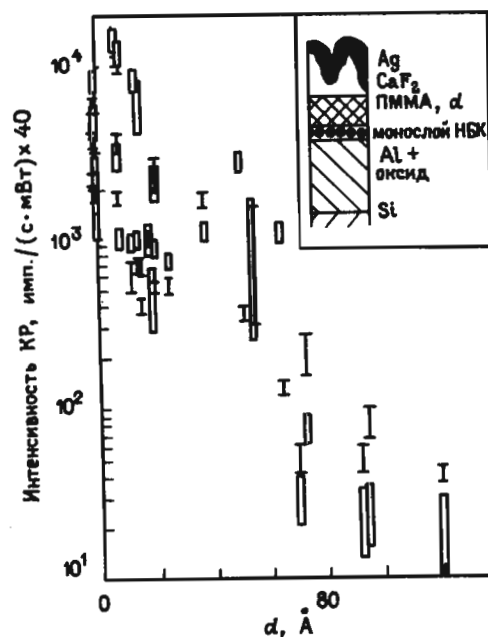


Рис. 5.1. Интенсивность полос КР (1595 см^{-1} , прямоугольники; 1130 см^{-1} , отрезки) *п*-нитробензойной кислоты (НБК) для пленок полиметилметакрилата (ПММА) различной толщины. Система: кремниевая подложка, алюминий 230 нм, оксид алюминия ~ 3 нм, монослой НБК, толщина пленки ПММА d нм, $\text{CaF}_2 \sim 40$ нм, Ag ~ 20 нм [5].

скими свойствами. Вопрос о шероховатости поверхности заслуживает особого внимания. По-видимому, размер поверхностных дефектов должен быть соизмерим с размером атомов, однако не все дефекты таких размеров эквивалентны в отношении создания эффекта усиления КР [5 - 7]. Для описания влияния шероховатости адсорбента на интенсивность УПКР была успешно привлечена классическая электродинамика; так, для модельной поверхности, образованной изолированными частицами размером 10 нм, теоретически рассчитанный коэффициент усиления хорошо согласовался с экспериментально наблюдаемым. Отметим, что частицы именно такого размера представляют большой интерес для катализа. Частицы меньшего размера, вероятно, не очень подходят для эффективного индуцирования КР из-за больших потерь энергии электронов проводимости при их столкновении с поверхностью частиц. Для частиц размером 200 нм также наблюдается уменьшение индуцирования поверхностью КР. Что касается влияния диэлектрической проницаемости, то

для поддержания больших локальных электрических полей и градиентов поля объекта в комплексной величине диэлектрической проницаемости мнимая часть должна быть мала. Металлы Au, Ag и Cu наилучшим образом соответствуют этому критерию: в Ag потери энергии электронов низки в видимой области спектра (этот металл имеет высокую отражательную способность), Au и Cu также обладают высоким коэффициентом отражения в красной области видимого спектра.

Достоинством спектроскопии УПКР, имеющим большое значение для катализа, является довольно хорошее разрешение, получаемое на КР-спектрометрах, которое ограничено лишь собственной шириной колебательных переходов в исследуемых объектах. Метод позволяет работать в низкочастотной области спектра КР, приближающейся к частоте возбуждающего излучения, а регистрируемые в этой области спектра нормальные колебания включают различные типы внешних колебаний, т. е. колебаний адсорбированной молекулы относительно поверхности адсорбента.

Первые данные спектроскопии УПКР были получены для серебра, так как именно для этого металла было обнаружено усиление поверхностью интенсивности колебаний адсорбированных молекул в широком интервале частот возбуждения видимой области спектра, и поэтому в работах последнего десятилетия преобладают исследования, выполненные на серебряных подложках. Предлагаемое вниманию читателя обсуждение проведено в соответствии с использованием в исследованиях металлов Ag, Cu, Au, их композиций с другими металлами и, наконец, других металлов. Непосредственно же вопросам катализа посвящается только часть текущей периодики по спектроскопии УПКР.

ПОВЕРХНОСТЬ Ag

Большинство работ по изучению самого эффекта УПКР посвящено описанию и анализу адсорбции пиридина на поверхности серебряных электродов. В этом разделе вместо обзора имеющейся литературы (см. такие обзоры в работах [5, 8 - 10]) автор основное внимание уделяет состоянию адсорбатов и модифицированных поверхностей адсорбентов и определяет свойства каталитической системы. В большинстве цитируемых обзоров [5, 8 - 10] рассматриваются необходимые для получения спектров УПКР критерии, главным из которых является высокая интенсивность колебаний адсорбированного пиридина.

Адсорбция органических молекул

В работе [11] в качестве адсорбентов использовались однородные по размеру сферические частицы латекса полистирола с

напыленными на них слоями серебра различной толщины. Применение таких систем позволило контролировать размер рассеивающей свет частицы и довольно надежно определять толщину напыленного слоя серебра. На эти поверхности адсорбировали бензопирен и 1-нитропирен и получали зависимости интенсивности сигнала УПКР от размера частиц, толщины слоя Ag и частоты лазерного возбуждения. Некоторые из этих результатов показаны на рис. 5.2. Несмотря на то что путем варьирования размера макроскопических латексных частиц можно было максимально увеличить интенсивность КР при очень небольших количествах адсорбированного вещества, шероховатость поверхностного слоя Ag надлежащим образом не учитывалась.

Совместная адсорбция d_5 -пиридина и 3-метилпиридина на Ag-электроде исследована в работе [12]. Данные, полученные при электродном потенциале, равном -0,6 В (отн. НКЭ), свидетельствуют о том, что совместная адсорбция в бинарной системе отвечает изотерме Ленгмюра, а стерические препятствия, связанные с адсорбцией 3-метилпиридина, полностью подавляют последующую адсорбцию пиридина.

При адсорбции пиридина на оксидах кремния и алюминия по данным ИК-спектроскопии и спектроскопии обычного КР связь молекулы с поверхностью осуществляется либо путем взаимодействия свободной электронной пары атомов азота с льюисовыми и бренстедовыми кислотными центрами, либо через водородную связь молекулы пиридина с поверхностными гидроксильными группами. Установлено, что при адсорбции пиридина на металлах, инициирующих усиление КР адсорбированных молекул, наличие свободной электронной пары у адсорбата играет очень важную роль. Образование связи адсорбат-адсорбент изменяет характер нормальных колебаний в адсорбированной молекуле пиридина по сравнению со свободным состоянием в жидкости, что приводит к сдвигу полос колебательного спектра. Недавно было показано, что относительные сдвиги частот различных типов нормальных колебаний пиридазина (два замещающих атома N в бензоле) и фталазина (два замещающих атома N в нафталине), адсорбированных на Ag-электрод, обусловлены передачей неподеленных электронов атомов азота атомам металла [13]. Результаты этого исследования приведены в табл. 5.1.

В работах [14, 15] на Ag-электроде изучена адсорбция 2,2'-бипиридина из растворов KCl, KBr и KI. Эти исследования были продолжены изучением адсорбции 2,2'-бипиридина на коллоидном серебре в интервале pH от 9,0 до 2,7 в присутствии анионов Cl^- , Br^- , I^- и SO_4^{2-} [16]. Полученные для различных адсорбентов результаты практически одинаковы. В обоих случа-

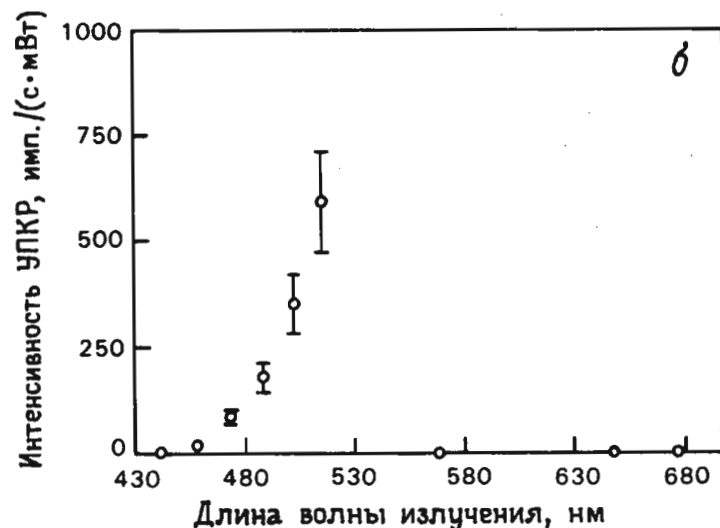
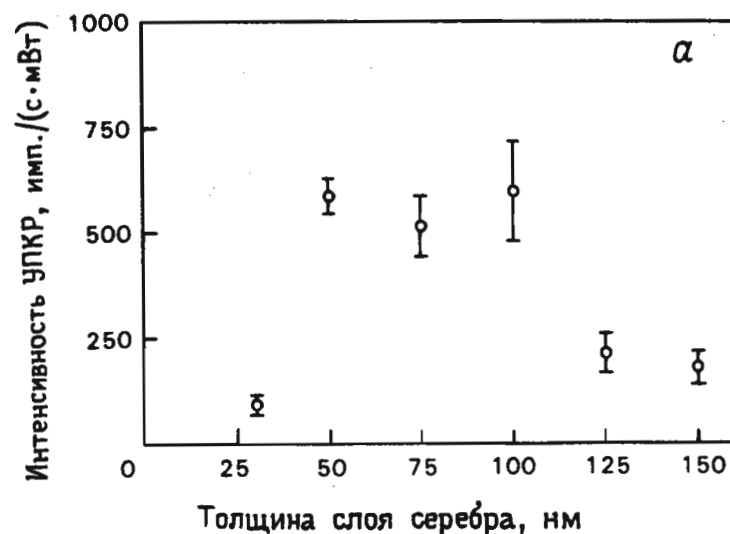


Рис. 5.2. Зависимости интенсивности сигнала УПКР от толщины слоя серебра (а) и длины волны возбуждающего излучения (б) [11].

Таблица 5.1. Частоты колебаний (см^{-1}) в спектрах КР объемной фазы и адсорбированного пиридазина [13]

Жидкость	Водный раствор	УПКР		
		-0,55 В	-0,45 В	-0,05 В
363		193	216	224
370	379	381	383	385
622	623	638	641	642
666	667	669	669	670
755				741
		758	765	765
963	975	974	975	982
1063	1068	1066	1066	1070
1116	1123			
		1148		1150
1160	1164	1160	1162	1169
	1184			
		1214	1210	1205
		1234	1224	
1284	1291	1290	1293	1287
				1388
1443	1455	1453	1450	1454
1565				
1570	1573	1575	1575	1576

ях при определенных значениях приложенных к электроду потенциалов и определенных значениях pH обнаружены четыре формы адсорбированных молекул. Установлено, что молекулы бипиридина адсорбируются, давая Ag-комплекс (типа комплекса бипиридин-нитрат серебра), путем образования прочной связи с льюисовыми кислотными центрами и в результате физической адсорбции. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в некоторых случаях может наблюдаться хорошее соответствие между соединениями на поверхности электродов и соединениями, образующимися при адсорбции на поверхности катализатора.

В работах [17 - 19] приводятся спектры УПКР адсорбированного этилена [17, 18] и адсорбированных *цис*-2-бутена, *транс*-2-бутена, изобутилена или 1-бутена [19], полученные на пленках серебра. Интенсивность КР при заполнении монослоя в 200 раз превышает интенсивность КР при заполнении второго слоя. Связь адсорбированной в монослой молекулы с металлом осуществляется через образование π -комплекса, т. е. с участием

π -связей адсорбата (двойная связь $C=C$). В работе [20] проанализирован тип центров $Ag(110)$, участвующих в образовании π -комплекса адсорбированного этилена, и сделан вывод о том, что адсорбция такого типа селективно протекает на атомах серебра с положительным зарядом, индуцированным предварительно адсорбированным кислородом. Другая возможность образования положительного заряда, согласно Смолуховскому [21], состоит в том, что свободные электроны металла смещаются с геометрических неоднородностей поверхности в объем металла, в результате чего поверхностные дефекты структуры заряжаются положительно. Эти соображения приведены в детальном обсуждении данных УПКР 1-бутена и 1,3-бутадиена, адсорбированных на пленках серебра [22]. Установлено, что частота валентных колебаний связи $C=C$ в 1-бутене изменяется от значения 1642 см^{-1} для свободной молекулы до 1605 см^{-1} для адсорбированного состояния. 1-Бутен адсорбируется в менее прочной форме, чем 1,3-бутадиен, у которого можно выделить как минимум три формы адсорбции, тогда как у 1-бутена имеется только одна. Трех формам адсорбции бутадиена соответствуют три частоты валентных колебаний связи $C=C$: 1637 (близка к частоте колебаний молекулы в свободном состоянии), 1625 и 1605 см^{-1} . Молекулы с частотой 1637 см^{-1} слабо связаны с поверхностью, молекулы других форм адсорбции прочно соединены π -связью с положительно заряженными поверхностными атомами серебра.

Спектры УПКР бензола, адсорбированного на Ag -электроде из спиртового раствора, получены в работе [23]. В отличие от спектра адсорбированного на Ag пиридина, содержащего несколько полос, в спектре адсорбированного бензола имелась только одна полоса (в области 1000 см^{-1}) симметричных колебаний бензольного кольца большой интенсивности. Однако при одних и тех же условиях интенсивность этой полосы была на порядок меньше интенсивности соответствующей полосы пиридина.

Авторами работы [24] исследована зависимость интенсивности полносимметричных валентных колебаний бензольного кольца n -нитробензоата, адсорбированного на поверхности серебра, которая приготовлена различными способами. Из полученных данных следует, что состояние поверхности можно охарактеризовать по интенсивности полос спектра адсорбированного n -нитробензола. Была показана непосредственная связь между коэффициентом отражения света поверхностью в видимой области и значениями интенсивности полос в спектре УПКР.

В работах [25, 26] приведены спектры УПКР нитробензойной кислоты, адсорбированной на серебре, нанесенном на протравленную поверхность кварца. Зависимость толщины нане-

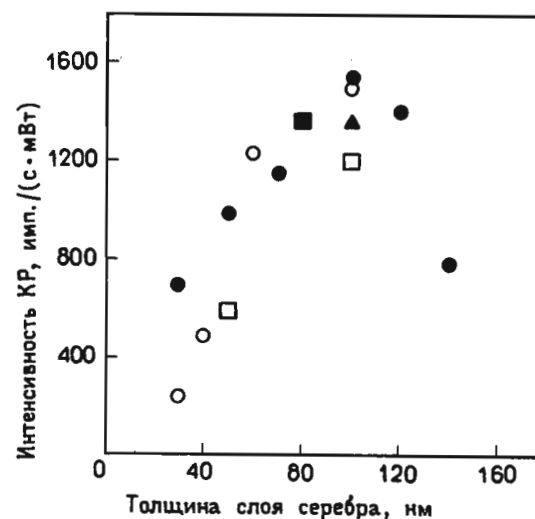


Рис. 5.3. Зависимость интенсивности полосы 1597 см^{-1} спектра УПКР адсорбированных молекул n -нитробензойной кислоты от толщины напыленного на кварц слоя серебра при возбуждении излучением с $\lambda = 514,5\text{ нм}$. Обозначения соответствуют напылению Ag под различными углами: □ 0° , ○ 40° , ● 55° , ▲ 65° и ■ 78° [26].

сенного на кварц серебра от интенсивности полосы 1597 см^{-1} спектра УПКР адсорбированной n -нитробензойной кислоты показана на рис. 5.3. Размер частиц Ag на такого типа подложке, при котором наблюдается наибольшее усиление интенсивности полос КР бензохинолина, фенантрена, коронена и нитробензойной кислоты, составляет от 50 до 100 нм в диаметре. Любопытно, что данные, приведенные на рис. 5.3, близки к результатам, полученным для нитропирена (рис. 5.2) [11]; это свидетельствует о хорошей воспроизводимости измерений в методе спектроскопии УПКР. Что касается катализа, то способы приготовления образцов для регистрации спектров УПКР должным образом не исследовались. Тем не менее из приведенных выше и других результатов будет видно, что приготовление соответствующих образцов вполне возможно. Сведения о способе подготовки носителей для спектроскопии УПКР и практические рекомендации по методике их приготовления содержатся в статье [25]. В качестве основы для серебряных покрытий использовались стекло, бумага и кварц, на которых после нанесения Ag были адсорбированы полиядерные ароматические соединения, такие, как 1-нитропирен, 9-нитроантрацен, 2-нитронафталин и 2-нитрофлуорен. Из сравнения спектров УПКР этих соединений со спектрами обычного КР видно, что усиление интенсивности

Таблица 5.2. Сравнение частот колебаний 1-нитропирена в спектрах обычного и усиленного различными поверхностями КР [25]

Частота колебаний ν , см^{-1}		
обычное КР	КР, усиленное поверхностью Ag-слоя, нанесенного на сферические частицы стекла ^a	КР, усиленное поверхностью Ag-слоя на частицах вытянутой формы ^b
1158	1162	1157
1191	1198	1196
1227	1226	1224
1243	1243	1239
1313	1301	1295
1343	1335	1332
1394	1383	1377
1411		
1426	1423	
1445		
1509	1509	1506
1600	1598	1595
1630	1629	1622--

^a Толщина Ag-слоя - 200 нм, диаметр частиц = 0,364 мкм. ^b Толщина Ag-слоя = 80 нм.

составляет $5 \cdot 10^6$ - $9 \cdot 10^6$. Необходимое для регистрации спектров количество 1-нитропирена не превышает 0,3 нг. Полосы 1-нитропирена, наблюдаемые в спектрах обычного КР и УПКР, сведены в табл. 5.2.

Адсорбция оксидов серы, азота и углерода

Было показано [27, 28], что спектры УПКР можно получать с использованием в качестве адсорбента порошка серебра с размером частиц 1 - 10 мкм, полученного осаждением из растворов нитрата серебра с последующим высушиванием либо на воздухе, либо под вакуумом. Близкими к условиям получения были условия адсорбции SO_2 и NO_2 , а также условия регистрации спектров в присутствии O_2 и H_2O . В спектре адсорбированного SO_2 (SO_2/Ag) обнаружены полосы при 625, 925 и 960 см^{-1} . Для сравнения в спектрах КР соединений, содержащих серу и серебро [29, 30], имеются полосы при 615 и 925 см^{-1} (Ag_2SO_3) и 968 см^{-1} (Ag_2SO_4); следовательно, при адсорбции SO_2 образуются соединения типа SO_3^{2-} и SO_4^{2-} . Эти соединения стабилизируются

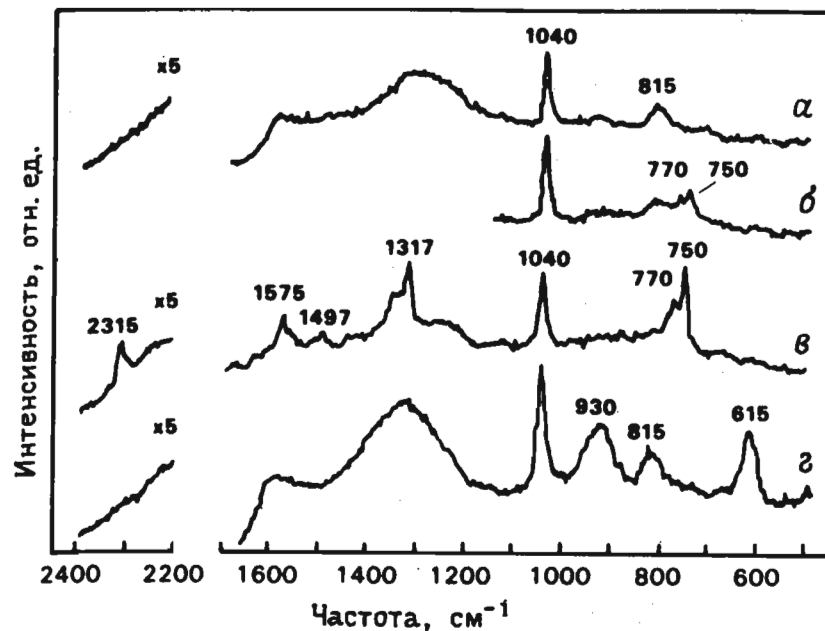


Рис.5.4. Спектры КР диоксида азота, адсорбированного на поверхности порошка серебра из смеси газов с парциальным давлением $\text{NO}_2 \sim 10^2$ Па и давлением Ag $\sim 10^5$ Па (a); после откачки до давлений 1,3 Па (b) и 10^{-4} Па (c) и напуске увлажненного Ag $\sim 10^{-5}$ Па (z) [28].

кислородом аналогично стабилизирующему эффекту таких адсорбированных лигандов, как Cl^- , наблюдаемому в спектрах УПКР адсорбатов на Ag-электродах в растворах [31].

Спектры КР диоксида азота, адсорбированного на порошке серебра, показаны на рис. 5.4. По положению полос и изменению вида спектра при откачке и обработке H_2O (см. также данные табл. 5.3) сделан вывод [28] о присутствии на поверхности соединений типа NO_2^- и NO_3^- , причем полоса при 2315 см^{-1} отнесена не к адсорбированному N_2 [32], а к адсорбированному иону NO^+ . Эти данные спектроскопии КР, свидетельствующие о химических превращениях при адсорбции NO_2 , сильно расходились с данными РФЭС [28]. Так, изучение спектров КР в условиях, приближающихся к реальным, указывало на установление адсорбционного равновесия $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{NO}^+$, которое нельзя зарегистрировать по спектрам РФЭС.

При исследовании адсорбции O_2 , N_2 и CO на пористых серебряных пленках обнаружено [33] значительное усиление интенсивности полос в спектрах УПКР монооксида углерода и N_2 ,

Таблица 5.3. Положение полос в спектре КР оксосоединений азота, содержащих серебро

N_2O/Ag	$AgNO_3$	$AgNO_2$
	710	
	730	
815		820
		850
1045	1045	1040
1285	1340	1300
	1600	
	1620	

в то время как для O_2 эффект усиления был невелик. Кроме того, предварительная адсорбция на Ag небольших количеств O_2 приводила к существенному уменьшению усиления интенсивности полос адсорбированных молекул пиридина и этилена. Эти различия в поведении O_2 , N_2 и CO наблюдаются несмотря на то, что в газовой фазе значения сечения рассеяния для этих молекул близки и составляют 1,2, 1,0 и 0,9 соответственно. Следовательно, в присутствии адсорбированного кислорода либо молекулы различаются по степени диссоциации, в результате чего уменьшается их поверхностная концентрация, либо происходит морфологическая перестройка поверхности, либо обе указанные причины действуют одновременно. Что касается серосодержащих молекул, то, согласно результатам работ [27, 28], наличие O_2 на поверхности повышает устойчивость адсорбированных молекул.

В спектрах УПКР монооксида углерода, адсорбированного при 80 К на пленках Ag , испаренных на Al -подложку, имелись три четкие полосы с максимумами при 155, 180 и 2142 cm^{-1} ; последняя из них приписана колебаниям связи $C-O$ хемосорбированного монооксида углерода; а две другие нельзя отнести к определенным поверхностным соединениям [34]. В этой работе получены также зависимости частоты колебаний $C-O$ от температуры и степени заполнения поверхности адсорбатом, которые сопоставлены с данными предыдущих спектроскопических исследований адсорбции CO [35 - 37]. Установлено, что сдвиги частот валентных колебаний $C-O$ с изменением степени заполнения поверхности не зависят от диполь-дипольных взаимодействий в адсорбционном слое.

Адсорбция акриловой кислоты

Методом спектроскопии УПКР исследована полимеризация акриловой кислоты и акриламида на коллоидном серебре [38]. Отнесение наблюдаемых в спектре УПКР полос, а также отнесение полос КР акрилата натрия и жидкой акриловой кислоты даны в табл. 5.4. Для системы акриловая кислота/серебро в спектре имеется большое число полос, положение которых отличается от положения полос, наблюдаемых в спектре акрилата натрия. Эти полосы (2928, 2858 и 1348 cm^{-1}) приписаны специфическим колебаниям на основании их сопоставления со спектрами КР поливинила [39 - 41]. Кстати, они появляются не сразу после добавления акриловой кислоты к коллоидному раствору серебра, и увеличение их интенсивности начинается лишь через 4 мин от момента их регистрации. Спектроскопическое изучение в поляризованном излучении указывает на то, что при высоких концентрациях акриловой кислоты ($8,6 \cdot 10^{-3}$ М) плоскость этиленового фрагмента адсорбированного мономера наклонена относительно поверхности адсорбента, а при низких концентрациях ($2,1 \cdot 10^{-4}$ М) она ориентируется параллельно по

Таблица 5.4. Отнесение полос в спектрах обычного и усиленного поверхностью КР акрилата натрия и акриловой кислоты

акрилат натрия [38]	ν, cm^{-1}		Отнесение
	акриловая кислота (жидкость) [38]	акриловая кислота на Ag	
3110 (сл.)	3112	3094	ν_{CH_2}
3043	3039	3034	ν_{CH_2}
3024	2998	3037	$\nu(CH)$
		2928	$\nu(CH)$
		2858	Полимер
1640		1632	$\nu(C=C)$
1550 (сл.)			ν_{CO_2}
1453			ν_{CO_2}
1370		1276	$\delta(CH)$
1283			$\nu(C-C)$
1053			$\delta(CH_2)$
950 (сл.)		1348	$\delta(CH_2)$
902		902	$\delta(CO_2)$
836 (сл.)			$\delta(CH)$
661		665	$\delta(CO_2)$

верхности. Промежуточным концентрациям соответствуют спектры с различной поляризацией, свидетельствующей о комбинации конфигураций с различной ориентацией молекул. Возможность наблюдения полимеризации акриловой кислоты в данном случае непосредственно связана со скоростью регистрации спектров КР при наличии большого увеличения их интенсивности. Для сравнения укажем, что получение аналогичных данных в варианте спектроскопии обычного КР требует существенно больше времени, так как необходимо производить многократное сканирование и фильтрацию шумов.

