

ИГЕМ РАН
СМУиС ИГЕМ РАН



НОВОЕ В ПОЗНАНИИ ПРОЦЕССОВ РУДООБРАЗОВАНИЯ

Сборник материалов

IX Российской молодёжной научно-практической Школы
с международным участием

Научное электронное издание

25 - 29 ноября 2019 г.
ИГЕМ РАН, Москва

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии
Российской академии наук
(ИГЕМ РАН)

Новое в познании процессов рудобразования

Девятая Российская молодёжная научно-практическая школа с
международным участием

25 – 29 ноября 2019 г.

Москва-2019

Исследование электронного состояния платины в двойных соединениях методами рентгеновской спектроскопии поглощения и квантово-химических расчетов

Евстигнеева П.В.¹, Тригуб А.Л.², Чареев Д.А.^{3,4}, Никольский М.С.¹, Некрасов А.Н.³, Тагиров Б.Р.¹

¹ИГЕМ РАН, г. Москва, evstpolinav@gmail.com

²НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва

³ИЭМ РАН, г. Черногоровка

⁴Университет "Дубна", г. Дубна

1 Введение. Метод рентгеновской спектроскопии поглощения XAS (X-ray absorption spectroscopy) получил широкое распространение при исследовании ближнего порядка атомной структуры вещества и зарядового состояния атомов. Информация, заключенная в спектре XAS, а именно в окологкраевой области спектра поглощения – XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), отражает реальный характер распределения электронной плотности, а заряды, полученные путем интерпретации этой информации, отличаются от формальных степеней окисления, которые рассчитываются в предположении, что в соединении существует только ионный тип связи между атомами. В настоящее время прямая интерпретация данных XANES представляет собой сложную задачу. Решению проблемы определения зарядового состояния элемента может помочь комбинация методов XAS и квантово-химических вычислений.

Исследованиям зарядового состояния атома в соединении комбинацией вышеперечисленных методов и влиянию зарядового состояния на особенности XANES области спектра посвящено много работ. Так, в работе Li et al. (2013) была изучена зависимость положения края поглощения (измеренного на Mo K-крае) от заряда Mo на примере ряда твердых кристаллических соединений Mo. Kaur et al. (2019) проводили подобные исследования для соединений Dy. Подобные исследования проводились не только для твердых кристаллических соединений. Например, в работе Fogarty et al. (2017) исследования были посвящены установлению влияния атомного заряда серы на положение края поглощения (измеренного на S K-крае) в различных ионных жидкостях. Аналогичная работа (Fogarty et al., 2018) была проведена и для азота в ионных жидкостях.

Исследования в данной области разнообразны не только в плане выбора объектов изучения, но и в подходах, используемых для вычисления зарядового состояния интересующего элемента. В вышеперечисленном ряде работ встречаются такие методы, как QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules), NBO (Natural bond orbital population analysis), ChelpG (Charges from Electrostatic Potentials using a Grid-based method) и недавно разработанный метод DDEC (Density Derived Electrostatic and Chemical method).

Одним из важнейших ресурсов для науки, техники и промышленности является платина. В природе Pt встречается как в самородном виде и в виде собственных минералов (соединения с халькогенами, полуметаллами, интерметаллиды), так и в качестве примеси в других минералах (например, в пирите, пирротине, пентландите). Физико-химические условия образования платиносодержащих руд оказывают сильное влияние на форму нахождения Pt. Знание зарядового состояния Pt необходимо при интерпретации условий рудообразования и при определении формы ее нахождения. Определение зарядового состояния и формы нахождения примесной Pt в минерале-матрице необходимо при разработке и совершенствовании технологии переработки руд. Кроме того, информация о зарядовом состоянии Pt в ее соединениях важна для решения фундаментальных проблем в кристаллографии и химии твердого тела. Настоящая работа посвящена изучению влияния зарядового состояния Pt на особенности XANES области спектра и установлению взаимосвязи между ними.

2 Материалы и методы.

Синтез и аттестация модельных соединений. Исследование взаимосвязи зарядового состояния Pt с параметрами XANES области спектра рентгеновского поглощения были

проведены на ряде соединений Pt (стандартов), синтезированных «сухим» способом, согласно Kullerud (1971). Все соединения синтезировали из простых веществ, чистотой не менее 99 мас. %.

