

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Дальневосточный федеральный университет»

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт Химии Дальневосточного отделения Российской академии наук

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук

**XXII ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«РЕНТГЕНОВСКИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ
СПЕКТРЫ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ»**

**Программа и сборник тезисов докладов
20-23 сентября 2016 года**



Владивосток, 2016

УДК 535.3

Программа и тезисы докладов XXII Всероссийской конференции «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» / Ответственный за выпуск В.И. Вовна. Владивосток.

XXII Всероссийская конференция «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» является очередной в цикле Всероссийских конференций, посвященных применению и развитию рентгеновских и электронных методов исследования новых химических соединений и перспективных материалов. Предыдущая конференция РЭСХС-XXI проведена на базе Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН в Новосибирском научном центре

Организаторы конференции

Дальневосточный федеральный университет

Институт Химии ДВО РАН

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Программный комитет

1. Сергиенко В.И., академик – председатель
2. Вовна В.И., д.х.н., ДВФУ, Владивосток – зам. председателя
3. Боронин А.И., д.ф.-м.н., ИК СО РАН, Новосибирск
4. Виноградов А.С., д.ф.-м.н., СПбГУ, Санкт-Петербург
5. Домашевская Э.П., д.ф.-м.н., ВГУ, Воронеж
6. Игнатьева Л.Н., д.х.н., ИХ ДВО РАН, Владивосток
7. Кочур А. Г., д.ф.-м.н., РГУПС, Ростов на Дону
8. Курмаев Э.З., д.ф.-м.н., ИФМ УрО РАН, Екатеринбург
9. Мазалов Л. Н., д.ф.-м.н., ИНХ СО РАН, Новосибирск
10. Окотруб А. В., д.ф.-м.н., ИНХ СО РАН, Новосибирск
11. Солдатов А.В., д.ф.-м.н., ЮФУ, Ростов-на-Дону
12. Терехов В.А., д.ф.-м.н., ВГУ, Воронеж
13. Тетерин Ю.А., д.ф.-м.н., РНЦ «Курчатовский институт», Москва
14. Чижов Ю. В., д.ф.-м.н., СПбГУ, Санкт-Петербург
15. Шабанова И.Н., д.ф.-м.н., ФТИ УрО РАН, Ижевск
16. Шикин А.М., д.ф.-м.н., СПбГУ, Санкт-Петербург
17. Яржемский В.Г., д.ф.-м.н., ИОНХ РАН, Москва

Организационный комитет

1. Щека О.Л., ДВФУ, Владивосток – председатель
2. Вовна В.И., ДВФУ, Владивосток – зам. председателя
3. Чередниченко А.И., ДВФУ, Владивосток
4. Окотруб А.В., ИНХ СО РАН, Новосибирск
5. Устинов А.Ю. ДВФУ, ИХ ДВО РАН, Владивосток
6. Короченцев В.В., ДВФУ, Владивосток
7. Морев И.А., ДВФУ, Владивосток – ответственный секретарь
8. Харченко В.И., ИХ ДВО РАН, Владивосток
9. Доценко Е.В., ДВФУ, Владивосток
10. Рябченко О.Б., ДВФУ, Владивосток
11. Львов И.Б., ДВФУ, Владивосток
12. Осьмушко И.С., ДВФУ, Владивосток
13. Шурыгин А.В., ДВФУ, Владивосток

Тематика и направления работы конференции

1. Новые тенденции, теоретические подходы и результаты в исследовании и описании электронной структуры.
2. Новые технологии и оборудование для исследования строения вещества.
3. Фотоэлектронная спектроскопия и электронная Оже-спектроскопия.
4. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия. EXAFS и NEXAFS (XANES).
5. Применение фотоэлектронной спектроскопии для исследования поверхности, катализаторов и полупроводников.
6. Применение фотоэлектронной спектроскопии для исследования биомолекул, наноструктурных и функциональных материалов.

Организаторы конференции

Дальневосточный федеральный
университет



Институт химии ДВО РАН



Институт неорганической химии
им. С.В. Николаева СО РАН



При поддержке
Федерального агентства научных
организаций



При поддержке
Российского фонда
фундаментальных исследований



Генеральные спонсоры конференции

IMCGroup
<http://imc-systems.ru>



Thermo Scientific
<http://intertech-corp.ru/product.asp?prodid=1>

thermoscientific

INTERTECH Corporation
<http://intertech-corp.ru/>

INTERTECH Corporation

ЭКСИТОН АНАЛИТИК
<http://exiton-analytic.ru/equipment/sigma>

ЭКСИТОН АНАЛИТИК

Σ SIGMA
Surface Science
Partnered with MANTIS Deposition

© Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Дальневосточный федеральный университет»

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, 2016

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

НАУЧНАЯ ПРОГРАММА

19 сентября 2016 г., понедельник

12⁰⁰–18⁰⁰ Регистрация участников конференции. Корпус Д.
Расселение участников в гостиничном комплексе ДВФУ

20 сентября 2016 г., вторник

08⁰⁰–09³⁰ Регистрация участников конференции. Корпус Д.
09³⁰–10⁰⁰ Открытие конференции.
Пленарные доклады, Корпус Д, ауд. Д738
10⁰⁰–10⁴⁰ Домашевская Э.П., Воронеж, Научные школы рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии России. Презентация коллективной монографии
Устные доклады, Корпус Д, ауд. Д738
10⁴⁰–11⁰⁰ Турищев С.Ю., Воронеж, Фотоэмиссионная электронная микроскопия с использованием синхротронного излучения
11⁰⁰–11²⁰ **Кофе-брейк**
Пленарные доклады, Корпус Д, ауд. Д738
11²⁰–12⁰⁰ Вовна В.И., Владивосток, Фотоэлектронная спектроскопия и электронная структура некоторых молекул и комплексов
12⁰⁰–12⁴⁰ Окотруб А.В., Новосибирск, Исследование взаимодействие лития с графитом и фторграфитом методами рентгеновской спектроскопии
12⁴⁰–13⁰⁰ Выступление представителя спонсора конференции
13⁰⁰–14³⁰ **Обеденный перерыв**
Пленарные доклады, Корпус Д, ауд. Д738
14³⁰–15¹⁰ Боронина А.И., Новосибирск, Особенности применения метода РФЭС в комбинации со структурными и кинетическими методами в каталитических исследованиях
15¹⁰–15⁵⁰ Устинов А.Ю., Владивосток, Некоторые химические приложения рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии
15⁵⁰–16¹⁰ **Кофе-брейк**
16¹⁰–16⁵⁰ Михлин Ю.Л., Новосибирск, Строение приповерхностных слоев сульфидов металлов: изучение методами фотоэлектронной и рентгеновской спектроскопии поглощения с разрешением по глубине
Устные доклады, Корпус Д, ауд. Д738
16⁵⁰–17¹⁰ Булушева Л.Г., Новосибирск, Роль азотного дефекта в графеной сетке в стабилизации атомов металлов платиновой группы для генерации водорода из муравьиной кислоты
17¹⁰–17³⁰ Емелина Т.Б., Владивосток, Хемосенсорные свойства трис-бензоилацетоната Eu(III). Экспериментальное и теоретическое исследование
17³⁰–17⁵⁰ Короченцев В.В., Владивосток, Электронная структура и рентгеновские спектры акрилатных комплексов Eu(III)
17⁵⁰–18¹⁰ Просвирин И.П., Новосибирск, Исследование селективного окисления метанола в формальдегид на меди методом газовой IN SITU РФЭС
18¹⁰–20³⁰ **Вечер встречи**

21 сентября 2016 г., среда

- Пленарные доклады**, корпус А, читальный зал естественно-технических наук
- 09⁰⁰–09⁴⁰ Кочур А.Г., Ростов-на-Дону, Валентное и структурное состояние ионов 3d металлов в сложных оксидах по данным рфэс
- 09⁴⁰–10²⁰ Филатова Е.О., Санкт-Петербург, Исследование тонких пленок и межфазовых границ в многослойных наносистемах методами рентгеновской спектроскопии
- 10²⁰–10⁴⁰ **Кофе-брейк**
- 10⁴⁰–11²⁰ Домашевская Э.П., Воронеж, К-края поглощения Co и Fe и особенности локальной атомной структуры в многослойных образцах (CoFeZr/SiO₂)₃₂ и (CoFeZr/a-Se)₄₀ с различными прослойками
- Устные доклады**, корпус А, читальный зал естественно-технических наук
- 11²⁰–11⁴⁰ Тихонов С.А., Владивосток, Фотоэлектронные спектры и электронная структура хелатных комплексов бора
- 11⁴⁰–12⁰⁰ Каныгин М.А., Новосибирск, Исследование электронной структуры частично или полностью восстановленных оксидов и фторидов графитов
- 12⁰⁰–12²⁰ Косьянов Д.Ю., Владивосток, Неразрушающие методы анализа структурно-фазового состояния комбинированных лазерных нанокерамик Re³⁺:Y₃Al₅O₁₂ / Y₃Al₅O₁₂
- 12²⁰–12⁴⁰ Федосеева Ю.В., Новосибирск, Исследование особенностей строения галогенированных двухслойных углеродных нанотрубок методами рентгеновской спектроскопии
- 12⁴⁰–13⁰⁰ Бойцова О.В., Москва, Исследование состояния поверхности катализаторов на основе нанокристаллического mno₂ метом рфэс
- 13⁰⁰–13²⁰ Выступление представителя спонсора конференции
- 13²⁰–14³⁰ **Обеденный перерыв**
- Устные доклады**, корпус А, читальный зал естественно-технических наук
- 14³⁰–14⁵⁰ Ваганов-Вилькинс А.А., Владивосток, Состав и строение ПТФЭ-оксидных покрытий на алюминии по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и хроматомасс спектрометрического анализа
- 14⁵⁰–15¹⁰ Валеев Р.Г., Ижевск, Рентгеноэлектронные исследования наноструктур легированного марганцем ZnS, термически осажденного в матрицы пористого оксида алюминия
- 15¹⁰–15³⁰ Воробьев С.А., Красноярск, Структура и свойства коллоидных наночастиц ксантогенидов меди и свинца
- 15³⁰–15⁵⁰ Карачаров А.А., Красноярск, Изучение методом крио-РФЭС адсорбции флотореагентов на сульфидных минералах применительно к условиям флотации
- 15⁵⁰–16¹⁰ Коблова Е.А., Владивосток, РФЭС-исследование Ni, Cu-содержащих ПЭО-покрытий на алюминии титане
- 16¹⁰–16³⁰ Лаврухина С.А., Новосибирск, Изучение электронной структуры каликс- и тиакаликсфосфиноксидов методами рэс, рфэс и квантовой
- 16³⁰–17⁰⁰ **Кофе-брейк**
- 17⁰⁰–18⁰⁰ **Стендовая секция**, корпус А, читальный зал естественно-технических наук

1. Авакян Л.А., Ростов-на-Дону, Атомная структура платино-медного электрохимического катализатора по данным ASAXS и EXAFS
2. Андина А.В., Владивосток, Квантово-химическое исследование электронного строения и спектральных свойств новых арилпирролов - приоизводных дибензоилметана
3. Анисимов А.В., Воронеж, XANES и XPS исследования эпитаксиальных наноструктур системы Si-Sn
4. Асанов И.П., Новосибирск, Рентгеноспектральное исследование роли соединения-предшественника малослойного графена в формировании биметаллических наночастиц
5. Валеев Р.Г., Ижевск, Рентгеноэлектронные исследования наноструктур легированного марганцем ZnS, термически осажденного в матрицы пористого оксида алюминия
6. Доценко А.А., Владивосток, Электронная структура кристаллов гексагалогенидов Sb(III) и Te(IV) по данным методов ТФП и РФЭС
7. Комиссаров А.А., Владивосток, Электронная структура аддуктов бис-хелатов переходных 3d металлов по данным методов РФЭС и ТФП
8. Коюда Д.А., Воронеж, XANES исследования многослойных нанопериодических структур α -SiO_x/диэлектрик
9. Кременная М.А., Ростов-на-Дону, Рентгеноспектральное исследование медьсодержащих пептидных комплексов Cu(II)GHK и Cu(II)DANK
10. Лаврухина С.А., Новосибирск, Влияние водородных связей на $K\alpha_{1,2}$ эмиссионные спектры кислорода каликсаренов и тиакаликсаренов
11. Лаптева Л.Л., Новосибирск, Рентгеноспектральное исследование взаимодействия лития с углеродными материалами
12. Лихачев Е.Р., Воронеж, Электронная структура тонких пленок диоксида олова
13. Манякин М.Д., Воронеж, Эволюция тонкой структуры Sn M_{4,5} XANES спектра при изменении степени окисления образца
14. Морев И.А., Владивосток, Неэмпирические оценки электрофизических характеристик молекул применением аналогов соотношения неопределенности
15. Нестеров Д.Н., Воронеж, Рентгеноспектральные исследования массивов нитевидного кремния, сформированного методом металл-ассистированного жидкофазного травления
16. Никифорова В.С., Ростов-на-Дону, Экспериментальное и теоретическое исследование электроно-энергетической спектры фосфорсодержащих сульфидов InPS₄, Tl₃PS₄ и Sn₂P₂S₆.
17. Николенко Ю.М., Владивосток, Особенности применения рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии при определении валентного состояния осажденных металлов
18. Новолокина Н.В., Воронеж, Синхротронные XANES исследования в мягком рентгеновском диапазоне гибридного наноматериала бактериоферритина Dps
19. Нуранеева Е.Н., Иваново, Синтез, спектральные свойства и устойчивость в растворе фенилзамещенных АЗА-BODIPY
20. Окотруб А.В., Новосибирск, IN SITU фотоэлектронное исследование разряда суперконденсатора

