

PACS numbers: 61.46.Bc, 68.37.Ef, 68.47.Gh, 68.47.Jn, 68.65.La, 82.80.Pv, 82.65.+r

Кластери WO_3 на поверхні $\text{TiO}_2(110)$

О. Б. Бондарчук*, Дж. М. Вайт

Університет штату Техас,
Остін, TX 78712, США

*Інститут ім. Фріца Хабера товариства ім. Макса Планка,
Фарадейвег 4–6,
14195 Берлін, ФРН

Описано процедуру приготування монодисперсних, ізольованих кластерів WO_3 на поверхні $\text{TiO}_2(110)$ шляхом безпосереднього напорошення за кімнатної температури підложки з наступним відпалом при 600 К. Кластери стабільні до 800 К. Дослідження методами сканівної тунельної мікроскопії (СТМ), рентгенівської фотоелектронної спектроскопії та зважування за допомогою кварцових мікротерез показують, що кластери є циклічними тримерами $(\text{WO}_3)_3$ з симетрією D_{3h} .

Описана процедура приготовления монодисперсных, изолированных кластеров WO_3 на поверхности $\text{TiO}_2(110)$ методом непосредственного напыления при комнатной температуре подложки с последующим отжигом при 600 К. Кластеры стабильны до 800 К. Исследования методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также взвешиванием с помощью кварцевых микровесов показали, что кластеры являются циклическими тримерами $(\text{WO}_3)_3$, обладающими симметрией D_{3h} .

Isolated monodispersed clusters of WO_3 can be formed on $\text{TiO}_2(110)$ surface via direct sublimation of WO_3 onto the substrate at 300 K followed by annealing at 600 K. Clusters are stable up to 800 K. Combined data from scanning tunnelling microscopy (STM), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), quartz-crystal mass balance provide evidence that the clusters are cyclic trimers, i.e. $(\text{WO}_3)_3$, with D_{3h} symmetry.

Ключові слова: кластери, оксид вольфраму, рутил, напорошення, СТМ, РФЕС.

(Отримано 22 листопада 2007 г.)

1. ВСТУП

Оксиди перехідних металів (ОПМ) тривалий час знаходяться у фокусі численних прикладних і фундаментальних досліджень перш за все через їх непересічне значення як каталізаторів численних реакцій. Серед оксидів перехідних металів ті, що містять метали в формальному окисному стані п'ять або шість, наприклад вольфрам, молібден чи ванадій, проявляють високу каталітичну активність у багатьох хімічних перетвореннях. Вважається, що ця активність пов'язана з наявністю сильних кислотних центрів [1, 2] як це має місце, наприклад, у випадку WO_x на ZrO_2 [3], чия активність (turn-over rate) пропорційна концентрації сильних кислотних центрів за Бронстедом (Bronsted acid sites). Результати численних досліджень вказують на тісний зв'язок між формуванням каталітичних (кислотних) центрів та структурою нанесеного матеріалу ОПМ, а також його взаємодією з матеріалом підложжя [3–5].

Для встановлення цього фундаментального зв'язку видається доцільним використання модельних каталітичних систем на основі кластерів ОПМ нанесених на монокристалічні підкладки. Такий підхід має підстави виявитись суттєвим кроком в подоланні так званого «матеріального розриву» між властивостями модельних та реальних каталізаторів. Окрім того, важлива перевага такого підходу полягає в потенційній можливості проведення досліджень на атомному рівні оскільки дозволяє застосувати метод сканівної тунельної спектроскопії (СТМ), що здатна забезпечити спостереження у реальному просторі з атомною роздільною здатністю. Приготування конденсованих кластерів або наночастинок і визначення їхніх характеристик є неабиякою задачею для фізики поверхні взагалі і каталітичних систем на базі ОПМ зокрема. Найбільш поширеним методом приготування нанокластерів ОПМ полягає в напорошенні перехідного металу на підігріту підкладку з металу або якогось оксиду. Напорошення здійснюється в атмосфері кисню або нанесений матеріал окислюється вже після напорошення. В усіх випадках відбувається утворення кластерів різного розміру. Повідомлень про приготування у такий спосіб монодисперсних кластерів, зокрема, кластерів ОПМ, в літературі не з'являлося. В цій роботі описується процес приготування кластерів триоксиду вольфраму (WO_3) на поверхні рутилу $TiO_2(110)$ шляхом безпосереднього випаровування порошку триоксиду вольфраму в умовах надвисокого вакууму. Спираючись на дані отримані із застосуванням СТМ, Рентгенової фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) та мірянй ваги нанесеного матеріалу за допомогою кварцової мікроваги доведено, що ізольовані монодисперсні кластери циклічних тримерів, тобто $(WO_3)_3$, можуть бути приготовані таким чином на поверхні рутилу $TiO_2(110)-1\times 1$. Монодисперсні $(WO_3)_3$ кластери на $TiO_2(110)$ є тер-