Локальный химический состав образцов-стандартов был изучен на сканирующем электронном микроскопе TESCAN Vega II XMU с системой энерго-дисперсионного микроанализа INCA Energy 450/XT (20 кВ). Общий фазовый состав был изучен методом порошковой рентгеновской дифрактометрии с использованием дифрактометра Rigaku D/Max 2200 (CuK α , 40 кВ, 20 мА, Fe фильтр) в угловом диапазоне от 5 до 90°2 θ . Расшифровка дифрактограмм осуществлялась с помощью БД PCPDFWIN, Find It и PDF-4+ 2018.

Рентгеновская спектроскопия поглощения (XAS). Рентгеновские спектры поглощения снимались на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения. Используемый источник синхротронного излучения – накопительное кольцо с энергией электронного пучка 2.5 ГэВ и током 50-120 мА. Для монохроматизации пучка рентгеновского излучения был использован монокристалльный Si(111) монохроматор с вырезом типа «Бабочка», обеспечивающий энергетическое разрешение $\Delta E/E = 2 \times 10^{-4}$.

Для измерения интенсивности исходного и прошедшего излучения использовались три последовательно расположенные ионизационные камеры (атмосфера N $_2$ +Ar): исследуемый образец помещался между 1-ой и 2-ой камерами, а образец сравнения, необходимый для дальнейшей калибровки спектра по энергии (Pt фольга), – между 2-ой и 3-ей.

Рентгеновские спектры поглощения каждого исследуемого образца снимались на L_{1-} , L_{2-} и L_{3-} краях Pt, энергия которых составляет 13880 эВ, 13273 эВ и 11564 эВ и отвечает электронным переходам $2s^{1/2} \rightarrow 6p^{j(j=1/2, 3/2)}$, $2p^{1/2} \rightarrow 5d^{3/2}$ и $2s^{1/2} \rightarrow 5d^{j(j=3/2, 5/2)}$, соответственно. Шаг по энергии в диапазоне 30 эВ до и 80 эВ после края поглощения составлял 0.6 эВ, время накопления сигнала – 1 с. Полученные спектры обрабатывались в ПО IFFEFIT (Ravel et al., 2005).

Квантово-химические расчеты. Квантово-химические расчеты проводились в программе QUANTUM ESPRESSO в рамках теории функционала плотности DFT. Расчеты электронной структуры модельных соединений производились в рамках обобщенно-градиентного приближения DFT с использованием функционала Perdew-Burke-Ernzerhaf (Perdew et al., 1996) для описания обменно-корреляционного взаимодействия и метода проектирования присоединенных волн (Blöchl, 1994, Kresse and Joubert, 1991). При слоистых структурах, для описания ван-дер-ваальсовых взаимодействий также был учтен нелокальный корреляционный функционал rVV10 (Vydrov and Van Voorhis, 2010). Обрезка кинетической энергии плоских волн составляла 100 Ry, а зарядовой плотности – 1500 Ry. Для всех соединений была взята $8 \times 8 \times 8$ *k*-сетка Монкхорста-Пака. Самосогласованные расчеты завершались при сходимости лучше 10^{-9} Ry. Исходные кристаллографические данные были взяты из БД PDF-4+ 2018.

Локальный атомный заряд Pt в каждой структуре считали двумя методами: методом QTAIM в программном пакете Critic2 (Otero-de-la-Roza et al., 2014) и методом DDEC6 (Manz and Gabaldon Limas, 2016) с использованием одноименного кода.

3 Результаты и их обсуждение. Используемые в работе стандарты были условно поделены на 6 групп: PtHal $_2$ (PtS $_2$, PtSe $_2$, PtTe $_2$ и готовый реактив PtO $_2$), PtPn $_2$ (PtAs $_2$, PtSb $_2$, PtBi $_2$), Pt $_x$ Ga $_y$ (PtGa, Pt $_2$ Ga $_3$, Pt $_5$ Ga $_3$, Pt $_3$ Ga $_7$), Pt $_x$ Sn $_y$ (PtSn, Pt $_2$ Sn $_3$, PtSn $_2$), Pt $_x$ In $_y$ (PtIn, Pt $_2$ In $_3$, Pt $_3$ In $_7$) и группа Other с фазами, не вошедшими ни в одну из вышеперечисленных групп: Pt, PtTe и K $_2$ PtCl $_4$ (готовый реактив).