21. Парина Е.В., Воронеж, Рентгеноспектральные исследования аморфных наноконкомпозитов SiO_x-a-Si:H
22. Подковырина Ю.С., Ростов-на-Дону, HERFD-XANES спектроскопия для исследования коллоидных магнитных наночастиц Fe₃O₄
23. Пугачев Д.В., Москва, Синтез комплексных соединений никеля(II) с цитозином и с треонином
24. Рябченко О.Б., Владивосток, Моделирование колебательных спектров γ -замещённых производных ацетилацетоната дифторида бора
25. Сыроквашин М.М., Новосибирск, Изучение электронного строения сульфидов магганца допированных редкоземельными элементами
26. Сыроквашин М.М., Новосибирск, Рентгеноспектральные исследования термоэлектрических материалов CuCr_{1-x}Fe_xS₂
27. Терехова Н.С., Ижевск, Влияния никель/углеродных наноструктур на формирование структуры наномодифицированных полимеров
28. Турищев С.Ю., Воронеж, Уточнение энергии связи и особенностей околораевой структуры спектров поглощения монооксида олова
29. Усольцева Д.С., Воронеж, Рентгеноспектральные и рентгенодифракционные исследования особенностей электронного строения и фазового состава пленочных композитов Al-Si
30. Харченко В.И., Владивосток, Владивосток, Взаимосвязь спектральных характеристик и электронного строения комплексов бериллия (II)
31. Харченко В.И., Владивосток, Возбужденные состояния комплексов дифторида бора: эффект замещения хелатного кислорода азотом
32. Черепяхин А.Б., Владивосток, Разработка технологического процесса создание многослойного планарного волновода методом электронно-лучевого напыления
33. Чолач А.Р., Новосибирск, Идентификация сопряженных электронных переходов в тонкой структуре спектров РФЭС
34. Чувенкова О.А., Воронеж, Исследования атомного и электронного строения при модификации нитевидных кристаллов SnO₂
35. Шаповалов В.В., Ростов-на-Дону, Комбинация XAS, XRD и 35. методов теоретического ab initio моделирования для IN SITU исследования конверсионных катодных материалов на основе фторида железа
36. Шуваева В.А., Ростов, XAFS-исследование двойных перовскитов с различной степенью композиционного упорядочения
37. Шурыгин А.В., Владивосток, Экспериментальное и теоретическое исследование аддуктов Eu(III) с непредельными лигандами TPPO и HMPA

22 сентября 2016 г., четверг

Устные доклады, корпус А, читальный зал естественно-технических наук

09⁰⁰-09²⁰

Романченко А.С., Красноярск, Изучение валлериита, его окисления и взаимодействия с растворами солей металлов методами РФЭС И XANES

09 ²⁰ –09 ⁴⁰	Руднев В.С., Владивосток, Рентгеноспектральные и рентгенофотоэлектронные исследования оксидных покрытий с ферромагнитными свойствами на титане и алюминии
09 ⁴⁰ –10 ⁰⁰	Шмаков А.Н., Новосибирск, Изменение электронной структуры перовскитоподобного кобальтита стронция при нагреве в кислород-дефицитной атмосфере
10 ⁰⁰ –10 ²⁰	Laikhtman A., Holon, Israel, Using synchrotron radiation techniques, electron stimulated desorption and other advanced spectroscopic methods to study hydrogen interaction with solid materials - the candidates for hydrogen storage media
10 ²⁰ –10 ⁴⁰	Кофе-брейк
10 ⁴⁰ –11 ⁰⁰	Авакян Л.А., Ростов-на-Дону, Эволюция атомной структуры платиново-цериевого катализатора в реакции окисления монооксида углерода по данным анализа тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения
11 ⁰⁰ –11 ²⁰	Терехов В.А., Воронеж, Перестройка тонкой структуры рентгеновского спектра выхода флуоресценции в материалах с нанокристаллами кремния
11 ²⁰ –11 ⁴⁰	Кочур А.Г., Ростов-на-Дону, Деление энергии между двумя электронами конечного состояния при ионизации атома электронным ударом
11 ⁴⁰ –12 ⁰⁰	Лукиянчук И.В., Владивосток, Влияние условий формирования на состав и каталитическую активность Ni, Cu-содержащих оксидных покрытий
12 ⁰⁰ –12 ²⁰	Асанов И.П., Новосибирск, Исследование влияния состава и размерного эффекта на электронную структуру и химические свойства фторидов графена
12 ²⁰ –12 ⁴⁰	Асанова Т.И., Новосибирск, IN SITU энергодисперсионное XAFS исследование процесса термического разложения (NH ₄) ₂ [OsCl ₆]
12 ⁴⁰ –13 ⁰⁰	Харченко В.И., Владивосток, Основные уровни фосфора и реакционная способность соединений, содержащих кратные связи P=C, P≡C и P=P
13 ⁰⁰ –13 ²⁰	Сивков В.Н., Сыктывкар, Измерения сечений поглощения в области NEXAFS C1s – края с применением СИ
13 ²⁰ –13 ⁴⁰	Федоренко А.Д., Новосибирск, Рентгеновские фотоэлектронные и эмиссионные спектры стабильных нитроксильных радикалов
13 ⁴⁰ –15 ⁰⁰	Обеденный перерыв
15 ⁰⁰ –17 ⁰⁰	Стендовая секция , корпус А, читальный зал естественно-технических наук
17 ⁰⁰ –20 ³⁰	Культурная программа. Экскурсии.

23 сентября 2016 г., пятница

	Молодежная секция , корпус А, читальный зал естественно-технических наук
09 ⁰⁰ –09 ¹⁵	Андина А.В., Владивосток, Электронное строение и люминесценция производных барбитуровой кислоты
09 ¹⁵ –09 ³⁰	Ворновских А.А., Владивосток, Влияние концентрации ионов Yb ³⁺ на микроструктуру и оптические свойства лазерной керамики Yb ³⁺ :Y ₃ Al ₅ O ₁₂

09 ³⁰ –09 ⁴⁵	Конашук А.С., Санкт-Петербург, Новейшие методы формирования пористости в органо-силикатных стеклах: исследования методом рентгеновской спектроскопии отражения
09 ⁴⁵ –10 ⁰⁰	Курбатов И.А., Владивосток, Электронное строение комплекса тербия(III) Tb(NO ₃) ₃ ГМФА ₃ : РФЭС, ТФП, CASSCF
10 ⁰⁰ –10 ¹⁵	Михайленко Е.В., Владивосток, Исследование электронного строение карбоксилатов по данным РФЭС и ТФП
10 ¹⁵ –10 ³⁰	Подковырина Ю.С., Ростов-на-Дону, Изучение полиморфных фаз UO ₃ методом HR-XANES
10 ³⁰ –10 ⁴⁵	Самойлов И.С., Владивосток, Фотоэлектронные спектры и электронная структура ацетилацетоната и бромоацетилацетоната дифторида бора
10 ⁴⁵ –11 ⁰⁰	Чех А.С., Владивосток, Изучение структуры и реакционной способности порфирина методом DFT
11 ⁰⁰ –11 ¹⁵	Чукавин А.И., Ижевск, РФЭС и EXAFS исследования наноструктур ZNSXSE1-X, полученных в матрице пористого оксида алюминия
11 ¹⁵ –11 ³⁰	Шурыгин А.В., Владивосток, Экспериментальное и теоретическое исследование электронной структуры аддуктов Eu(III)
11 ³⁰	Заккрытие конференции

Пленарное заседание

**РЕНТГЕНОВСКИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ
И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

НАУЧНЫЕ ШКОЛЫ РЕНТГЕНОВСКОЙ И РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ РОССИИ. ПРЕЗЕНТАЦИЯ КОЛЛЕКТИВНОЙ МОНОГРАФИИ

Домашевская Э.П.

*Воронежский госуниверситет, Воронеж**E-mail:ftt@phys.vsu.ru*

Коллективная монография посвящена истории становления, развития и современного состояния научных школ в России, использующих в качестве основных способов диагностики вещества методы рентгеновской спектроскопии (РС) и рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС), истоки которых восходят к величайшему открытию рентгеновских лучей, 120-летию которому исполнилось в ноябре 2015 года. Отдельные главы монографии, написанные авторитетными учеными, представителями различных научных школ, отражают не только фундаментальный, но и прикладной, а также междисциплинарный характер исследований этими методами, тесную связь университетской и академической науки, ее широкую географию от Санкт-Петербурга до Владивостока, а также международное сотрудничество.

Рентгеновская спектроскопия и рентгеноэлектронная спектроскопия являются наиболее прямыми и информативными методами диагностики электронного строения, атомного состава и химического состояния вещества в конденсированном состоянии.

В истории развития этих методов можно выделить три основных этапа, тесно связанных с этапами развития физики как фундаментальной области знаний, определяющей пути развития цивилизации.

Первый этап усиленного интереса к рентгеновским спектрам совпал с развитием представлений о строении атома и становлением квантовой теории.

Следующий этап связан с развитием зонной теории твердого тела. К этому этапу относится непосредственно становление и успешное развитие ультрамягкой рентгеновской спектроскопии.

И, наконец, третий современный этап бурного развития РС и РЭС, связанный с использованием синхротронного излучения (СИ) в качестве сверхмощных источников возбуждения рентгеновских и рентгеноэлектронных спектров в любом диапазоне энергий, совпал по времени с развитием нанотехнологий.

Все эти этапы были обусловлены неизбежным ростом и качественными изменениями научно-технического потенциала при переходе от одного технологического этапа развития человечества к другому.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках госзадания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы. Проект № 757.

ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НЕКОТОРЫХ МОЛЕКУЛ И КОМПЛЕКСОВ

Вовна В.И.

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

E-mail: vovna.vi@dvfu.ru

С 70-х годов прошлого столетия метод ФЭС валентных уровней молекул и комплексных соединений по праву занимает место наиболее информативного метода в экспериментальных исследованиях электронной структуры и природы химических связей. Не случайно серия монографий по применению методов УФЭС, РФЭС и РЭС в исследованиях структуры химических соединений по предложению В.И. Нефедова получила название «Электронная структура химических соединений [1-3]. Можно в литературе встретить присвоение методу УФЭС молекул в газовой фазе название «Экспериментальная квантовая химия». Интерпретация газофазных УФЭ спектров многоатомных молекул и комплексов металлов, содержащих близкие или перекрывающиеся полосы, как правило, бывает частичной и неоднозначной. Применения трудоемких расчетов энергий ионизации для таких случаев затруднительны.

Метод теории функционала электронной плотности (DFT) открыл возможности интерпретации УФЭ спектров на основании расчетов молекул в основном состоянии. Как показано нами в [4] на большом массиве экспериментальных и расчетных данных, расчётные энергии Кона-Шэма органических и металлоорганических соединений можно использовать как приближительные ионизационные энергии (ЭИ). Учет зависимости разностей расчетных и экспериментальных энергий электронных уровней позволяет с точностью до 0,1 eV оценивать ЭИ.

В докладе обсуждаются результаты успешного применения метода DFT в исследованиях совместно УФЭС и РФЭС электронной структуры ряда простых молекул и комплексных соединений:

1. На примерах рядов простых молекул (изоэлектронных $N_2 - CO - BF$, $OCO-OCS-SCS-NNO-ClCN$ и гидридов $FH-OH_2-NH_3-CH_4$) обсуждается изменение энергии, локализации и связывающего характера МО, а также доминирующая роль нижних валентных МО s-типа;

2. На широком ряде β -дикетонатов бора, представляющих интерес как люминофоры. В частности, показаны изменения в структуре верхних заполненных МО при введении ароматических заместителей в бета-положениях хелатного цикла и в комплексообразователе BX_2 . Учёт плотности состояний и сечений ионизации позволяет интерпретировать полосы валентной области рентгеновского фотоэлектронного спектра молекулярных кристаллов [5-6];

3. Методами DFT и РФЭС валентных и осовных уровней установлены закономерности в электронной структуре и природе возбуждения люминесценции ионных гексагалогенидов $Sb(III)$ и $Te(IV)$ [7-8];

4. Методами УФЭС, РФЭС и DFT установлены электронные эффекты замещений в бис- β -дикетоната $Ni(II)$ гетероатомов и образования аддуктов с нейтральными лигандами phen, dip [9].

1. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура химических соединений. // М.: Наука, -1987.-.347 с
2. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура органических и элементоорганических соединений. // М.: Наука, - 1989. -201 с.
3. Вовна В.И. Электронная структура органических соединений по данным фотоэлектронной спектроскопии. М., Наука. 1991, 247 с.
4. Osmushko I.S., Vovna V.I., Tikhonov S.A., Chizhov Y.V., Krauklis I.V., Int. J. Of Quantum Chemistry, 2016, T.: 116, I.: 4, P.: 325-332
5. Vovna V.I., Tikhonov S.A., Lvov I.B., Osmushko I.S., Svistunova I.V., Shcheka O.L., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom, 2014, T.: 197, P.: 43-49
6. Vovna V.I., Tikhonov S.A., Kazachek M.V., Lvov I.B., Korochentsev V.V., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom, 2013, T.: 189, P.: 116-121
7. Vovna V.I., Dotsenko A.A., Korochentsev V.V., Shcheka O.L., Osmushko I.S., Mirochnik A.G., Sedakova T.V., Sergienko V.I., Journal of Molecular Structure, 2015, T: 1091, P.: 138-146
8. Dotsenko A.A., Shcheka O.L., Vovna V.I., Korochentsev V.V. Mirochnik A.G., Sedakova T.V., Journal of Molecular Structure, 2016, T.: 1109, P.: 13-21
9. Komissarov A.A., Korochentsev V.V., Vovna V.I., Journal of Molecular Structure, 2016, T.: 1106, P.: 227-233

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛИТИЯ С ГРАФИТОМ
И ФТОРГРАФИТОМ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
Окотруб А.В.¹, Лаптева Л.Л.¹, Федосеева Ю.В.¹, Асанов И.П.¹, Сеньковский Б.В.²,
Чувилин А.Л.³, Булушева Л.Г.¹

¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

²*Institute of Solid State Physics, Dresden University of Technology, D-01062 Dresden, Germany*

³*CIC nanoGUNE Consolider, E-20018 San Sebastian, Spain*

E-mail: spectrum@niic.nsc.ru

Современные углеродные наноматериалы все более широко используются в литиевых первичных батареях и аккумуляторах в качестве катодов. Изменение электронного состояния графита и фторида графита при напылении на поверхность лития является хорошей моделью для исследования электронных взаимодействий в электрохимических процессах. В рентгеновской камере лабораторного рентгеновского спектрометра «Стеарат» была размещена миниатюрная печь с металлическим литием для подачи паров лития на углеродные образцы. Рентгеновские эмиссионные спектры СК α были измерены для образцов до и после напыления лития. Рентгеновские спектры поглощения измерены на Российско-Германском канале синхротронного источника BESSYII (г. Берлин, Германия). Наиболее заметные изменения при напылении лития наблюдались в спектрах фторида графита C₂F. Были измерены угловые зависимости СК и FK –краев поглощения, фотоэлектронные спектры до и после обработки парами лития. Методом электронной микроскопии исследована структура наночастиц LiF и определена глубина диффузии лития. Полученные данные сопоставлены с результатами определения распределения атомов лития и фтора по глубине из данных фотоэлектронной спектроскопии для разных кинетических энергий выхода фотоэлектронов.

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА РФЭС В КОМБИНАЦИИ
СО СТРУКТУРНЫМИ И КИНЕТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ
В КАТАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Боронин А.И.

Институт катализа им. К.Г. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: boronin@catalysis.ru

Новосибирский государственный университет, Новосибирск

В данной работе будет представлен обзор по применению рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в исследовании катализаторов и каталитических процессов. В связи с тем, что каталитические системы являются сложными многокомпонентными системами, то основное внимание будет направлено на особенности применения РФЭС в отношении гетерогенных и многофазных систем. В работе демонстрируется необходимость комбинации метода РФЭС со структурными методами такими как рентгенофазовый анализ (РФА) и просвечивающая микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР). Для определения активных состояний поверхности катализаторов наиболее информативна комбинация метода РФЭС в режиме *ex-situ* с методом термопрограммированной реакции (ТПР), проводимой как в стационарных (ТПР-СО+О₂), так и нестационарных условиях (ТПР-СО).

НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ
РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Устинов А.Ю.

*Дальневосточный федеральный университет, Институт химии ДВО РАН,
Владивосток*

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) использован для изучения широкого круга созданных в Институте химии ДВО РАН (ИХ ДВО РАН) материалов и ряда связанных с ними процессов.

Исследование покрытий, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) на Al, Ti и некоторых других металлах позволило установить особенности и закономерности их атомного состава, химического строения, выявить корреляции установленных характеристик с защитными, магнитными, каталитическими, сорбционными и др. свойствами. В частности, данные РФЭС, полученные для ПЭО-покрытий, содержащих 3d-элементы, Ce, Zr, Pt, Pd и др., позволили установить различные аспекты каталитической активности/пассивности созданных материалов при конверсии CO в CO₂. Изучение магнитоактивных систем – Fe, Ni, Co-содержащих покрытий на алюминии и титане, позволило выявить структуры, отвечающие за такую активность, обосновать теоретические модели активных центров.

Существенную информацию дало применение метода РФЭС при изучении созданных в ИХ ДВО РАН катодных и анодных материалов для химических источников тока. Так, исследование на разных стадиях разрядки химического состава катодных материалов на основе гидролизного лигнина и электропроводящих органических фторуглеродных соединений позволило сделать заключения о возможных электрохимических реакциях в соответствующих системах литий/катодный материал.

С помощью метода РФЭС изучен широкий круг материалов, предназначенных для использования в сорбционных процессах. Исследования адсорбентов на основе хитозана и его производных, ряда полиаминов позволили установить особенности адсорбции ими Au, Pd, Pt, закономерности взаимодействия и химической трансформации компонентов.

Эффективным оказалось применение метода РФЭС при анализе материалов, полученных при электроразрядной деструкции политетрафторэтилена и модификаторов. Как показали результаты исследований, указанным способом можно формировать разнообразные по элементному содержанию, составу и структуре материалы для различного применения.

Многочисленные результаты получены с помощью РФЭС и для ряда других материалов.

СТРОЕНИЕ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ:
ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДАМИ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ И РЕНТГЕНОВСКОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ С РАЗРЕШЕНИЕМ ПО ГЛУБИНЕ

Михлин Ю.Л.¹, Романченко А.С.¹, Томашевич Е.В.¹, Шурупов В.В.¹, Воробьев С.А.¹,
Наслузов В.А.¹, FélixR.²

¹*Институт химии и химической технологии СО РАН, yumikh@icct.ru*

²*RenewableEnergy, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH*

С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, в том числе высоких энергий (НАXPES), рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES) в модах полного тока утечки и частичной флуоресценции изучены приповерхностные слои пирита FeS₂, пирротина Fe₉S₁₀ и халькопирита CuFeS₂ после окисления на воздухе и выщелачивания в водных растворах солей железа (III). Измерения проводились на станциях НИКЕ и российско-германской лаборатории BESSY-II (Берлин), и на лабораторном спектрометре SPECS. Определены изменения концентраций и химического состояния элементов, в т. ч. соотношения моно-, ди- и полисульфидных форм, доли низкоспинового Fe(II) как функции энергии возбуждающих фотонов (до 9 кэВ). Результаты указывают на образование металлдефицитной приповерхностной области, состоящей из трех слоев: 1) внешний слой толщиной не более 1-3 нм содержит большую часть серы в виде полисульфидных анионов; 2) зона с большим избытком серы и долей дисульфидных анионов имеет глубину от единиц до сотен нанометров, в зависимости от природы материала и условий реакции; 3) область, близкая к стехиометрическому составу, обладает высокой дефектностью и толщиной не менее нескольких десятков нм. Интересно, что такие структуры образуются уже на начальных стадиях окисления, в т.ч. при контакте с атмосферой. Методом DFT+U рассчитаны вакансионные конфигурации, образующиеся в условиях окисления. Показано, что полисульфидные анионы стабильны только вблизи поверхности при достаточно большом дефиците металлов, а обеднение железом приводит к переходу в парамагнитное и металлическое состояние. Это согласуется с увеличением проводимости поверхностных слоев после окисления и объясняет, в частности, закрепление уровня Ферми на поверхности пирита, осложняющее его применение для преобразования солнечной энергии. Сделан вывод, что причиной «пассивации» сульфидов при окислении является не низкая проводимость приповерхностных нестехиометрических слоев, а их высокая стабильность. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 14-17-00280.

ВАЛЕНТНОЕ И СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ ИОНОВ 3d МЕТАЛЛОВ
В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ ПО ДАННЫМ РФЭС

Козаков А.Т.¹, Кочур А.Г.²

¹Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону

²Ростовский государственный университет путей сообщения, Ростов-на-Дону

E-mail: agk@rgups.ru

В докладе представлены результаты исследования валентного состояния и структуры ближайшего окружения ионов Cr, Mn, Fe, Co и Ni в сложных перовскитоподобных оксидах и оксидах со структурой шпинели.

Основные результаты:

- В керамических твердых растворах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ компенсация заряда при неизовалентных замещениях $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ и $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ происходит за счет образования четырехвалентных ионов Fe и Mn наряду с трехвалентными. Установлена корреляция концентрации ионов Fe^{4+} и Mn^{4+} с концентрациями двухвалентных заместителей Sr^{2+} и Ca^{2+} [1,2].
- В родственной системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ионы Fe^{4+} не образуются, и компенсация заряда происходит за счет создания кислородных вакансий [3].
- В керамических твердых растворах $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ионы Cr^{3+} расположены в октаэдрических позициях, ионы Co^{2+} находятся в тетраэдрических позициях, ионы Ni^{2+} находятся как в тетраэдрических, так и в октаэдрических позициях. Определены относительные содержания $\text{Ni}^{2+}(\text{tetr})/\text{Ni}^{2+}(\text{oct})$ [4].
- В керамиках $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$, наряду с Fe^{3+} присутствует заметное количество ионов Fe^{2+} в тетраэдрическом окружении, что позволяет предложить модель частично инверсной шпинельной структуры $\alpha\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4 + \beta\text{CoCr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ [5].

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ: проекты RFMEFI60714X0110, 1880 и Южного федерального университета: внутренний грант 213.01.-07.2014/11ПЧВГ.

1. Kozakov A.T., Kochur A.G. et al. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **2013**, 189, 106–115.
2. Kozakov A.T., Kochur A.G. et al. *J. Alloys Compd.*, **2015**, 647, 94–955.
3. Kozakov A.T., Kochur A.G. et al. *J. Alloys Compd.*, **2016**, 664, 392–405.
4. Kochur A.G., Kozakov A.T. et al. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **2014**, 195, 208–219.
5. Kochur A.G., Kozakov A.T. et al. *J. Alloys Compd.*, **2015**, 636, 241–248.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК И МЕЖФАЗОВЫХ ГРАНИЦ
В МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСИСТЕМАХ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ

Филатова Е.О.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

E-mail: elenaofilatova@mail.ru

Основной тенденцией современного развития высоких технологий является переход к нанометровому масштабу синтезируемых структур и слоев. Развитие нанотехнологий требует развития новых адекватных методов изучения и диагностики химического состава и атомного строения таких материалов, и особенно многослойных наносистем, в которых возрастает роль межфазовых границ. Уменьшение топологических размеров многослойных структур ведет к существенному увеличению роли процессов, происходящих на межфазовой границе, таких как интердиффузия и химическая реакция, приводящих к формированию тонких интерслоев. Образовавшиеся промежуточные слои могут существенно влиять на основные характеристики приборов.

Методы рентгеновской спектроскопии и, в особенности, фотоэлектронной спектроскопии высоких энергий, рефлектометрии мягких и жестких рентгеновских лучей и рентгеновской эмиссионной спектроскопии с разрешением по глубине имеют в этом отношении несомненный потенциал. Все перечисленные методы являются неразрушающими и позволяют проводить исследования с высоким разрешением по глубине. Будут рассмотрены физические принципы перечисленных методов, подходы, позволяющие анализировать фазовый и химический состав многослойных структур, а также их применение к технологически важным металл-диэлектрик-металл (полупроводник) системам.

К-КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ Co И Fe И ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ В МНОГОСЛОЙНЫХ ОБРАЗЦАХ $(\text{CoFeZr/SiO}_2)_{32}$ И $(\text{CoFeZr/a-Si})_{40}$ С РАЗЛИЧНЫМИ ПРОСЛОЙКАМИ

Домашевская Э.П.¹, Гуда А.А.², Чернышев А.В.¹, Ситников В.Г.