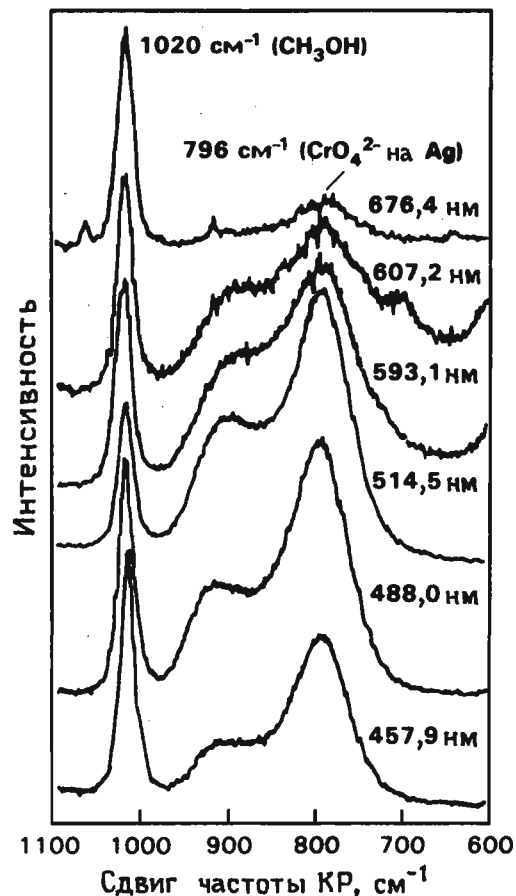


Рис. 5.5. Спектры КР хромат-иона ($3,5 \cdot 10^{-5}$ М) на поверхности коллоидного серебра в 25%-ном метаноле для различных длин волн возбуждения (в нм) [42].

Адсорбция оксидов металлов

Адсорбция тетраэдрических оксоанионов Me(VI) с конфигурацией d^0 (CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} и WO_4^{2-}) на коллоидном серебре методом УПКР исследована в работе [42]. На рис. 5.5 показаны спектры адсорбированного аниона CrO_4^{2-} в области 600 - 1000 см^{-1} при различной длине волны источника возбуждения. Наибольшее усиление валентных колебаний связи Cr-O с коэффициентом $1,1 \cdot 10^5$ достигается при длине волны $\sim 580,0$ нм. Приведенное усиление получено из сравнения интенсивности полосы 796 см^{-1} адсорбированного на коллоидном серебре хромат-иона, отнесенной к интенсивности полосы 1020 см^{-1} метанола (стандартного раствора), и интенсивности полосы 850 см^{-1} хромат-иона в растворе (без Ag), содержащем такое же количество метанола, что и в стандартном растворе.

В случае адсорбированных на коллоидных частицах Ag ионов MoO_4^{2-} наиболее интенсивная полоса имела максимум при 865 см^{-1} , а для ионов в растворе - при 896 см^{-1} . В случае системы WO_4^{2-} /коллоидное Ag в спектрах УПКР полоса с наибольшей интенсивностью, отвечающая валентным колебаниям связи W-O, лежит при 895 см^{-1} , в то время как для иона WO_4^{2-} в растворе - при 930 см^{-1} . Профили возбуждения, сопоставленные со спектрами поглощения в видимой области тетраэдрических анионов, представлены на рис. 5.6. Во всех случаях максимум поглощения совпадает с максимумом профиля возбуждения, что свидетельствует об определенном вкладе усиления резонансного КР в результирующее усиление при адсорбции.

Спектры УПКР оксида вольфрама, нанесенного на Ag-пленки путем испарения вольфрамовой проволоки в кислородной плазме, были изучены в работах [42, 43]. В спектрах таких образцов обнаружены полосы в области 1200 - 1700 см^{-1} , отнесенные к углероду. Появление в спектре полосы при 2930 см^{-1} , характеризующей колебание связи C-H, указывает на то, что даже в вакуумных условиях приготовления образцов они содержат углеводородные примеси. Спектры УПКР оксида вольфрама, нанесенного на Ag-пленки различной толщины, показаны на рис. 5.7, а отнесение полос дано в табл. 5.5. Из рис. 5.7 видно, что максимальное увеличение ($\sim 10^3$) интенсивности КР наблюдается при толщине Ag-пленки, равной 10 нм. Из приведенных спектров также следует, что для системы WO_3/Si в отсутствие Ag интенсивность КР очень мала. Полосы в системе WO_3/Ag с максимумами при 880, 810 и 350 см^{-1} согласуются с положением полос предполагаемого соединения Ag_2WO_4 [44]. В случае оксида вольфрама, осажденного на Pt-, Au- или Ni-подложки, спектры УПКР не зарегистрированы.

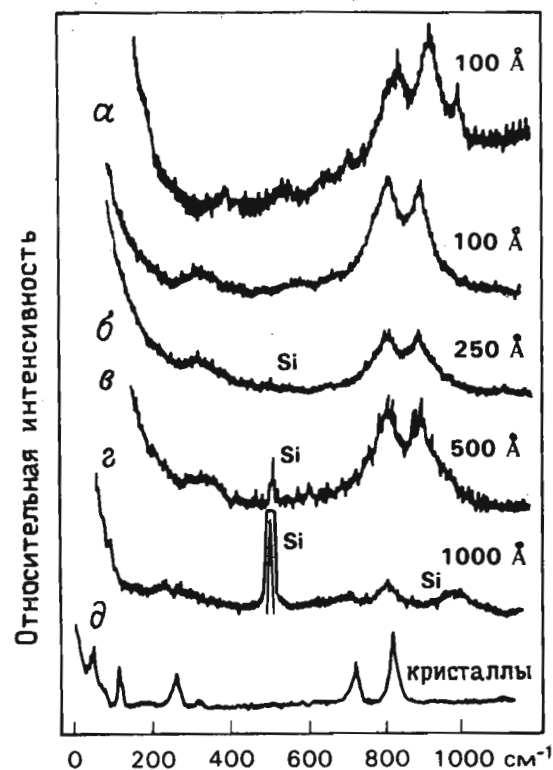
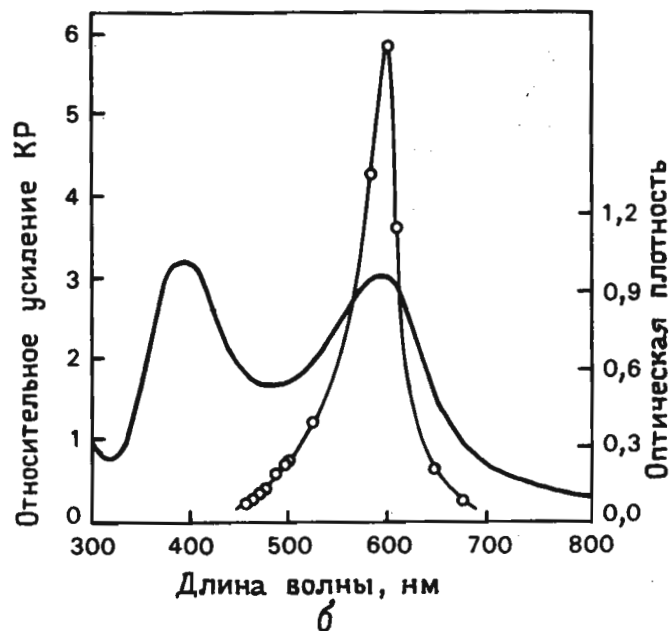
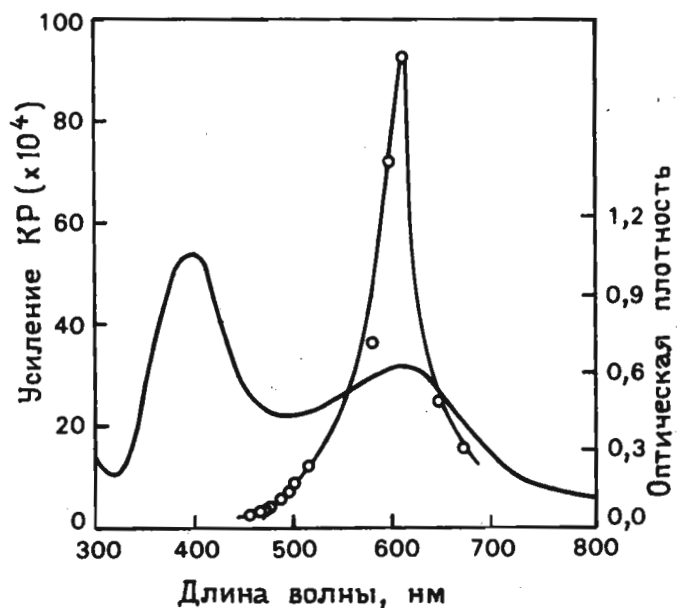


Рис. 5.7. Спектры КР тонких пленок WO_3 в области 100 - 1200 см^{-1} , полученные при возбуждении светом с длиной волны 488 или 514,5 нм (а); б, в - для пленок WO_3/Ag различной толщины; г - для пленок WO_3/Si (100 нм); д - для кристаллического WO_3 [43].

Адсорбция этилена и этиленоксида

Серебряные катализаторы уникальны по своей активности в реакции окисления этилена в этиленоксид и превращении метанола в формальдегид. Методом спектроскопии КР [45] исследована адсорбция этилена и кислорода на двух типах Ag-содержа-

Рис. 5.6 (слева). Профили усиления КР поверхностью (О) и спектр поглощения молибдат-иона ($3,75 \cdot 10^{-3}$ М) (а) и вольфрамат-иона ($2,6 \cdot 10^{-3}$ М) (б) в коллоидном растворе серебра [42].

Таблица 5.5. Частоты колебаний спектра КР и относительные интенсивности полос в области $100 - 1000 \text{ см}^{-1}$ в спектрах КР оксида вольфрама, нанесенного на тонкие пленки Ag [43]

WO ₃ ^a	WO ₃ /Si (100 нм)	WO ₃ /Ag/Si					Ag ₂ WO ₄ ^a	Отношение
		50 нм		10 нм				
		б	в	б	в	г		
			1000(пл.) 935(оч.с.)		1000(пл.) 935 (оч.с.)	935(сп.) 880 (оч.с.)	935 (с.) 880(оч.с.)	(WO ₄)
		880 (оч.с.)		880 (оч.с.)		880 (оч.с.)		
							860(с.) 880	
810(с.) (сл.)	810 (оч.с.)	810 (оч.с.)	800 (оч.с.)	810 (оч.с.)	800 (сп.)	800 (оч.с.)	880 (сл., шир.)	
								(WO ₃)
720(с.)	715 (сл.)	720 (пл.)	680(с.)			710(сл.)		
							700(сл.)	
				610(оч.сл.)		610(сл.)		
330(сп.)		350(сл.)		350(сл.)		350(сл.)	350(сл.)	
								δ(WO ₃)
276(сп.)			300 (сп., шир.)		300(сл.)		320(сл.)	

^a Микрористалл. ^б До термообработки. ^в После термообработки в течение 30 мин на воздухе. ^г Спектр получен при возбуждающем излучении с $\lambda = 488,1 \text{ нм}$. Обозначения полос: оч. с. - очень сильная, с. - сильная, сп. - средняя, сл. - слабая, пл. - плечо, шир. - широкая, оч. сл. - очень слабая.

щих катализаторов - коллоидном серебре и серебре, полученном электрохимическим осаждением на аноде из оксида алюминия. Некоторые из спектров, полученных при повышенных температурах, изображены на рис. 5.8. Интенсивные полосы при 1370 и 1596 см^{-1} приписаны аморфному поверхностному углероду. Относительно малоинтенсивные полосы при 670 и 985 см^{-1} сдвигаются в низкочастотную область спектра при замене $^{18}\text{O}_2$ на $^{16}\text{O}_2$, что согласуется с ожидаемыми сдвигами при изотопном обмене ^{18}O на ^{16}O в присутствии подповерхностного кислорода.

Результаты, полученные методом спектроскопии УПКР, сравнивались с данными спектроскопии энергетических потерь электронов [46] и другими данными спектроскопии УПКР [47], в которых колебанию адсорбированного на серебре атомарного

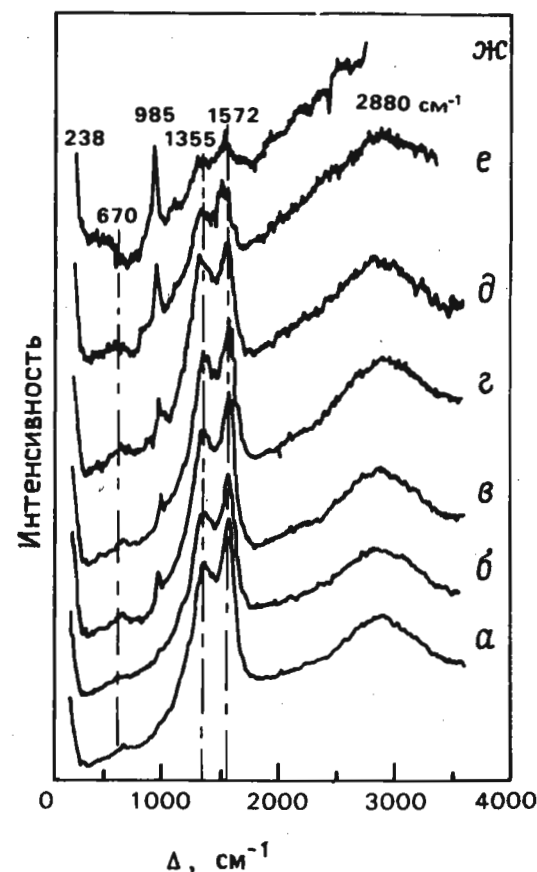


Рис. 5.8. Спектры УПКР, полученные возбуждением Ar^+ -лазера ($\lambda = 488 \text{ нм}$) при адсорбции смеси $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2 = 94/6$ на коллоидном серебре. Образец восстановлен в газовой смеси при 300°K (а), 350°K (б), 350°K в течение 200 мин (в), 410°K (г), 465°K (д), 455°K (е), 455°K в течение 200 мин (ж); коэффициенты используемого усиления равны 1; 1,07; 1,6; 1,6; 3,4; 4,0 и 4,21 соответственно [45].

кислорода отвечала полоса с максимумом при 312 см^{-1} , а колебаниям пероксидных (O_2^{2-}) и супероксидных (O_2^-) частиц приписывались полосы при 697 и 1053 см^{-1} соответственно. Такое разнообразие колебательных состояний кислорода позволяет предположить, что на поверхности серебра в условиях реакции каталитического эпоксирирования кислород может находиться и в молекулярной форме.

Таблица 5.6. Положение (см^{-1}), интенсивность полос КР аммиака, адсорбированного на Ag, и их отнесение [48]

Жидкий аммиак	Обычное КР (14,5 М)	УПКР (-0,2 В)	Отнесение ^a
		216(оч.сл.)	$\nu(\text{AgCl})$
		325(с.)	$\nu(\text{AgN})$
		675(оч.сл.)	δ_r
1046	1126(оч.сл.)	1174(сл.)	$\delta_s(\text{HNN})$
1640	1630(оч.сл.)	1624(оч.сл.)	$\delta_s(\text{HNN})$
3217	3225(сл.)		$2\delta_s$
3303	3315(оч.с.)	3248(с.)	$\nu_s(\text{NH})$
		3325(оч. сл.)	
3387	3405(сл.)		$\nu_{as}(\text{NH})$
		3490(шир.)	$\nu(\text{OH})$

^a Колебания: ν - валентное, δ - деформационное, s - симметричное, d - вырожденное, as - антисимметричное, r - маятниковое. Обозначения полос те же, что и в табл. 5.5.

Адсорбция аммиака

Результаты изучения методом спектроскопии УПКР адсорбции NH_3 на серебряных электродах в присутствии КВг и КСl опубликованы в работе [48]. В табл. 5.6 представлены характеристики наблюдаемых полос в сравнении с характеристиками полос спектров NH_3 в случае обычного КР. Низкочастотные колебания при 216 и 325 см^{-1} были отнесены к колебаниям связей Ag-Cl и Ag-N. Полносимметричные колебания в NH_3 деполаризованы, усиление интенсивности полос колебаний адсорбированных молекул NH_3 имеет порядок $3 \cdot 10^5$. Путем варьирования приложенного к электроду потенциала был изучен вклад в образование адсорбционной связи свободной электронной пары атома азота молекулы NH_3 и водородной связи.

Серебряные электроды использовались также в качестве подложек, инициирующих усиленное КР таких адсорбатов, как соединения ряда $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ [49] и пропиленкарбонат [50]. В табл. 5.7 приведены результаты для бензойной кислоты с сопоставлением полос спектров обычного и усиленного поверхностного КР [49]. Как видно из табл. 5.7, имеются существенные расхождения в положении полос, регистрируемых этими двумя методами; аналогичный результат получен для пропиленкарбоната.

Таблица 5.7. Спектры УПКР бензойной кислоты, обычного КР бензоат-иона и бензойной кислоты и их отнесение [49]

Бензойная кислота (КР), $\nu, \text{см}^{-1}$	Бензоат-ион (КР) $\nu, \text{см}^{-1}$	Бензойная кислота (УПКР)		Отнесение
		$\nu, \text{см}^{-1}$	степень усиления ^a	
-	170	-	-	-
-	-	219	с. ⁶	Связь Ag-O
-	404	-	-	Маятниковое колебание $-\text{COO}^-$ или $\phi(\text{CC}) \nu_{16a}$
414	-	-	-	Внеплоскостное колебание $\text{C}=\text{CON}$
-	-	438	с.	Плоскостное маятниковое колебание COO^- или ν_{16a}
616	617	-	-	Деформация фенильного кольца $\alpha(\text{CCC}) \nu_6$
-	-	676	сл.	Симметричное деформационное колебание COO^-
790	-	-	-	Плоскостное деформационное колебание $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$
-	843	839	с.	ν_{6a}
1001	1001	1001	с.	Параллельная деформация $\nu_{12}(\text{C}-\text{C}-\text{C})$
1025	1023	1024	-	$\nu_{14b}(\text{HCC})$
-	1134	1138	ср.	Плоскостное маятниковое колебание $\text{COO}^- + \nu_{6b}$
-	1155	-	-	$\nu_9 \nu(\text{CH})$
1281	-	-	-	Валентное колебание $\text{C}-\text{OH}$
1315	1300	-	-	Валентные колебания кольца
-	1392	1384	ср.	Симметричное валентное колебание COO^-
1602	1600	1600	с.	Валентное колебание $\nu_{8a}(\text{C}-\text{C})$
1644	-	-	-	Валентное колебание $\text{C}=\text{O}$
3072	3074	3065	-	Валентное колебание $\text{C}-\text{H}$

^a Указывает колебание, сохраняющее плоскость молекулы. ⁶ Обозначения полос те же, что и в табл. 5.5

Модифицированная поверхность Ag

Рассмотренный выше эффект усиления интенсивности полос нормальных колебаний, активных в спектре КР, для адсорбатов на поверхности серебра можно дополнить примерами других типов молекул, связанных с этой поверхностью. Так, на Ag-подложки можно наносить пленки или диспергированные молекулы и изучать колебательные спектры нанесенной фазы. Кроме того, в случае декорированной серебром подложки достигается усиление интенсивности колебаний, тогда как сами по себе подложки не активируют КР. В этом разделе вниманию читателя предложены результаты последних исследований такого характера.

В гл. 2 отмечалось, что введение на поверхность серебра в качестве "адсорбата" металла приводит к уменьшению усиленного серебром КР [51]. Так, установлено [52], что наличие тонких слоев Si на поверхности Ag уменьшает интенсивность полос нормальных колебаний пиридина, адсорбированного на кремний-серебряной поверхности. Однако, если эффективная толщина слоя Si не превышает 0,1 нм, можно наблюдать колебательные спектры таких тонких слоев Si [52] и получать из этих спектров недоступную в обычных условиях информацию о состоянии поверхности Si. В будущем с развитием методики нанесения покрытий и теоретических исследований метод спектроскопии УПКР может стать рутинным методом регистрации колебательных спектров покрытий, представляющих большой интерес для катализа и исследования в реальных условиях каталитических процессов.

Изучение влияния покрытия серебра палладием на интенсивность спектра КР адсорбированного пиридина показало [53], что при покрытии 0,7 монослоя в 10 раз снижается интенсивность полосы (1006 см^{-1}) симметричных колебаний ароматического кольца молекулы пиридина. Последующее покрытие Pd/Ag-поверхности тонким слоем серебра восстанавливает интенсивность полосы 1006 см^{-1} до первоначального значения. Этот результат показывает, что усиленное поверхностью КР пиридина на серебре нельзя в полной мере объяснить электронным резонансом, связанным с изолированными частицами. Аналогичная ситуация имеет место в случае нанесения на Ag слоев Ti и Pb [54], тогда как монослойное покрытие серебра медью приводит к смещению полосы колебаний адсорбированного на Ag-поверхности пиридина и появлению новых полос КР, отсутствующих в системе пиридин/серебро [55, 56]. Данные других экспериментов, выполненных в условиях конкурентной адсорбции пиридина, Cl^- , Ti^- и SCN^- , показали, что только 3% поверхности серебра активны в иницировании спектров УПКР [57]. Такое небольшое

количество поверхностных атомов, индуцирующих эффект УПКР, свидетельствует о том, что, по-видимому, нет необходимости использовать массивные подложки Ag, Cu и Au в качестве субстратов для металла или оксида металла, исследуемых в каталитических процессах. В работе [58] установлено влияние Al-покрытий на положение и относительные интенсивности полос спектра КР адсорбированного пиридина, что позволило установить характер адсорбции пиридина. В наибольшей степени Al-покрытие влияет на симметричные (A_1) нормальные колебания пиридина, а интенсивность полос других типов колебаний так сильно не уменьшается, но при этом становится активным новое неидентифицированное колебание с частотой 646 см^{-1} .

Сопоставление спектров УПКР при адсорбции кислорода на серебре до и после его покрытия алюминием проведено в работе [59]. В спектрах наблюдались полосы пероксидного и супероксидного молекулярного кислорода, обусловленные различной величиной заряда на разрыхляющих орбиталях кислорода. Эти результаты согласуются с данными работы [47]. При покрытии серебра слоем Al с эффективной толщиной 0,14 нм интенсивность полос колебаний связи Ag-O с частотой 330 см^{-1} уменьшалась без заметных изменений характеристик полос колебаний групп Ag-O^{2-}_2 и Ag-O^-_2 .

Методом УПКР изучены [60, 61] реакции протонирования на слоях из смеси серебра и марганца, осажденных на серебряном электроде. Было установлено, что после циклов окисления - восстановления Ag-электродов, погруженных в щелочной раствор KMnO_4 , на их поверхности образуется соединение

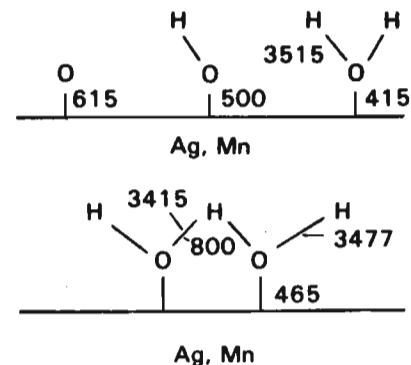


Рис. 5.9. Типы структур групп OH и O на Ag,Mn-подложке и соответствующие им частоты колебаний (в см^{-1}) [61].

(Ag,Mn)O. Такой смешанный оксид при катодной развертке потенциала протонируется с образованием (Ag,Mn)OH и (Ag,Mn)OH₂. В спектре КР имеются различные полосы, включая полосы протонированных смешанных оксидов: 615 см⁻¹ для колебания связи (Ag,Mn)-O, 500 см⁻¹ для колебания связи (Ag,Mn)-OH и 415 см⁻¹ для колебания связи (Ag,Mn)-OH₂. Валентное колебание группы OH также проявляется в спектре и регистрируется в области частот 3450 - 3520 см⁻¹. Соединения, образующиеся на Ag,Mn-поверхности при окислении и восстановлении, схематически изображены на рис. 5.9.

Влияние введенного в Ag-электроды свинца исследовано в работах [62, 63]. В случае адсорбции HCN на исходном не содержащем свинец Ag-электроде полосам колебаний связи C-N соответствовали частоты 2130 и 2096 см⁻¹, которые были отнесены к двум типам связи HCN с поверхностью - одним атомом (2130 см⁻¹) и двумя атомами (2096 см⁻¹) молекулы HCN. В присутствии Pb интенсивность указанных полос колебаний связи C-N уменьшается аналогично наблюдавшемуся уменьшению интенсивности полос колебаний пиридина [63]. Не обнаружено изменений в положении полос колебаний связи C-N в зависимости от покрытия поверхности свинцом.

Исследована [64, 65] адсорбция пиридина методом УПКР на Pt-подложке, содержащей очень небольшие количества осажденного серебра. Такой тип поверхности выбран с целью выяснения влияния химической природы подложек на характеристики полос колебательного спектра пиридина. Значительных изменений характера нормальных колебаний, если не считать изменения интенсивностей полос, не наблюдалось. Заметим, что данное экспериментальное исследование было не полным, а его результаты неоднозначны в плане изучения свойств гетерогенных катализаторов, например таких, в которых серебро, являющееся неактивным компонентом в рассматриваемой каталитической реакции, может быть введено в катализатор в качестве активатора для увеличения интенсивности КР.

Очень подробно обсуждалось [66] влияние тонких серебряных слоев на характеристики колебательных спектров адсорбционных комплексов переходных металлов. Эти данные, а также результаты других работ [67, 68] показали, что на Ag-покрытиях можно получать спектры УПКР ряда адсорбатов для большого числа неактивных в спектроскопии УПКР подложек. Усиление интенсивности спектра КР возможно на четырех типах центров, показанных на рис. 5.10, наиболее активными из которых являются центры 1 и 2 [66]. Эти центры по своей природе близки к активным центрам катализаторов с сильным взаимодействием металл - носитель.

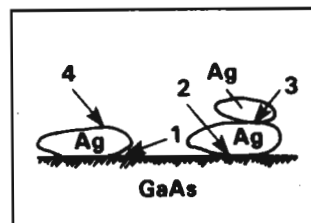


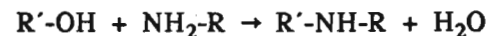
Рис. 5.10. Схематическое изображение возможных центров, усиливающих КР, для системы GaAs с Ag-покрытием [66].

В статье [69] приведены данные количественного определения сечений рассеяния и коэффициента усиления интенсивности КР для пиридина, тиоцианата, изотиоцианатных мостиковых комплексов Cr(III), гексаминовых комплексов Cr(III) и Co(III), а также комплексных соединений Os(III) и Os(II), адсорбированных на серебре. Эти данные и обзор результатов, приведенный в работе [70], демонстрируют расширение области применения спектроскопии УПКР с использованием Ag-содержащих материалов.