Для построения зависимостей использовали заряды Pt, рассчитанные для структур без оптимизации геометрии, поскольку геометрическая оптимизация (по параметрам ячейки и координатам атомов) не оказывает значительного влияния на величину заряда.

Полученные спектры поглощения (на примере Pt L_{3-} края) представлены на рисунке 1а. Для каждого стандарта во всех трех случаях (Pt L_{1-} , L_{2-} и L_{3-} край поглощения) были экспериментально определены следующие параметры XANES области спектра: 1) положение края поглощения – E $_0$, 2) положение белой линии (первый интенсивный пик на спектре) – E $_{w.L.}$, 3) интенсивность (высота) белой линии – I $_{w.L.}$, 4) площадь под белой линией – S $_{w.L.}$, которая вычислялась путем разложения пика на сумму тангенса и лоренциана (рис 1б).

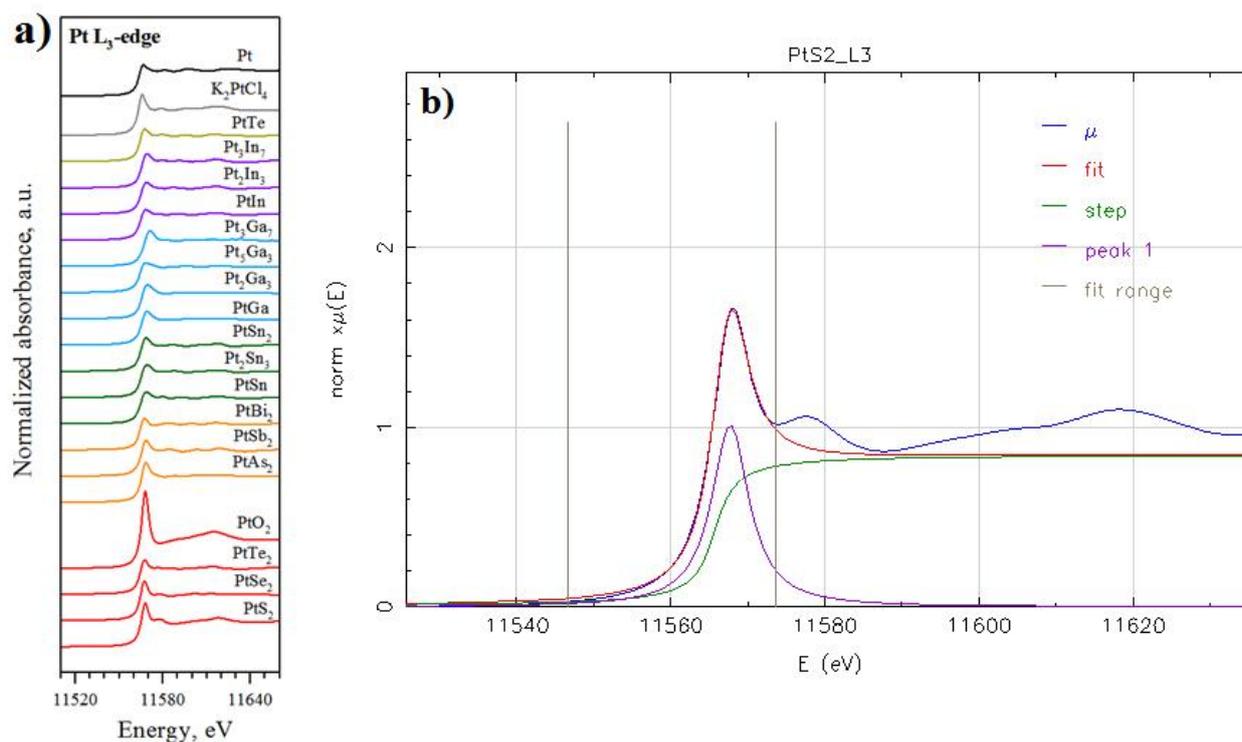


Рисунок 1. а) Рентгеновские спектры поглощения стандартов, снятые на Pt L_3 -крае и б) Пример разложения XANES области спектра PtS₂ (Pt L_3 -край поглощения).