¹Воронежский госуниверситет, Воронеж

E-mail: ftt@phys.vsu.ru

² Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

Комплексное магнитное поведение многослойных наноструктур (МНС) обусловлено несколькими конкурирующими межатомными взаимодействиями, в том числе обменными взаимодействиями d-электронов переходных металлов магнитных слоев, взаимодействиями атомов магнитных слоев и немагнитных прослоек.

В работе проведено исследование локальной атомной структуры Co и Fe в двух МНС $(\text{CoFeZr/SiO}_2)_{32}$ и $(\text{CoFeZr/a-Si})_{40}$ с различными прослойками: диэлектрической SiO_2 и полупроводниковой из аморфного кремния a-Si, и различными толщинами бислоев 12/3 нм и 2/2 нм соответственно.

Рентгеновские K- спектры поглощения Fe и Co были получены на спектрометре ЮФУ Rigaku R-XAS. Измерения проводились в режиме флуоресценции. Для выполнения сканирования по энергии с разрешением 1,4 эВ для Fe и 1,9 эВ для Co был использован монокристалл Ge (311).

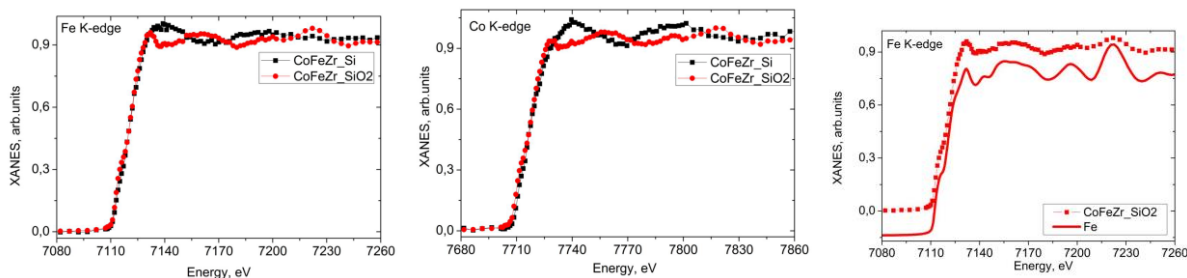


Рис.1. Fe K- края поглощения (слева) и Co K- края поглощения (в середине) от МНС $(\text{CoFeZr/SiO}_2)_{32}$ и $(\text{CoFeZr/a-Si})_{40}$. Справа сравнение с K-краем металлического ОЦК Fe.

Подобие тонкой структуры K-спектров поглощения (ТСКП) близких элементов Co и Fe в обеих МНС и ее совпадение в образце $(\text{CoFeZr/SiO}_2)_{32}$ с ТСКП металлической фольги Fe (Рис.1 справа) указывает на наличие твердых растворов на основе ОЦК структуры Fe в металлических слоях МНС CoFeZr, что подтверждается данными XRD.

Аналогичное совпадение тонкой структуры тех же двух K-спектров Co и Fe в другой МНС с кремниевыми прослойками $(\text{CoFeZr/a-Si})_{40}$ (черные кривые на Рис.1 слева и в середине) и их отличие от ТСКП МНС с диэлектрической прослойкой SiO_2 , свидетельствуют об образовании силицидных фаз типа CoFeSi в более тонких бислоях этой МНС.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках госзадания ВУзам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы. Проект № 757. Задание № 3.1868.2014/К

Секция 1

**Новые тенденции, теоретические подходы и результаты
в исследовании и описании электронной структуры**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
ПРОИЗВОДНЫХ БАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ

Андина А.В.^{1,2}, Мирочник А.Г.²

Дальневосточный федеральный университет¹, Владивосток

Институт химии ДВО РАН², Владивосток

E-mail: andina@ich.dvo.ru

В настоящее время большое внимание уделяется интенсивному изучению полифункциональных соединений, содержащих в своей структуре различные фармакофорные фрагменты с целью исследования их дальнейшего применения в молекулярной оптической электронике, химическом анализе, медицинской диагностике, а также для создания оптических хемо- и биосенсоров. Работа посвящена квантово-химическому исследованию взаимосвязи между электронной структурой основных и возбужденных синглетных состояний некоторых 5-замещенных арильных производных барбитуровой кислоты и их люминесцентными свойствами. Соединения синтезированы впервые и благодаря большому синтетическому потенциалу являются перспективными лигандами для получения новых металлорганических и неорганических соединений [1]. На примере соединения I (Рис.) изучены геометрические параметры структуры в основном и возбужденном синглетном состояниях, а так же проведено моделирование спектров поглощения с учетом растворителя и без.

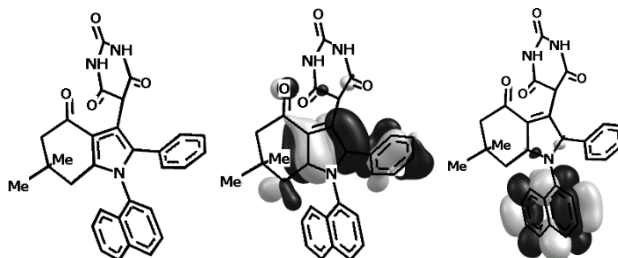


Рисунок: Структура 1-нафтил производного I и вид ВЗМО и НСМО его возбужденного состояния

Квантово-химические расчеты выполнены методом функционала плотности в программном пакете Gamess-US с использованием функционала B3LYP в базисе 6-31(d, p). Люминесценция комплекса I соответствует π - π^* переходу с переносом электронной плотности. При этом электронная плотность ВЗМО локализована на фрагменте тетрагидроиндола. При фотовозбуждении молекулы происходит перенос электронной плотности с фрагмента тетрагидроиндола на нафтильный фрагмент и сильное изменение дипольного момента.

Андина А. В., Андин А. Н. *ЖОрХ*, 2015, 51, 1060-1061.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И
СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ АРИЛПИРРОЛОВ - ПРОИЗВОДНЫХ
ДИБЕНЗОИЛМЕТАНА

Андина А.В.^{1,2}, Мирочник А.Г.²

Дальневосточный федеральный университет¹, Владивосток

Институт химии ДВО РАН², Владивосток

E-mail: andina@ich.dvo.ru

В последние годы наблюдается заметный рост числа работ, посвященных изучению различных производных дибензоилметана, в связи с его синтетическим потенциалом и разработкой перспективных многофункциональных оптических материалов. Данная работа посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию электронного строения и спектрально-люминесцентных свойств ряда новых полифункциональных соединений, содержащих в своей структуре фрагмент ДБМ, замещенный в γ -положении (Рис) (1):

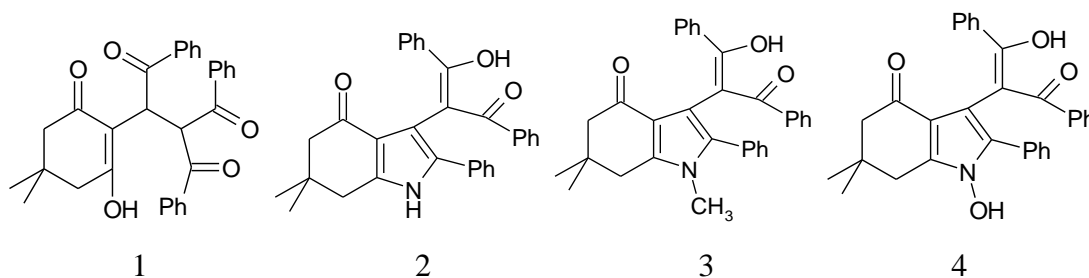


Рис. Пентакетон и полученные на его основе полиарилпирролы с фрагментом ДБМ.

Все соединения, в отличие от дибензоилметана, обладают интенсивной люминесценцией в растворах кристаллическом состоянии. В работе представлены результаты исследования влияния различных заместителей на электронное строение и оптические свойства соединений. Электронное строение и оптические свойства четырех производных ДБМ исследованы методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии и квантовой химии.

Расчеты выполнены методами DFT и TDDFT в программном пакете Gamess-US с использованием функционала B3LYP в базисе 6-311 (d,p).

1. Андина А. В., Андин А. Н., *ЖОрХ*, **2015**, № 2, С. 226-228.

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ, РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЕ И МАГНЕТОХИМИЧЕСКОЕ
ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ

ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Андреева А.Ю., Козлова С.Г., Мазалов Л.Н., Конченко С.Н., Сухих Т.С.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: andreeva@niic.nsc.ru

В настоящее время большое внимание уделяется изучению свойств мономолекулярных магнетиков на основе $4f$ -металлов. Возможность управлять переключением молекулы мономолекулярного магнита (single-molecule-magnets) между двумя активными состояниями (spinup – spindown) интересна с точки зрения создания молекулярных устройств для записи информации высокой плотности и миниатюрных размеров в качестве рабочей среды в квантовых компьютерных вычислениях, спинтронике.

В настоящей работе проведено рентгеноспектральное, рентгеноэлектронное и магнетохимическое изучение полиядерных комплексов $\text{Ln}_4(\text{O-btd})_4(\text{dbm})_6(\text{OH})_2$ и $\text{Ln}_4(\text{O-btd})_6(\text{dbm})_4(\text{OH})_2$, где ($\text{Ln}=\text{Er}, \text{Yb}, \text{Dy}, \text{Sm}, \text{Eu}$). С этой целью были изучены рентгеновские эмиссионные спектры $\text{LnM}\alpha$, $\text{LnM}\beta$ – линий, $\text{SK}\alpha$, $\text{SK}\beta$ -линий, $\text{OK}\alpha$ линии, рентгеновские фотоэлектронные линии, измерены магнитные восприимчивости комплексов в низкотемпературном диапазоне. На основании приведенных исследований показано что температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$ подчиняются закону Кюри-Вейсса. При анализе поведения эффективного магнитного момента от температуры видно, что в вышеуказанных комплексах наблюдаются фазовые переходы. Рентгеновские эмиссионные $\text{LnM}\alpha$, $\text{LnM}\beta$ спектры показывают, что энергетическое положение максимума валентной линии зависит от природы окружения иона лантаноида. На основании рентгеноэлектронных и рентгеноэмиссионных данных определено зарядовое состояние ионов лантаноидов, атомов кислорода и серы. Рентгеноэлектронные $\text{O}1s$ -спектры показывают, что в комплексах имеется три типа кислорода (концевой, μ_3 , μ_2) Рентгеноэлектронные $\text{S}2p$ -спектры показывают близкое зарядовое состояние атомов серы в разнолигандных комплексах лантаноидов, которое меняется при переходе в ряду лантанидов. Совместное применение вышеуказанных методов позволяет сделать вывод о типе обменных взаимодействий в данных комплексах.

РОЛЬ АЗОТНОГО ДЕФЕКТА В ГРАФЕНОЙ СЕТКЕ В СТАБИЛИЗАЦИИ АТОМОВ
МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА
ИЗ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

Булушева Л.Г.¹, Булушев Д.А.^{1,2}, Окотруб А.В.¹

¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

E-mail: bul@niic.nsc.ru

Замещение атома углерода графеновой сетки на азот может значительным образом изменить реакционную способность материала и улучшить его характеристики, связанные с этим аспектом. В частности, наши исследования показали, что Pd на азотсодержащем углеродном (CN_x) носителе является более эффективным катализатором разложения муравьиной кислоты, чем Pd на чистом углеродном носителе той же морфологии [1]. Сравнительное исследование носителей и каталитических систем методом РФЭС и NEXAFS после восстановления водородом в камере рентгеновского спектрометра выявило наличие компонент, отвечающих Pd-N связи, что было связано со стабилизацией атомов металла азотным дефектом. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения подтвердила наличие металла на углеродной сетке в атомной форме. Для выявления типов азотных дефектов, которые наиболее эффективно взаимодействуют с Pd, Pt и Ru, проведены квантово-химические расчеты модельных систем в приближении теории функционала плотности [2]. Независимо от типа дефекта, энергия связи с CN_x увеличивается в ряду Pd < Pt < Ru. Показано, что Pd и Pt не взаимодействуют с трехкоординированным азотом, который непосредственно замещает углерод графеновой сетки, а локализуются над центром ближайшей углеродной связи. Все рассмотренные металлы предпочитают присоединяться к двухкоординированному азоту, расположенному на границе вакансии или крае графеновой сетки. Однако, только присоединение атома металла к двум атомам азота на краю сетки обеспечивает разложение муравьиной кислоты с выделением газообразного водорода.

1. Bulushev D.A., Zacharska M., Shlyakhova E.V., Chuvilin A.L., Guo Y., Beloshapkin S., Okotrub A.V., Bulusheva L.G., *ACSCatal.*, **2016**, 6, 681-691.

2. Bulushev D.A., Zacharska M., Lisitsyn A.S., Podyacheva O.Yu., Hage F.S., Ramasse Q.M., Bangert U., Bulusheva L.G., *ACSCatal.*, **2016**, 6, 3442-3451.

СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ПТФЭ-ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИИ
ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
И ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Ваганов-Вилькинс А.А.^{1,2}, Руднев В.С.^{1,2}, Устинов А.Ю.^{1,2}

¹ Институт химии ДВО РАН, Владивосток

² Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

E-mail: provolento@mail.ru

Гибридные полимер-оксидные слои на металлах представляют интерес как защитные, биоинертные или гидрофобные системы. Одним из методов формирования гибридных покрытий на титане и алюминии является плазменно-электролитическое окисление (ПЭО) [1-3]. Применение нами в качестве эмульгатора силоксан-акрилатной эмульсии позволило получить стабильные во времени водные электролиты-эмульсии с отрицательно заряженными мицеллами, содержащими дисперсные частицы политетрафторэтилена (ПТФЭ). Сформированные в таких электролитах гибридные покрытия содержат политетрафторэтилен. Покрытия с частицами ПТФЭ по гидрофобным характеристикам близки к монолитному политетрафторэтилену [4]. По данным РФЭС поверхность сформированных покрытий включает в состав преимущественно

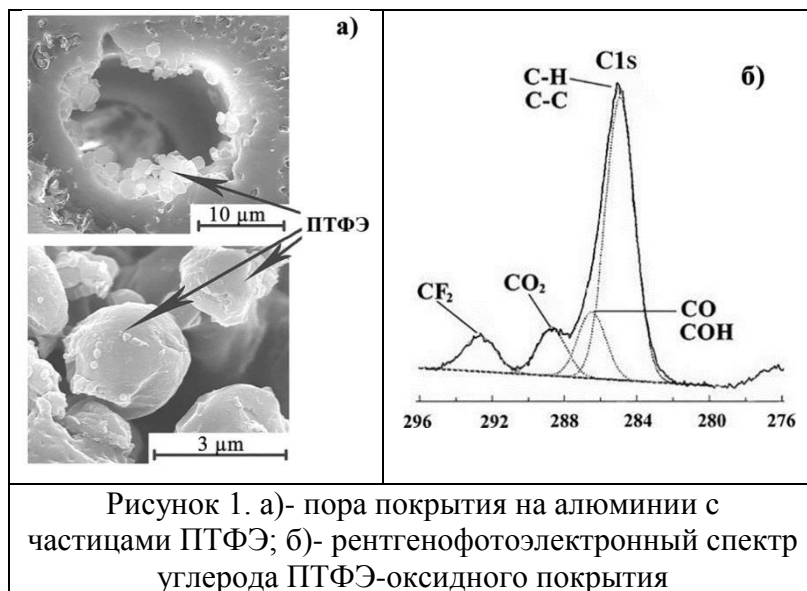


Рисунок 1. а)- пора покрытия на алюминии с частицами ПТФЭ; б)- рентгенофотоэлектронный спектр углерода ПТФЭ-оксидного покрытия

алифатический углерод (связи С-С, С-Н), окисленный углерод, присутствуют пики CF₂, подтверждающие наличие в покрытиях ПТФЭ. По данным хромато-масс-спектрометрического анализа, полученные гибридные покрытия содержат силоксан-акрилатный сополимер, политетрафторэтилен, а также

продукты их деструкции.

1. Guo J., Wang L., Wang S.C. et al. // J. Mater. Science. 2009, 44. p. 1998-2006.
2. Wang Y.M., Jiang B.L., Lei T.Q., Guo L.X. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 246. P. 214-218.
3. Lv G.-H., Chen H., Gu W.-C. et al. // Current Appl. Phys. 2009. V9. N2. P. 324-328.
4. Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Недозоров П.М. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2013. – Т. 49, № 1. – С. 95–103.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ГЕКСАГАЛОГЕНИДОВ Sb(III) И Te(IV)
С КАТИОНАМИ ЦЕЗИЯ, ГУАНИДИНА И N,N'-ДИФЕНИЛГУАНИДИНА
ПО ДАННЫМ МЕТОДОВ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ
И ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Доценко А.А., Вовна В.И., Короченцев В.В.

¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

E-mail: xelite@mail.ru

Одними из современных материалов, образующих в твердом состоянии молекулярные кристаллы, являются комплексы гексагалогенидов сурьмы(III) и теллура(IV) с внешнесферными катионами цезия, гуанидиния и дифенилгуанидиния.

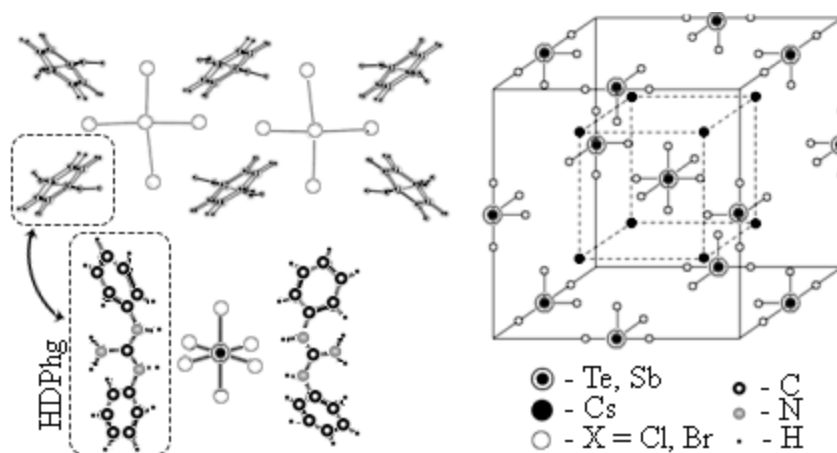


Рис. 1 Структура модельных кластеров

Данные кристаллы обладают люминесцентными, нелинейными оптическими и диэлектрическими свойствами, что позволяет применять их в современных люминесцентных лампах, плазменных дисплейных панелях, полимерных матрицах, а также в устройствах модуляции и сканирования оптического излучения. Люминесцентные свойства данных объектов определяются преимущественно ионами металла с ртутеподобной конфигурацией электронов ns^2 , а за люминесценцию ответственны переходы между sp -возбужденными 3P_j и s^2 -основным 1S_0 состояниями. Однако существующая теория люминесценции применима только для ионов металлов с s^2 -конфигурацией. Это связано с тем, что $5s$ -АО гибридизованы с групповыми орбиталями галогенов, а правила отбора оптических переходов и локализация электронных состояний требуют использования теории симметрии волновых функций. Применяя совокупность методов квантово-химического моделирования и РФЭС, определены особенности электронного строения и механизм люминесценции данных кристаллов в кластерном приближении.

ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ТРИС-БЕНЗОИЛАЦЕТОНАТА EU(III).
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Емелина Т.Б., Мирочник А.Г., Петроченкова Н.В., Шишов А.С.

Институт химии ДВОРАН, Владивосток

E-mail: maks-im2@mail.ru

В настоящее время проводятся интенсивные исследования в области разработки полифункциональных материалов, обладающих оптическими хемосенсорными свойствами. Перспективными соединениями для получения хемосенсоров являются, в частности, лантанидсодержащие комплексные соединения. Особенности люминесцентного поведения комплексов Eu^{3+} позволяют регистрировать тонкие изменения строения координационной сферы редкоземельного иона при внешнем воздействии [1].

Нами установлено, что действие паров аммиака на трис-бензоилацетонат Eu(III) состава $\text{Eu(ВА)}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приводит к заметному увеличению интенсивности люминесценции Eu(III) . С использованием методов квантовой химии предложен механизм влияния молекул аммиака на интенсификацию люминесценции Eu(III) .

Квантовохимические вычисления методом DFT проводились с использованием программного комплекса GAMESS. Базисный набор ECP52MWB с соответствующим 52MWB псевдопотенциалом был использован для атома европия, и соответствующие MWB базисы – для легких атомов. Начальные геометрические параметры были взяты из экспериментальных данных и затем полностью оптимизированы.

Расчеты показывают, что вода удерживается в координационной сфере европия за счет водородной связи с атомом кислорода одного из лигандов ВА. При подходе к комплексу $\text{Eu(ВА)}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ молекулы аммиака образуется прочная связь $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{NH}_3$. Образование аддукта $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{NH}_3$ уменьшает количество колебательных степеней свободы связи О-Н, в частности, снижается интенсивность деформационных колебаний молекулы H_2O и исчезают либрации молекулы воды.

Таким образом, проведенное квантово-химическое моделирование позволяет выявить механизм сенсорного эффекта: блокирование процесса тушения люминесценции Eu(III) на высокочастотных О-Н колебаниях молекулы воды в координационной сфере европия приводит к люминесцентному отклику при воздействии аналита.

1. A.G.Mirochnik, N.V.Petrochenkova, A.S.Shishov, B.V.Bukvetskii, T.B.Emelina, A.A.Sergeev, S.S.Voznesenskii. Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. DOI: 10.1016/j.saa.2015.11.004.

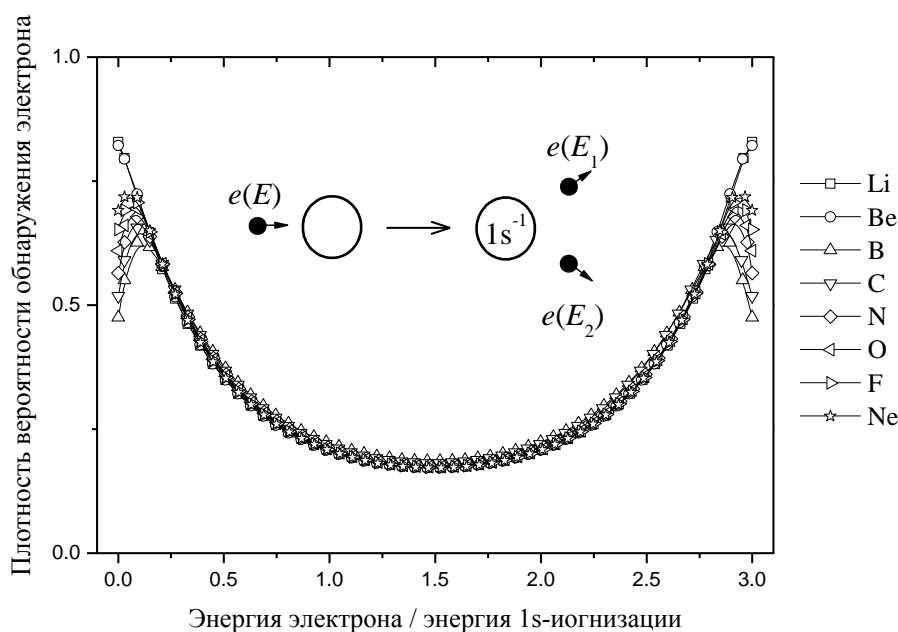
ДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ МЕЖДУ ДВУМЯ ЭЛЕКТРОНАМИ КОНЕЧНОГО СОСТОЯНИЯ
ПРИ ИОНИЗАЦИИ АТОМА ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

Кочур А.Г., Чайников А.П., Явна В.А.

Ростовский государственный университет путей сообщения, Ростов-на-Дону

E-mail: agk@rgups.ru

Сечения $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -ионизации электронным ударом, а также распределения электронов конечного состояния по энергиям рассчитаны в первом Борновском приближении на Паули-Фоковских волновых функциях для атомов второго ряда от Li до Ne. Распределения по энергии выбитых электронов имеют сходный характер для всех атомов второго ряда и зависят от величины избыточной энергии, делимой между двумя электронами.



Предложены аналитические формулы для плотностей вероятности $\rho(E_1, E)$ обнаружения выбитого электрона с энергией E_1 при заданных энергиях налетающего электрона E , хорошо аппроксимирующие $\rho(E_1, E)$ на больших интервалах E [1].

Полученные аналитические выражения для $\rho(E_1, E)$ могут быть использованы при Монте-Карло моделировании процессов в веществе и тканях живых организмов под действием ионизирующего излучения.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ: проект RFMEFI60714X0110.

1. Kochur A.G., Chaïnikov A.P., Yavna V.A. *Europhys J. D.* **2016**, 70: 70

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА ТЕРБИЯ(III) Tb(NO₃)₃ГМФА₃:
РФЭС, ТФП, CASSCF

Курбатов И.А.¹, Чередниченко А.И.^{1,2}, Мирочник А.Г.², Жихарева П.А.²

¹ Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

² Институт химии ДВО РАН, Владивосток

E-mail: kurbatov@ich.dvo.ru

В данной работе методами РФЭС и квантовой химии изучено электронное строение комплекса Tb(NO₃)₃ГМФА₃ (ГМФА – OP(N(CH₃)₂)₃), обладающего интенсивной люминесценцией. Квантово-химическое моделирование соединения проводилось в программном пакете FireFly (PCGAMESS) с помощью метода DFT/PBE0 с псевдопотенциалом и базисом ECPXMBW (X=54 для Tb; 47 для La). Для расчета вертикальных потенциалов ионизации 4f электронов Tb³⁺ была использована методика CASSCF/XMCQDPT2 [1] с псевдопотенциалом и базисом ECP28MBW для Tb³⁺. Для легких атомов использован базис 6-31G**. Проведено сопоставление валентной зоны РФЭ спектра Tb(NO₃)₃ГМФА₃ со спектром изоструктурного комплекса лантана (рис. 1). В расчете методом DFT, замена иона РЗЭ слабо влияет на положение одноэлектронных уровней в валентной области, при этом наблюдаются серьезные изменения структуры экспериментальных РФЭ спектров, что говорит о высоком вкладе 4f-электронов иона тербия в валентную область РФЭС.