ПОВЕРХНОСТЬ Cu

Адсорбция азотсодержащих молекул

Медьсодержащие катализаторы используются в синтезе алифатических аминов [71], которые являются необходимыми компонентами производства пластификаторов, пигментных диспергаторов, гербицидов и пестицидов для сельского хозяйства, а также лекарств и красителей [72]. Исходным веществом в указанных синтезах могут быть спирты, для которых брутто-реакция записывается следующим образом:



Побочные реакции диспропорционирования и гидрогенолиза [73], а также образование нитридов или карбидов металлов [74] приводят к снижению выхода желаемых конечных продуктов превращения спиртов. В связи с этим представляют интерес результаты работ [75 - 77], в которых методом спектроскопии УПКР исследовалась адсорбция на поверхности меди аминов и толуидинов, имеющих аминогруппу и π -электронное ароматическое кольцо. Образцы были в виде медной фольги, заключенной в матрицу SiO₂ и подвергнутой химическому травлению. Спектры УПКР адсорбированного на Cu *мета*-толуидина приведены на рис. 5.11. Из сравнения спектров адсорбированных молекул

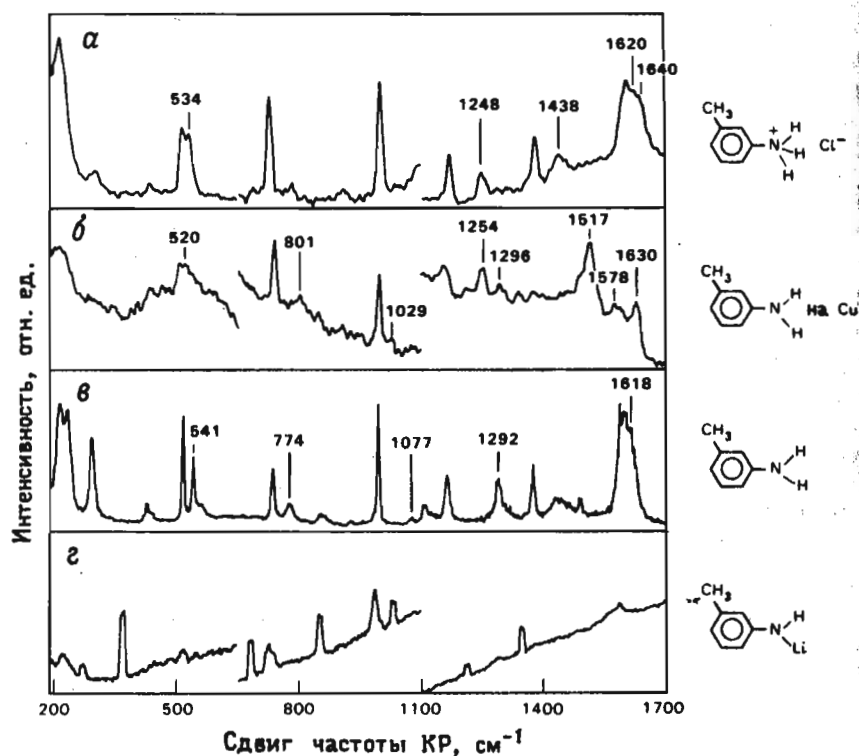


Рис. 5.11. Спектры КР хлорида толуидина (а), м-толуидина, адсорбированного на шероховатой Cu-поверхности (б), жидкого м-толуидина (в) и толуидида лития (г) [67].

и свободных молекул в жидкости видно, что при адсорбции полоса колебаний остова смещена на 12 см^{-1} в высокочастотную область ($1618 \text{ см}^{-1} \rightarrow 1630 \text{ см}^{-1}$), частоты колебаний бензольного кольца уменьшаются с 1580 до 1517 см^{-1} и с 1605 до 1570 см^{-1} и, кроме того, в спектре адсорбированных молекул появляются новые полосы колебаний при 1254 и 801 см^{-1} . Анализ нормальных колебаний молекулы и исследование дейтерированных аналогов показали, что при комнатной температуре толуидин связан с поверхностью Cu свободной электронной парой атома азота ($\text{R-NH}_2 \dots \text{Cu}$).

Авторами работ [75 - 77] получены спектры и при температурах выше 150°C . Установлено также, что на частицах Cu с диаметром $10 - 100 \text{ нм}$ достигается наибольшее усиление ин-

тенсивности КР. Таким образом, с использованием спектроскопии УПКР получены сведения о состоянии молекул аминов при их взаимодействии с поверхностью массивного металла, а не с высокодисперсными частицами меди. Крейтон [78, 79] изучал взаимодействие катиона N-метилпиридиния с коллоидными частицами Cu; при этом он сопоставлял свои результаты с данными, полученными для коллоидов Ag и Au. Следует отметить, что возможная агрегация коллоидных частиц не обсуждается и не учитывается. Получены также теоретические значения степени деполаризации и интенсивности КР на основе выведенных выражений, содержащих тензор эффективного КР для молекул, адсорбированных на поверхности сферических частиц.

В работе [80] исследована адсорбция пиридина на пленках Cu. В ней кроме данных спектроскопии УПКР приводятся результаты термодесорбционных экспериментов; в спектрах термодесорбции отчетливо различаются три состояния адсорбированных молекул - α_1 , α_2 и β . Спектры КР, полученные при температурах ниже температуры максимума десорбционных пиков, позволили провести дискриминационный анализ форм адсорбции, соответствующих этим состояниям. Показано, что β -состояние связано с образованием на поверхности Cu продуктов разложения пиридина неизвестного строения и углеродных частиц. Предполагается, что крекинг и частичное дегидрирование адсорбированного пиридина происходят на β -центрах, и поэтому они играют важную роль в каталитических процессах. Заметим, что, к сожалению, нельзя провести исследование методом спектроскопии КР адсорбции пиридина на переходных металлах, которое

Таблица 5.8. Возможные отнесения плохо разрешенных полос^а колебаний $\nu(\text{CN})$ [83]

УПКР CN^-/Cu (ν , см^{-1})	Растворы CN^-/Cu (ν , см^{-1})	Отнесение	
		частота, см^{-1}	ионы
2077	2077	2077	CN^-
2091	2095	2094	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$
2102	2108	2109,5; 2096	$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$
2114	2113	2113	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$
2130	2137	2137	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- (?)$

^а Интенсивности этих полос (в форме плеча) изменяются в зависимости от потенциала и концентрации.

способствовало бы изучению их каталитических свойств, поскольку разложение адсорбированного на переходных металлах пиридина возможно уже при комнатной температуре.

В работах [81, 82] показано, что при адсорбции цианид-иона на поверхности Cu-электродов образуется довольно плотный слой из комплексов Cu(I) неуставленной структуры и полислои из CuCN, аналогичные объемной фазе CuCN. В стабилизации адсорбированных цианид-ионов большую роль играют структуры поверхностного оксида [83]. Типы поверхностных цианидных структур и соответствующие им частоты приведены в табл. 5.8. Обнаружено, что эти поверхностные структуры устойчивы и на поверхности оксидного слоя Cu(I).

Для возбуждения УПКР адсорбированных молекул на Cu-подложках требуется лазерное излучение в красной области видимого спектра. При адсорбции окрашенных веществ на поверхности Cu или других подложках, способных увеличивать сечение КР, индуцируется усиленное поверхностно резонансное комбинационное рассеяние (УПКР). Небольшое число эксперимен-

Таблица 5.9. Спектры УПКР и отнесение полос 2,2'-бипиридина, комплексов пиридина и бипиридина с рутением, адсорбированных на медном электроде (см^{-1}) [84]

ВРy	RuBPY ₄	RuPY ₆	RuBPYVPY	Отнесение
1007(с.)	1014(сл.)	1005(оч.с.)		Полносимметричное валентное колебание кольца
	1032(сл.)		1026(сл.,шир.)	Валентное колебание кольцо-кольцо
1165(ср.)	1170(ср.)		1164(ср.)	Деформационное колебание С-С-Н
	1216(сл.)	1213(с.)	1217(сл.)	Плоскостное колебание кольца
1269(ср.)	1260(ср.)		1256(ср.)	"
1297(с.)	1319(с.)		1314(с.)	"
1468(оч.с.)	1478(оч.с.)	1470(сл.,шир.)	1475(оч.с.)	"
	1552(с.)		1547(с.)	Деформационное колебание С-С-Н
1557(ср.)	1557(с.)		1557(с.)	Плоскостное колебание кольца
1593(сл.)	1613(с.)	1600(с.)	1604(с.)	"

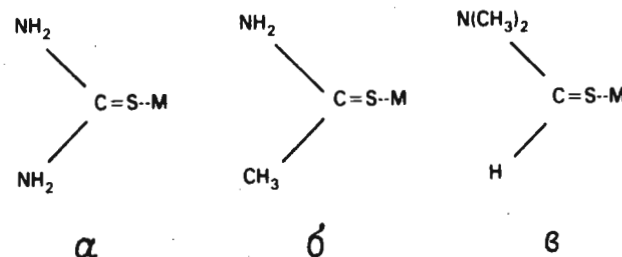


Рис. 5.12. Формы адсорбции тиомочевины (а), тиоацетамида (б) и N,N-диметилтиоформамида (в) на поверхности металла (М) [88].

тов по УПКР выполнено на подложках из металла. В работе [84] опубликованы результаты, полученные для 2,2'-бипиридина, окрашенного Ru-бипиридина и других пиридиновых комплексов, адсорбированных на Cu. Из этих результатов, приведенных в табл. 5.9, видно, что для Cu эффекты УПКР и УПКР отличаются от эффектов, наблюдаемых для Ag-подложек [85]. Показано, что адсорбция комплексов бипиридина происходит через ароматические кольца.

Методом спектроскопии УПКР изучена адсорбция тиомочевины, тиоацетамида и N,N-диметилтиоформамида на Cu-поверхностях [86 - 88]. На рис. 5.12 показаны перечисленные серосодержащие соединения, связанные с поверхностью металла не атомом азота, а через атом серы. При адсорбции этих соединений частоты колебаний связи C=S смещаются в низкочастотную область, что, по-видимому, указывает на уменьшение порядка связи C=S.

Дополнительное увеличение сечения КР адсорбированных на Cu и Ag молекул можно получить при соответствующей подготовке поверхности образцов. Например, Тьерри и Лейграф [89] установили, что поверхность меди после микролитографической обработки характеризуется лучшей воспроизводимостью спектров УПКР по сравнению с другими способами предварительной обработки поверхности образцов. В этой работе показано также, что на поверхности меди 1,2,4-триазол адсорбируется в плоской форме.

ПОВЕРХНОСТЬ Au

Адсорбция органических молекул

Изменение частот колебаний алкенов при их адсорбции на поверхности переходных металлов обусловлено π -d-электронным

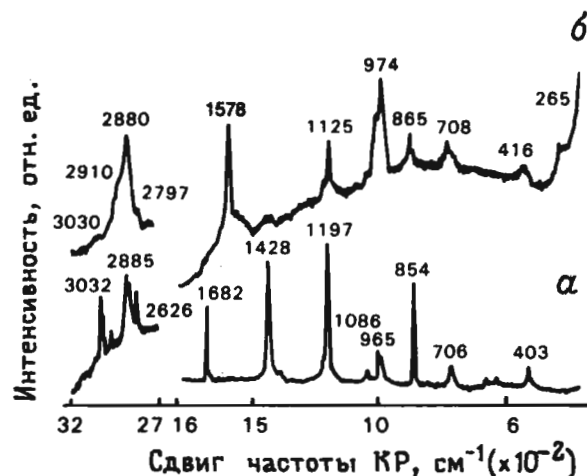


Рис. 5.13. Сравнение спектров обычного КР (а) и усиленного поверхностью КР (б) 1,4-циклогексадиена: а - спектр жидкости, полученный при мощности лазера 50 мВт и длине волны возбуждения 514,5 нм; б - спектр адсорбированных молекул, полученный при мощности лазера 30 мВт и длине волны возбуждения 647,1 нм [92].

взаимодействием, при котором электронная плотность π -связи алкена смещается к d -орбитали металла с обратным донированием d -электронов металла на незаполненные разрыхляющие π^* -орбитали алкена. Эти два типа электронных взаимодействий уменьшают порядок связи C=C и соответственно частоту симметричных валентных колебаний C=C. При этом принимается без доказательств, что характер связи в комплексном соединении алкен-переходный металл тот же, что и в описанном выше адсорбционном комплексе [90]. Аналогичным образом в случае адсорбции на Au, имеющем электронную конфигурацию s^1d^{10} , связь алкена с металлом осуществляется донированием электронов π -орбитали алкена на полузаполненную s -орбиталь металла. Такая связь должна приводить к уменьшению частот валентных (C=C) и деформационных (CH₂) колебаний, что и регистрируется в спектрах УПКР [91].

В работе [92] представлены результаты исследования методом спектроскопии УПКР состояния адсорбированных на Au-электродах 1-пентена, 1-гексена, циклопентена, 1,4-циклогексадиена, 1,3-циклогексадиена, фенилацетилена, 2-бутина и 1-пентина. Данные спектроскопии обычного КР и усиленного поверхностью КР для 1,4-циклогексадиена сопоставлены в табл. 5.10 и на рис. 5.13. Частота валентных колебаний связи C=C имеет значение 1682 см⁻¹ в спектре обычного КР и уменьшается до

значения 1578 см⁻¹ в спектре УПКР за счет образования связи с поверхностью Au при участии π -орбиталей углеводорода. Для этилена и 1,4-циклогексадиена при адсорбции также наблюдается уменьшение частот плоскостных и внеплоскостных деформационных колебаний связи HC=CH [93]. Наиболее интенсивная полоса спектра обычного КР и спектра УПКР приписана колебанию связи C=C. Соотношения интенсивностей полос в спектрах обычного КР и УПКР были различными. В то же время ножничное колебание группы CH₂ с частотой 1428 см⁻¹ характеризуется наиболее интенсивной полосой в спектре обычного КР и крайне слабой полосой в спектре УПКР. Значения частот

Таблица 5.10. Частоты колебаний (см⁻¹) спектра КР объемной и поверхностной фаз 1,4-циклогексадиена и их отнесение [92]

Обычное КР ^а	УПКР ^б	Отнесение
403(ср.)	400(ср.)	Сморщивающее деформационное колебание (ring puckering)
	416(ср.)	
530(сл.)		Деформация кольца
574(сл.)		"
706(ср.)	708(ср.)	Внеплоскостное деформационное колебание HC=CH
854(с.)	853(ср.)	Полносимметричное валентное колебание кольца
985(ср.)	974(с.)	Внеплоскостное деформационное колебание HC=CH
1035(сл.)	1030(сл.)	Плоскостное деформационное колебание HC=CH
1197(с.)	1175(ср.)	"
1377(сл.)		Валентное колебание кольца
1428(с.)	1425(сл., шир.)	Ножничные колебания CH ₂
1682(с.)	1578(с.)	Валентное колебание кольца C=C
2826(ср.)	2797(сл.)	Валентное колебание CH ₂
2864(ср.)	2850(с.)	"
2885(ср.)	2910(ср.)	"
2975(ср.)	2940(ср.)	"
3032(ср.)	3030(сл.)	Валентное колебание =CH
3073(сл.)		"

^а Для жидкого 1,4-циклогексадиена. ^б Для 1,4-циклогексадиена на Au, 0 мВ (отн. НКЭ).

валентных колебаний связей углерод-водород в спектрах УПКР отражают закономерности в гибридизации связей адсорбированных молекул, о которой было высказано предположение на основании данных спектроскопии энергетических потерь электронов [94]. Добавим, что предложенные в работе [93] правила отбора более важны для анализа спектров УПКР, чем спектров обычного КР. Эти правила отбора позволяют описать ориентации адсорбированных молекул олефина на поверхности Au.

Неудачной оказалась попытка получить методом спектроскопии УПКР колебательные спектры ацетилена, адсорбированного на поверхности Au [92]. Из этого факта был сделан вывод о большой реакционной способности ацетилена, в результате чего при адсорбции ацетилена сразу образуется полиацетилен [95, 96]. Этот вывод согласуется с данными, полученными при взаимодействии ацетилена с поверхностью рутения [95]. Напротив, адсорбированный на Au-подложке фенилацетилен имеет очень богатый спектр УПКР. Установлено, что в адсорбированном на Au состоянии тройные углерод-углеродные связи фенилацетилена ориентированы параллельно поверхности металла, что хорошо согласуется с результатами изучения адсорбции фенилацетилена на Cu- и Ag-электродах, а также с отнесениями нормальных колебаний в спектрах обычного КР.

Было исследовано парциальное окисление этилена, адсорбированного на Au-подложках [99]. Основными продуктами, образующимися при электроокислении на Au-электродах в условиях низких pH, были ацетальдегид и кетоны [100]. Данные спектроскопии УПКР свидетельствовали об образовании промежуточного соединения $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^{2-}$, идентифицированного по интенсивным полосам с максимумами при 990 и 425 см^{-1} .

Адсорбция оксидов

Поверхностный оксид золота образуется в незначительном количестве по сравнению с оксидами серебра и меди, поэтому на поверхности Au, обработанной газообразными NO и NO_2 , реакции кислотно-основного типа не идут. По спектрам УПКР наличие соединений NO_3^- на Au не зарегистрировано [101]. Аналогичная ситуация имеет место и при взаимодействии SO_2 и CO_2 с дисперсным Au, тогда как в случае Ag-поверхности получены хорошие спектры УПКР SO_2 и CO_2 . Интересные результаты содержатся в работе [101], в которой исследованы также реакции окислительно-восстановительного типа и комплексообразования цианидов на поверхности коллоидного Au. Например, основная полоса спектра соответствовала симметричным валентным колебаниям связи C-N со значительным изменением частоты колебания, которое зависит от характера координации с ато-

Таблица 5.11. Частоты симметричных колебаний цианокмплесов золота [101]

Соединение	$\nu_1[a_{1g}]$, см^{-1}
AuCN	2261
Au(CN) ₂	2147
Au(CN) ₄	2209
Au(CN) ₂ Cl ₂	2199
Au(CN) ₂ Br ₂	2192
Au(CN) ₂ I ₂	2186

мом Au (см. табл. 5.11). Образование Au(CN)_2^{2-} постулировалось с учетом избыточного содержания CN^- в растворе, а поверхностные соединения Au(CN)_4^- со структурой плоского квадрата образовывались при окислении адсорбированных анионов Au(CN)_2^- . Частоты колебаний группы CN тиоцианида, адсорбированного на электроде из водного раствора Na_2SO_4 , лежат в интервале 2110 - 2130 см^{-1} [102]. ИК-спектроскопическое исследование рассмотренной системы на Au-электроде показало, что частоты колебаний в ИК-спектрах очень близки к частотам, наблюдаемым в спектрах УПКР.

В работе [103] приведены спектры УПКР монооксида углерода, адсорбированного на поверхности Au-электрода в растворе HClO_4 . Обнаружено, что частота валентных колебаний C-O изменяется в диапазоне 2080 - 2110 см^{-1} в зависимости от потенциала электрода. В точке нулевого заряда частота колебаний имела значение 2105 см^{-1} и превосходно согласовывалась с данными спектрального исследования адсорбции CO на поверхности катализаторов.

Поверхностные слои и коллоидные системы

В разделе "Поверхность Ag" уже отмечалось, что при нанесении на поверхность серебряного электрода небольшого количества металла, неактивного в усилении КР, интенсивность спектров КР для большого числа адсорбированных молекул заметно уменьшается. Тонкие слои Hg, Tl и Pb на Au также уменьшают интенсивность полос спектра УПКР [104]. Однако при адсорбции галогенида MX, где X = Cl или Br, на модифицированных поверхностях интенсивность полосы колебаний связи M-X такая же, как и до модифицирования поверхности неактивным

металлом. По сравнению с частотой колебаний в индивидуальных соединениях полученные значения частот колебаний связи М-Х (250 см^{-1} для Hg-Cl и 190 см^{-1} для Hg-Br) смещены в низкочастотную область при различных покрытиях поверхности золота, что указывает на уменьшение порядка связи в поверхностном галогениде. Аналогичные результаты получены при адсорбции тиоцианата и пиридина. Приведенные здесь данные, как и данные, полученные методом спектроскопии УПКР для Ag, объяснены повышением стабильности эффекта усиления КР поверхностью Au, имеющей дефекты и несовершенства структуры, после ее модифицирования поверхностным слоем металла [105]. Эти сведения ценны тем, что показывают возможность совершенствования подготовительных процедур эксперимента, позволяющих объяснять взаимодействия типа металл-адсорбат не только на Au, Ag и Cu, но и на других металлах.

Авторы работы [106] представили результаты исследования методом спектроскопии УПКР адсорбционных комплексов, образующихся под высоким давлением при взаимодействии пиридина, тетрацианохинодимера, тетратиофульвалена и 4-поливинилпиридина с поверхностью коллоидного серебра. Эти эксперименты выполнены благодаря использованию кюветы с алмазным окном, конструкция которой была специально разработана для условий получения спектров при давлении выше 26 кбар. Было установлено, что частота полносимметричного валентного колебания пиридинового кольца изменяется с увеличением давления (эта зависимость выражается как $0,3\text{ см}^{-1}/\text{кбар}$). Наблюдавшееся при увеличении давления уширение полосы колебания этого типа свидетельствовало о том, что пиридин взаимодействует с поверхностью коллоидных частиц через свободную электронную пару атома азота. Эти данные дополнили предложенные ранее [107] представления о состоянии молекул пиридина, адсорбированных при высоких давлениях. Поверхностные соединения, образующиеся при адсорбции на коллоидном Au тетрацианохинодимера и тетратиофульвалена, являются соответственно анионной и катионной формами: первая связана с электронодонорными, а вторая - с электроноакцепторными центрами поверхности. Успешные спектроскопические исследования при высоких давлениях показывают, что та же самая аппаратура может быть использована в будущем для определения скоростей реакций и состояния адсорбированных молекул.

ДРУГИЕ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРОСКОПИИ УПКР

В работе [108] сообщается об иницировании спектров УПКР такими хорошо известными промоторами каталитических

Таблица 5.12. Частоты колебаний (см^{-1}) NH_3 и продуктов его диссоциации [109]

	M-N	Колебание			
		1	2	3	4
NH_3 (газ)	-	3336/3337	932/968	3414	1627,5
NH_3 (тв.)	-	3223	1060	3378	1646
NH_3/Pt^a	-	3240	1140	3340	1600
NH_3/Pt^b	350	3150	1190	3320	1630
NH_3/Na_x	380	3205	1138	3370	1625
NH_2 /матрица			1499	3220	
NH_2 /поверхность		3290	1610	3380	
NH_2/Na_x	550	3280	1540	3380	
NH /матрица - Na_x	-	3133	3220		
N_2/Na_x		2325			
H_2/Na_x		4425			

^a Низкое заполнение. ^b Высокое заполнение.

реакций, как Na и K. Шульце и сотр. [109] исследовали взаимодействие NH_3 с кластерами Na, имеющими диаметр 10,0 нм. В табл. 5.12 сопоставляются полученные ими результаты с другими адсорбционными данными. Действие на образец NH_3/Na непрерывного лазерного излучения вызывало разложение NH_3 на N_2 и H_2 , вследствие чего в спектре УПКР появились полосы соединений Na - NH_2 .

Известно, что введение K в качестве промотора в катализаторы синтеза аммиака повышает выход NH_3 . В этой связи интересны данные работы [110], в которой изучалось взаимодействие K с N_2 . Размер частиц K составлял $\sim 10,0$ нм; адсорбции N_2 способствовало применение техники матричной изоляции с поддержанием температуры образца при 10 К. Для надежной интерпретации спектральных данных и уточнения положения полос опыты проводили с заменой $^{14}\text{N}_2$ на изотоп $^{15}\text{N}_2$ (табл. 5.13). Появление в спектре полос 1822 и 1760 см^{-1} свидетельствовало об образовании N^-_2 [111]. Метод не позволил обнаружить в системе N_2/Na полосы КР, соответствующие восстановленным поверхностным соединениям N_2 .