мостабільними по відношенню до відновлення вольфраму і коалесценції до температури щонайменше 750 К, а отже можуть бути перспективною модельною системою для досліджень взаємозв'язку між структурою та каталітичною активністю.

2. ЕКСПЕРИМЕНТ

Всі експерименти провадились паралельно в двох надвисоковакуумних камерах. Перша камера обладнана аналізатором типу «циліндричне дзеркало» і напівсферичним електронним аналізатором для здійснення Оже-електронної та фотоелектронної спектроскопії досліджуваної поверхні. Структура поверхні контролювалась за допомогою методу дифракції низькоенергетичних електронів. Розмір кристалу $\text{TiO}_2(110)$ становив $10 \times 10 \times 1$ мм³. Кристал поміщався на добре відполірований танталовий диск, до якого він притискався тонким 0,1 мм танталовим кільцем, що мало внутрішній діаметр 10 мм. Саме кільце фіксувалось за допомогою чотирьох молібденових гвинтів. Охолодження кристалу забезпечувалось гелієвим кріостатом з замкнутим циклом охолодження робочого газу. Нагрів кристалу, який можна було здійснювати в температурному діапазоні від 30 К до 900 К, відбувався завдяки пропусканню постійного струму через петлю із танталового дроту приварену до зворотної сторони танталового підложжя, на якій закріплювався зразок. Експерименти з застосуванням СТМ виконувались в другій надвисоковакуумній установці, обладнаній СТМ зі змінюваною температурою зразка виробництва компанії Омікрон (Omicron), а також методикою Оже-електронної спектроскопії на базі аналізатора типу «циліндричне дзеркало» і мас-спектрометром квадрупольного типу.

Усі СТМ-зображення, наведені в цій роботі, реєструвались за кімнатної температури за типових для поверхні $\text{TiO}_2(110)$ умов тунелювання: режим стабілізації тунельного струму, потенціал вістря +1,0–1,7 В (тунелювання у вільні стани на поверхні кристалу), тунельний струм 0,1–0,2 нА. Вольфрамові вістря 0,25 мм в діаметрі від компанії Custom Probe Unlimited піддавались очищенню і «гострінню» в вакуумі шляхом бомбардування йонами $\text{Ne}^{(+)}$ з наступним відпалом до $\sim 850^\circ\text{C}$ в надвисокому вакуумі. Якість вістря оцінювалась за величиною напруги при якій реєструвався помітний (~ 10 мкА) автоелектронний струм. Типове значення напруги — 600–700 В при відстані між вістрям і анодом ~ 1 мм. Кристали рутилу $\text{TiO}_2(110)$ розміром $10 \times 3 \times 1$ мм³ виробництва компанії Princeton Scientific кріпились на стандартній (Omicron) танталовій підкладці. Завантаження в вакуумну камеру зразка та змінного вістря для СТМ забезпечувалось без втрати вакууму через спеціальну шлюзову камеру. Передача зразка з чотирикоординатного маніпулятора камери підготовки зразків до СТМ-модуля і назад виконувалось із за-

стосуванням лінійного транспортера. Нагрівання зразків на маніпуляторі здійснювалося радіаційно від нитки розжарювання розташованої безпосередньо позаду кристалу. Температура кристалу визначалася за потужністю струму розжарювання. Відповідність між температурою досліджуваної поверхні і потужністю струму розжарювання встановлювалася у окремому експерименті, коли термопара типу хромель–алюмель приклеювалася безпосередньо до досліджуваної поверхні кристалу.