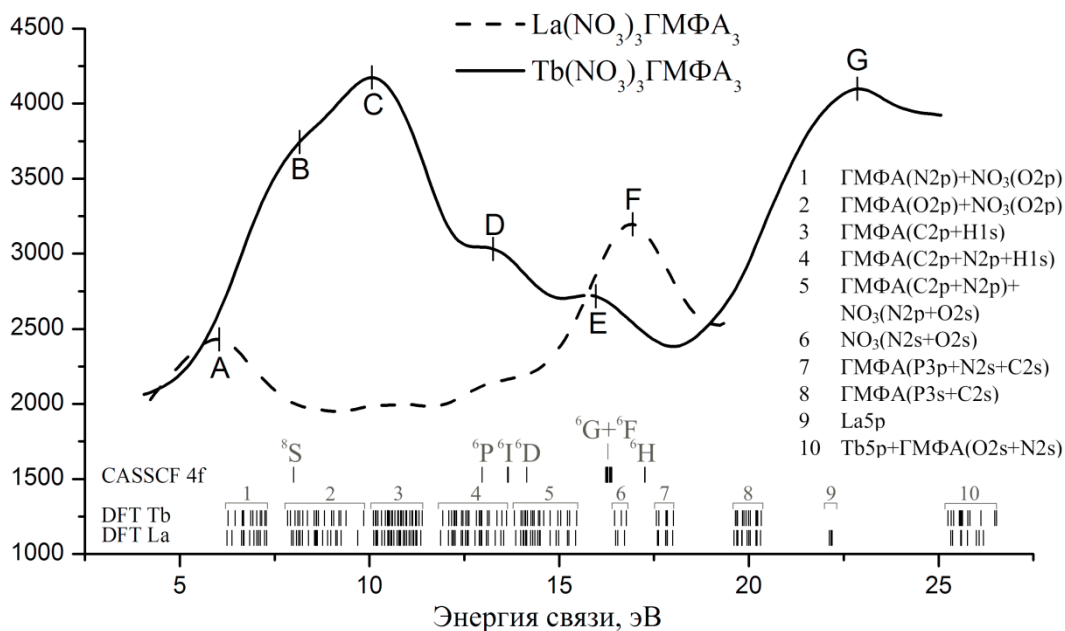


Рисунок 1. Валентная область РФЭ спектра комплексов ионов Tb³⁺ и La³⁺.

1. Granovsky A. A., J. Chem. Phys., **2011**, 134, 214113.

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛ С ПРИМЕНЕНИЕМ АНАЛОГОВ СООТНОШЕНИЯ
НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

Морев И. А.

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

E-mail: morev.ia@dvfu.ru

Сегодняшний уровень развития теории не позволяет вычислять характеристики химических систем путем прямого решения уравнений квантовой механики с достаточной точностью. Модельные подходы, вполне отражающие изменения свойств молекул в пределах рядов подобия, теряют адекватность вне этих пределов. Точность совпадения результата вычисления с экспериментальным значением существенно зависит от искусства подбора значений модельных параметров. Известны аналитические соотношения [см. напр. 1], обобщающие известное неравенство неопределенности, а также попытки применения их для качественных оценок в физике ядра и частиц. Успешность этих работ пока не вдохновляет специалистов в области квантовой химии.

Нами построен ряд аналитических соотношений аналогичных [1], позволяющих вести неэмпирическую оценку молекулярных характеристик, в т. ч. электрофизических характеристик второго порядка [2]. Эти характеристики важны для интерпретации интенсивностей в рамановских спектрах, изменений электронной структуры молекул в сильных полях и на поверхностях и др. Проведенные нами неэмпирические оценки компонент тензора статической поляризуемости ряда простых и многоатомных молекул показали вполне удовлетворительную точность (в пределах 5-20% отклонения от экспериментальных значений). При этом мы не применяли известные методы теории возмущений, а для моделирования волновых функций выбирали наиболее простые квантово-химические базисы (плавающие гауссианы). Расчеты характеристик в расширенных квантово-химических базисах привели к значительному улучшению оценок [3]. Время расчёта и ресурсы ЭВМ незначительны в отличие от расчёта в рамках традиционных методов теории возмущений.

1. Додонов В.В., Манько В.И. Обобщения соотношений неопределенности в квантовой механике // Инварианты и эволюция нестационарных квантовых систем (Труды ФИАН; т.183). – М.: Наука, 1987. – С. 5-181.
2. Морев И.А. Расчёты физических характеристик молекул с применением эволюционного подхода. Автореф. канд. дисс. – Л.: ЛГУ, 1988. – 17 с.
3. Морев И.А., Фалалеев А.Г. Вариационное определение характеристик квантовых систем, исключая суммирование по состояниям. // Примен. физ. и мат. методов в иссл. строения вещ-ва. Сб. тр. Всесоюз. конф. ДВГУ: Владивосток, 1990. – С.7-9.

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И УСТОЙЧИВОСТЬ
В РАСТВОРЕ ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ АЗА-BODIPY

Бумагина Н.А., Нуранеева Е.Н., Антина Е.В., Березин М.Б.

Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук, Иваново
E-mail: nad@isc-ras.ru

В докладе обсуждаются особенности синтеза тетрафенилзамещенного BF_2 -аза-дипиррометена и его дибромированного аналога (соединения **1** и **2**) и влияние тяжелых атомов брома на спектральные свойства и фотостабильность комплексов в растворах. Наиболее интенсивная S^0-S^1 -полоса в ЭСП комплексов имеет $\lambda_{\text{max}}^{\text{погл}}$ в областях 643–653 нм (**1**) и 641–646 нм (**2**), в ближней к УФ-области при 475–478 нм (**1**) и 504–511 нм (**2**) расположена уширенная низко интенсивная S^0-S^2 полоса с, в ближней УФ области в районах 307–308 нм (**1**) и 282–287 нм (**2**) присутствует более интенсивная полоса, характерная для арилзамещенных соединений. Отмечена противоположная направленность сольватохромного эффекта неполярного растворителя: гипсохромный (до 4 нм) для **1** и bathохромный (до 5 нм) для **2** сдвиг максимума первой полосы ЭСП растворов в циклогексане по сравнению с растворами в спиртах. Бромирование не влияет на положение полосы испускания ($\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}} = 674$ нм для **1** и **2** в циклогексане), но на порядок снижает интенсивность флуоресценции **2** по сравнению с **1**. В циклогексане и спиртах краситель **1** стабилен на свету в течение нескольких месяцев. ЭСП растворов **2** в циклогексане и др. неполярных растворителях так же долго сохраняются неизменными, однако растворы **2** в спиртах и ДМФА обесцвечиваются менее чем за 24 ч. Как видно из рис. 1, в ЭСП пропадает поглощение при 641 нм и усиливается в ближнем УФ диапазоне при 286 нм, что свидетельствует о практически полном разрушении хромофора до неокрашенных непредельных или ароматических продуктов.

Таким образом, введение атомов брома в 2,6-положениях дифторо-тетрафенил-аза-дипиррометенобора(III) существенно ослабляет флуоресценцию, значительно снижает стабильность в полярных растворителях, но не влияет на высокую стабильность аза-BODIPY в инертных неполярных органических средах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ № 16-33-00611 мол_а.

IN SITU ФОТОЭЛЕКТРОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРЯДА
СУПЕРКОНДЕНСАТОРА

Окотруб А.В., Сысоев В.И., Городецкий Д.В., Попов К.М., Архипов В.Е., Булушева Л.Г.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: spectrum@niic.nsc.ru

Монослой графита – графен, является прочной и электропроводящей пленкой, что создает возможность ее использования в качестве мембран в электрохимических ячейках для изучения электрохимических процессов [1]. Изготовление таких ячеек и процесс измерения фотоэлектронных спектров является достаточно не простым делом. Нами предпринята попытка создания плоского конденсатора из пленки фторида графита, поверхность которого обработана лазерным излучением для восстановления графеновых слоев. Таким образом, поверхностный слой, толщиной несколько нанометров, является электродом, под которым находится слой твердого электролита из молекул H_3PO_4 в межслоевом пространстве фторида графита. Измерения были проведены на Российско-Германском канале источника синхротронного излучения BESSYII. Конденсатор был размещен на переносной подложке манипулятора и заряжался до напряжения несколько вольт в камере подготовки образца. Через 3 минуты образец был помещен в аналитическую камеру. Были проведены измерения $C1s$ спектра поверхности заряженного конденсатора, которые продемонстрировали систематический сдвиг полосы за время измерения в сторону уменьшения энергии примерно на 1 эВ. Через 15-20 минут спектр вернулся в исходное положение. Еще более значительные изменения в процессе разряда конденсатора наблюдались для фотоэлектронных спектров валентной полосы. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о сложных нелинейных процессах перераспределения заряда на поверхности суперконденсатора при саморазряде.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ XANES ЗА К-КРАЕМ Mn ДЛЯ ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА - БОРОГИДРИДА МАРГАНЦА В ПРОЦЕССЕ ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА

Панкин И.А.¹, Гуда А.А.¹., В.П. Дмитриев², А.В. Солдатов¹

¹ Южный федеральный университет МИЦ «Интеллектуальные материалы»,

Ростов-на-Дону, E-mail: ilya-loko399@yandex.ru

² Европейский центр синхротронных исследований ESRF, Гренобль, Франция

В настоящей работе исследуется процесс десорбции водорода для борогидрида марганца $Mn(BH_4)_2$. Обладая пористой структурой, исследуемый материал, рассматривается в качестве твердотельной системы хранения водорода. Проведены измерения рентгеновских порошковых дифрактограмм, а также спектров рентгеновского поглощения XANES за К-краем Mn в in-situ в интервале температур от 30 °С до 170 °С. При увеличении температуры до 120 °С дифракционные максимумы, соответствующие пористой кристаллической фазе, исчезают. По данным TGA анализа исследуемый материал выделяет до 10 % масс. Н в температурном интервале от 120 °С до 150 °С[1]. В аналогичном температурном интервале наблюдаются существенные изменения в спектрах рентгеновского поглощения XANES за К-краем Mn. XANES спектры были измерены в режиме выхода флуоресценции. Специальные поправки позволяют учесть самопоглощение в образце.

С целью моделирования процесса десорбции водорода, проведена оптимизация атомной структуры для моделей ячеек $Mn(BH_4)_2$ с различной концентрацией атомов водорода. Для полученных наиболее вероятных структурных моделей проведено моделирование XANES спектров за К-краем Mn методом конечных разностей в полном потенциале (FDMNES)[2]. Теоретические кривые получены путем моделирования спектров для всех неэквивалентных позиций атомов Mn в ячейке, с дальнейшим усреднением с соответствующими весовыми коэффициентами.

Теоретические кривые, рассчитанные для структурных моделей содержащих 100% Н и 0% Н в ячейке, хорошо согласуются с экспериментальными кривыми, полученными до ($T=30^\circ\text{C}$) и после ($T= 140^\circ\text{C}$) нагрева образца, соответственно. Теоретические спектры, рассчитанные для наиболее низкоэнергетических структурных моделей, полученных с помощью эволюционного алгоритма[3] для системы Mn-B, также демонстрируют хорошее согласие с экспериментальным XANES спектром для образца после нагрева. Расчет функций радиального распределения показал, что наилучшее согласие с

экспериментальной кривой получено для структурных моделей, для которых максимумы RDF функций Mn-ВиMn-Mn в ближайших координационных сферах демонстрируют аморфный характер упорядочения, что хорошо согласуется с уширением и последующим исчезновением дифракционных максимумов при нагревании образца.

Таким образом, моделирование XANES спектров за K-краем Mn для наиболее стабильных структурных моделей, в сравнение с экспериментальным спектром, полученным после нагрева образца, подтверждают аморфный характер атомного упорядочения в исследуемом образце в результате десорбции водорода, а также позволяют определить интервал усредненных межатомных расстояний в ближайших координационных сферах Mn-Mn и Mn-B равный 2.08-2.17 Å и 2.59-2.88 Å соответственно.