Результаты исследования катализаторов гидрирования $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Pd/SiO_2 методом спектроскопии УПКР приведены в работе [112]. Интенсивность спектров УПКР адсорбированного C_2D_2 зависела от наличия в газовой фазе H_2 или D_2 . Интен-

Таблица 5.13. Частоты полос колебаний и значения полной ширины на полувысоте (ПШПВ) для системы N_2/K [110]

$^{14}N_2$		$^{15}N_2$	
ν , cm^{-1}	ПШПВ, cm^{-1}	ν , cm^{-1}	ПШПВ, cm^{-1}
273	60	270	60
1822	31	1760	30
2286	37	2213	38
2328	3	2251	≤3
3611	43	3486	46

Сивность спектров КР для Pd/Al_2O_3 была значительно выше, чем для Pd/SiO_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Fleischmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J., Chem. Phys. Lett., 26, 123 (1974).
2. Jeanmaire D.L., van Duyne R.P., J. Electroanal. Chem., 84, 1 (1977).
3. Albrecht M.G., Creighton J.A., J. Am. Chem. Soc., 99, 5215 (1977).
4. Seki H., J. Electron Spectrosc. and Related Phenom., 39, 289 (1986).
5. Murray C.A., in: Advances in Laser Spectroscopy, vol. 3, ed. Garetz B.A., Lombardi J.R., Wiley, New York, 1986, p. 49.
6. Furtak T.E., Roy D., Phys. Rev. Lett., 50, 1301 (1983).
7. Pettinger B., Moerl L., in: Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 14, ed. Brundel C.R., Morovitz H., Elsevier, Amsterdam, 1983.
8. Chang R.K., Furtak T.E. (eds.), Surface Enhanced Raman Scattering, Plenum, New York, 1982.
9. Рассеяние света в твердых телах. Вып. 1 - 4. Пер. с англ./Под ред. М. Кардоны, Г. Гюнтеродта. - М.: Мир, 1979 (вып. 1), 1984 (вып. 2), 1985 (вып. 3), 1986 (вып. 4).
10. Wohaun A., Solid State Physics, vol. 38, eds. Ehrenreich H., Seitz F., Turnbull D., Academic Press, New York, 1984.
11. Moody R.L., Vo-Dinh T., Fletcher W.H., Appl. Spectrosc., 41, 966 (1987).
12. Ikezawa Y., Saito H., Matoui K., Toda G., Surf. Sci., 176, 603 (1986).
13. Takahashi M., Niwa M., Ito M., J. Phys. Chem., 91, 11 (1987).
14. Kim M., Itoh K., J. Electroanal. Chem., 188, 137 (1985).
15. Kim M., Itoh K., Chem. Lett., 357 (1984).
16. Kim M., Itoh K., J. Phys. Chem., 91, 126 (1987).
17. Pockrand I., Chem. Phys. Lett., 92, 514 (1982).
18. Pockrand I., Surf. Sci., 126, 192 (1983).
19. Moskovits M., DiLella D.P., Chem. Phys. Lett., 73, 500 (1980).
20. Backx C., de Groot C.P.M., Biloen P., Appl. Surf. Sci., 6, 256 (1980).
21. Smoluchowski R., Phys. Rev., 60, 661 (1941).
22. Itoh K., Tsukada M., Koyama T., Kobayashi Y., J. Phys. Chem., 90, 5286 (1986).
23. Shin G.-Seung, Kim J.-Jean, Chem. Phys. Lett., 120, 569 (1985).
24. Martinez J.L., Gao Y., Lopez-Rios T., Phys. Rev., B33, 5917 (1986).
25. Enlow P.D., Buncick M., Warmack R.J., Vo-Dinh T., Annal. Chem., 58, 1119 (1986).
26. Meier M., Wokaun A., Vo-Dinh T., J. Phys. Chem., 89, 1843 (1985).
27. Matsuta H., Hirokawa K., Appl. Surf. Sci., 27, 482 (1987).
28. Matsuta H., Hirokawa K., Surf. Sci., 172, L555 (1986).
29. Dorain P.B., von Raben K.U., Chang R.K., Laube B.L., Phys. Lett., 84, 405

- (1981).
30. Chen T.T., von Raben K.U., Murphy D.V., Chang R.K., Laube B.L., Surf. Sci., 143, 369 (1984).
31. Von Raben K.U., Dorain P.B., Chen T.T., Chang R.K., Chem. Phys. Lett., 95, 269 (1983).
32. Cooney R.P., Tsai P., J. Raman Spectrosc., 9, 33 (1980).
33. Pettenkofer C., Eickmans J., Erturk U., Otto A., Surf. Sci., 151, 9 (1985).
34. Nanba T., Yamamoto I., Ikezawa M., J. Phys. Soc. (Japan), 55, 2716 (1986).
35. DiLella D.P., Gohin A., Lipson R.H., McBreen P., Moskovits M., J. Chem. Phys., 73, 4282 (1980).
36. Abe H., Manzel K., Schluzer W., Moskovits M., DiLella D.P., J. Chem. Phys., 74, 792 (1981).
37. Seki H., Solid State Commun., 42, 695 (1982).
38. Suh J.S., Michaelian K.H., J. Phys. Chem., 91, 598 (1987).
39. Fearheller W.R., Keaton J.E., Spectrochim. Acta, A23, 2225 (1967).
40. Bardet L., Cassanas-Fabre G., Alain M., J. Mol. Struct., 24, 153 (1975).
41. Gupta M., Bansil R., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 19, 353 (1981).
42. Feilchenfeld H., Siiman O., J. Phys. Chem., 90, 2163 (1986).
43. Pham Thi M., Chem. Phys. Lett., 115, 130 (1985).
44. Turkovic A., Fox D.L., Scott J.F., Geller S., Ruse G.F., Mat. Res. Bull., 52, 189 (1977).
45. McBreen P.H., Moskovits M., J. Catal., 103, 188 (1987).
46. Backx C., de Groot C.P.M., Biloen P., Sachtiler W.H.M., Surf. Sci., 128, 81 (1983).
47. Eickmans J., Godmann A., Otto A., Surf. Sci., 127, 153 (1983).
48. Sanchez L.A., Lombardi J.R., Birke R.L., Chem. Phys. Lett., 108, 45 (1984).
49. Chaozhi W., Tianjing H., Xiaoping G., Jungqing L., Houwen X., Fan-Chen L., J. Mol. Struct., 140, 227 (1986).
50. Hill I.R., Irish D.E., Atkinson G.F., Langmuir, 2, 752 (1986).
51. Gao Y., Lopez-Rios T., Phys. Rev. Lett., 53, 2583 (1984).
52. Gao Y., Lopez-Rios T., Solid State Commun., 60, 55 (1986).
53. Lopez-Rios T., Gao Y., J. Vac. Sci. Technol., B3, 1539 (1985).
54. Watanabe T., Yanagihara N., Honda K., Pettinger B., Moerl L., Chem. Phys. Lett., 96, 649 (1983).
55. Moerl L., Pettinger B., Solid State Commun., 43, 315 (1982).
56. Pettinger B., Moerl L., J. Phys. (Paris), 44, C10 (1983).
57. Furtak T.E., Roy D., Phys. Rev. Lett., 50, 1301 (1983).
58. Lopez-Rios T., Gao Y., Vuze G., Chem. Phys. Lett., 111, 249 (1984).
59. Gao Y., Vuze G., Lopez-Rios T., Surf. Sci., 164, L819 (1985).
60. Dorain P.B., J. Phys. Chem., 90, 5808 (1986).
61. Dorain P.B., J. Phys. Chem., 90, 5812 (1986).
62. Kellogg D.S., Pemberton J.E., J. Phys. Chem., 91, 1126 (1987).
63. Guy A.L., Bergami B., Pemberton J.E., Surf. Sci., 150, 226 (1985).
64. Furtak T.E., Miragliotta J., Surf. Sci., 167, 381 (1986).
65. Pemberton J.E., Electroanal. Chem., 167, 317 (1984).
66. Van Duyne R.P., Haushalter J.P., Janik-Czachor M., Levinger N., J. Phys. Chem., 89, 4055 (1985).
67. Murray C., Allara D. J., Chem. Phys., 76, 1290 (1982).
68. Tsang J.C., Avouris Ph., Kirtley J.R., J. Chem. Phys., 79, 493 (1983).
69. Weaver M.J., Farquharson S., Tadayoni M.A., J. Chem. Phys., 82, 4867 (1985).
70. Moskovits M., Rev. Mod. Phys., 57, 783 (1985).
71. Baiker A., Caprez W., Holstein W., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 22, 323 (1983).
72. Baiker A., Kijenski J., Catal. Rev. Sci. Eng., 27, 653 (1985).
73. Kijenski J., Burger J., Baiker A., Appl. Catal., 11, 295 (1984).
74. Baiker A., Monti D., Song Fan Y., J. Catal., 88, 81 (1984).
75. Wokaun A., Baiker A., Fluhr W., Meier M., Miller S.K., J. Vac. Sci. Technol., B3, 1397 (1985).
76. Wokaun A., Baiker A., Miller S.K., Fluhr W., J. Phys. Chem., 89, 1910 (1985).
77. Wokaun A., Baiker A., Forsch. Chemie, 40, 2 (1986).
78. Creighton J.A., Surf. Sci., 158, 211 (1985).

79. Creighton J.A., Alvarez M.S., Weltz D.A., Garoff S., Kim M.W., J. Phys. Chem., 87, 4793 (1983).
80. Abano E., Andreasen G., Heras J., Chem. Phys. Lett., 124, 567 (1986).
81. Laufer G., Schaaf T.F., Huneke J.T., J. Chem. Phys., 73, 2973 (1980).
82. Benner R.E., von Raben K.U., Dornhaus R., Chang R.K., Surf. Sci., 102, 7 (1981).
83. Mahoney M.R., Cooney R.P., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 81, 2123 (1985).
84. Chambers J.A., Buck R.P., J. Raman Spectrosc., 15, 160 (1984).
85. Blatchford C.G., Campbell J.R., Creighton J.A., Surf. Sci., 108, 411 (1981).
86. Loo B.H., Chem. Phys. Lett., 89, 346 (1982).
87. Loo B.H., Lee Y.G., Chem. Phys. Lett., 112, 580 (1984).
88. Loo B.H., Lee Y.G., Yazid Z., Chem. Phys. Lett., 114, 405 (1985).
89. Thierry D., Leygraf C., J. Electrochem. Soc., 133, 2236 (1986).
90. Felter T.E., Weinberg W.H., Surf. Sci., 103, 265 (1981).
91. Patterson M.L., Weaver M.J., J. Phys. Chem., 89, 1331 (1985).
92. Patterson M.L., Weaver M.J., J. Phys. Chem., 89, 5046 (1985).
93. Stidman H.D., Spectrochim. Acta, 21, 23 (1965).
94. Ibach H., Hopster H., Sexton B., Appl. Surf. Sci., 1, 1 (1977).
95. Parker W.L., Siedle A.R., Hexter R.M., J. Am. Chem. Soc., 107, 264 (1985).
96. Harada I., Furukawa Y., Tasumi M., Shirakawa H., Ikeda S., J. Chem. Phys., 73, 4746 (1980).
97. Arbantes L.M., Fleischmann M., Hill I.R., Peter L.M., Mengoli M., Zotti G., Electroanal. Chem., 164, 177 (1984).
98. Wotiz J.H., Miller F.A., J. Am. Chem. Soc., 71, 3441 (1949).
99. См. ссылку 91.
100. Herlem M., Bobillart F., Thiebault A., in: Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, ed. Bard J.A., Lund H., Marcel Dekker, New York, vol. 11, 1978.
101. Dorain P.B., von Raben K.U., Surf. Sci., 160, 164 (1985).
102. Corrigan D.S., Foley J.K., Gao P., Pons S., Weaver M.J., Off. Naval Res. Tech. Report 46, N00014-79-C-0670 (1985).
103. Tadayyan M.A., Weaver M.J., Langmuir, 2, 179 (1986).
104. Leung L-W.H., Weaver M.J., J. Electroanal. Chem., 217, 367 (1987).
105. Fleischmann M., Tian Z.Q., J. Electroanal. Chem., 217, 385 (1987).
106. Sandroff C.J., King H.E., Jr., Hershbach D.R., J. Phys. Chem., 88, 5647 (1984).
107. Podini P., Schnur J.M., Chem. Phys. Lett., 93, 86 (1982).
108. Schulze W., Breithaupt B., Charle K.-P., Kloss U., Ber. Bunsenges. Physik Chem., 88, 308 (1984).
109. Schulze W., Breithaupt B., Frank F., Froben F.W., Surf. Sci., 156, 963 (1985).
110. Schulze W., Charle K.-P., Kloss U., Surf. Sci., 156, 822 (1985).
111. Holzer W., Murphy W.F., Bernstein H.J., J. Mol. Spectrosc., 32, 13 (1969).
112. Parker W.L., Siedle A.R., Hexter R.M., J. Catal., 99, 482 (1986).

Глава 6. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Большая часть сведений о состоянии молекул в растворе получена методом ИК-спектроскопии, однако исследование методом спектроскопии КР таких систем, бесспорно, полезно как само по себе, так и в сочетании с ИК-спектроскопией при решении проблем, связанных с приготовлением катализаторов и их использованием. Метод спектроскопии КР дает дополнительную информацию о типе и симметрии молекул в зависимости от свойств раствора: pH, типа растворителя, концентрации растворенного вещества, температуры и т. д. Состояния в растворе молекул, участвующих в гомогенно-каталитической реакции, и соединений, выступающих в качестве промежуточного продукта при синтезе катализатора, могут определять активность и селективность каталитических реакций. Поэтому в данной главе дается обзор спектроскопических исследований молекулярных и ионных растворов.

В разделе "Исследование растворов методом спектроскопии обычного КР" обсуждаются результаты изучения состояния малых органических и неорганических молекул. Обзор построен таким образом, чтобы у читателя сложились общие представления о симметрии молекул и ионов в растворе, проиллюстрированные некоторыми примерами последних исследований. На этих знаниях базируется интерпретация спектров КР, и мы постоянно пользовались ими для определения типа и концентрации нанесенных каталитических фаз (см. гл. 4).

В разделе "Анализ растворов методом спектроскопии резонансного КР" приведены результаты исследований состояния молекул и ионов в растворе, выполненных в последние годы с использованием аппаратуры резонансного КР. Приводятся характеристики подложек, на которых адсорбированы молекулы, с детальным обсуждением активных молекулярных колебаний в растворе и в нанесенных системах. Будет показано, что при определении на основании спектров КР молекулярных форм

очень большое значение имеет молекулярная симметрия и электронное состояние адсорбата. Комбинационное рассеяние света происходит в результате взаимодействия электрического поля падающего излучения и электронных уровней молекулы. При этом совсем необязательно, чтобы валентные электронные уровни свободной молекулы были заселены (до адсорбции) при облучении или без него. Однако регистрируемое оптическим методом состояние адсорбата можно рассматривать как удовлетворительное лишь в том случае, если результат включает исследование свойств комплекса адсорбат-подложка с учетом одночастичного взаимодействия или же коллективных электронных взаимодействий.

К примеру, валентные электронные уровни ковалентно связанных молекул адсорбата взаимодействуют с электронными уровнями адсорбента, образуя связывающие и разрыхляющие состояния. Так, высший заполненный 5σ -уровень и низший незаполненный 2π -уровень молекулы CO ковалентно связываются с d - и s -орбиталями Ni; при этом электронная плотность частично переносится с донорной молекулы CO на акцептор Ni [1]. При образовании связи возникают смешанные энергетические уровни в системе адсорбат-адсорбент. Поэтому возбуждение валентных электронов излучением в соответствующей области частот будет включать межмолекулярное возбуждение (связывающих и разрыхляющих уровней энергии), возбуждение с переносом заряда и внутримолекулярное возбуждение. В случае адсорбции иона CN^- (CN^- , как и CO, - изoeлектронная молекула) будет образовываться частично ковалентная и частично ионная связь в зависимости от типа поверхности, с которой он взаимодействует. В этом случае при образовании поверхностного комплекса происходит перенос заряда от донора (металла) к акцептору (CN), а при его облучении светом, вызывающем межмолекулярное возбуждение, происходит перенос заряда в обратном направлении или фотоэмиссия, связанная с переходом электрона от адсорбата к металлу. В случае органических молекул, таких, как пиридин, бензол и т. д., адсорбционная связь обусловлена взаимодействием типа Ван-дер-Ваальса и ковалентной связью с участием π -электронов адсорбата. Соответствующие спектры возбуждения таких систем представляют собой спектры "свободной" молекулы и спектры возбуждения с переносом заряда.

Мы очень мало знаем о состоянии и возбуждении валентных электронов (включая их энергию, ширину энергетической зоны, прочность связи и т. д.) молекул, находящихся в адсорбированном состоянии или в растворе. Специальная, не серийная аппаратура для исследования спектров КР позволяет более детально

по сравнению с другими спектроскопическими методами анализировать валентные электронные уровни, причем в реальных условиях протекания реакции. Как правило, для изучения электронной структуры спектроскопия обычного КР не применяется. Более пригодны доступные сейчас методы предрезонансного и резонансного КР с варьированием в широком диапазоне длины волны лазерного излучения, которые, по-видимому, станут в недалеком будущем основными инструментальными методами анализа электронных уровней возбужденных молекул. Возможности применения спектроскопии резонансного КР и спектроскопии КР с временным разрешением для анализа валентных электронных уровней адсорбированных молекул обсуждаются в работах [2, 3]. Для глубокого понимания нужно сначала установить тип и симметрию адсорбированных соединений, собрать и осмыслить большой объем необходимых вспомогательных данных, поскольку в колебательной спектроскопии рассматриваются во взаимосвязи нормальные колебания, симметрия (конфигурация молекулы) и энергии. Исторически успехи в области применения ИК- и КР-спектроскопии были достигнуты именно благодаря такому комплексному подходу. В представленном читателю материале обсуждаются некоторые исследования и молекулы, изученные методами спектроскопии обычного и резонансного КР. Особое внимание уделено исследованию состояния молекул в растворе.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ОБЫЧНОГО КР

Исследование молекулярных растворов не представляет больших трудностей в плане методики эксперимента. Конструкция кювет и аппаратура для получения спектров растворов, описанные в гл. 3, довольно просты. Напротив, интерпретация спектров достаточно сложна, и этому вопросу в данном разделе мы уделим особое внимание.

Простые молекулы

В двухатомной молекуле может быть $3N - 6$ или $3N - 5$ нормальных колебаний, где N - число атомов в молекуле. Только некоторые из этого числа колебаний активны в спектре КР. Так, в гомоатомной молекуле (тип симметрии $D_{\infty h}$) активным является одно колебание, частота которого зависит от массы атома. Например, для кислорода $^{16}O_2$ это 1580 см^{-1} ,

а для азота $^{14}\text{N}_2$ - 2360 см^{-1} . Заряд молекулы влияет на значение частоты колебаний, которое изменяется в ряду [4].

$$\text{O}_2^+ (1865\text{ см}^{-1}) > \text{O}_2 (1580\text{ см}^{-1}) > \text{O}_2^- (1097\text{ см}^{-1})$$

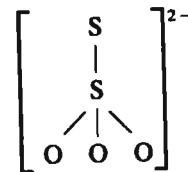
Более высокое значение частоты колебаний атомов в O_2^+ по сравнению с O_2 объясняется тем, что образование иона O_2^+ происходит за счет потери электрона разрыхляющей орбитали O_2 ; аналогично частота колебаний в O_2^- уменьшается при заселении электроном разрыхляющей орбитали O_2 . Такое же влияние заряда на значения частот колебаний наблюдается для молекул с симметрией $C_{\infty v}$: $\text{NO}^+ > \text{NO} > \text{NO}^- > \text{NO}^{2-}$; поэтому тенденция в изменении частот колебаний может быть использована для определения природы лиганда в металлосодержащих соединениях.

Очень точно определены частоты колебаний молекул галогенов в газовой фазе. При взаимодействии галогенов и органических растворителей могут образовываться органические галогенсодержащие соединения, но независимо от образования таких соединений в гомоатомной молекуле возможно уменьшение частоты колебаний в результате взаимодействия молекулы с растворителем за переносом заряда. Так, частота колебаний газообразного I_2 при 213 см^{-1} уменьшается в бензоле до 201 см^{-1} [5, 6]. Было установлено [7] образование в водных растворах двухатомных структур типа $[\text{TiO} \cdot \text{aq}]^{2+}$.

В случае трехатомных молекул возможны различные конфигурации и варианты атомных замещений. Линейные молекулы X_3 и YXY (группа симметрии $D_{\infty h}$) имеют в спектре КР только одну интенсивную полосу. Эти и другие молекулы, имеющие центр симметрии, обладают взаимоисключающими в ИК-спектрах и спектрах КР колебаниями, т. е. колебания, активные в спектре КР, неактивны в ИК-спектре. Указанное взаимоисключение является основным моментом, который учитывается в интерпретации колебательных спектров, основанной на знании симметрии молекулы. Кроме простых молекул X_3 и YXY к группе симметрии $D_{\infty h}$ относятся и другие молекулы, например $\text{Ag}(\text{CN})_2$. В спектре водного раствора $\text{Ag}(\text{CN})_2$, содержащего ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, имеются две интенсивные полосы КР при 2142 см^{-1} (валентное колебание связи C-N) и 242 см^{-1} (деформационное колебание связи Ag-CN) [8]; другие полосы КР малоинтенсивны [9]. Из этого следует, что при молярных соотношениях 1:1 взаимодействие AgCN с тиосульфат-ионами можно представить в виде реакции



Тиосульфат-ион (симметрия C_{3v}) имеет следующее строение:



Этой конфигурации соответствуют 6 основных типов нормальных колебаний $3A + 3E$, активных в ИК-спектрах и спектрах КР: например, симметричное валентное колебание связи S-O при 1000 см^{-1} ($\nu_1(A_1)$); симметричное деформационное колебание связи S-O при 670 см^{-1} ($\nu_2(A_1)$); симметричное колебание связи S-S при 450 см^{-1} ($\nu_3(A_1)$); антисимметричное валентное колебание связи S-O при 1125 см^{-1} ($\nu_4(E)$); антисимметричное деформационное колебание связи S-O при 535 см^{-1} ($\nu_5(E)$) и антисимметричное деформационное колебание связи S-S-O при 338 см^{-1} ($\nu_6(E)$) [8]. На рис. 6.1 в качестве примера показан спектр КР 0,3 М водного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [8]. В зависимости от типа координационной связи наблюдается сдвиг частот колебаний: так, частота симметричных и антисимметричных колебаний группы S-O увеличивается при образовании связи с атомом S и уменьшается при образовании связи с атомом O. Одновременно с этим частота симметричных валентных колебаний группы S-S сдвигается в низкочастотную область при ко-

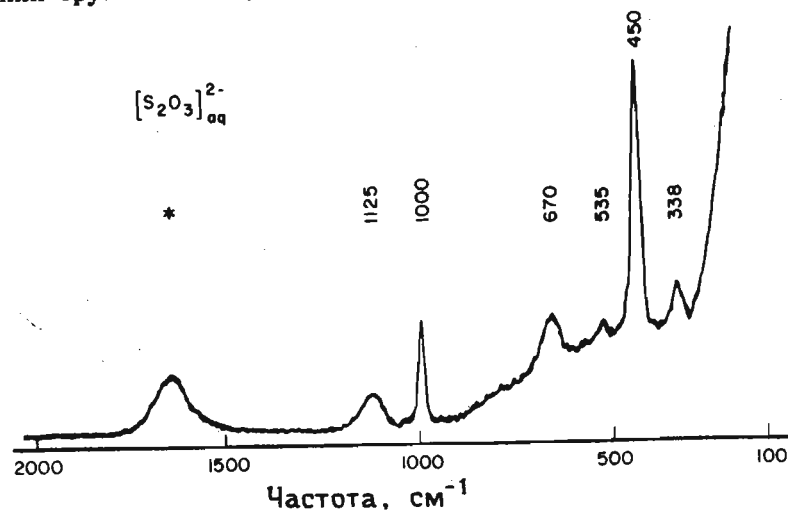


Рис. 6.1. Спектр КР 0,3 М водного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (полоса, отмеченная звездочкой, принадлежит H_2O) [8].

ординации с атомом S [10]. В спектрах КР водных растворов различных тиосульфатных комплексов [11] антисимметричные валентные колебания группы S-O проявляются при более высокой частоте, чем характерная для S-мостиковых систем ($\nu = 1175 \text{ см}^{-1}$); частоты колебаний для комплекса с координационной связью металл-S лежат в области $1130 - 1175 \text{ см}^{-1}$, а для комплекса со связью металл-O - ниже 1130 см^{-1} . Линейные молекулы XYZ (симметрия $C_{\infty v}$) и изогнутые молекулы X_3 и YXY (симметрия C_{2v}) имеют более низкую по сравнению с линейными молекулами X_3 и YXY симметрию, и в соответствии с правилами отбора в спектре КР проявляются все три типа нормальных колебаний. При изотопном замещении атома X на X1 и определении частоты колебания ν_3 можно рассчитать [12] угол θ изогнутой молекулы типа YXY по уравнению

$$[\nu_3(X1)/\nu_3(X)]^2 = [M(X1)/M(X)][M(X1) + 2M(Y)\sin^2\theta]/[M(X) + 2M(Y)\sin^2\theta]$$

где $M(X1)$ - атомная масса изотопа.

Четырехатомные молекулы общей формулы XY_3 могут иметь пирамидальное строение (симметрия C_{3v}) и плоскую конфигурацию (симметрия D_{3h}). В случае молекулы NH_3 (C_{3v}), часто используемой во многих каталитических процессах, все типы нормальных колебаний активны в спектре КР и в случае газофазного состояния имеют дублетные полосы вследствие инверсионного удвоения. Значения частот колебаний NH_3 в соединениях металл- NH_3 и в водных растворах комплексов, как правило, ниже, чем у свободной молекулы NH_3 [13]. При образовании координационной связи молекулы NH_3 связь N-H ослабляется и частота валентных колебаний группы NH уменьшается. Усиление связи металл- NH_3 еще больше понижает частоту валентных колебаний группы NH, поэтому по изменению частоты колебания связи N-H можно оценить прочность связи металл- NH_3 . Помимо образования координационной связи атомы водорода мо-

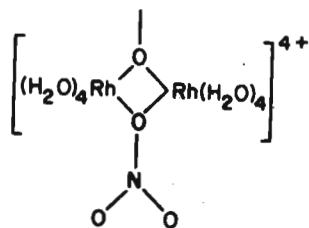


Рис. 6.2. Строение димерной формы $Rh(NO_3)_3$ в водном растворе [14].

лекулы NH_3 в растворе могут взаимодействовать с противоионами, что также влияет на частоту колебаний группы NH. Напротив, образование комплексов с координационной связью приводит к увеличению значений частот, отвечающих деформационным маятниковым колебаниям в молекуле NH_3 .

К молекулам с плоской конфигурацией XY_3 принадлежит находящийся в водном растворе ион NO_3^- . Координированный с катионом металла, ион NO_3^- является важным реагентом процесса приготовления катализатора при синтезе нанесенных на различные оксиды металлических и оксидных катализаторов. Методами спектроскопии КР и рентгенографии получены уникальные данные о строении димерной формы $Rh(NO_3)_3$ в водных растворах (рис. 6.2) [14]. Методом спектроскопии КР успешно определены конфигурация иона и степень взаимодействия анион-растворитель и катион-анион в водных растворах, содержащих NO_3^- [15, 16]. Будем надеяться, что и дальнейшие спектроскопические исследования водных растворов нитратов других металлов помогут выяснить промежуточные состояния реагентов, образующиеся в ходе приготовления катализатора. Так, по изменению частот колебаний и мультиплетности полос нитрат-иона можно установить или в крайнем случае приблизиться к пониманию точной формы и структуры промежуточного комплекса. У сольватированного нитрат-иона симметричное валентное колебание имеет частоту 1052 см^{-1} , а антисимметричное - 727 см^{-1} . Взаимодействие растворителей и подложки с нитрат-ионом легко обнаруживается по спектрам КР [16 - 18]. Подобные поляризационные эффекты обычно приводят к асимметрии со стороны низких частот полосы симметричных валентных колебаний связи N-O (ν_1) в области 1050 см^{-1} , усиливают неактивное в спектре КР колебание ν_2 в области 830 см^{-1} и улучшают разрешение активных в спектре КР колебаний ν_3 .