В обох установках приготування упорядкованої поверхні $\text{TiO}_2(110)-1\times 1$ здійснювалось шляхом багатократних циклів бомбардування йонами $\text{Ne}^{(+)}$ з наступним відпадом при 900 К. Цикли бомбардування–відпал продовжувалися поки концентрація домішок (калій і кальцій) не досягала порогу чутливості методи Оже-електронної спек-

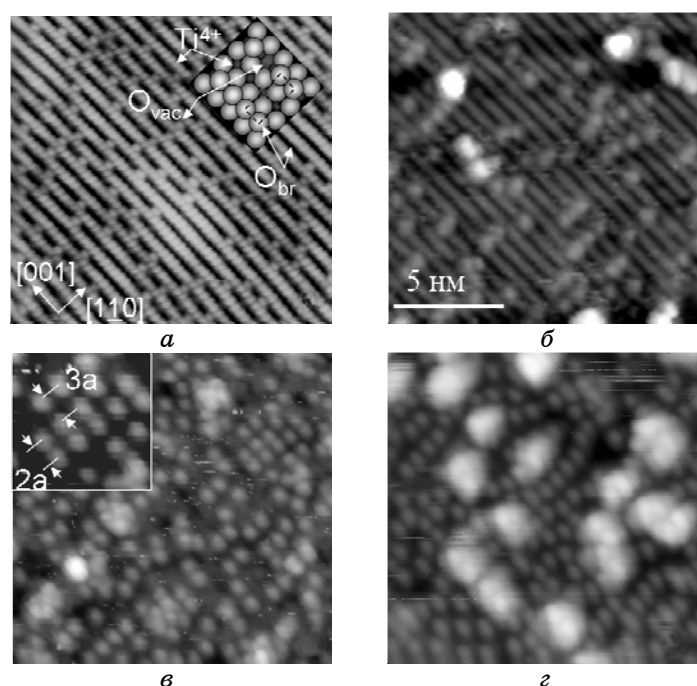


Рис. 1. СТМ-зображення (15 нм×15 нм): *а*) чистої поверхні $\text{TiO}_2(110)-1\times 1$ і після нанесення WO_3 , *б*) 0,7, *в*) 3,5 і *г*) $5^4 \text{WO}_3/\text{nm}^2$. Всі зображення зняті в режимі тунелювання у вільні стани, при потенціалі вістря $U_{\text{bias}} = 1,5$ В і тунельному струмові $I_t = 0,1$ нА. Вставка на панелі *а*) показує модель поверхні $\text{TiO}_2(110)-1\times 1$. Пояснення до позначень на моделі наведено в тексті. Штрихованою лінією показано елементарну поверхневу комірку з розмірами 0,296 нм×0,65 нм в напрямках [001] та [110] відповідно. Вставка на панелі *в*) демонструє відстані між кластерами в напрямку [001], які завжди не менше ніж 2 довжини елементарної комірки ($a = 0,296$ нм) в напрямку [001].

троскопії. По завершенню циклів очистки кристали мали помітний голубуватий відтінок, що свідчило про утворення кисневих вакансій в об'ємі кристалу. Кристалічний порядок на поверхні контролювався методами СТМ та дифракції повільних електронів. Концентрація дефектів на поверхні визначалась методом СТМ і становила 5–8% відносно концентрації п'ятикоординованих йонів титану.