1. Varin, R.A., et al., Mechano-chemical synthesis of manganese borohydride ($\text{Mn}(\text{BH}_4)_2$) and inverse cubic spinel (Li_2MnCl_4) in the ($n\text{LiBH}_4 + \text{MnCl}_2$) ($n = 1, 2, 3, 5, 9$ and 23) mixtures and their dehydrogenation behavior. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. **37**(21): p. 16056-16069.
2. Guda, S.A., et al., Optimized finite difference method for the full-potential XANES simulations: application to molecular adsorption geometries in MOFs and metal-ligand intersystem crossing transients. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2015.
3. Glass, C.W., A.R. Oganov, and N. Hansen, USPEX—Evolutionary crystal structure prediction. *Computer Physics Communications*, 2006. **175**(11-12): p. 713-720.

РАДИКАЛОИДНЫЕ СОСТОЯНИЯ КИСЛОРОДА КАК АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ.
НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПОИСКУ И АНАЛИЗУ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ
И СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ

Рузанкин С.Ф.¹, Овчинников Д.А.², Шубин А.А.¹, Ковальский В.Ю.¹, Зильберберг И.Л.¹

¹*Институт катализа им. К.Г. Борескова СО РАН, Новосибирск*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

E-mail: ruzankin@catalysis.ru

Загадка сверхвысокой активности феррил-иона $[\text{FeO}]^{2+}$ в оксигеназах и искусственных окислителях в активации С-Н связей объясняется тем, что реакция проходит в этих системах через т.н. оксильное состояние $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}^{\bullet}$.

Так барьеры отрыва водорода на группе FeO наиболее реакционноспособного тетрамерного комплекса в феррильном и оксильном состоянии оказались равны 25 и 5 ккал/моль, соответственно [1]. Для идентификации оксильных и феррильных состояний нами предложена схема анализа спин-поляризованных решений в базисе парных орбиталей (ПО) [2], позволяющая разделить вклады, отвечающие за спиновую делокализацию неспаренных электронов и спиновую поляризацию, связанную с расщеплением электронных пар. Анализ спиновой плотности тетрамерного комплекса позволяет отличать активное оксильное состояние кислорода по отрицательной поляризационной части спиновой плотности на кислороде. Разработана также схема оценки веса феррильных и оксильных состояний в DFT решениях.

Нами разработаны и программно реализованы также схема оценки веса феррильных и оксильных состояний в DFT решениях и новые уравнения для прямого вычисления ПО [3], позволяющие находить большее количество спинполяризованных решений, чем это возможно в стандартных квантовохимических пакетах.

1. Shubin A.A., Ruzankin S.Ph., Zilberberg I.L., Parmon V.N., *Chem. Phys. Lett.*, **2015**, 640, 94–100.
2. Ruzankin S.Ph., Lyskov I., Zilberberg I.L., *Int. J. Quantum Chem.*, **2012**, 112 3052–3058.
3. Zilberberg I.L., Ruzankin S.Ph., *Phys. Rev. A*, 2010, 82, 042505-1-5.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ γ -ЗАМЕЩЕННЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ДИФТОРИДА БОРА

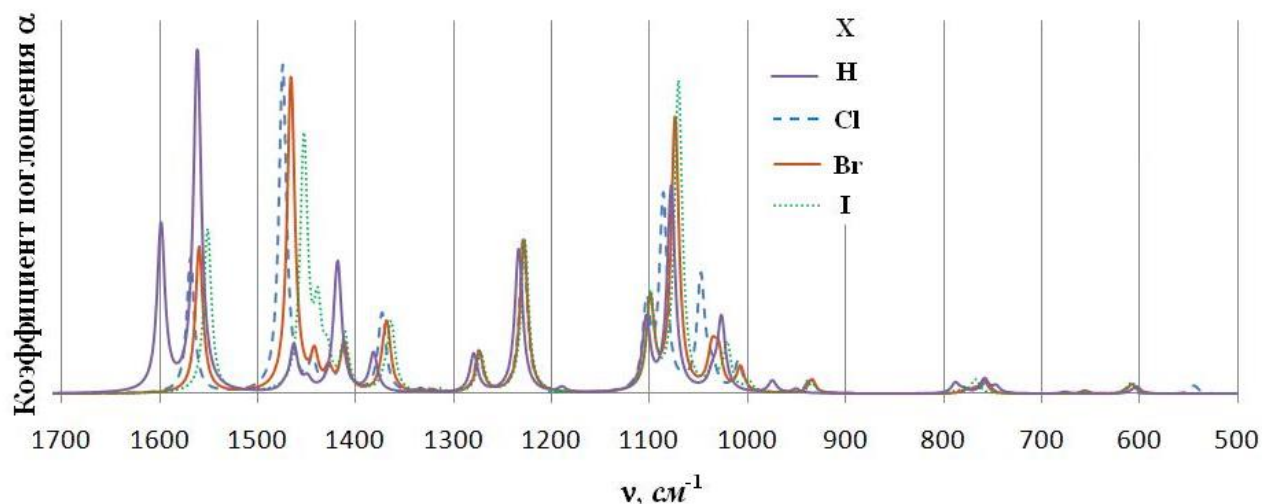
Рябченко О.Б., Куартон Л.А.

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

E-mail: ryabchenko.ob@dvfu.ru

Несмотря на то, что β -дикетонатные комплексы дифторида бора активно изучаются различными методами [1], извлечена только малая доля уникальной информации, которая содержится в колебательных спектрах их γ -замещенных производных.

Исследованы инфракрасные спектры комплексов типа $F_2B(aaX)$ ($X = H, Cl, Br, I$) в кристаллическом состоянии. На основании расчетов методом DFT/B3LYP в базисе 6-311G(d, p) выполнено детальное отнесение полос поглощения [2, 3]. Учет ангармоничности выполнялся простым масштабированием. Чтобы корректно моделировать спектры для наглядного сопоставления с экспериментальными, мы провели расчёты нормальных колебаний для комплексов разного изотопного состава по B, Cl и Br во всех возможных комбинациях. Результирующий спектральный контур представили как сумму полос с интенсивностями скорректированными пропорционально содержанию данного сочетания изотопов в реальной молекулярной системе. Полученные спектры представлены на рисунке.



Обсуждено влияние различных факторов на положения ИК-полос.

1. Федоренко Е.В. β -Дикетонаты дифторида бора: молекулярный дизайн и фотоиндуцированные процессы. Диссертация на соискание уч.ст. д.х.н. Владивосток. 2015, 383 с.
2. Granovsky Alex A., Firefly version 8, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
3. Basis Set Exchange: <https://bse.pnl.gov/bse/portal>.

ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА
АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА И БРОМОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ДИФТОРИДА БОРА

Самойлов И.С., Тихонов С.А.

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

E-mail: samoylov125rus@mail.ru

β -Дикетонаты бора обладают интенсивной люминесценцией и находят применение в качестве лазерных красителей, органических светодиодов, активных компонентов солнечных коллекторов и других функциональных материалов. Необходимость синтеза новых люминофоров определяет актуальность исследований электронного строения хелатов бора. Сопоставление результатов полученных методами ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии и квантовой химии дает однозначную информацию об электронной структуре двух β -дикетонатов дифторида бора.

Ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры паров исследованных комплексов получены на модифицированном электронном спектрометре ES-3201 с монохроматическим источником излучения He I ($h\nu = 21,2$ eV) [1]. Выбор расчетного метода основан на успешном применении приближения теории функционала плотности для интерпретации фотоэлектронных спектров хелатов бора [2]. Расчеты велись с помощью пакета программ Firefly 8.1.G с использованием трехпараметрического обменно-корреляционного функционала B3LYP и базисного набора TZVPP.

Для ацетилацетоната дифторида определено влияние комплексообразователя BF_2 на электронную структуру. Две верхние заполненные молекулярные орбитали (МО) локализованы преимущественно на хелатном цикле. Для третьей и семи последующих орбиталей расчет показал смешивание π - и n -МО хелатного лиганда с орбиталями F 2p. Добавление атома Br в γ -положении приводит к смешиванию МО хелатного цикла и орбиталей Br 4p. На основании расчетных результатов интерпретирован ультрафиолетовый фотоэлектронный спектр ацетилацетоната дифторида бора (энергии от 9 до 16 эВ).

1. Борисенко А.В. Электронное строение и фотоэлектронные спектры шестичленных хелатных комплексов бора со связью B-O и B-N: *Дис... канд. хим. наук. Владивосток: ДВГУ физико-технический институт, 1990. С. 203.*
2. Osmushko I.S., Vovna V.I., Tikhonov S.A., Chizhov Y.V., Krauklis I.V., *International Journal of Quantum Chemistry*, **2016**, 116, 325–332.

ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ БОРА

Тихонов С.А., Вовна В.И.

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

E-mail: allser@bk.ru

Хелатные комплексы бора обладают рядом ценных физико-химических свойств и находят применение в качестве лазерных красителей, органических светодиодов, активных компонентов солнечных коллекторов, противовирусных препаратов и других функциональных материалов. Наличие важных потребительских свойств комплексов бора определяет актуальность исследований их электронного строения. Сопоставление результатов полученных методами ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии и теории функционала плотности позволило получить достоверную информацию об электронной структуре 26 хелатов бора.

Оптимизация геометрии и расчет электронной структуры велись с помощью программного пакета Firefly, с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP и базисного набора TZVPP. Выбор расчетного метода основан на успешном применении метода теории функционала плотности для интерпретации фотоэлектронных спектров комплексов бора [1]. Теоретические энергии ϵ_i и экспериментальные ЭИ_i сопоставлены с использованием расширенной теоремы Купманса $\text{ЭИ}_i = -\epsilon_i + \delta_i$.

С целью определения эффектов замещения гетероатомов в хелатном лиганде проведен сравнительный анализ электронной структуры трех модельных соединений. В ряду модельных соединений наблюдается одинаковый характер для НОМО. Орбиталь НОМО-1 азотосодержащих модельных соединений определяется наличием неподеленных пар азота. В ряду исследованных комплексов определено влияние ароматических заместителей на электронную структуру. Для имидоиламидинатых комплексов, в отличие от формазанатов и β -дикетонатов, обнаружено отсутствие заметного смешивания π -орбиталей хелатного и бензольных циклов. Показано, что в области энергий до 11 эВ расчетные результаты хорошо воспроизводят интервалы энергии между ионизованными состояниями комплексов. Среднее отличие теоретических и экспериментальных энергий ионизации составляет 0,06 эВ.

1. Osmushko I.S., Vovna V.I., Tikhonov S.A., Chizhov Y.V., Krauklis I.V., *International Journal of Quantum Chemistry*, **2016**, 116, 325–332.

УТОЧНЕНИЕ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ И ОСОБЕННОСТЕЙ ОКОЛОКРАЕВОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ МОНООКСИДА ОЛОВА

Чувенкова О.А.¹, Домашевская Э.П.¹, Курганский С.И.¹, Рябцев С.В.¹, Юраков Ю.А.¹,
Манякин М.Д.¹, Дубровский О.И.¹, Овсянников Р.², Марченко Д.В.², Cui Yitao³,
SonJin-Young³, OjiHiroshi³, Турищев С.Ю.¹

¹Воронежский госуниверситет, Воронеж, tsu@phys.vsu.ru

² Helmholtz-Zentrum Berlin, Albert-Einstein-Str. 15, 12489, Berlin, Germany.

³ JSRI / SPring8, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan

Анализ физико-химического состояния структур системы олово-кислород методами рентгеновской и электронной спектроскопии часто затруднен из-за неоднозначности в определении энергии связи основных уровней Sn 3d и O1s монооксида олова и отсутствия достоверных данных о тонкой околокраевой структуре спектров XANES в силу естественной деградации нестабильного в нормальных условиях SnO.

В работе использовались химически чистые эталонные образцы металлической фольги Sn, монооксида SnO и диоксида олова SnO₂ тетрагональной модификации (Alfa Aesar). Для изучения образцов применялись методы XANES и XPS в ультрамягкой (до 1000 эВ) и более жесткой (3000-8000 эВ) областях. Использовалось высокоинтенсивное излучение синхротронов BESSYII (Германия), SRC (США) и Spring-8 (Япония). Расчет спектров XANES проводился с использованием моделирования суперячейки и основной дырки с помощью программного пакета Wien2k в рамках метода линеаризованных присоединенных плоских волн.