На рисунке 2 представлены графики взаимосвязи интенсивности и площади белой линии от заряда Pt, посчитанного методом DDEC6, для Pt L_3 -края. При рассмотрении всей совокупности соединений строгой зависимости между зарядом Pt и интенсивностью ($I_{W.L.}$)/площадью ($S_{W.L.}$) не наблюдается из-за разброса точек, что может быть связано как с недостаточной точностью определения величин, так и с недостаточно широким зарядовым диапазоном. Однако виден общий тренд к увеличению данных величин при росте положительного заряда на Pt. Эти данные могут быть использованы для «грубой» оценки заряда Pt.

В случае рассмотрения отдельных групп соединений (PtHal₂, PtPn₂ и т.д.) взаимосвязь становится более очевидной. Так, при росте заряда на Pt $I_{W.L.}$ растет в группах PtHal₂ и PtPn₂ и убывает в Pt_xGa_y, Pt_xSn_y и Pt_xIn_y. Изменения $S_{W.L.}$ при увеличении заряда на Pt ярко выражены только в группах PtHal₂ и PtPn₂, что, вероятно, связано с бóльшим зарядовым диапазоном по сравнению с остальными группами. Эти данные также могут быть использованы при определении зарядового состояния Pt в схожих по химической природе соединениях.

Результаты, полученные для Pt L_1 - и L_2 -края, в целом похожи на результаты для Pt L_3 -края, однако использование этих результатов для решения прикладных задач затруднительно в связи с недостаточной выраженностью белой линии, что увеличивает ошибку при определении параметров спектра.

4 Выводы. В рамках работы было исследовано влияние зарядового состояния Pt на особенности XANES области рентгеновского спектра поглощения. Для Pt L_3 -края поглощения обнаружена общая тенденция к росту интенсивности белой линии/площади под белой линии при росте положительного заряда на платине, однако строгой зависимости не наблюдается. При рассмотрении отдельных групп соединений взаимосвязь приобретает более явный вид и отличается направленностью тренда в зависимости от рассматриваемой группы. Полученные взаимосвязи могут быть использованы для оценки «реального» заряда на Pt.

Работа выполнена за счёт гранта РНФ № 17-17-01220.