Нанесення WO_3 в обох камерах здійснювалось безпосереднім випаровуванням порошку WO_3 (99,95% Aldrich), яким наповнювався тигель з нітриду бору (CreaTec). Температура тиглю була в межах 1118–1148 К. Температура зразка під час напорошення була кімнатною (300К). Швидкість нанесення контролювалась кварцовим вимірювачем товщини нанесеної плівки (Inficon) і була в межах $0,2\text{--}1,4 \cdot 10^{-9}$ грам/сек·см². Оскільки результати, що наведені нижче, вказують на стехіометричне відношення кисню до вольфраму як 3:1, то кількість нанесеного матеріалу наводиться у одиницях WO_3 нм⁻². По завершенню процедури напорошення поверхня аналізувалася до і після відпалу за різних температур в діапазоні до 900 К.

3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 1, *a* показані СТМ-зображення чистої поверхні $\text{TiO}_2(110)\text{--}1 \times 1$. Вставка в правому верхньому куті рис. 1, *a*) репрезентує модель поверхні $\text{TiO}_2(110)\text{--}1 \times 1$, де п'ятикоординовані йони $\text{Ti}^{(4+)}$, що знаходяться на поверхні, зображені маленькими темно-сірими кружечками. Йони кисню $\text{O}^{(2-)}$ зображені великими світло-сірими кругами. На поверхні $\text{TiO}_2(110)\text{--}1 \times 1$ розрізняють два типи йонів кисню — містковий та планарний або термінальний. Містковий кисень є двокоординованим і виступає над площиною утвореною п'ятикоординованими йонами титану. Планарний кисень має три йони титану в своєму найближчому оточенні і лежить в одній площині з п'ятикоординованими йонами титану, звідки й походить ця назва. Елементарна поверхнева комірка має форму прямокутника (0,296 нм×0,65 нм) і містить один п'ятикоординований йон $\text{Ti}^{(4+)}$ та два місткових йони кисню $\text{O}^{(2-)}$. СТМ-зображення поверхні $\text{TiO}_2(110)\text{--}1 \times 1$ зі стійкою атомною роздільною здатністю вдається одержувати лише в режимі тунелювання у незайняті стани. Як видно з рис. 1, *a*, ці зображення складаються зі світлих та темних рядів орієнтованих в кристалографічному напрямку [001], що чергуються з періодом 0,65 нм в напрямку [110]. Світлі ряди, на яких можливо розрізнити окремі атоми на відстані ~0,3 нм один від одного, відповідають йонам $\text{Ti}^{(4+)}$, що топографічно розташовані нижче по відношенню до рядів місткових йонів кисню. Останніх в СТМ-зображеннях представлено чорними рядами [6]. Світлі плями на чорних рядах є відображенням кисневих (місткових) вакансій, утворених в результаті прогріву кристалу в процесі приготування чистої поверхні. Концентрація вакансій, як легко ви-

значити за СТМ-зображенням, становить 5–14% по відношенню до поверхневої концентрації йонів $Ti^{(4+)}$. Кисневі вакансії зумовлюють голубуватий відтінок кристалу після його прогріву. З ростом температурного навантаження концентрація вакансій зростає в об'ємі, що призводить до подальшого потемнення кристалу і росту його електричної провідності. Остання пов'язана з тим, що кожній кисневій вакансії відповідає донорний рівень на відстані $\sim 0,7$ еВ від дна зони провідності [7]. В той же час на поверхні починається (1×2) -реконструкція, коли концентрація вакансій досягає рівня $\sim 15\%$ і вище.