Таблица 6.1. Частоты колебаний (см^{-1}) спектров КР водных растворов нитрата родия

Rh в октаэдрической координации		Нитрат в свободном состоянии		Нитрат в связанном состоянии
370	ν_5	727	ν_4	781
527	ν_1	1052	ν_1	{ 1302 1525 }
		1348	ν_3	
		1423		

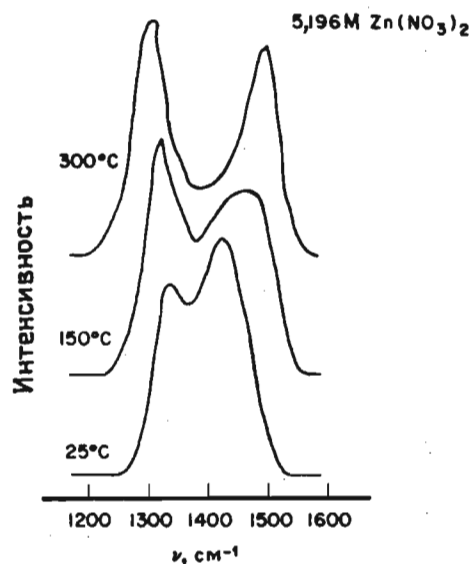


Рис. 6.3. Область спектра (ν_3) нитрат-иона при температурах 25, 150 и 300 °С [19].

Частоты колебаний спектра КР водного раствора нитрата родия и их отнесение приведены в табл. 6.1.

Влияние температуры на вид спектра КР нитрат-иона исследовалось в работах [19, 20]. С ростом температуры уменьшается диэлектрическая проницаемость растворителя, что способствует ослаблению сил притяжения между катионами и анионами [19, 20]. Положение полос колебаний нитрат-иона и появление новых полос, связанных с образованием гексааквакомплексов, свидетельствуют о замещении анионов первой координационной сферы катиона. В случае водного раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ с повышением температуры от 25 до 300 °С улучшается разрешение полос валентных колебаний группы NO_3 (ν_3), как это видно из рис. 6.3 [19]. Изменение вида спектра объясняется наличием двух типов взаимодействий группы NO_3 - с катионом и с молекулами H_2O . Кроме того, изменение спектра КР с ростом температуры раствора свидетельствует о том, что октаэдрическая координация иона Zn^{2+} переходит в тетраэдрическую. Состояние нитрат-иона исследовалось методом спектроскопии КР также и в других растворителях - метаноле, ацетонитриле и *n*-диоксане [20 - 22]. Полученные данные могут быть полезными при отработке методики приготовления катализатора и выяснении промежуточного состояния частиц нанесенной фазы. О взаимодействии между катионами и анионами, форме и строении раство-

ренных молекул можно судить не только по изменениям, происходящим с растворенным веществом, но и по изменению колебательных состояний самого растворителя, что позволяет уточнить важные характеристики состояния присутствующих в растворе молекул. Так, было показано [23 - 25], что изменения спектра в области частот валентных и деформационных колебаний группы OH в зависимости от типа аниона водных солей Mg связаны с изменением прочности водородных связей между молекулами воды и анионом. Для определения строения и сольватационных свойств солей металлов получены [26 - 28] спектры обычного и дейтерированного метанола, а также систем метанол-водный раствор соли металла.

Наиболее интересными в химии растворов являются пирамидальные частицы, к которым относится и ион гидроксония H_3O^+ . Его характеристические колебания могут контролироваться, и по ним можно судить о состоянии растворенного вещества, например, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [29]. Увеличение числа другого типа атомов в четырехатомной молекуле понижает симметрию до C_{2v} , C_1 или C_s ; каждая из этих групп является подгруппой в C_{3v} и D_{3h} .

Все нормальные колебания пятиатомных молекул типа XY_4 (симметрия T_d) активны в спектре КР. Как правило, с повышением атомной массы X в соединениях типа XH_4 частота валентных колебаний XH уменьшается. Установлено, что тетраэдри-

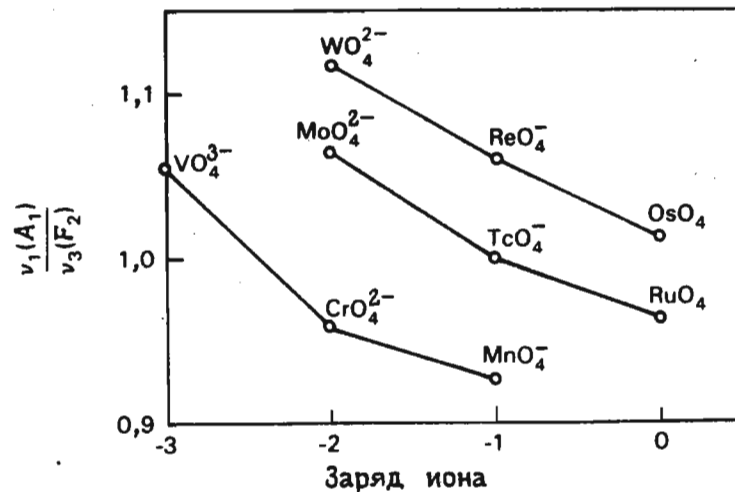


Рис. 6.4. Зависимость отношения $\nu_1(A_1)/\nu_3(F_2)$ от заряда различных оксианионов. Предполагается, что для водного раствора TcO_4^- $\nu_1 = \nu_3$. Линиями соединены изоэлектронные частицы [33].

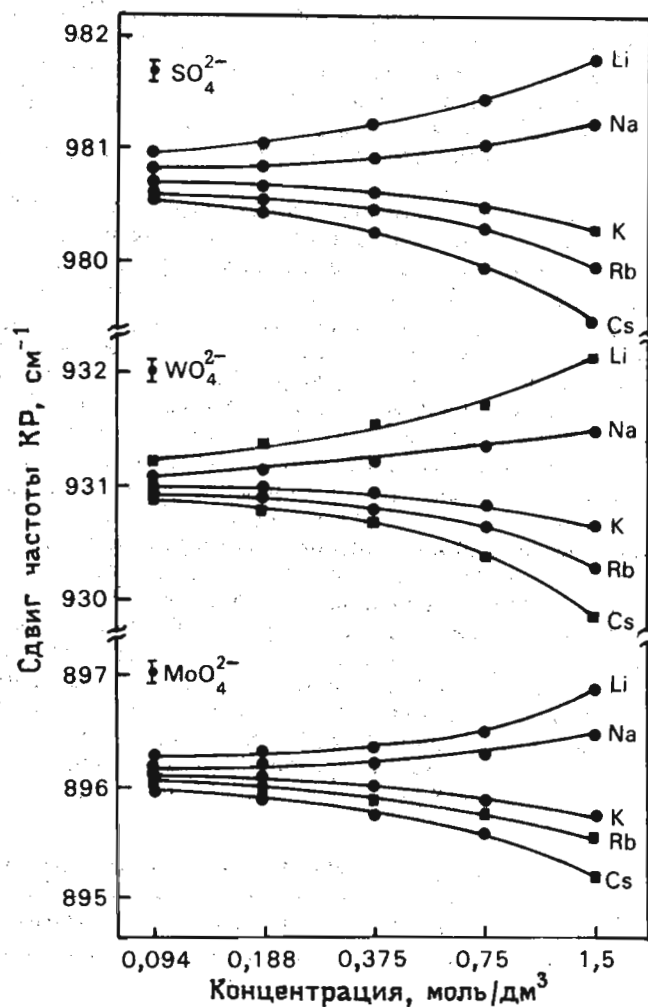


Рис. 6.5. Зависимости частоты колебаний ν_1 спектра КР анионов в растворах с катионами щелочных металлов от концентрации раствора [35].

ческую структуру имеют не только изолированные или невзаимодействующие с окружением молекулы, но и некоторые более крупные молекулы. Например, молекула $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2]_2[\text{CuCl}_4]$ содержит тетраэдрический фрагмент CuCl_4 . При относительно

высоких давлениях тетраэдрическая симметрия нарушается и переходит в симметрию плоского квадрата (D_{4h}). При взаимодействии тетраэдрических структур с молекулами растворителя может происходить понижение симметрии, сопровождающееся появлением дополнительных полос колебаний, как это наблюдалось в результате образования водородных связей в $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ [30]. Для большого числа тетраэдрических структур проведен анализ нормальных колебаний [31].

Для полос колебаний тетраэдрических структур, обозначенных ν_1 , ν_2 , ν_3 и ν_4 , получается следующее правило: $\nu_3 > \nu_1$ и $\nu_4 > \nu_2$, которое вытекает из анализа нормальных колебаний. Интенсивность колебания с частотой ν_2 больше, чем ν_4 , тогда как для молекул, находящихся в растворе, например MoO_4^{2-} и ReO_4^- , полосы с частотами ν_4 и ν_2 накладываются. Как уже говорилось в гл. 4, тетраэдрические структуры выступают в роли основных промежуточных соединений, образующихся в процессе приготовления катализаторов. Отнесение полос колебаний к такого рода соединениям базируется на фундаментальных исследованиях спектров растворов, таких, как данные, приведенные в работах [32 - 34] и других. Например, возможность проявления колебаний в водных растворах ионов $[\text{MnO}_4]^{2-}$, $[\text{RuO}_4]^{2-}$, $[\text{VO}_4]^{3-}$, $[\text{CrO}_4]^{3-}$ и $[\text{FeO}_4]^{2-}$, а также солей с тетраэдрическим строением, содержащих Zn, Mo, W, Os и Re, была проанализирована в работе [32]. На рис. 6.4 приводятся отношения $\nu_1(A_1)/\nu_3(F_2)$ для водных растворов ряда изоэлектронных соединений. Видно, что с увеличением заряда на центральном атоме наблюдается постоянное уменьшение этого отношения.

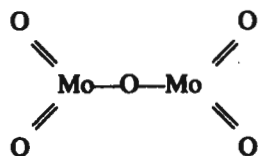
В работе [35] исследовано влияние различных катионов (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+) на характеристики симметричных валентных колебаний анионов SO_4^{2-} , WO_4^{2-} и MoO_4^{2-} ; некоторые из

Таблица 6.2. Частоты колебаний (см^{-1}) Mo(VI) в различных кислотах [36]

	$\nu(\text{MoO}_2)$	$\nu(\text{Mo}_2\text{O})$	$\delta(\text{MoO}_2)$	$\nu(\text{Mo-Cl})$	$\nu(\text{O}\cdots\text{H-O})$
HNO_3					
2,5-6 М	950 918	820 (720) 450	369		216
HClO_4					
3 М	953 (937)	825 (631) (465)	378		220
H_2SO_4					
3 М	951 917 (903)	830 (598) (435)	379		228
HCl					
3 М	949 918	830 455	373	291	215
конц.	957 917		387	307	213 245

этих результатов представлены на рис. 6.5. Видно, что частота колебаний ν_1 уменьшается почти линейно с увеличением радиуса катиона от Li^+ (0,06 нм) до Cs^+ (0,167 нм). Установлено, что катион с радиусом 0,115 нм и значением поляризуемости $\sim 0,4 \text{ \AA}^3$ не будет оказывать возмущающего действия на состояние анионов. Было высказано предположение, что контактирующие с анионами молекулы воды должны соответствовать этим требованиям.

Для выяснения вопроса о существовании в растворе димерных комплексов Mo(VI) было исследовано соединение $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в растворах кислот HNO_3 , HCl , HClO_4 и H_2SO_4 [36]. Основным комплекс в кислых растворах имел строение, которому были приписаны частоты, сведенные в табл. 6.2:



Частоты колебаний концевых кислородных атомов, т. е. $\nu(\text{MoO}_2)$, близки к частоте колебаний связи Mo-O в нанесенном оксиде молибдена при низких степенях покрытия поверхности (см. гл. 4). Изучение такого типа растворов было продолжено при исследовании методом спектроскопии КР соединений Mo(V) , Mo(IV) и Mo(III) в кислых растворах [37, 38]. Полученные частоты колебаний приведены в табл. 6.3 и 6.4. Структуры Mo(IV) в растворе представляют собой трехядерный комплекс Mo_3 , окруженный ионной оболочкой $\text{Mo}_3\text{O}_4^{4+}$, а структуры Mo(III) имеют смешанные формы, состоящие из трехядерных и двухядерных комплексов. Информация, полученная из анализа спектров КР растворов соединений молибдена и вольфрама [39], важна для выяснения структуры нанесенных на поверхность катализатора частиц и ее зависимости от условий приготовления катализатора.

Таблица 6.3. Частоты колебаний (см^{-1}) Mo(V) в HCl [37]

HCl	$\nu(\text{Mo=O})$	$\nu(\text{Mo-O})$	$\delta(\text{O=Mo-O})$	$\nu(\text{Mo-Cl})$	$\delta(\text{Mo-O-Mo})$	$\delta(\text{Mo-O})$
1 М	928	742 532	372	323	253	
3-5 М	984	870 802 436	378	326		
8 М - конц.	997			334		239

Таблица 6.4. Частоты колебаний (см^{-1}) $\text{Mo}_3(\text{IV})$, $\text{Mo}_3(\text{III})$ и $\text{Mo}_2(\text{III})$ в растворах HCl [38]

$\text{Mo}_3(\text{IV})$				
1,0-10,3 М	790	550-350		
$\text{Mo}_3(\text{III})$				
0,5 М	790	550-350		
1,0-6,0 М	790	550-350		285
$\text{Mo}_2(\text{III})$				
1 М	740	500	374	
3-8 М	740	500	374	283

В работах [23, 28, 40] методом спектроскопии КР изучены тетраэдрические ионы ClO_4^- и SO_4^{2-} с целью установления образования связи с водородом и влияния концентрации на характер нормальных колебаний группы OH . При деформации одной связи Cl-O симметрия иона должна понижаться от T_d до C_{3v} , при одинаковой деформации сразу двух связей Cl-O - до C_{2v} , а при неодинаковой - до C_s ; при любой другой деформации симметрия понижается до C_1 . Указанные изменения симметрии иона не влияют на число полос колебаний, активных в спектре КР, но при этом изменяется поляризуемость полос КР и увеличивается число колебаний, активных в ИК-спектре. В случае сульфат-иона полоса при 980 см^{-1} соответствовала "свободному" иону SO_4^{2-} , а полоса с максимумом при 1053 см^{-1} была отнесена к "свободному" иону HSO_4^- .

Замещение в молекуле XY_4 одного атома Y на атом Z , т. е. образование XY_3Z , также понижает симметрию до C_{3v} , а структура с двумя атомами Z принадлежит к точечной группе симметрии C_{2v} . Дальнейшее понижение симметрии до C_1 происходит при встраивании других (отличных от X , Y , Z) атомов. Все понижения симметрии сопровождаются изменением правил отбора, как это можно видеть из данных, приведенных в табл. 6.5.

Молекулы XY_3 принадлежат к точечным группам симметрии

Таблица 6.5. Корреляционная таблица для точечных групп T_d , C_{3v} , C_{2v} и C_1

Группа	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
T_d	A_1	E	F_2	F_2
C_{3v}	A_1	E	$A_1 + E$	$A_1 + E$
C_{2v}	A_1	$A_1 + A_2$	$A_1 + B_1 + B_2$	$A_1 + B_1 + B_2$
C_1	A	$2A$	$3A$	$3A$

D_{3h} или C_{4v} . В случае симметрии C_{4v} молекула имеет форму квадратной пирамиды, а в случае D_{3h} - тригональной бипирамиды. Методами колебательной спектроскопии исследованы многие соединения с ионами $[AuCl_4]^-$, $[PtCl_4]^{2-}$, $[PdCl_4]^{2-}$ и т. д., имеющие симметрию C_{4v} [41, 42]. Примерами структур тригональной бипирамиды могут служить ионы в растворе $[SiF_5]^-$ и $[SiCl_5]^-$ [43], а также молекула PCl_5 [44].

Молекулы типа XY_6 принадлежат к октаэдрическим молекулам группы симметрии O_h . В спектре КР этих молекул активны полносимметричные колебания $\nu_1(A_{1g})$, а также дважды и трижды вырожденные колебания $\nu_2(E_g)$ и $\nu_5(F_{1g})$. Для одного и того же атома X с увеличением степени окисления, как правило, должно наблюдаться увеличение частоты симметричных валентных колебаний ν_1 . К этому типу симметрии относятся многие комплексы хлоридов металлов [45 - 47]. По интенсивности полос спектра КР обычно располагаются в таком порядке: $I(\nu_1) > I(\nu_2) > I(\nu_5)$ [48]. Однако в случае $[PtCl_6]^{2-}$ и $[PdCl_6]^{2-}$ из-за влияния неспаренных d -электронов внешней оболочки металла возможно следующее соотношение интенсивностей полос: $I(\nu_2) > I(\nu_1)$ [49]. Методом спектроскопии КР обнаружено изменение координации атомов в хлоридах металлов в зависимости от температуры раствора. Например, при температурах выше $180^\circ C$ более предпочтительным является тетраэдрический ион $NiCl_4^{2-}$, чем октаэдрический ион $NiCl_6^{4-}$ [50]. На основании спектров КР оценено [51] изменение энтальпии превращения октаэдрической формы в тетраэдрическую, например, в реакции



По данным спектроскопии КР довольно просто провести дискриминационный анализ различных типов симметрии, соответствующих молекуле X_2Y_2 . Такая молекула может принадлежать к группам D_{2h} , D_{2d} и D_2 ; группе D_{2h} соответствует плоская конфигурация, имеющая центр симметрии. Конфигурация D_{2d} должна иметь 9 активных в спектре КР колебаний, а D_2 - 12. Молекулы X_6Y_6 с мостиковой связью также принадлежат к точечной группе симметрии D_{2h} [52]. Молекулы типа этана (X_2Y_6) относят к группе D_{3d} . Структуры с немостиковой и мостиковой связями легко различимы, у последних число активных в спектре КР полос больше.

Молекулы типа X_2Y_7 принадлежат к группам C_s , C_{2v} или C_1 в зависимости от относительной ориентации фрагментов XY_3 . Такие молекулы очень подробно изучены Гриффитом и Лешингом [53], а также Брауном и Россом [54]. Колебательные

спектры комплексов $[V_2O_7]^{4-}$ были зарегистрированы в бифункциональных катализаторах крекинга после их обработки водяным паром [55], и этот факт учитывался при обсуждении механизма дезактивации катализаторов. Конечно же, на состояние соединений оксида ванадия в растворе влияет pH раствора, при этом, согласно Гриффиту и сотр. [53, 56], возможно протекание следующей реакции:



Методом спектроскопии КР исследовано состояние нанесенной фазы Re_2O_7 в катализаторах метатезиса (см. гл. 4). Считается,

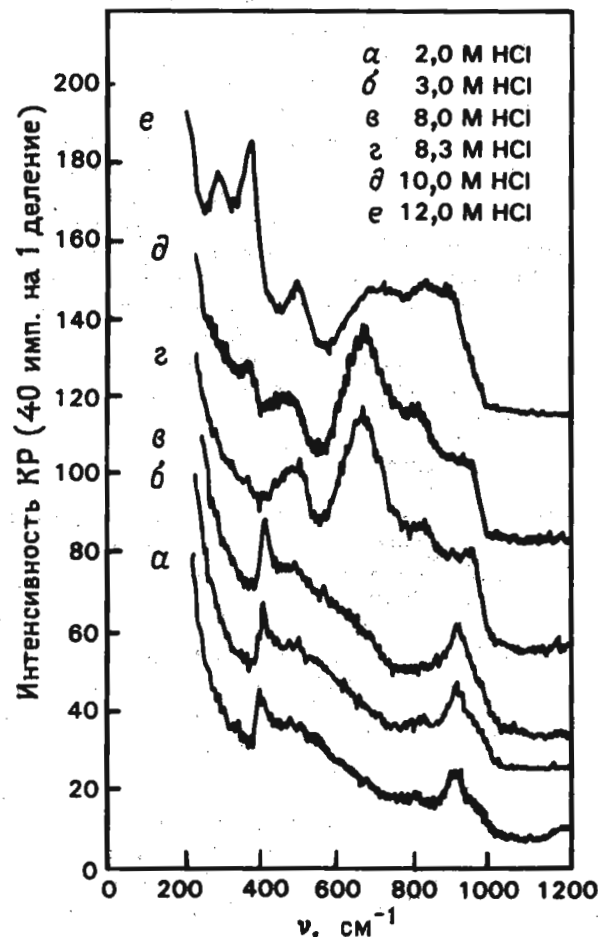


Рис. 6.6. Спектры КР растворов $TiCl_4$ при различных концентрациях HCl [62].

что в твердом состоянии ренат-ионы имеют полимерную структуру, а в жидкости находятся в виде мономеров [57].

Сложные молекулы

Авторы работы [58] при исследовании растворов $Ti(III)$ хлоридах щелочных металлов и их смесях показали, что катионы растворителя определяют тип образующихся анионов. Получены спектры КР тетраэдрического ($TiCl_4^-$) [59] и октаэдрического ($TiCl_6^{3-}$) [58 - 61] ионов в растворах с различными концентрациями $LiCl$. При высоких концентрациях хлорид-иона образуются новые соединения, такие, как $Ti_2Cl_9^{3-}$. Получение этих спектров и их интерпретация [62] важны в связи с выяснением структуры поверхности нанесенной фазы для соединений $[Ti_8O_{12}(H_2O)_{24}]Cl_8 \cdot HCl \cdot 7H_2O$. Отнесение полос полученным сложным спектров КР сделано на основе их сравнения со спектрами $TiCl_4$ в водных растворах HCl , показанными на рис. 6.6. Следует отметить, что при замене H_2O на D_2O характеристики колебательных спектров не изменяются. Наиболее интенсивные полосы спектров КР, приведенных на рис. 6.6, отнесены к нормальным колебаниям мостиковых групп $Ti-O-Ti$, однако конфигурация соединений в растворе не обсуждается.

Карбонилы

Моноядерные и полиядерные карбонилы широко используются для приготовления катализаторов, и поэтому их структуры активно исследуются методами колебательной спектроскопии. Джонс и сотр. [63, 64] провели расширенный анализ нормальных колебаний, а также получили спектры жидких фаз карбониллов. Значения силовых постоянных для карбониллов Mo , Cr , W и Re , рассчитанные теоретически и оцененные по спектрам КР, сильно различаются [65, 66]. В спектрах КР соединений $Os_3(CO)_{12}$ и $Ru_3(CO)_{12}$ [67] должно быть шесть полос колебаний карбонильной группы, что и наблюдалось экспериментально для $Os_3(CO)_{12}$; в спектре этого карбонила обнаружены полосы с частотами 2130 (A_1'), 2028 (E'), 2019 (E'), 2006 (A_1'), 2000 (E') и 1989 (E') cm^{-1} с хорошим разрешением, которое практически невозможно получить в ИК-спектрах.

Были охарактеризованы валентные колебания связи металл - металл для ряда моноядерных и полиядерных металлокомплексов. У двухъядерных карбониллов полосы колебаний связи металл - металл проявляются при 160 cm^{-1} для $Mn-Mn$, при 148 cm^{-1} для $Tc-Tc$, при 122 cm^{-1} для $Re-Re$ [68] и при 178 cm^{-1} для $Pt-Pt$ [69]. Наличие малоинтенсивных полос в области 100 -

250 cm^{-1} не всегда указывает на проявление валентных колебаний связи металл - металл. Так, например, наличие полос 225 и 219 cm^{-1} в спектрах КР карбониллов $Fe_2(CO)_9$ и $Fe_3(CO)_{12}$ можно отнести к продуктам разложения этих комплексов при их лазерном облучении [70].

В соединениях $Re_2Cl_8^{2-}$, $Mo_2Cl_8^{4-}$ и $Mo_2(OAc)_4$ и т. д. нет карбонильного фрагмента, но имеется связь металл - металл. Зависимость частоты колебаний связи металл - металл от порядка связи установлена в случае двухъядерных комплексов Mo , Re , Mn , Bi и Pb [71, 72]. То, что аппаратные возможности спектроскопии КР позволяют регистрировать такие низкочастотные колебания, является прямым результатом минимальной в области низких частот интерференции и получаемого довольно хорошего спектрального разрешения.

В гидрокарбонилах полосы колебаний связей металл-Н и металл-СО расположены близко к друг другу и лежат в области 2200 - 1800 cm^{-1} . Эти полосы можно различить путем дейтерирования гидрокарбониллов и использования спектрометра КР с хорошей разрешающей способностью. Полный анализ колебательного спектра $HMn(CO)_5$ проведен в работе [73]. Полосы колебаний концевых групп металл-Н лежали на 1000 cm^{-1} выше полос колебаний мостиковых групп металл-Н. Например, для соединения $FeHCo_3(CO)_{12}$ полоса мостиковых групп металл-Н находится в области 1114 cm^{-1} [74], а для $Re_2H_2(CO)_8$ полосы групп $Re-H$ с мостиковой связью проявляются в спектре при частотах 1382 и 1272 cm^{-1} [75].

Уксусная кислота

Помимо определения состояния молекул в растворе и влияния растворителя на состояние растворенного вещества методом спектроскопии КР можно обнаружить и различить мономерные и димерные частицы в растворе. Хорошим примером такого рода исследования является работа [76], в которой в водных растворах уксусной кислоты изучено равновесие между мономерной и димерной формами уксусной кислоты на основе детального спектроскопического анализа формы полосы КР валентных колебаний карбонильной группы. Установлено, что в такой системе в большом количестве образуются водородные связи; разделение уширенных вследствие образования водородных связей полос возможно при использовании метода факторного анализа в сочетании с количественными методами анализа (например, с методом внутренних стандартов) [77, 78]. На рис. 6.7 показано изменение положения полос карбонильных групп $C=O$ в различных структурах при увеличении концентрации CH_3COOH .