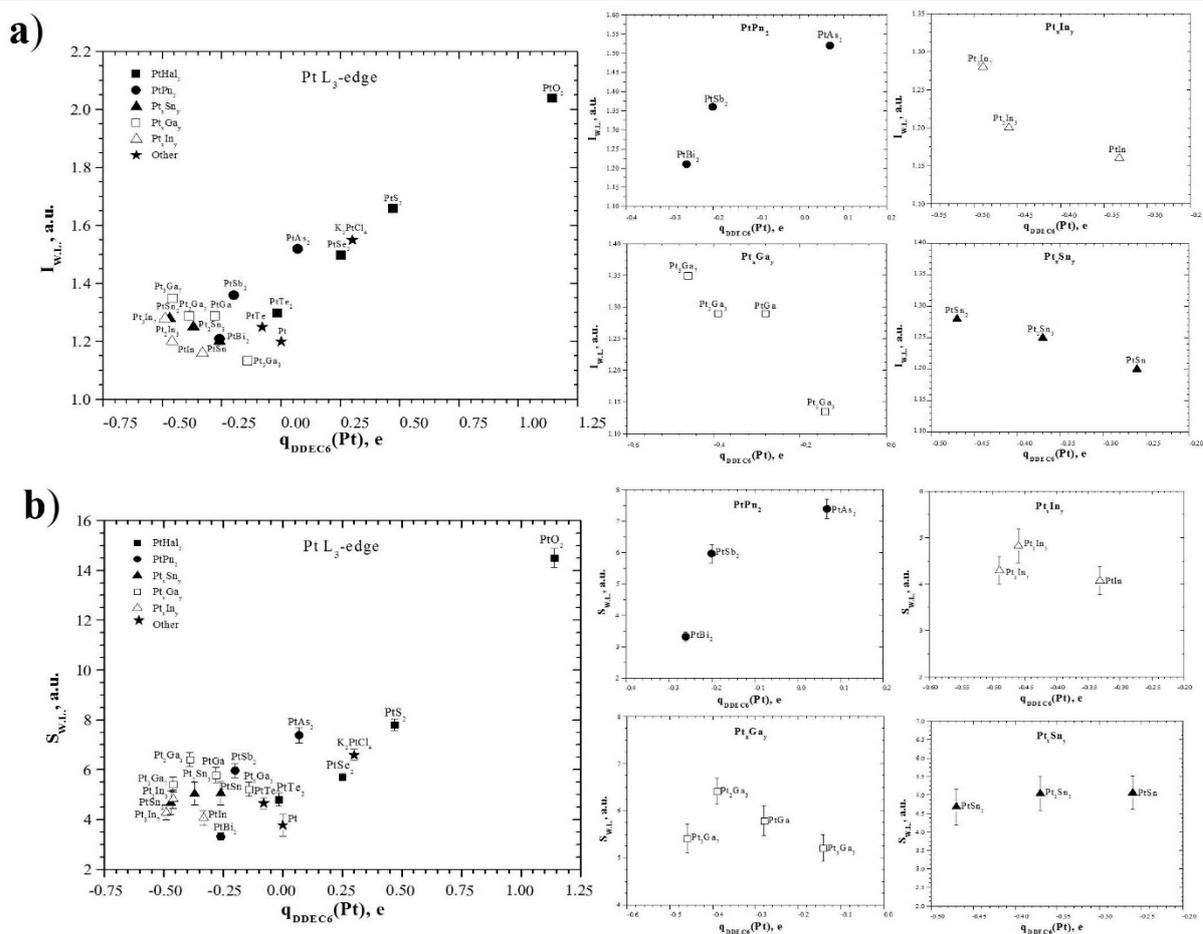


Рисунок 2. Связь а) интенсивности белой линии ($I_{W.L.}$) и б) площади под белой линией ($S_{W.L.}$) с зарядом Pt в случае Pt L_3 -края поглощения.

Blöchl, P.E. Projector augmented-wave method // Physical Review B. 1994. Vol. 50. pp. 17953-17979.

Fogarty R.M., Rowe R., Matthews R.P., Clough M.T., Ashworth C.R., Brandt A., Corbett P.J., Palgrave R.G., Smith E.F., Bourne R.A., Chamberlain T.W., Thompson P.B.J., Hunt P.A., Lovelock K.R.J. Atomic Charges of Sulfur in Ionic Liquids: Experiments and Calculations // Faraday Discussion. 2017. Vol. 206. pp. 183-201.

Fogarty R.M., Matthews R.P., Ashworth C.R., Brandt-Talbot A., Palgrave R.G., Bourne R.A., Vander Hoogerstraete T., Hunt P.A., Lovelock K.R.J. Experimental validation of calculated atomic charges in ionic liquids // The Journal of Chemical Physics. 2018. Vol. 148. 193817. 11 pp.

Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Fabris S., Fratesi G., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R.M. Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. Vol. 21. 395502. 19 pp.

Kaur R., Kumar A., Czyzycki M., Migliori A., Karydas A. G., Puri S. A study of the influence of chemical environment on the L_i ($i=1-3$) subshell X-ray intensity ratios and the L_3 absorption-edge energy for some compounds of ^{66}Dy using synchrotron radiation // X-Ray Spectrometry. 2019. P. 1-12.

Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Physical review B. 1991-I. Vol. 59(3). P. 1758-1175

Kullerud, G. Experimental techniques in dry sulfide research in: Research Techniques for High Pressure and High Temperature (G.C. Ulmer, editor). 1971. Spinger-Verlag, New York. P. 288-315.

Li L., Morill M.R., Shou H., Barton D.G., Ferrari D., Davis R.J., Agrawal P.K., Jones C.W., Sholl D.S. On the Relationship between Mo K-Edge Energies and DFT Computed Partial Charges // The Journal of Physical Chemistry C. 2013. Vol. 117. P. 2769-2773.

Manz T.A. and Gabaldon Limas N. Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 1. Charge partitioning theory and methodology // RSC Advances. 2016. Vol. 6. pp. 47771-47801.

Otero-de-la-Roza, A., Johnson, E.R., and Luaña, V. Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids // Computer Physics Communications. 2014. Vol. 185. P. 1007–1018.

Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Physical review letters. 1996. Vol. 77(18). P. 3865-3868.

Vydrov O.A. and Van Voorhis T. Nonlocal van der Waals density functional: The simpler the better // The Journal of chemical physics. 2010. Vol. 133. 244103. 9 pp.