На рисунку 1, б, в показано СТМ-зображення поверхні оксиду титану після нанесення на неї оксиду вольфраму WO_3 при кімнатній температурі з наступним відпалом при 600 К на протязі 10 хвилин. Зображення чітко показують появу додаткових світлих плям пов'язаних з наявністю оксиду вольфраму. Для встановлення хімічного складу нанесеного матеріалу послуговувалися даними Оже-електронної спектроскопії та Рентгенової фотоелектронної спектроскопії. За положенням $4f$ -ліній вольфраму в спектрах РФЕС (дані в статті не наведено), зроблено висновок про існування вольфраму у зарядовому стані $(6+)$ не залежно від кількості нанесеного матеріалу і температури відпалу зразка щонайменше 700 К. Ознаки початку відновлення вольфраму з'являлись у вигляді плеча з боку менших енергій зв'язку на $4f$ -лініях в РФЕС-спектрах вольфраму лише при температурах понад 800–850 К. В залежності від кількості нанесеного матеріалу температура початку відновлення змінювалась. Субмоношарові покриття (в розумінні моношару WO_3 , яке буде визначено нижче на підставі даних СТМ) виявились дещо більш термостабільнішими у порівнянні до товстих шарів, що свідчить про стабілізуючий ефект підкладки. Вивчення останнього виходить за межі цієї публікації. Важливо відмітити, що спроби одержати СТМ-зображення WO_3 відразу після напорошення (без відпалу) виявили безформні утворення дещо видовжені у напрямку $[001]$, що імовірно зумовлено топографією поверхні підкладки. З очевидністю, саме прогрів до 600 К призводить до формування ізольованих один від одного, правильної форми, монодисперсних кластерів WO_3 , добре видимих в СТМ-зображеннях на фоні світлих титанових рядів підложжя.

Для малого покриття WO_3 ($0,7 WO_3 / nm^2$) рис. 1, б СТМ-зображення показує, що центри переважної частини кластерів знаходяться на $Ti^{(4+)}$ рядах і лише меншість ($\sim 20\%$) мають своїм розташуванням ряди місткових йонів кисню. Припускаємо, що в останньому випадку кластери розміщуються в місцях, де були кисневі вакансії.

Для проміжного покриття WO_3 ($3,5 WO_3 / nm^2$, рис. 1, в) більшість кластерів розташовані на рядах $Ti^{(4+)}$, невелика частка — на рядах місткових йонів кисню, і починають з'являтися тривимірні утворення. Переріз одиничних кластерів, проведений через його макси-

мум у напрямку $[001]$, показує видиму висоту і діаметр $\sim 0,15$ нм і $\sim 0,6$ нм відповідно. Аналіз взаємного просторового розташування кластерів виявив, що відстань між кластерами вздовж напрямку $[001]$ завжди становить 2 і більше розмірів елементарної комірки в цьому напрямку, як це проілюстровано на вставці на рис. 1, *в*. Тобто кластери ніколи не займають два сусідні катіони. Звідси можна встановити максимально можливе покриття — один кластер на два катіони $\text{Ti}^{(4+)}$ або $2,6 \text{ нм}^{-2}$.

Подальше збільшення покриття WO_3 ($5,0 \text{ WO}_3 / \text{нм}^2$; рис. 1, *г*) веде до збільшення кількості великих тривимірних кластерів. В той же час менші, монодисперсні кластери, безпосередньо зв'язані з підложжям, також видно на СТМ-зображенні.

Рентгеноструктурний аналіз товстих плівок оксиду вольфраму (товщиною від 50 до 200 атомових шарів), вирощених у згаданий вище спосіб на поверхнях піролітичного графіту та TiO_2 , підтвердив формування кристалічної фази WO_3 . Цікавою знахідкою виявився ріст голкуватих кристалів WO_3 на поверхні піролітичного графіту. Ці голкуваті кристаліти мають характерний розмір ~ 1 мікрон у довжину і кілька десятків нанометрів у поперечному перерізі, як це видно на рис. 2, де показано зображення у сканівному електронному мікроскопі, зроблені з різним збільшенням. Аналогічні зображення цих же самих голкуватих кристалів були одержані за допомогою сканівного тунельного мікроскопа (зображення не наведено). Останнє є свідченням того, що ці кристали мають скінченну провідність навіть за кімнатної температури, що нетипово для WO_3 , у якого ширина забороненої зони ~ 3 еВ. Наявність електричної провідності вказує на наявність дефектів — кисневих вакансій, що узгоджується з фіолетовим забарвленням, характерним для товстих