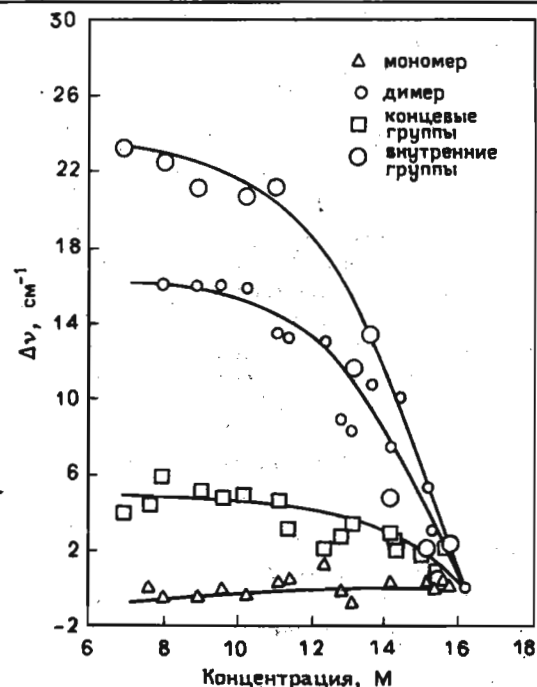


Рис. 6.7. Сдвиг частоты колебаний связи C=C в зависимости от концентрации уксусной кислоты (относительно значения частоты колебаний в растворе CH_3COOH с концентрацией 16,2 М) [76].

Частоты колебаний концевой группы CO и мономера изменяются не так сильно по сравнению с частотами колебаний димера и внутренней группы CO. Обнаружено также, что частота деформационных колебаний молекулы H_2O уменьшается с увеличением концентрации уксусной кислоты.

Гетерополианионы

Гетерополисоединения в последнее время находятся в центре внимания благодаря своим особым каталитическим свойствам [79 - 82]. Это ионные кристаллы, содержащие высокомолекулярные анионы сложного строения, которые имеют клеточную структуру, относящуюся во многих случаях к структуре Кеплина [83]. Центральным атомом обычно является Si, Al или P, а периферийными атомами - W, Mo, V и Ti. Выполнено большое число исследований методом спектроскопии КР с целью выяснения зависимости разложения гетерополианиона от pH раствора и наличия в нем других гетерополичастиц [84, 85]. Наибольший интерес представляют восстановленные и окисленные состояния этих

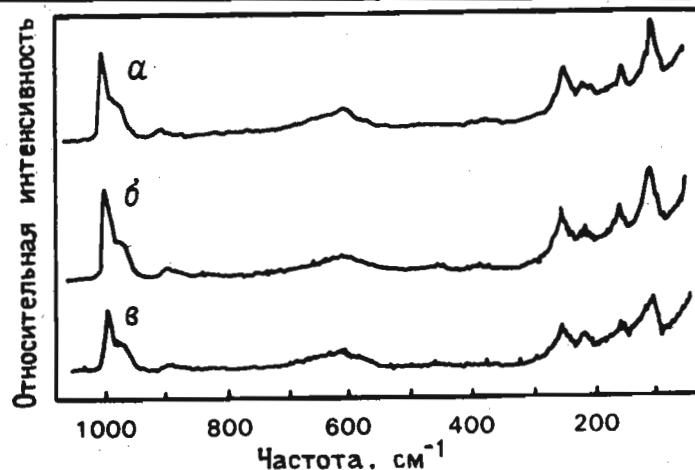


Рис. 6.8. Спектры КР 0,1 М водного раствора молибдованадофосфатов (возбуждение лазером с $\lambda = 647,1$ нм): а - $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$; б - $\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$; в - $\text{PV}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}^{6-}$ [86].

соединений, поскольку они используются в каталитических реакциях окислительно-восстановительного типа. Предполагается, что структуры окисленного и восстановленного состояний молибдо-

Таблица 6.6. Положение полос (см^{-1}) и их относительные интенсивности в спектре КР молибдованадофосфатов ^а [86]

$\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$	$\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$	$\text{PV}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}^{6-}$
105 (6)	105 (6)	108 (7)
155 (2)	154 (2)	156 (3)
214 (2)	213 (2)	213 (2)
250 (5)	252 (5)	255 (5)
378 (1/2)	382 (1/2)	...
451 (1/2)	453 (1/2)	450 (1)
605 (2)	608 (2)	607 (3)
649 (1)	657 (1)	...
897 (1)	896 (1)	892 (1)
972 (4)	972 (5)	973 (5)
995 (10)	992 (10)	992 (10)

^а В скобках указаны интенсивности по отношению к самой сильной полосе.

и вольфрамогетерополианионов одинаковы, хотя характеристики спектров поглощения в видимой области для обоих состояний различны [86]. Спектры КР, подтверждающие данное предположение, показаны на рис. 6.8, а значения частот и интенсивности полос приводятся в табл. 6.6. Из рисунка видно, что спектры идентичны независимо от степени восстановления образца. Тип таких сложных структур можно установить по колебательным спектрам: положение полос и их относительные интенсивности необходимо сравнивать с результатами изучения строения комплексов методом рентгеноструктурного анализа. Спектры КР, полученные в работе [86], можно сравнить с данными работы [87], в которой установлена следующая схема агрегации частиц в растворах молибдатов в зависимости от pH раствора: мономер $\rightarrow$ гепта $\rightarrow$ окта $\rightarrow$ $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}] \rightarrow$ протонированные полимерные частицы, тогда как в растворах вольфраматов агрегация соответствует схеме мономер $\rightarrow$ Y-поливольфрамат $\rightarrow$ паравольфрамат A $\rightarrow$ паравольфрамат B $\rightarrow$ Ψ -метавольфрамат. Идентификация гетерополисоединений в случае нанесенных Mo-содержащих катализаторов и взаимосвязь частот колебаний нанесенных фаз Mo и W с состоянием частиц в растворе уже обсуждались в гл. 4.

Имеется много других примеров изучения строения простых и сложных молекул с использованием спектроскопии обычного КР, которая позволяет установить наличие взаимодействий типа катион-растворитель, катион-лиганд, строение и агрегированное состояние частиц растворенного вещества. Практически невозможно перечислить и обсудить все исследования растворов, выполненные методом спектроскопии КР. Совсем недавно стало понятно, насколько важно знать химическую природу раствора, поскольку от нее зависит состояние нанесенных фаз катализатора и его эксплуатационные качества. Кроме указанных работ целый ряд исследований, представляющих интерес для химиков-катализаторов, последовал в результате успешного развития электронной теории возбужденного состояния и экспериментальной техники импульсной спектроскопии резонансного КР. В следующем разделе приводятся некоторые данные этих исследований.

АНАЛИЗ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ РЕЗОНАНСНОГО КР

В гл. 3 отмечалось, что успешное развитие спектроскопии резонансного КР обязано импульсным лазерным источникам возбуждения и улучшенным детекторам с временным разрешением не более 10^{-12} с. В англоязычной литературе общепринято обозначение TR^3 (time-resolved resonance Raman scattering) для ре-

зонансного КР с временным разрешением (используемая ниже русская аббревиатура - РКРВР) и TRVS (time-resolved vibrational spectroscopy) для колебательной спектроскопии с временным разрешением (КСВР). С момента первых сообщений, опубликованных приблизительно десять лет назад, применение спектроскопии РКРВР ограничивалось лишь такими системами, которые для полноты и надежности интерпретации спектров анализировались параллельно с методом спектроскопии обычного КР. Хотя методы эмиссионной и абсорбционной спектроскопии с временным разрешением являются очень чувствительными и хорошо подходят для исследования кинетики быстрых процессов в растворах, в электронных спектрах полосы часто широкие и плохо разрешены. Напротив, в спектроскопии резонансного КР спектры можно получать с тем же временным интервалом, но с высоким разрешением, характерным для комбинационного рассеяния. Спектроскопия резонансного КР дает также информацию о строении молекул и их энергетических характеристиках; кроме того, она эффективна в исследовании химической кинетики при низких концентрациях молекул. Есть надежда, что в будущем усилия экспериментаторов, владеющих методом РКРВР, будут направлены на выявление промежуточных соединений в химических реакциях, протекающих в реальных условиях катализа.

Среди первых работ по применению РКРВР следует отметить работу Вилбрандта и сотр. [90], в которой получен спектр довольно стабильного радикала дифенилпикрилгидразина в растворах бензола и этилбензола при концентрациях не выше $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л с временным разрешением ~ 600 нс. В спектре обнаружены только две полосы при 1340 и 1217 см^{-1} : первая отнесена к симметричному валентным колебаниям связи N-O молекулы NO_2 , а вторая надежно не идентифицирована. Практически одновременно с этой работой Харада и сотр. [91] опубликовали спектры резонансного КР N-метилацетамида, N-этилацетамида и N-метилпропионамида, полученные при лазерном возбуждении в области 257,2 - 647,1 нм. Увеличение интенсивности некоторых колебаний, причем в большей степени, чем ожидалось согласно зависимости $I \sim \nu^4$ для обычного КР, наблюдалось при возбуждении в УФ-области (257,3 нм). Наблюдаемое аномальное усиление объясняется явлением резонанса, связанного с поглощением при электронном переходе $\pi_1 \rightarrow \pi^*$; сообщается, что указанное резонансное возбуждение приводит к уменьшению длины связи C-N.

Комплексы бипиридина

Первый спектр РКРВР оптически возбужденного состояния в растворе получен для комплекса трис(2,2'-бипиридин)-руте-

ний(II) в его низшем возбужденном состоянии - $^*Ru(bpy)_3^{2+}$ [92]. В предшествующих работах возбуждение молекул с переходом на более высокие энергетические уровни осуществлялось главным образом ультрафиолетовым излучением лампы-вспышки. Ион $Ru(bpy)_3^{2+}$ был исследован достаточно хорошо, поскольку он может обладать высокой фотохимической активностью [93, 94]; так было определено время жизни для первого электронно-возбужденного уровня, которое составило ~ 655 нс. На рис. 6.9 приведены спектры $Ru(bpy)_3^{2+}$ в основном и первом возбужденном состояниях. Видно, что в спектре возбужденного состояния имеется большее число полос, чем в спектре основного состоя-

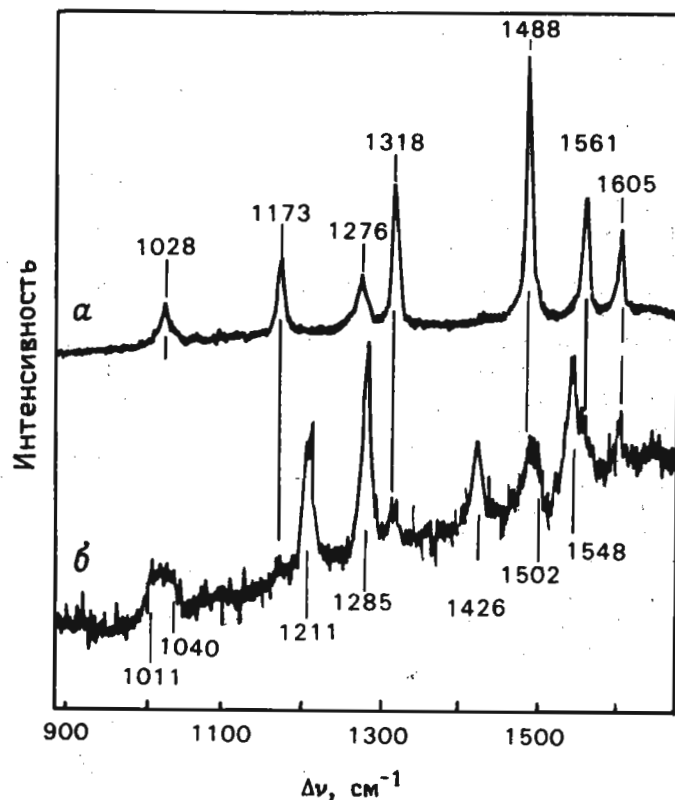


Рис. 6.9. Спектры КР $Ru(bpy)_3^{2+}$ в основном (а) и основном + возбужденном (б) состояниях в водном растворе с концентрацией $2,5 \cdot 10^{-4}$ М: а - возбуждение с $\lambda = 457,9$ нм, мощность лазерного излучения у поверхности образца ~ 100 мВт и ширина щели ~ 5 см $^{-1}$; б - соответственно 354,4 нм (импульсы), ~ 75 мВт при 15 Гц (или 5 мДж/импульс) [92].

ния (спектр обычного КР). Примерно одинаковые интенсивности полос обоих состояний являются результатом оптической "перекачки" электронов из основного состояния в возбужденное. Точного совпадения полос спектров возбужденного и обычного КР не получено: частоты возбужденных колебаний приблизительно на 60 см $^{-1}$ ниже частот спектра обычного КР. Было высказано предположение, что при нормальных колебаниях электронная плотность молекулы в возбужденном состоянии в большей степени локализована на одном из бипиридиновых лигандов, а не делокализована по трем лигандам.

Степень делокализации электронов в лигандах бипиридина обсуждается в работе [95]. Ответ на вопрос, является ли первое возбужденное состояние полностью делокализованным, например $[Ru^{3+}(bpy^{-1/3})_3]^{2+}$, или же оно локализовано на одном из лигандов - $[Ru^{3+}(bpy^+)(bpy^0)_2]^{2+}$, принципиально важен, так как перенос заряда металл - лиганд в возбужденном состоянии определяет фотохимическую активность молекулы. Исследован дейтерированный аналог $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ для выяснения более точной корреляции частот колебаний в спектре обычного КР и их отнесений к возбужденному состоянию [96]. В результате такого исследования сделаны по существу те же выводы, что и в работе [91].

Методом РКРВР повторно был изучен [97] спектр того же самого лиганда $Ru(bpy)_3$ и дополнительно получен спектр монобипиридинового комплекса рения. Сравнение полос спектров КР этих комплексов в основном и возбужденном состояниях показало хорошее согласие между частотами для Re- и Ru-комплексов, указывая на то, что локализованная модель состояния с переносом заряда в случае $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ является правильной.

В работе [98] изучены бипиридиновые комплексы, которые можно представить общей формулой $[Ru^{2+}(bpy)_{3-n}(4,4'-(CH_3)_3(bpy)_n)]^{2+}$. Установлено, что электрон локализуется на одном из лигандов, который легче восстанавливается. Из спектров РКРВР, например, комплекса $[Ru(bpy)(CH_3)_2(bpy)_2]^{2+}$ следовало, что в исследуемой системе должны быть частицы с различными возбужденными состояниями, а не с одним. В спектрах КР имелись полосы, которые указывали на наличие иона bpy^- и другого лигандного иона.

Брэдли и сотр. [99] изучили степень переноса заряда на бипиридиновые лиганды в бипиридиновых комплексах осмия, определив сдвиги частот колебаний комплексов в основном и возбужденном состояниях и сравнив их со сдвигами частот в свободном бипиридине. Также были рассчитаны изменения длины связи при нормальных колебаниях групп C-C и C-N в спектрах возбужденного состояния. Рассчитанные смещения практически

те же, что и полученные из спектров обычного КР для конденсированных фаз.

Каспер и сотр. [100] опубликовали спектры РКРВР бипиридиновых комплексов осмия общей формулы $[\text{Os}^{2+}(\text{bpy})_n][\text{cis-1,2-бис(дифенилфосфин)этилен}]_2]_3\text{-л}$. Определены локализация - делокализация заряда лиганда, степень переноса заряда и смещение связи. Отмечается, что сильное взаимодействие имеет место между d - π -орбиталями Os и π^* -орбиталью возбужденного состояния бипиридина.

Данные о резонансном КР получены [101] для дикатиона 1,1'-диметил-4,4'-бипиридина (MV^{2+}). Этот комплекс используется в качестве передатчика электронов при электрохимическом расщеплении H_2O на водород и кислород [102, 103]. Неорганические комплексы металла в возбужденном состоянии восстанавливают MV^{2+} до катион-радикала MV^+ , который в свою очередь может восстанавливать H_2O при нейтральном значении pH в присутствии катализаторов из благородных металлов [103 - 106]. Исследовались водные растворы при концентрациях MV^{2+} не выше 10^{-3} М, для которых получены спектры обычного КР и параллельно спектры твердых фаз, что дало возможность провести расширенный анализ отнесений нормальных колебаний. Катион-радикал MV^+ был получен добавлением к раствору MV^{2+} цинка с последующей записью спектров резонансного и обычного КР. При отнесении нормальных колебаний оказалось возможным установить существование димерной формы MV^+ в растворе MV^+ .

Методом спектроскопии РКРВР исследован [107] перенос электрона от комплекса $\text{fac-ClRe}(\text{CO})_3(\text{bpy})$ к MV^{2+} . Показано, что время превращения MV^{2+} в MV^+ при восстановлении MV^{2+} указанным комплексом, а также комплексом $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, полученное авторами в данной работе и в предыдущих исследованиях этих соединений [94, 95], одно и то же.

Ароматические углеводороды

Теоретические и экспериментальные исследования взаимодействия электронных и колебательных уровней в спектрах КР возбужденного состояния бензола и бензола- d_6 при концентрации $\sim 0,1$ М в ацетонитриле выполнено Зиглером и Хадсоном [108]. Благодаря такому электронно-колебательному взаимодействию со вторым возбужденным синглетным состоянием ($^1B_{1u}$), индуцированным в бензоле излучением с $\lambda = 212,8$ нм, в спектрах КР преобладали обертоны и комбинированные полосы запрещенного по дипольному моменту перехода E_{2g} наряду с основными полосами, обертоном и комбинированными полосами,

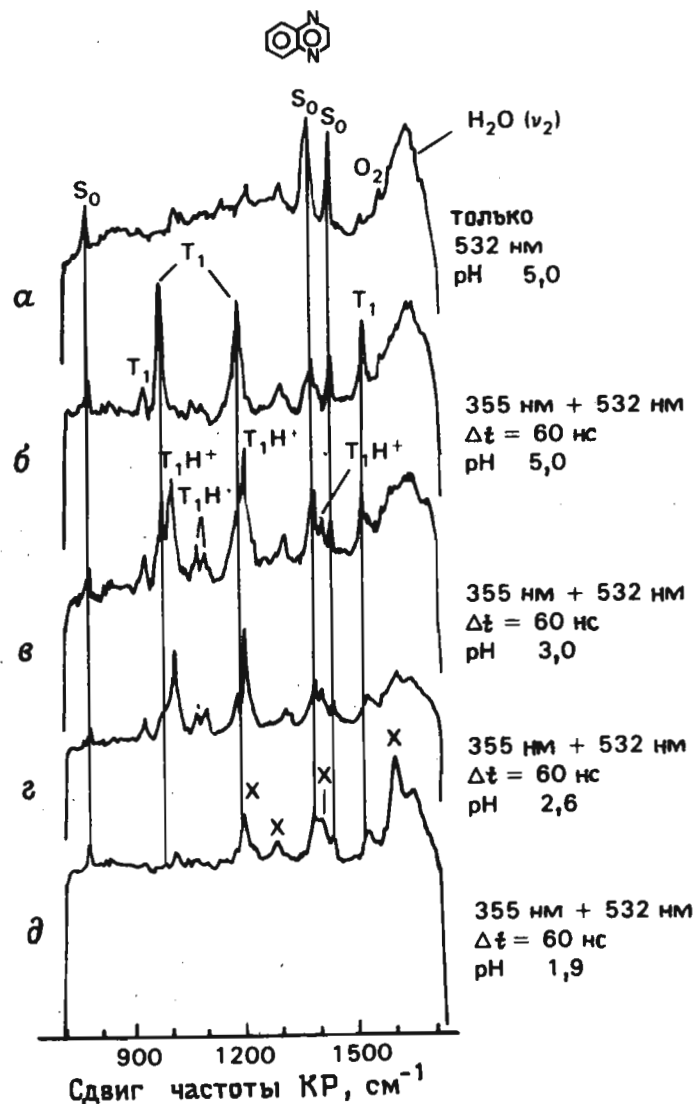


Рис. 6.10. Спектры КР водного раствора хиноксалина ($5 \cdot 10^{-3}$ М) при различных pH раствора с изменением за время $\Delta t = 60$ нс [112].

отвечающими полносимметричным валентным колебаниям бензольного кольца (A_{1g}). Степень деполяризации полос и относительные интенсивности были проанализированы на количественном уровне в рамках электронно-колебательной теории [109, 110]. Только одно основное колебание - полносимметричное ν_1 - участвует в резонансном усилении интенсивности. Интенсивность полносимметричных валентных колебаний бензольного кольца в толуоле, пара-ксилоле и мезитиле, возбужденных излучением с $\lambda = 212,8$ нм, ниже, чем интенсивность соответствующих колебаний в бензоле [111].

Изучение методом РКРВР водных растворов 1,4-дизаанафталина (хиноксалина, Qx) [112, 113] при концентрациях не выше 10^{-3} М свидетельствовало о том, что полученные в проточных условиях результаты не могут удовлетворительно объяснить протекание реакции протонирования в этих соединениях. Здесь, как и в описанных ранее исследованиях состояния бензола методом спектроскопии резонансного КР, использовалась та же методика съемки спектров в проточных условиях - раствор проходил через микроячейку со скоростью, достаточной для полной замены раствора в ячейке между импульсами лазера. На рис. 6.10 показаны спектры обычного (импульсного) КР и резонансного КР с временным разрешением, а соответствующие этим спектрам частоты сведены в табл. 6.7. В спектре обычного КР имеется восемь полос, наложенных на широкую полосу H_2O ; шесть дополнительных полос появляются при резонансном возбуждении. Триплетное возбужденное состояние (T_1) протонируется (T_1H^+) после возбуждения импульсом с экспозицией 100 нс при $pH > 5$. При более низких значениях pH протонированная форма (T_1H^+) появляется в спектре после возбуждения с небольшим запаздыванием. Во всех случаях устойчивый конечный продукт обозначен на спектрах как X. В экспериментах с дейтерированием (растворителем служила D_2O) установлено, что D^+ не только катализирует реакцию $T_1 \rightarrow T_1H^+ \rightarrow X$, но и входит в состав промежуточного продукта T_1H^+ и устойчивого конечного продукта X. Аналогичные исследования выполнены и для 2-метилхиноксалина. Предварительно X идентифицирован как двухпротонированные частицы $T_1H_2^{2+}$, которые, по-видимому, имеют совсем другое строение отличающееся от невозбужденных или однопротонированных частиц [114, 115].

В работе [116] сопоставлены данные спектроскопии РКРВР и данные флуоресцентной и абсорбционной спектроскопии с временным разрешением, полученные для дифениламина в n-гексане с концентрациями менее 0,1 М. В спектре имелись слабые, но хорошо воспроизводимые полосы при 1155 и 1703 cm^{-1} , проанализированные в зависимости от времени, прошедшем после

Таблица 6.7. Положение полос (cm^{-1}) в спектре КР зарегистрированных соединений [112]

$QxH_2^{2+} (S_0)$	$QxH^+ (S_0)$	$Qx (S_0)$	$Qx (T_1)$	
			532 нм	416 нм
		1424	1504	1504
1535	1495	1372		1389
1498	1409	1296		1290
1470	1389	1210	1182	1182
1416	1358	1145	972	972
1395	1281	1034		
1360	1011	1017		
1275	761	768		

возбуждения образца. Эти авторы считают, что указанные полосы обусловлены электронным переходом $T_n \leftarrow T_1$. С использованием дейтерированных образцов было проведено отнесение полос: полоса 1150 cm^{-1} приписана симметричному валентному колебанию фрагмента C-N-C, а полоса 1703 cm^{-1} - валентному колебанию связи C-N.

Показано, что фотофизические свойства акридина зависят от типа растворителя и температуры раствора. Были получены [117] спектры РКРВР акридина и антрацена в бензоле и ацетонитриле при концентрациях не выше $5 \cdot 10^{-4}$ М. Для этих соединений в литературе имелись данные по отнесению полос колебательных спектров обычного КР; кроме того, были хорошо охарактеризованы электронно-абсорбционные спектры. Трипати и Фишер [118] также исследовали спектры РКРВР антрацена и их изменение во времени и высказали предположение по их интерпретации, считая, что колебания атомов в молекуле, находящейся в основном состоянии S_0 и низшем триплетном состоянии T_1 , существенно не различаются. Было оценено время жизни молекулы в триплетном состоянии.

Количественный анализ

Метод спектроскопии резонансного КР и преобразование Крамерса-Кронига использовались [119, 120] для определения смещения минимума потенциальной энергии возбужденного состояния в нормальных координатах для урацила. Для определения таких сдвигов с использованием преобразования Крамерса-Кронига необходимо знать только профили возбуждения основных частот КР. Количественное определение интенсивностей полос

сделано без внутреннего стандарта, а за стандарт взяты два обертона каждой из пяти основных полос урацила. Такой подход позволил избежать очень сложных вычислений при количественной обработке данных спектроскопии резонансного КР.

Получению количественных данных на основании спектров РКРВР не уделялось должного внимания. Метод внутреннего стандарта при количественном анализе дает удовлетворительные результаты, и этот момент уже обсуждался в гл. 4 в случае спектров обычного КР; однако в спектроскопии резонансного КР с довольно сильным поглощением света исследуемой молекулой внутренний стандарт нужно корректировать из-за его собственного поглощения, т. е. учитывать реабсорбцию рассеянного света. Учет реабсорбции, как правило, не представляет трудностей в случае обычного КР, так как большей частью образцы или неокрашены, или слабоокрашены. Можно провести количественные определения на теоретическом уровне при условии, если удастся оценить интегралы перекрывания Франка-Кондона [121 - 123], расчет которых базируется на небольшом сдвиге энергии по нормальной координате молекулы, находящейся в электронно-возбужденном состоянии [124, 125]. Правда, предпринималось исследование [126] возможности проведения количественных измерений по спектрам РКРВР с использованием профиля возбуждения специфических колебаний в спектрах возбужденных молекул. В последней работе использовались аденозин-5'-монофосфат, цитидин-5'-монофосфат и уридин-5'-монофосфат. Было установлено, что предложенный этими авторами параметрический метод может использоваться и для определения строения возбужденных молекул.

Развитие количественного и полуколичественного анализа в методе резонансного КР продолжается не только с целью количественного определения изменяющихся во времени концентраций промежуточных частиц и молекул в равновесных состояниях, участвующих в реакциях, но и для разделения спектров КР сложных смесей по отдельным компонентам. Так, для пирена в чистом растворе легко регистрируются концентрации ~ 1 млрд⁻¹ [127]. При идентификации молекул пирена и определении их абсолютных концентраций при анализе фракций каменного угля очень большие трудности пришлось преодолеть авторам работы [128], которые методом спектроскопии РКР охарактеризовали смесь полициклических ароматических углеводородов в таких образцах. Анализируемые образцы представляли собой пробы дистиллята, отобранные при различных температурах в процессе переработки угля. Полученные спектры проб дистиллята сравнивались с УФ-спектрами и спектрами РКР чистых соединений. Была определена абсолютная концентрация пирена в различных

пробах, а концентрации ароматических соединений определить однозначно не удалось из-за отсутствия соответствующих библиотечных данных в каталогах резонансных спектров ароматических углеводов.