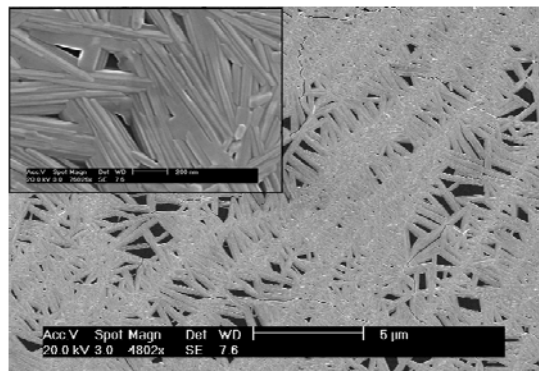


Рис. 2. Зображення, одержане в сканівному електронному мікроскопі, товстої (~ 1 мікрон) плівки WO_3 , вирощеної на поверхні піролітичного графіту (НОРГ). Вставка показує зі збільшенням, що плівка утворена голкуватими кристалами (нанодрої) довжиною ~ 1 мікрон і шириною ~ 40 нм.

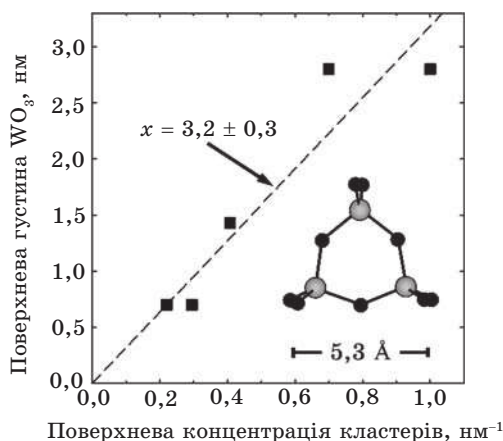


Рис. 3. Поверхнева густина нанесеного WO_3 (вісь ординат), визначена кварцовою мікровагою і визначена в одиницях $\text{WO}_3/\text{нм}^2$, представлена як залежність від поверхневої концентрації кластерів WO_3 (вісь абсцис). Коефіцієнт пропорційності ($x = 3,2 \pm 0,3$) підтверджує, що кластери є тримерами $(\text{WO}_3)_3$. Вставка показує циклічну будову і характерний розмір $(\text{WO}_3)_3$ тримерів у газовій фазі [9].

(~ 1 мкм) плівок оксиду вольфраму. Взаємодія WO_3 з поверхнею графіту надзвичайно слабка. Про це свідчать спроби одержати СТМ-зображення субмоношарових покриттів. Одного проходу вістря достатньо щоб покриття повністю зникало (було підібране самим же вольфрамовим вістряем). Ріст голкоподібних кристалів WO_3 на поверхні графіту є прикладом безкаталітичного росту нанодротів.

Встановивши для малих покриттів, що кластери є монодисперсні (за даними СТМ) і мають хімічний склад WO_3 (за даними РФЕС), ми можемо визначити кількість структурних одиниць WO_3 у кожному кластері порівнявши (рис. 3) кількість кластерів на одиницю площі (за даними СТМ) з поверхневою густиною нанесеного матеріалу, яка визначається за допомогою кварцової мікроваги в процесі напорошення. В межах експериментальної похибки нахил апроксимуючої прямої становить 3, що свідчить про тримери $(\text{WO}_3)_3$. Доречно зауважити, що мас-спектрометричні дослідження сублімації WO_3 виявили, що саме тримери $(\text{WO}_3)_3$ є домінуючою компонентою WO_3 у газовій фазі [8]. Структура тримерів $(\text{WO}_3)_3$ у газовій фазі досліджена методом фотоелектронної спектроскопії у поєднанні з теоретичними розрахунками методом функціоналу густини в роботах [9, 10]. Встановлено, що тримери $(\text{WO}_3)_3$ мають циклічну будову з симетрією D_{3h} , яку показано на вставці на рис. 3. Ця структура складається з 3 катіонів, які лежать в одній площині з 3 містковими йонами кисню, а також сюди входять 6 термінальних йонів кисню, кожний з яких утворює подвійний зв'язок з одним із катіонів. Ви-

рахуваний діаметер тримера 0,53 нм узгоджується з наведеним вище СТМ-спостереженням про необхідність двох $\text{Ti}^{(4+)}$ -місць для розміщення одного кластера на поверхні $\text{TiO}_2(110)-1\times 1$.

Додаткову аргументацію на користь циклічної будови конденсованих тримерів $(\text{WO}_3)_3$ було одержано з СТМ-даних. В тих випадках, коли вдавалось забезпечити особливу гостроту вольфрамового вістря, ми могли спостерігати контраст в межах зображення кожного з кластерів. Приклад цього наведено на рис. 4, а), де на зображенні кластерів видно темні області трикутної форми, зміщені вправо («праві» кластери) або вліво («ліві» кластери) по відношенню до більш яскравих центрів позиційованих на рядах $\text{Ti}^{(4+)}$. Права та ліва орієнтація кластерів зустрічаються з однаковою імовірністю, а отже спостережувана структура на зображенні кластерів кластерів не є артефактом. В режимі, в якому здійснювався СТМ-експеримент, зображення кластера формувалось шляхом тунелювання у вільні стани молекули оксиду вольфраму. Отже можна очікувати, що симетрія СТМ-зображення кластера, в разі можливості спостерігати останню, повинна відображати симетрію незайнятих орбіталей цього кластера. Для пояснення контрасту в СТМ-зобра-

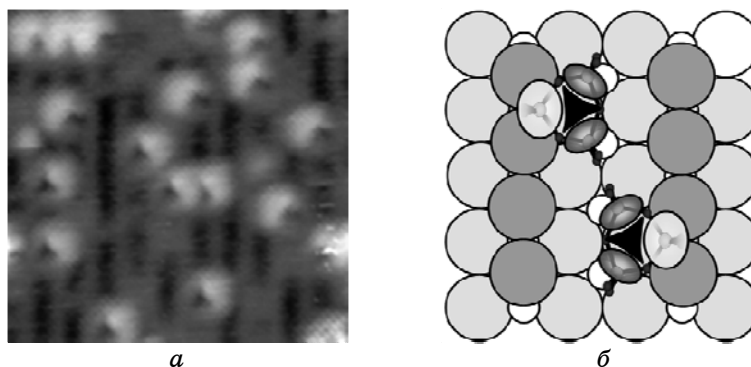


Рис. 4. а) СТМ-зображення ($7\text{ нм}\times 7\text{ нм}$), одержане з високою роздільною здатністю, виявляє контраст з трикутною симетрією в зображенні кластерів WO_3 . Одна з вершин темного трикутника розташована над титановим рядом, в той час як протилежна сторона трикутника знаходиться з однаковою вірогідністю праворуч або ліворуч від цього ряду. Схематично панель б) показує два можливих розташування циклічних тримерів $(\text{WO}_3)_3$ на поверхні $\text{TiO}_2(110)-1\times 1$. Малі білі кола — $\text{Ti}^{(4+)}$, великі світло-сірі кола — планерні атоми кисню, великі темно-сірі кола — місткові атоми кисню. Площини обох кластерів нахилені по відношенню до поверхні підкладки. Два нижніх атоми вольфраму в кожному кластері розташовані над двома сусідніми $\text{Ti}^{(4+)}$ з одного ряду, а третій — націлений на правий або лівий сусідній ряд місткових йонів кисню. Нахил площини кластерів пояснює чому атоми вольфраму з одного кільця мають різну яскравість: яскравішим є верхній атом.

женні кластерів ми скористалися результатами розрахунків ізолюваних $(\text{WO}_3)_3$, виконаних методом функціоналу густини [9].

Згідно з [9] всі вільні орбіталі циклічної молекули $(\text{WO}_3)_3$ з симетрією D_{3h} базуються на $5d$ -орбіталах вольфраму, що лежать як в площині молекули, так і поза нею — в трьох площинах перпендикулярних до площини молекули і повернутих на 120° одна по відношенню до іншої. Слід очікувати, що орбіталі, які лежать не в площині молекули, будуть краще перекриваються з орбіталами вістря чим, власне, і зумовлюють основний внесок у формування СТМ-зображення кластерів. Отже темна область трикутної форми на зображеннях кластерів узгоджується з D_{3h} -симетрією тримерів $(\text{WO}_3)_3$ і служить підтвердженням циклічної будови кластерів $(\text{WO}_3)_3$, конденсованих на $\text{TiO}_2(110)$.