Мицеллярные растворы

В настоящем разделе автором не рассматривается влияние ближайшего окружения сольватированных молекул на протекание химической реакции в растворе. Реакции, протекающие в ферментах, мембранах и мицеллах, особенно чувствительны к такого рода окружению, так как в пределах микрообласти гидрофобные и гидрофильные свойства могут проявляться на очень коротком расстоянии. Например, внутренняя часть углеводородной мицеллы может быть отделена от водной среды двойным ионным слоем с большим градиентом потенциала на поверхности раздела мицеллы. Молекулы внутри мицеллы должны находиться в устойчивом состоянии, и, наоборот, на границе раздела или в водной среде они неустойчивы. Возможна и обрат-

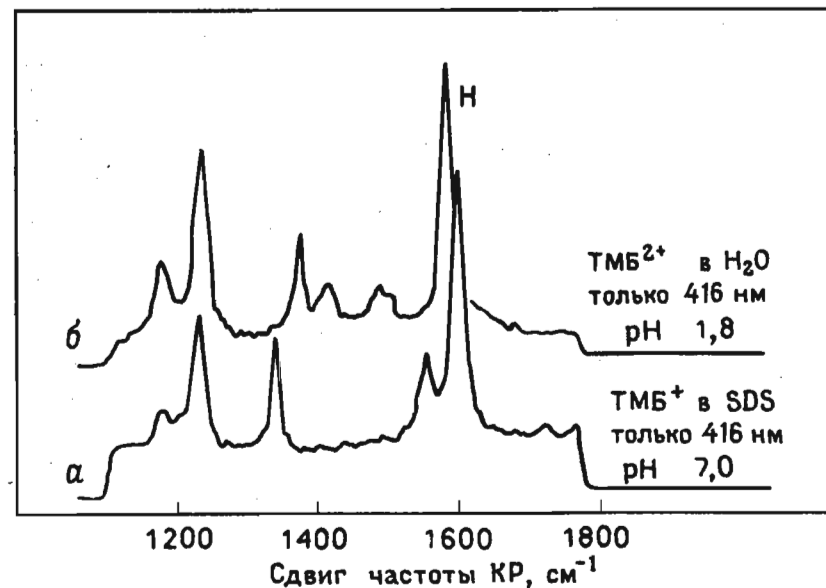


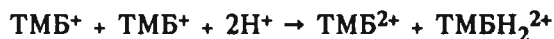
Рис. 6.11. Спектры КР (416 нм) иона TMB^+ в мицеллярном растворе натрия-додецилбензолсульфоната (SDS) при окислении бромной водой (а), иона TMB^{2+} , полученного окислением раствора TMBH_2^{2+} (рН 1,8) бромной водой (б). Разрешение прибора - 5 см^{-1} [129].

Таблица 6.8. Частоты колебаний (см^{-1}) спектра КР ионов TMB^+ и TMB^{2+} [129]

Тип колебаний	TMB^+	I	TMB^{2+}
Валентное колебание С-С кольца	1604	1606	1590
Обертон полосы при 781 см^{-1}	1559	1561	1495
Валентное колебание С-С между кольцами	1343	1346	1420
Плоскостное деформационное колебание С-Н	1234	1241	1372
Внеплоскостное деформационное колебание С-Н	991	991	1239
	941	941	1182
Полносимметричное валентное колебание кольца	781	781	927
			759
			636

ная ситуация. Кроме того, молекула углеводорода может растворяться внутри мицеллы, а не в водной среде. При возбуждении излучением перестраиваемого лазера захваченная мицеллой молекула может переходить в ионизированное состояние с выбросом электрона на поверхность раздела или же в водную фазу. Анионный углеводород электростатическими силами может притягиваться к поверхности раздела фаз. Такого типа реакция и ее кинетика были изучены методом спектроскопии РКРВР на примере водных мицеллярных растворов тетраметилбензидина (TMB) [129].

Молекула TMB гидрофобна и поэтому растворяется во внутренней сфере мицеллы. При фотолизе или окислении образуются ионы TMB^+ и TMB^{2+} , которые хорошо поглощают в области $400 - 500 \text{ нм}$ [130, 131], причем частота поглощения сильно зависит от типа мицеллы, выступающей в качестве стабилизатора исходного TMB . Спектры КР ионов TMB^+ и TMB^{2+} приведены на рис. 6.11, а отнесения полос спектров КР - в табл. 6.8. Диспропорционирование TMB , протекающее по реакции



нельзя надежно обнаружить по спектрам РКРВР из-за того, что либо спектры TMB^{2+} и TMBH_2^{2+} могут быть идентичными, либо TMBH_2^{2+} не является промежуточной формой в реакции $\text{TMB}^+ \rightarrow \text{TMB}^{2+}$. Однако ион TMB^+ , представляющий собой интермедиат искаженной структуры, был идентифицирован; показано, что этот ион в двойном слое должен быть сольватированным. Уста-

новлено, что испускаемый молекулой TMB электрон восстанавливает растворенные в воде ионы MV^{2+} .

Методом спектроскопии РКРВР охарактеризованы молекулы в возбужденном состоянии, образующиеся при электронном переносе на коллоидных частицах TiO_2 и CdS [132, 133]. В этих работах под действием импульсного излучения растворенные в воде молекулы промежуточных соединений, связанные с поверхностью коллоидных частиц электростатическими силами притя-

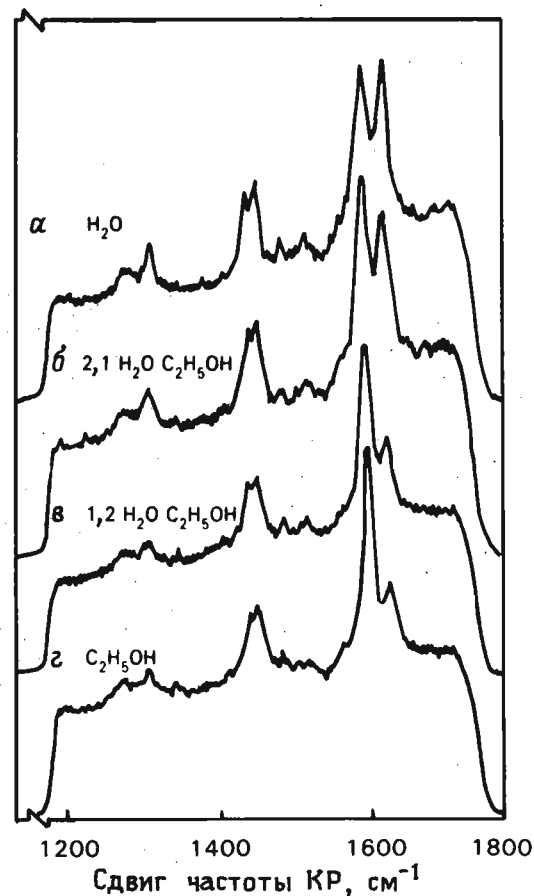
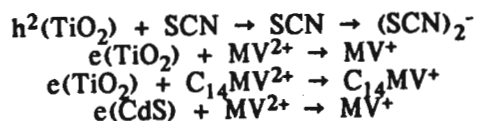


Рис. 6.12. Спектры КР с временным разрешением раствора полуокисленной формы эозина Y в зависимости от растворителя при нейтральном pH. Концентрация эозина - $2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, концентрация l -бензохинона - 10^{-2} М , возбуждение с $\lambda = 532 \text{ нм}$ (4 мДж/импульс) через 50 нс после генерации спектра КР образца импульсом с $\lambda = 448 \text{ нм}$ ($0,3 \text{ мДж/импульс}$) [132].

жения или адсорбционными силами, переходили в электронно-возбужденное состояние, испуская электрон, который захватывался коллоидной частицей. Окисленные адсорбированные молекулы анализировались затем методом РКРВР. Данные спектров РКРВР показали их высокую чувствительность к протонированию или сольватации адсорбированных молекул, благодаря которой можно судить о ближайшем окружении адсорбированной молекулы, определить ее симметрию и тип. Были получены спектры КР эозина на TiO_2 при концентрациях эозина менее $5 \cdot 10^{-5}$ М (рис. 6.12). В спектрах хорошо различаются основное состояние и возбужденное, частично окисленное состояние эозина. Перенос электрона (e) и дырки (h) отвечает реакциям, которые исследовались в работах [133, 134]:



Согласно данным спектроскопии РКРВР, продукты указанных реакций в пределах времени резонансного возбуждения (наносекунды) имеют первую сольватную оболочку из молекул воды.

Авторы работы [135] продолжили изучение восстановления MV^{2+} методом спектроскопии РКР в пикосекундном режиме для возбуждения ионов MV^{2+} , адсорбированных на коллоидных частицах CdS и ZnS в условиях, когда поверхность частиц обогащена либо S^{2-} , либо Cd^{2+} . Для различных состояний поверхности в спектрах КР наблюдались различия, а именно спектры MV^+ на коллоидных частицах ZnS , поверхность которых обогащена S^{2-} , были менее интенсивными по сравнению со спектрами коллоидных частиц CdS , также обогащенных S^{2-} , что говорит в пользу механизма фотовосстановления, который не принимался в расчет в предыдущих экспериментах с наносекундными экспозициями [133]. Механизм фотовосстановления предполагал наличие переноса заряда в комплексе $\text{MV}^{2+} - \text{S}^{2-}$. В коллоидах ZnS , обогащенных Zn^{2+} , продукт MV^+ не обнаружен. Время восстановления MV^{2+} составляло около 20 пс.

В работе [136] изучена фотоионизация тетратиофульвалена (ТТФ) в зависимости от заряда поверхности мицеллы. Так как растворимость ТТФ в воде при нейтральном pH пренебрежимо мала, то его раствор образуется вблизи поверхности мицеллы, однако характер окружения остается до конца не выясненным [137, 138]. При фотоионизации ТТФ образуются ионы ТТФ^+ и происходит их миграция от поверхностного слоя мицеллы (за время $\sim 10^{-5}$ с), кинетика которой может быть измерена. В присутствии мицелл наблюдается сдвиг частоты валентных коле-

баний связи $\text{C}=\text{C}$ в ТТФ^+ в низкочастотную область по сравнению с частотой колебаний связи в водных растворах, что свидетельствует о сильном взаимодействии между отрицательно заряженной мицеллой и положительно заряженным ионом органической молекулы. Обнаружено, что в случае положительно заряженной мицеллы ион ТТФ^+ в водном растворе сольватируется в течение ~ 5 нс, т. е. за время образования самого иона ТТФ^+ .

Стильбен

В качестве реакции, моделирующей изомеризацию олефинов [139, 140], использовалась реакция *цис-транс*-фотоизомеризации стильбена, которая была изучена методом спектроскопии РКРВР в наносекундном [141] и пикосекундном [142] режиме. В рабо-

Таблица 6.9. Сравнение частот колебаний (см^{-1}) *транс*-стильбена в основном и возбужденном состояниях, полученных различными методами [143]

Основное состояние	Возбужденное состояние			
	КР в нестационарных условиях (пикосекундные импульсы)	КР в нестационарных условиях (наносекундные импульсы)	Низкотемпературная абсорбция	При расширении сверхзвуковой струи
228	197	-	209	197
283	284	-	283	291
455	456	-	-	474
619	565	570	592	591
641	621	619	613	620
739	723	-	-	715
764	790	-	-	789
867	845	844	847	846, 850, 852
999	979	978	978	972
1028	1078	1077	1056	1056
1157	1150	1148	1145	1139-1143
1182	1181	1179	1163	1170
1194	1242	1241	1250	1249
1322, 1337	1333	1331	1337	1332
1448	1422	1421	1427	1447
1493	1473	1458	1460	-
1598	1611	-	1599	1610-1628
1639	1567	1534, 1566	1549	1545-1555

те [143] при использовании метода РКРВР с пикосекундным импульсом также изучена структура *транс*-стильбена в возбужденных состояниях, поскольку предполагается, что *цис-транс*-изомеризация происходит по связи С=С олефинового фрагмента *транс*-стильбена, находящегося в первом синглетном возбужденном состоянии S_1 . Частоты и их отнесения для *транс*-формы стильбена приводятся в табл. 6.9. Были исследованы и более высокоэнергетические, чем S_1 , электронные состояния, обозначаемые S_n . Для этих высокоэнергетических состояний обнаружено значительное стягивание электронной плотности к олефиновому фрагменту *транс*-стильбена и к атомам углерода фенильного кольца, находящимся в *орто*- и *мета*-положениях, что не противоречит обсужденной ранее модели возбуждения резонанса заряда [144]. Предполагается, что состояние S_n представляет собой π -состояние.

Производные хинона

В литературе имеются некоторые данные по исследованию методами спектроскопии обычного КР [145 - 147] и РКРВР производных хинона, которые являются стимуляторами фотохимических процессов в реакциях с переносом электрона и отщеплением атома водорода. Мур и сотр. [148] исследовали антрахи-

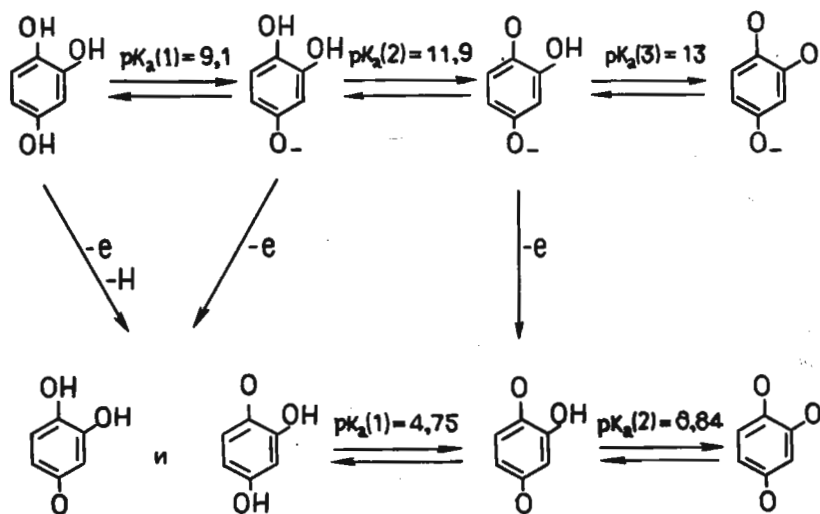


Рис. 6.13. Кислотно-основное равновесие в 1,2,4-бензотриоле с образованием при его окислении промежуточных радикальных форм [150].

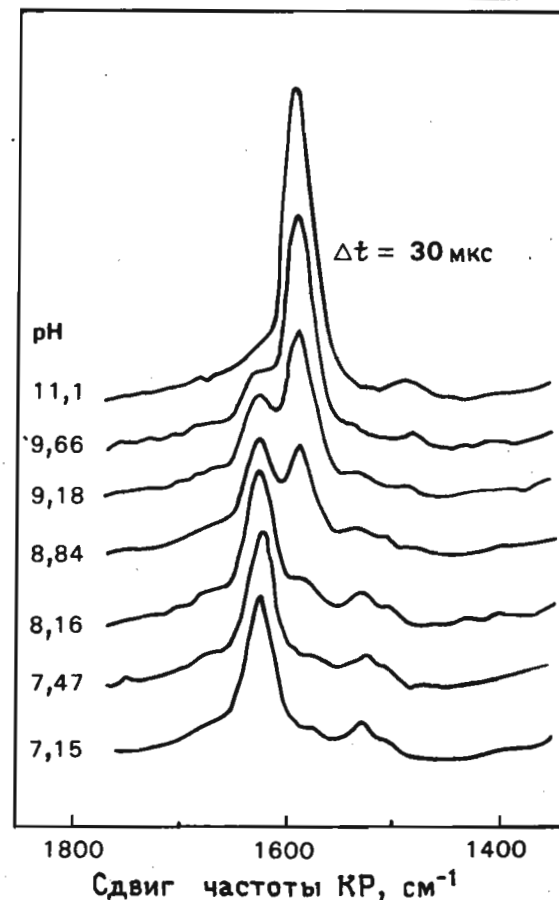


Рис. 6.14. Спектры КР раствора 1,2,4-бензотриола при различных pH, зарегистрированные через 30 мкс после возбуждения излучением с длиной волны 430 нм [150].

нон-2,6-дисульфонат в водных растворах с окислителем - нитрит-ионом. Спектры резонансного КР, полученные в наносекундном режиме в нестационарных условиях, свидетельствовали о наличии анион-радикала антрахинон-2,6-дисульфоната с постоянной распада $5,1 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$.

Трипати и Шулер [149] в экспериментах по импульсному радиолизу гидрохинона в растворах средней кислотности получили спектры радикала *пара*-бензосемихинона ($\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O}\cdot$). Наблюдалось значительное усиление валентных колебаний кольца и деформационных колебаний групп СН в результате активного

взаимодействия $\pi(p)$ -электронной пары группы OH и π -электронной системы феноксильного радикала. Обнаружено, что в сильноокислых растворах радикал гидрохинона по своим спектральным характеристикам аналогичен анион-радикалу *пара*-бензосемихинона. Этот факт указывает на то, что протонирование атомов кислорода в семихиноне мало влияет на его электронную систему.

Авторы работы [150] использовали метод спектроскопии РКРВР для изучения кислотно-основного равновесия и кинетики депротонирования 2-гидрокси-*пара*-бензосемихинона и дианион-радикалов при окислении 1,2,4-бензотриола. Диаграмма этого равновесия представлена на рис. 6.13. При высоких значениях pH 1,2,4-бензотриол быстро окисляется группой OH или N_3 с образованием смеси нейтральных 2,4- и 3,4-дигидроксифеноксилированных радикалов. Из спектров, показанных на рис. 6.14, видно, что через 30 мкс после импульсного облучения увеличение pH раствора сопровождается уменьшением интенсивности полосы 1625 см^{-1} и увеличением интенсивности полосы 1587 см^{-1} . Вторая полоса относится к валентным колебаниям бензольного кольца дианион-радикала, а первая отвечает моноанион-радикалу. Константа скорости депротонирования моноаниона в реакции с основанием составляет $(9,6 \pm 1,5) \cdot 10^9 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Ретиналь

Для выяснения механизма *цис-транс*-изомеризации были изучены [151] спектры РКРВР 7-, 9-, 11- и 13-моно-*цис*-изомеров ретиналя. Такая изомеризация является ключевой стадией зрительного процесса и включает, как ожидается, образование первого возбужденного триплетного состояния T_1 . Данная работа явилась продолжением ранее выполненных другими авторами аналогичных исследований полностью *транс*-изомеров ретиналя [152, 153]. Спектры триплетного состояния 7-, 9- и 11-*цис*-изомеров идентичны спектрам основного состояния полностью *транс*-изомеров; это говорит о том, что релаксированное триплетное состояние характерно для всех молекулярных форм ретиналя. Изомеризация, по-видимому, происходит по двойной связи $C_{13}=C_{14}$. Наиболее устойчивым изомером T_1 -ретиналя является полностью *транс*-изомер T_1 -возбужденного состояния, тогда как в *цис-транс*-изомеризации колебательно-релаксированная *цис*-триплетная форма, вероятно, не участвует.

Другие исследования

Спектроскопия резонансного КР использовалась для изучения

транс-цис-фотоизомеризации N-метилтиоацетамида, сопровождающейся возбуждением перехода $\pi \rightarrow {}^1\pi^*$ хромофорной группы S=C-N в *транс*-изомере [154, 155]. Полосы *цис*- и *транс*-изомеров хорошо различаются в спектрах резонансного КР, по которым можно судить об их относительной концентрации. На

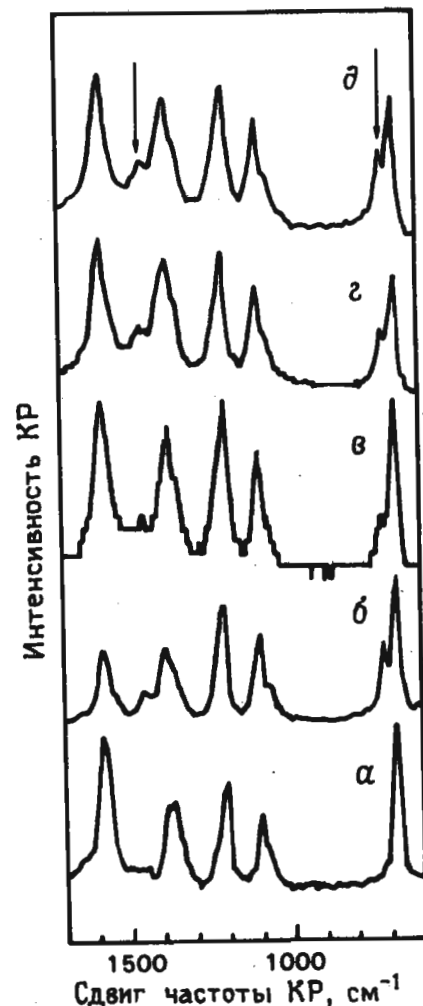


Рис. 6.15. Спектры резонансного КР водного раствора N-метилтиоацетамида при концентрациях $1,06 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ (а, б), $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ (в, г, д), полученные в проточной (а, в, г, д) и стационарной (б) системах. Стрелками отмечены полосы *цис*-формы [156].

рис. 6.15 показаны спектры резонансного КР водного раствора N-метилтиоацетамида, полученные японскими авторами [156]. При фотовозбуждении наблюдаются полосы при 1461 и 720 см^{-1} ; последняя ранее была отнесена к валентным колебаниям связи C=S *цис*-изомера [156]. Было установлено, что *цис*-форма образуется при фотовозбуждении с экспозицией 5 нс, а изомеризация обусловлена релаксационным переходом молекулы из $^1\pi, \pi^*$ - в $^3\pi, \pi^*$ -состояние при их перекрывании; следовательно, нельзя не учитывать роль $^1\pi, \pi^*$ -состояния в процессе изомеризации.

Авторы работы [157] сообщили о спектрах резонансного КР и спектрах люминесценции Ni-, Pd- и Pt-тетрафенилпорфиринов в растворителях, образующих и не образующих с ними координационную связь. В табл. 6.10 приводятся положение и отнесение полос указанных порфиринов в пиперидине ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$) и метиленхлориде (CH_2Cl_2). Применение спектроскопии резонансного КР позволило установить структурные изменения в металлокомплексных соединениях в зависимости от типа порфирина и растворителя [158]. В результате взаимодействия с растворителями, являющимися лигандами с сильной координационной связью, Ni^{2+} -порфирин- d^8 переходит из четырехкоординационного низкоспинового комплекса в шестикординационную высокоспиновую форму. С изменением спинового состояния увеличивается расстояние между металлом и атомом N пиррола, что соответственно приводит к изменению частот колебаний скелета. Обнаружено

Таблица 6.10. Частоты колебаний (см^{-1}) в спектрах резонансного КР комплексов Ni-, Pd- и Pt-тетрафенилпорфирина (ТФП) [157]

Отнесение		Ni-ТФП		Pd-ТФП		Pt-ТФП	
		CH_2Cl_2	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$	CH_2Cl_2	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$	CH_2Cl_2	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$
A	Фенил	1598	1593	1595	1596	1597	1597
ν_2	C_6C_6	1569	1546	1557	1557	1560	1560
ν_{11}	C_6C_m	1549	1544	-	-	-	-
ν_{20}	C_nC_m	1548	-	-	-	1556	1558
ν_{12}	C_6C_6	1505	1491	-	-	1501	-
ν_4	C_6N	1369	1348	1365	1364	1370	1371
C	C_mph	1233	1231	1233	1233	1233	1233
ν_{15}	$\delta\text{C}_6\text{H}$	1074*	-	-	-	1077	1075
E	Фенил	1081	1077	1080	1082	1084	1084
F	"	998	996	1013	-	1031	-
ν_6	C_6C_m	-	989	-	-	1017	1019

* Возбуждение излучением Ar^+ -лазера с $\lambda = 514,5 \text{ нм}$.

комплексобразование Pd- и Pt-порфиринов с пиперидином, в результате которого формируется пятикоординационный низкоспиновый комплекс. Однако частоты спектров РКР этих Pd- и Pt-комплексов близки между собой в силу того, что они находятся в одном и том же низкоспиновом состоянии в обоих растворителях - и в метиленхлориде, и в пиперидине.