Для ілюстрації якісної відповідності між просторовим розподілом вільних станів ізолюваних $(\text{WO}_3)_3$ кластерів та СТМ-зображень кластерів в режимі тунелювання у вільні стани на рис. 4, б схематично зображено поверхню $\text{TiO}_2(110)$ та два кластери $(\text{WO}_3)_3$, які сидять на ряді $\text{Ti}^{(4+)}$ і мають праву і ліву орієнтацію. Площина трикутника утворена атомами вольфраму має нахил по відношенню до поверхні оксиду титану. Одна з сторін цього трикутника, що утворена двома атомами вольфраму, орієнтована вздовж ряду $\text{Ti}^{(4+)}$. Третій атом вольфраму «дивиться» в бік сусіднього (правого або лівого) ряду місткових йонів кисню, як це спостерігається в СТМ-зображенні на рис. 4, а. Нахил площини кластеру пояснює різницю у яскравості, з якою видно атоми вольфраму: яскравішим є той, що спрямований в бік одного з сусідніх рядів місткових йонів кисню оскільки розташований над поверхнею вище за два інших. Два термінальні атоми кисню з оточення останніх двох (низько лежачих) атомів вольфраму утворюють зв'язок з двома атомами титану, над якими знаходиться сам кластер. Можна припустити, що кут нахилу площини кластера визначається притягальною взаємодією між верхнім атомом вольфраму та містковими йонами кисню $\text{O}^{(2-)}$.

4. ВИСНОВКИ

В роботі показано, що монодисперсні нанокластери WO_3 можуть бути конденсовані на поверхню $\text{TiO}_2(110)$ шляхом безпосереднього термічного напорошення WO_3 в умовах надвисокого вакууму. Спираючись на дані сканівної тунельної мікроскопії, Рентгенової фотоелектронної спектроскопії, а також зважування нанесеного WO_3 за допомогою кварцової мікроваги зроблено висновок, що кластери є циклічними тримерами $(\text{WO}_3)_3$ з D_{3h} -симетрією.

Цей висновок підкріплюється попередніми результатами досліджень газової фази триоксиду вольфраму методами мас-спектроскопії, фотоелектронної спектроскопії у поєднанні з теоретичними роз-

рахунками методом функціоналу густини [9]. Наявна подібність між кластерами $(\text{WO}_3)_3$ у газовій фазі та кластерами у конденсованім стані свідчить на користь термостабільності та стійкості останніх, що є важливим для їх можливого застосування як модельної каталітичної системи.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. L. L. Murrell and N. C. Dispenziere, Jr., *Catal. Lett.*, **4**: 235 (1990).
2. G. Busca, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**: 723 (1999).
3. C. D. Baertsch, K. T. Komala, Y.-H. Chua, and E. Iglesia, *J. Catal.*, **205**: 44 (2002).
4. J. E. Herrera, J. H. Kwak, J. Zhi Hu, Y. Wang, C. H. F. Peden, J. Macht, and E. Iglesia, *J. Catal.*, **239**: 200 (2006).
5. J. Macht, C. D. Baertsch, M. May-Lozano, S. L. Soled, Y. Wang, and E. Iglesia, *J. Catal.*, **227**: 479 (2004).
6. U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.*, **48**: 53 (2003).
7. M. A. Henderson, *Surf. Sci.*, **400**: 203 (1998).
8. S. Maleknia, J. Brodbelt, and K. Pope, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2**: 212 (1991).
9. X. Huang, H.-J. Zhai, B. Kiran, and L.-S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**: 7251 (2005).
10. Q. Sun, B. K. Rao, P. Jena, D. Stolcic, Y. D. Kim, G. Gantefor, and A. W. Castleman, Jr., *Chem. Phys.*, **121**: 9417 (2004).