ЛИТЕРАТУРА

1. Freund H.J., Plummer E.W., Phys. Rev., B23, 4859 (1981).
2. Brotman A., Burstein E., Jiang J.D., Surf. Sci., 158, 1 (1985).
3. Morris D.E., Woodruff W.H., in: Spectroscopy of Inorganic-Based Materials, ed. Clark R.J.H., Hester R.E., Wiley, New York, 1987, p. 285.
4. Edwards A.J., Falconer W.E., Griffiths J.E., Sunder W.A., Basile L.J., J. Chem. Soc. Dalton, 1129 (1974).
5. Lorenzelli V., Compt. Rend., 258, 5836 (1964).
6. Klaboe P., J. Am. Chem. Soc., 89, 3667 (1967).
7. Gratzel M., Rotzinger F.P., Inorg. Chem., 24, 2320 (1985).
8. El-Hinnawi M.A., Peter L., Meyer B., J. Raman Spectrosc., 16, 272 (1985).
9. Guidotti F.B., Giotti A., Bull. Soc. Ital. Biol. Sper., 43, 1390 (1967).
10. Gabelica A.Z., Bull. Acad. R. Belg. (Cl. Sci.), 59, 1029 (1973).
11. Freedman A.N., Staughan B.P., Spectrochim. Acta, 27A, 1455 (1971).
12. Hastie J.W., Hauge R.H., Margrave J.L., High Temp. Sci., 1, 76 (1969).
13. Crowder G.A., Gorin G., Kruse F.H., Scott D.W., J. Mol. Spectrosc., 16, 115 (1965).
14. Caminiti R., Atzei D., Cucca P., Anedda A., Bongiovanni G., J. Phys. Chem., 90, 238 (1986).
15. Nelson D.L., Irish D.E., J. Chem. Phys., 54, 4479 (1971).
16. Irish D.E., in: Ionic Interactions, vol. 2, ed. Petrucci S., Academic Press, New York, 1971.
17. Caminiti R., Cucca P., Chem. Phys. Lett., 108, 51 (1984).
18. Irish D.E., Brooker M.H., in: Advances in Infrared and Raman Spectroscopy, ed. Clark R.J.H., Hester R.E., Heyden, London, 1970.
19. Irish D.E., Jarv T., Appl. Spectrosc., 37, 50 (1983).
20. Bulmer J.T., Irish D.E., Odberg L., Can. J. Chem., 53, 3806 (1975).
21. Sze Y.K., Irish D.E., J. Sol. Chem., 7, 417 (1978).
22. Sze Y.K., Irish D.E., J. Sol. Chem., 8, 395 (1979).
23. Kanno H., Hiraishi J., J. Raman Spectrosc., 18, 157 (1987).
24. Kanno H., Hiraishi J., Chem. Phys. Lett., 68, 46 (1979).
25. Kanno H., Hiraishi J., J. Raman Spectrosc., 12, 224 (1982).
26. Kabisch G., Bader I., Emons H.-H., Pollmer K., J. Mol. Liq., 26, 139 (1983).
27. Kabisch G., Pollmer K., J. Mol. Struct., 81, 35 (1982).
28. Ratcliffe C.I., Irish D.E., Can. J. Chem., 62, 1134 (1984).
29. Gillard R.D., Wilkinson G., J. Chem. Soc., 1640 (1964).
30. Goggin P.L., Buick T.G., Chem. Commun., 290 (1967).
31. Basile L.J., Ferraro J.R., La Bonville P., Wall M.C., Coord. Chem. Rev., 11, 21 (1973).
32. Gonzalez-Vilchez F., Griffith W.P., J. Chem. Soc. Dalton, 1416 (1972).
33. Busey R.H., Keller O.L., Jr., J. Chem. Phys., 41, 215 (1964).
34. Woodward L.A., Roberts H.L., Trans. Faraday Soc., 52, 615 (1956).
35. Dean K.J., Wilkinson G.R., J. Raman Spectrosc., 14, 130 (1983).
36. Himeno S., Hasegawa M., Inorg. Chim. Acta, 83, L15 (1984).
37. Himeno S., Hasegawa M., Inorg. Chim. Acta, 83, L17 (1984).
38. Himeno S., Hasegawa M., Saito A., Inorg. Chim. Acta, 101, L15 (1985).
39. Caldiera M.M., T-Dias J.J.C., Spectrochim. Acta, 40A, 265 (1984).
40. Kruus P., Hayes A.C., Adams W.A., J. Sol. Chem., 14, 117 (1985).
41. Goggin P.L., Mink J., J. Chem. Soc. Dalton, 1479 (1974).
42. Hendra P.J., J. Chem. Soc. A, 1298 (1967).
43. Beattie I.R., Livingston K.M., J. Chem. Soc. A, 859 (1969).
44. Van Huong P., Desbat B., Bull. Soc. Chim. Fr., 2631 (1972).

45. Bottger G.L., Damsgard C.V., Spectrochim. Acta, 28A, 1631 (1972).
46. Reisfeld M.J., J. Mol. Spectrosc., 29, 120 (1969).
47. Debeau M., Krauzman M., Compt. Rend., 264B, 1724 (1967).
48. Claassen H.H., Goodman G.L., Holloway J.H., Selig H., J. Chem. Phys., 53, 341 (1970).
49. Woodward L.A., Creighton J.A., Spectrochim. Acta, 17, 594 (1961).
50. Angell C.A., Gruen D.M., J. Am. Chem. Soc., 88, 5192 (1966).
51. Swaddle T.W., Fabes L., Can. J. Chem., 58, 1418 (1980).
52. Bell R.P., Longuet-Higgins H.C., Proc. Roy. Soc. A, 183, 357 (1945).
53. Griffith W.P., Lesniak P.J.B., J. Chem. Soc. A, 1066 (1969).
54. Brown R.G., Ross S.D., Spectrochim. Acta, 29A, 169 (1973).
55. Occelli M.L., Stencel J.M., Petroleum Div. Reprints, ACS Natl. Mtg., New Orleans, Sept. 1987.
56. Griffith W.P., Wickins T.D., J. Chem. Soc. A, 1087 (1966).
57. Beattie I.R., Ozin G.A., J. Chem. Soc. A, 2615 (1969).
58. Chassaing E., Basile F., Lordthoir G., J. Appl. Electro-Chem., 11, 193 (1981).
59. Clark R.J.H., Hunter B.K., Rippon D.M., Inorg. Chem., 11, 56 (1972).
60. Van Bronswyk W., Clark R.J.H., Maresca L., Inorg. Chem., 8, 1395 (1969).
61. Wendling E., Rohmer R., Bull. Soc. Chim. Fr., 1, 8 (1967).
62. Reichmann M.G., Bell A.T., Langmuir, 3, 111 (1987).
63. Jones L.H., McDowell R.S., Goldblatt M., Swanson B.I., J. Chem. Phys., 57, 2050 (1972).
64. Jones L.H., McDowell R.S., Goldblatt M., Inorg. Chem., 8, 2349 (1969).
65. Terzis A., Spiro T.G., Inorg. Chem., 10, 643 (1971).
66. Hendra P.J., Qurashi M.M., J. Chem. Soc. A, 2963 (1968).
67. Quicksall C.O., Spiro T.G., Inorg. Chem., 7, 2365 (1968).
68. Quicksall C.O., Spiro T.G., Inorg. Chem., 8, 2363 (1969).
69. Goggin P.L., Goodfellow R.J., J. Chem. Soc. Dalton, 2355 (1973).
70. Swanson B.I., Rafalko J.J., Shriver D.F., San Filippo J., Jr., Spiro T.G., Inorg. Chem., 14, 1737 (1975).
71. Angell C.L., Cotton F.A., Frenz B.A., Webb T.R., Chem. Commun., 399 (1973).
72. Quicksall C.O., Spiro T.G., Inorg. Chem., 9, 1045 (1970).
73. Edgell W.F., Fisher J.W., Asato G., Risen W.M., Inorg. Chem., 8, 1103 (1969).
74. Mays M.J., Simpson R.N.F., J. Chem. Soc. A, 1444 (1968).
75. Bennett M.J., Graham W.A.G., Hoyano J.K., Hutcheon W.L., J. Am. Chem. Soc., 94, 6232 (1972).
76. Ng J.B., Shurvell H.F., J. Phys. Chem., 91, 496 (1987).
77. Bulmer J.T., Shurvell H.F., J. Phys. Chem., 77, 256 (1973).
78. Malinowski E.R., Cox R.A., Haldna U.L., Anal. Chem., 56, 778 (1984).
79. Hayashi H., Moffatt J.B., J. Catal., 77, 473 (1982).
80. Hayashi H., Moffatt J.B., J. Catal., 81, 61 (1983).
81. Hayashi H., Moffatt J.B., J. Catal., 83, 192 (1983).
82. Misono M.T., Komaya T., Sekiguchi H., Yoneda Y., Chem. Lett., 53 (1982).
83. Keggin J.F., Proc. Roy. Soc. (London), A144, 75 (1934).
84. Lyhamn L., Cyvin S.J., Cyvin B.N., Brunvoll J., Spectrosc. Lett., 9, 859 (1976).
85. Lyhamn L., Cyvin S.J., Cyvin B.N., Brunvoll J., Spectrosc. Lett., 12, 101 (1979).
86. Kasprzak M.S., Leroi G.E., Crouch S.R., Appl. Spectrosc., 36, 285 (1982).
87. Ng K.Y.S., Gulari E., Polyhedron, 3, 1001 (1984).
88. Wilbrandt R., Jensen N.H., Pagsberg P., Sillesen A.H., Hansen K.B., Nature, 276, 167 (1978).
89. Dallinger R.F., Woodruff W.H., J. Am. Chem. Soc., 101, 4391 (1979).
90. Wilbrandt R., Pagsberg P., Hansen K.B., Weisberg C.V., Chem. Phys. Lett., 36, 76 (1975).
91. Harada I., Sugawara Y., Matsuura H., Shimanouchi T., J. Raman Spectrosc., 4, 91 (1975).
92. Dallinger R.F., Woodruff W.H., J. Am. Chem. Soc., 101, 4391 (1979).
93. Benasson R., Salet C., Balzani V., J. Am. Chem. Soc., 98, 3722 (1976).
94. Wrighton M.S., Pudungap L., Morse D.L., J. Phys. Chem., 79, 66 (1975).
95. Bradley P.G., Kress N., Hornberger B.A., Dallinger R.F., Woodruff W.H., J.

- Am. Chem. Soc., 103, 7441 (1981).
96. McClanahan S., Hayes T., Kincaid J., J. Am. Chem. Soc., 105, 4486 (1983).
97. Smothers W.K., Wrighton M.S., J. Am. Chem. Soc., 105, 1067 (1983).
98. См. ссылку 96.
99. См. ссылку 95.
100. Casper J.V., Westmoreland T.D., Allen G.H., Bradley P.G., Meyer T.J., Woodruff W.H., J. Am. Chem. Soc., 106, 3492 (1984).
101. Forster M., Girling R.B., Hester R.E., J. Raman Spectrosc., 12, 36 (1982).
102. Sweetser P.B., Anal. Chem., 39, 979 (1967).
103. Okura I., Thuan N.K., J. Chem. Soc. Commun., 84 (1980).
104. Kalyanasundaram K., Kuvi J., Gratzel M., Helv. Chim. Acta, 61, 2720 (1978).
105. Maradpour A., Amouyal E., Keller P., Kagan H., Nouv. J. Chim., 2, 547 (1978).
106. Kawai T., Tanimura K., Sakata T., Chem. Lett., 137 (1979).
107. Mabrouk P.A., Wrighton M.S., Chem. Phys. Lett., 104, 174 (1984).
108. Ziegler L.D., Hudson B., J. Chem. Phys., 74, 982 (1981).
109. Tang J., Albrecht A.C., in: Raman Spectroscopy, ed. Szymanski H.A., Plenum Press, New York, 1970.
110. Korenowski G.M., Ziegler L.D., Albrecht A.C., J. Chem. Phys., 68, 1248 (1978).
111. Ziegler L.D., Hudson B.S., J. Chem. Phys., 79, 1134 (1983).
112. Beck S.M., Brus L.E., J. Chem. Phys., 75, 4934 (1981).
113. Beck S.M., Brus L.E., J. Am. Chem. Soc., 103, 2495 (1981).
114. Grabowska A., Herbich J., Kirkor-Kaminska E., Pakula B., J. Lumin., 11, 403 (1976).
115. Waluk J., Grabowska A., Lipinski J., Chem. Phys. Lett., 70, 175 (1980).
116. Kobayashi T., Koshihara S., Chem. Phys. Lett., 104, 174 (1984).
117. Van Zeyl P.H.M., Varma C.A.G.O., Vroege G., Chem. Phys. Lett., 105, 127 (1984).
118. Tripathi G.N.R., Fisher M.R., Chem. Phys. Lett., 104, 297 (1984).
119. Chinsky L., Laigle A., Peticolas W.L., Turpin P.-Y., J. Chem. Phys., 76, 1 (1982).
120. Blazej D., Peticolas W.L., J. Chem. Phys., 72, 3134 (1980).
121. Albrecht A.C., J. Chem. Phys., 34, 1476 (1961).
122. Sufrá G.D., Masetti G., Zerbi G., J. Raman Spectrosc., 6, 267 (1977).
123. Inagaki F., Tasumi M., Miyazawa T., J. Mol. Spectrosc., 50, 286 (1974).
124. Blazej D.C., Peticolas W.L., Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 74, 2639 (1977).
125. Warshel A., Dauber P., J. Chem. Phys., 66, 5477 (1977).
126. См. ссылку 120.
127. Asher S.A., Anal. Chem., 56, 720 (1984).
128. Rumelfanger R., Asher S.A., Perry M.B., Appl. Spectrosc., 42, 267 (1988).
129. Beck S.M., Brus L.E., J. Am. Chem. Soc., 105, 1106 (1983).
130. Alkattis S.A., Gratzel M., J. Am. Chem. Soc., 98, 3549 (1976).
131. Kratochvil B., Zaitko D., Anal. Chem., 40, 422 (1968).
132. Rosetti R., Brus L.E., J. Am. Chem. Soc., 106, 4336 (1984).
133. Rosetti R., Beck S.M., Brus L.E., J. Am. Chem. Soc., 106, 980 (1984).
134. Rosetti R., Beck S.M., Brus L.E., J. Am. Chem. Soc., 104, 7322 (1984).
135. Rosetti R., Brus L.E., J. Chem. Phys., 90, 558 (1986).
136. Leheny A.R., Rosetti R., Brus L.E., J. Phys. Chem., 89, 4091 (1985).
137. Kasatani K., Kawasaki M., Sato H., Nakashima N., J. Phys. Chem., 89, 542 (1985).
138. Turley D.W., Offen H.W., J. Phys. Chem., 88, 5542 (1984).
139. Saltiel J., D'Agostino J., Megarity E.D., Metts L., Neuberger K.R., Wrighton M., Zafirov O.C., Org. Photochem., 3, 1 (1971).
140. Hockstrasser R.M., Pure Appl. Chem., 52, 2683 (1980).
141. Hamaguchi H., Urano T., Tasumi M., Chem. Phys. Lett., 106, 153 (1984).
142. Gustafson T.L., Roberts D.M., Chernoff D.A., J. Chem. Phys., 79, 1559 (1983).
143. Gustafson T.L., Roberts D.M., Chernoff D.A., J. Chem. Phys., 81, 3438 (1984).
144. Yoshihara K., Namiki A., Sumitani M., Nakashima N., J. Chem. Phys., 71, 2892 (1979).

145. Tripathi G.N.R., Schuler R.H., J. Chem. Phys., 78, 2139 (1982).
146. Hester R.E., Williams K.P., J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 78, 573 (1982).
147. Schuler R.H., Tripathi G.N.R., Prebenda M.F., Chipman D.M., J. Chem. Phys., 87, 3101 (1983).
148. Moore J.N., Atkinson G.H., Phillips D., Killough P.M., Hester R.E., Chem. Phys. Lett., 107, 381 (1984).
149. Tripathi G.N.R., Schuler R.H., J. Phys. Chem., 91, 5881 (1987).
150. Qin L., Tripathi G.N.R., Schuler R.E., J. Phys. Chem., 91, 1905 (1987).
151. Hamaguchi H., Okamoto H., Tasumi M., Mukai Y., Koyama Y., Chem. Phys. Lett., 107, 355 (1984).
152. Wilbrandt R., Jensen N.-H., J. Am. Chem. Soc., 103, 1036 (1981).
153. Atkinson G.H., Pallix J.P., Freeman T.B., Gilmore D.A., Wilbrandt R., J. Am. Chem. Soc., 103, 5069 (1981).
154. Sugawara Y., Hamaguchi H., Harada I., Shimanouchi T., Chem. Phys. Lett., 52, 323 (1977).
155. Harada I., Tasumi M., Chem. Phys. Lett., 70, 279 (1980).
156. Kato C., Hamaguchi H., Tasumi M., J. Phys. Chem., 89, 407 (1985).
157. Seo J.-C., Chung Y.-B., Kim D., Appl. Spectrosc., 41, 1199 (1987).
158. Shelnutt J.A., Cheung L.D., Chang R.C.C., Yu N.-T., Felton R.H., J. Chem. Phys., 66, 3387 (1979).

Глава 7. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Приведенные в гл. 1 - 6 экспериментальные данные и их анализ свидетельствуют о значительных успехах спектроскопии КР в исследовании молекулярных структур, представляющих интерес для понимания строения многих катализаторов и механизма каталитических реакций. Продолжается изучение роли аппаратных и экспериментальных факторов, улучшающих возможности спектроскопии КР, среди которых разработка многих типов источников излучения, используемых для возбуждения колебаний, применение методов дисперсионного и недисперсионного разделения излучения КР, использование простых и разнообразных по форме кювет и приспособлений для образцов, варьирование условий съемки спектров (стационарных или нестационарных) или условий реального химического процесса и т. д. И конечно, все эти достижения базируются на солидных теоретических разработках. Вкупе указанные факторы помогают преодолеть трудности, связанные с небольшим сечением КР, но иногда при этом возникают другие проблемы, обусловленные сложностью получаемого спектра. Однако сложная структура и мультиплетность полос могут быть источником и дополнительной информации при условии правильной их интерпретации. Данных спектроскопии КР, имеющих прямое отношение к катализу, не так уж много (по сравнению с ИК-спектроскопией), и это неудивительно, учитывая только начальный этап развития таких многообещающих для разработки проблем катализа методов, как спектроскопия резонансного и усиленного поверхностью КР.

Особым преимуществом спектроскопии КР можно считать тестирование в исследуемом материале только специфических центров молекулярной структуры. Эта специфичность отличает спектральный метод от методов электронной или ионной спектроскопии, в которых элементы системы регистрируются независимо от их геометрической и электронной конфигурации. Симметрия молекулярных структур изменяется при взаимодействии с поверхностью и при внедрении в решетку, поэтому колебательные спектры соединений в связанном и свободном состоянии

ях различаются. Регистрация спектров адсорбированных молекул затруднена по причине чисто спектральных осложнений, таких, как низкая интенсивность рассеянного света и влияние флуоресценции - процесса, требующего специального и более детального изучения. Последствия этого влияния можно преодолеть, если использовать лазерное возбуждение в ближней ИК-области и КР-спектрометр с фурье-преобразованием. Следует особо отметить, что серийные фурье-КР-спектрометры обладают такой же чувствительностью, как и КР-спектрометры с возбуждением в видимой области спектра. Уровень развития фурье-спектроскопии КР на сегодняшний день можно сравнить с уровнем развития фурье-ИК-спектроскопии десять лет назад; на рынке приборов большинство ИК-спектрометров снабжены приставками для фурье-преобразования.

Проблему низкой чувствительности в КР-спектроскопии можно преодолеть, используя перестраиваемый лазер и резонансные эффекты. Одним из таких перестраиваемых в широком диапазоне лазеров является лазер на свободных электронах; строящийся национальный центр при Университете Вандербилта будет располагать таким лазером, который может быть предоставлен заинтересованным специалистам.

В гл.4 отмечалось, что спектроскопия обычного КР применима в основном для изучения окисленной формы катализаторов, так как активные катализаторы темного цвета поглощают падающее и рассеянное излучение. Было бы очень желательно методы колебательной спектроскопии использовать для исследования большого числа нанесенных на подложку катализаторов и их активных состояний (сульфидированных, карбидизированных, восстановленных и т. д.). Отсутствуют адекватные данные спектроскопии КР по адсорбции на биметаллических катализаторах или катализаторах в виде сплавов. При использовании аппаратуры фурье-спектроскопии КР и лазеров на свободных электронах можно будет получать новые интересные результаты о структуре и химическом составе активных катализаторов и об адсорбированных на них молекулах.

В недостаточной степени изучены новыми и разрабатываемыми методами спектроскопии КР процессы приготовления катализаторов и структуры, образующиеся при их синтезе. На начальной стадии исследования методами спектроскопии КР находится выявление исходных структур в растворе при синтезе цеолитов и катион-анионных взаимодействий в водных и неводных средах.

Как было показано в гл. 4, спектроскопия КР может с успехом применяться при изучении дезактивации катализаторов, структуры и химического состава образований, вызывающих дез-

активацию. Ограниченное применение спектроскопии КР для исследования дезактивации катализаторов, по-видимому, связано с их темным цветом. Однако при соответствующем подборе аппаратуры в спектроскопическом эксперименте можно определять и состояние углеродных отложений (размер, их функциональность), чистоту металла, степень кристалличности цеолита и ее изменение, а также идентифицировать состояние адсорбированных каталитических ядов. Целью таких исследований должны стать катализаторы крекинга и процессов парциального окисления углеводородов.

Надеемся, что обзор данных, полученных методами усиленного поверхностью и резонансного КР (гл. 5 и 6), будет также полезен в плане перспективных приложений спектроскопии КР для исследования катализаторов, содержащих высокодисперсное серебро, медь и золото, или модельных катализаторов, в которых эти металлы покрыты тонким слоем другого металла. В случае тонких слоев благородных металлов или сплавов, усиливающих спектры КР металлов, имеется возможность значительного увеличения интенсивности рассеянного света для изучения активных в спектре КР колебаний адсорбированных молекул.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода.....	5
Введение к серии.....	7
Предисловие.....	9
Глава 1. Введение.....	11
Литература.....	15
Глава 2. Теория.....	16
Введение.....	16
Теоретическое описание.....	16
Классическая теория.....	16
Квантовомеханический подход в спектроскопии обычного комбинационного рассеяния.....	19
Теория возмущений первого порядка с временной зависимостью.....	21
Теория групп.....	23
Нелинейные эффекты комбинационного рассеяния.....	28
Спектроскопия усиленного поверхностно комбинационного рассеяния.....	30
Спектроскопия обычного комбинационного рассеяния от поверхности.....	34
Резонансное комбинационное рассеяние.....	37
Литература.....	40
Глава 3. Аппаратура.....	42
Введение.....	42
Спектрометры комбинационного рассеяния.....	42
Кюветы и приготовление образцов.....	45
Детекторы.....	52
Импульсный метод в спектроскопии комбинационного рассеяния.....	54
Усиление спектров.....	57
Анализ с применением интерферометрического комбинационного рассеяния.....	62
Литература.....	65
Глава 4. Структурно-химический анализ объема и поверхности катализаторов.....	67
Введение.....	67
Характеристика структуры катализаторов.....	69
Нанесенный оксид молибдена.....	69
Нанесенный оксид молибдена, промотированный Со и Ni.....	89
Нанесенный оксид вольфрама.....	100
Нанесенный оксид рения.....	109
Нанесенный оксид ванадия.....	111
Другие катализаторы.....	113
Нанесенный оксид титана.....	116
Спектры КР адсорбированных молекул.....	116
Введение.....	116
Носители с высокой удельной поверхностью.....	117
Адсорбция на поверхности металлов.....	127
Цеолиты: синтез, структура, дезактивация.....	137
Введение.....	137
Синтез цеолитов и их структура.....	138
Дезактивация цеолитов.....	147
Литература.....	159
Глава 5. Спектроскопия усиленного поверхностно комбинационного рассеяния.....	169
Введение.....	169
Поверхность Ag.....	172
Адсорбция органических молекул.....	172
Адсорбция оксидов серы, азота и углерода.....	178
Адсорбция акриловой кислоты.....	181

Оглавление

253

Адсорбция оксидов металлов.....	183
Адсорбция этилена и этиленоксида.....	185
Адсорбция аммиака.....	188
Модифицированная поверхность Ag.....	190
Поверхность Cu.....	193
Адсорбция азотсодержащих молекул.....	193
Поверхность Au.....	197
Адсорбция органических молекул.....	197
Адсорбция оксидов.....	200
Поверхностные слои и коллоидные системы.....	201
Другие применения спектроскопии УПКС.....	202
Литература.....	204
Глава 6. Исследование состояния молекул в растворе методом спектроскопии комбинационного рассеяния.....	207
Введение.....	207
Исследование растворов методом спектроскопии обычного КР.....	209
Простые молекулы.....	209
Сложные молекулы.....	222
Карбонилы.....	222
Уксусная кислота.....	223
Гетерополианионы.....	224
Анализ растворов методом спектроскопии резонансного КР.....	226
Комплексы бипиридина.....	227
Ароматические углеводороды.....	230
Количественный анализ.....	233
Мицеллярные растворы.....	235
Стильбен.....	239
Производные хинона.....	240
Ретиналь.....	242
Другие исследования.....	242
Литература.....	245
Глава 7. Перспективы применения спектроскопии комбинационного рассеяния.....	249
Оглавление.....	252

Научное издание

Джон Стенсел

**СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ
В КАТАЛИЗЕ**

Заведующий редакцией академик О.А. Реутов
Зам. зав. редакцией Т.И. Почкаева
Ведущий редактор С.К. Оганесян
Редактор О.А. Половнева
Художник И.И. Каледин
Художественный редактор М.Н. Кузьмина
Технический редактор М.В. Глебова

Оригинал-макет подготовлен Н.П. Власовой

ИБ № 7939

Лицензия ЛР № 010174 от 22.01.92 г.

Подписано к печати 24.12.93. Формат 60 x 88¹/₁₆. Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Таймс. Объем 8,0 бум. л. Усл.-печ. л. 15,68. Усл.-кр.-отг. 15,93. Уч.-изд. л. 16,74. Изд. № 3/8233. Тираж 1000 экз. Зак. 81. С 125.

Издательство «Мир» Министерства печати и информации Российской Федерации.

129820, ГСП, Москва, И-110, 1-й Рижский пер., 2.

Московская типография № 9 Министерства печати и информации Российской Федерации.

109033, Москва, Волочаевская ул. 40

**В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «МИР» ВЫШЛИ В
СВЕТ В 1993 г. СЛЕДУЮЩИЕ КНИГИ
ПО ХИМИИ**

ЭМСЛИ ДЖ. ЭЛЕМЕНТЫ: СПРАВОЧНИК: Пер. с англ. – 21 л.: илл. – 30 000 экз.

Справочник, составленный автором из Великобритании, не имеет аналогов в мировой научной литературе. Содержит разнообразные и весьма ценные данные о химических, физических и некоторых биологических свойствах химических элементов.

Для широкого круга читателей: научных работников, студентов, аспирантов, преподавателей высшей и средней школы.

СПРАВОЧНИК БИОХИМИКА: Пер. с англ./Р. Досон, Д. Эллиот и др. – 61 л. – 30 000 экз.

В книге собраны и систематизированы сведения, представляющие интерес практически для любой биохимической лаборатории, каждого биохимика, в какой бы области он ни специализировался. Она содержит данные о физико-химических и биологических свойствах биологически активных веществ, четко изложенные методические указания для проведения стандартных биохимических аналитических процедур.

Для специалистов в области биохимии, химии природных соединений, биоорганической и медицинской химии, молекулярной биологии, а также для студентов и аспирантов химических, биологических, медицинских вузов.

Эти и другие книги издательства «Мир» можно приобрести за наличный и безналичный (оптовые партии с самовывозом) расчет по адресу:

129820 Москва, ГСП, И-110, 1-й Рижский пер., 2.

Справки по телефону: 286-17-64 (редакция литературы по химии), 286-83-88 (отдел распространения).