Показано, что частички эталонного порошка SnO покрыты слоем SnO₂ (порядка 1 нм). Энергия связи Sn 3d_{5/2} для SnO составляет 486.1 эВ, диоксида олова 487.0 эВ, металлического олова 484.9 эВ. Энергия связи O 1s уровня для монооксида олова составляет 530.1 эВ, диоксида олова 531.0 эВ. Проведено сопоставление экспериментальных и рассчитанных Sn M_{4,5} и SnL₃XANES спектров SnO с данными для SnO₂ и Sn, обладающих характерным распределением тонкой структуры.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы, Проекты № 1606, Задание № 3.1868.2014/К. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и правительства Воронежской области в рамках научного проекта № 16-42-360612 p_a.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК И МЕЖФАЗОВЫХ ГРАНИЦ
В МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСИСТЕМАХ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ

Филатова Е.О.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

E-mail: elenaofilatova@mail.ru

Основной тенденцией современного развития высоких технологий является переход к нанометровому масштабу синтезируемых структур и слоев. Развитие нанотехнологий требует развития новых адекватных методов изучения и диагностики химического состава и атомного строения таких материалов, и особенно многослойных наносистем, в которых возрастает роль межфазовых границ. Уменьшение топологических размеров многослойных структур ведет к существенному увеличению роли процессов, происходящих на межфазовой границе, таких как интердиффузия и химическая реакция, приводящих к формированию тонких интерслоев. Образовавшиеся промежуточные слои могут существенно влиять на основные характеристики приборов.

Методы рентгеновской спектроскопии и, в особенности, фотоэлектронной спектроскопии высоких энергий, рефлектометрии мягких и жестких рентгеновских лучей и рентгеновской эмиссионной спектроскопии с разрешением по глубине имеют в этом отношении несомненный потенциал. Все перечисленные методы являются неразрушающими и позволяют проводить исследования с высоким разрешением по глубине. Будут рассмотрены физические принципы перечисленных методов, подходы, позволяющие анализировать фазовый и химический состав многослойных структур, а также их применение к технологически важным металл-диэлектрик-металл (полупроводник) системам.

ОСТОВНЫЕ УРОВНИ ФОСФОРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ КРАТНЫЕ СВЯЗИ P=C, P≡C И P=P

Харченко В.И., Чередниченко А.И.

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

Институт химии ДВО РАН, Владивосток

E-mail: vikharchenko@ich.dvo.ru

Высокая реакционная способность соединений низкокоординированного фосфора обуславливает их широкое применение в качестве лигандов в химии комплексных соединений переходных металлов для получения новых материалов. Электронные характеристики фосфорсодержащих соединений могут влиять на строение образуемых ими комплексов, а также на функциональные свойства материалов [1, 2].

Взаимосвязь реакционной способности с энергиями остовных уровней и другими характеристики электронного строения фосфаалкенов $R^1P=CR^2R^3$ ($R^1, R^2, R^3 = H, F, SiMe_3, NMe_2$), фосфаалкинов $P≡CR$ ($R = H, F, SiMe_3, NMe_2$), дифосфенов $RP=PR$ ($R = H, F, SiMe_3, NMe_2$) и дифосфабутадиенов $HP=CH-NC=PH$, $HP=CH-P=CH_2$ и $H_2C=P-P=CH_2$ изучена методами Хартри-Фока HF/CIS/6-311++G(d,p) и функционала плотности DFT/TDDFT/PBE0/6-311++G(d,p).

Установлено, что реакционная способность соединений двухкоординированного фосфора коррелирует с изменением энергий остовных уровней и с характеристиками валентных и возбужденных электронных уровней. Тип заместителя существенно влияет на физико-химические свойства молекулярных систем, содержащих кратные связи P=C, P≡C и P=P. Показано, что величина химического сдвига остовных уровней фосфора позволяет оценить характеристики электронного строения данных соединений и их реакционную способность в реакциях образования комплексов с переходными металлами. Согласно полученным результатам, подбором соответствующих заместителей можно достичь требуемой модификации параметров электронного строения соединений данных классов и свойств новых функциональных материалов на их основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по государственному контракту № 2014/36 с ДВФУ (проект № 1137).

1. Oberg E., Orthaber A., Lescop C., Reau R., Hissler M., Ott S., *Chem.*, **2014**, 20, 8421-8432.
2. Falconer R.L., Russell C.A., *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 297, 146-167.

ВЗАИМОСВЯЗЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ БЕРИЛЛИЯ(II)

Харченко В.И., Чередниченко А.И.

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

Институт химии ДВО РАН, Владивосток

E-mail: vikharchenko@ich.dvo.ru

Бериллий, несмотря на высокую токсичность, обладает уникальными характеристиками, определяющими его широкое практическое применение в современных высокотехнологичных устройствах. Установлена способность соединений бериллия сильно изменять физико-химические свойства исходных молекул при образовании комплексов. Поэтому закономерен вопрос о возможности использования комплексов бериллия(II) в донорно-акцепторных молекулярных системах для получения материалов с перспективными фотохимическими свойствами. Интерпретация экспериментальных спектров комплексных соединений бериллия(II) является сложной задачей, поэтому корректное описание спектральных характеристик обязательно включает анализ данных квантово-химических расчетов [1].

Взаимосвязь электронного строения и спектральных параметров комплексов бериллия(II) BeL_2 ($L = \text{Acg}, \text{Macg}, \text{AA}, \text{ТФАА}$) и их ассоциатов $(\text{BeL}_2)_2$ изучена квантово-химическими методами Хартри-Фока HF/CIS/6-311++G(2d,2p) и функционала плотности DFT/TDDFT/PBE0/6-311++G(2d,2p) в газовой фазе и в водном растворе.

Согласно расчетным данным, образование ассоциатов данных комплексов $(\text{BeL}_2)_2$ значительно влияет на электронное строение и возбужденные состояния молекулярных систем. Установлено, что изученные комплексы и их ассоциаты термодинамически стабильны в газовой фазе и в водном растворе. При комплексообразовании с бериллием фотохимические свойства исходных соединений существенно изменяются. Полученные данные позволяют прогнозировать не только свойства комплексов бериллия(II) при подборе лигандов, но и свойства функциональных материалов на их основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по государственному контракту № 2014/36 с ДВФУ (проект № 1137).

1. Mykolayivna-Lemishko K., Montero-Campillo M.M., Mó O., Yáñez M., *J. Phys. Chem. A*, 2014, 118, 5720-5726.

ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ КОМПЛЕКСОВ ДИФТОРИДА БОРА:
ЭФФЕКТ ЗАМЕЩЕНИЯ ХЕЛАТНОГО КИСЛОРОДА АЗОТОМ

Харченко В.И., Чередниченко А.И.

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

Институт химии ДВО РАН, Владивосток

E-mail: vikharchenko@ich.dvo.ru

Устойчивый интерес к хелатным комплексам бора связан с их широким практическим применением в качестве перспективных оптических материалов [1]. Отнесение полос экспериментальных спектров комплексов дифторида бора зачастую неоднозначно, что обуславливает необходимость теоретических исследований влияния состава соединений на их структурно-спектральные характеристики.

Замещение хелатного кислорода азотом обозначает превращение бензоилацетоната дифторида бора, PhCOCHCOMeBF_2 (I) в 3-амино-1-фенил-2-бутен-1-онат дифторида бора, PhCOCHCNHMeBF_2 (II). Влияние данного замещения на характеристики возбужденных состояний изучено теоретически методами Хартри-Фока HF/CIS и функционала плотности DFT/TDDFT/PBE0 с базисным набором 6-311++G(2d,2p) с помощью программы GAMESS-US. Учет растворителя выполнен в рамках модели поляризуемого континуума (PCM).

Характеристики возбужденных синглетных и триплетных состояний соединений I и II, рассчитанные методами конфигурационного взаимодействия CIS и TDDFT/PBE0, согласуются с данными УФ поглощения и люминесценции, полученными методами электронной спектроскопии [1]. Учет растворителя в приближении PCM существенно влияет на расчетные параметры возбужденных состояний данных соединений, поэтому он необходим для корректной оценки спектральных характеристик. Введение азота в хелатный цикл кардинально изменяет состав и энергии возбужденных состояний комплекса дифторида бора, что проявляется в электронных спектрах. Полученные данные позволяют прогнозировать фотохимические свойства новых функциональных материалов на основе комплексов дифторида бора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по государственному контракту № 2014/36 с ДВФУ (проект № 1137).

1. Карасев В.Е., Мирочник А.Г., Федоренко Е.В., Фотофизика и фотохимия β -дикетонатов дифторида бора, Владивосток: Дальнаука, 2006, 163 с.

КАСКАДНЫЙ РАСПАД ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ АТОМА НЕОНА,
 ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ФОТОИОНИЗАЦИИ ВБЛИЗИ К-ПОРОГА

Чайников А.П., Кочур А.Г., Явна В.А.

Ростовский государственный университет путей сообщения, Ростов-на-Дону

E-mail: chaunikov.a.p@gmail.com

Рассчитаны оже-электронные спектры, спектры эмиссии фотонов (рис. 1) и зарядовые спектры выхода конечных ионов (табл. 1) при каскадных распадах состояний атома неона, образующихся в результате фотоионизации вблизи К-порога [1]. Учтены процессы дополнительных монопольных возбуждений и ионизации 2s- и 2p-электронов, сопровождающие начальную фотоионизацию и электронные переходы при распаде.

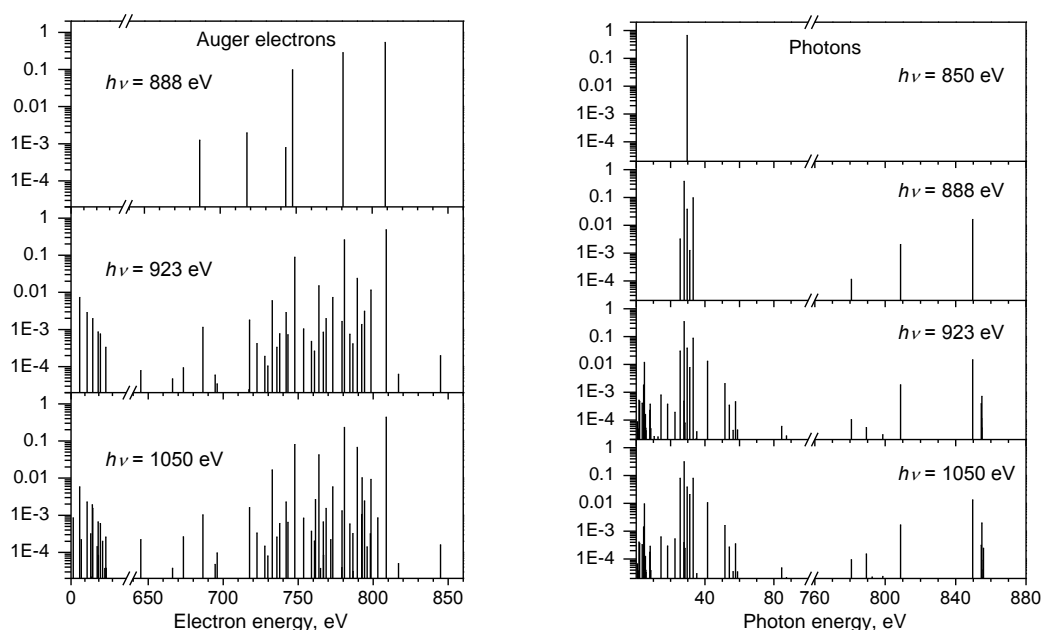


Рис. 1 Оже-электронные и фотонные спектры атома неона при фотоионизации.

Таблица 1. Вероятности образования ионов Ne^{q+} при фотоионизации.

Энергия ионизирующих фотонов, эВ	Ne ¹⁺	Ne ²⁺	Ne ³⁺	Ne ⁴⁺
888	0.073	0.923	0.004	0
923	0.072	0.859	0.069	0
1050	0.069	0.770	0.160	0.001

С увеличением энергии возбуждающих фотонов открываются каналы дополнительных возбуждений/ионизации, и спектры испускаемых фотонов и оже-электронов приобретают все более сложную сателлитную структуру, при этом повышается вероятность образования конечных ионов большей зарядности.

1. Чайников А.П., Кочур А.Г., Явна В.А., *Опт. и спектр.*, **2015**, 119:2, 179-194.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ СОПРЯЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ
В ТОНКОЙ СТРУКТУРЕ СПЕКТРОВ РФЭС

Чолач А.Р.¹, Асанов И.П.², Брылякова А.А.¹

¹*Институт катализа им. К.Г. Борескова СО РАН, Новосибирск*

E-mail: cholach@catalysis.ru

²*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

Электронная конфигурация химически связанных атомов на поверхности твердого тела, включая адсорбированные состояния, содержит «ниши-ловушки» для резонансного поглощения энергии, такие как внутри- и межзонные переходы, ионизация валентных состояний, плазменные колебания. Избыток энергии, после возбуждения основного уровня электронами, расходуется на заполнение этих «ниш», с формированием безызлучательного канала рассеяния энергии. Сопряженные электронные переходы проявляются в спектрах потенциалов исчезновения как серия спутников, которая отражает структуру валентных состояний адсорбированных частиц и атомов поверхности [1].

Электронная природа атомов поверхности и объема идентична, поэтому каналы рассеяния энергии, обусловленные возбуждением валентных электронов, допустимы при нерезонансном возбуждении основного уровня рентгеновским излучением, и сопряженные переходы могут проявляться в спектрах РФЭС как потери энергии фотоэлектрона. Общность валентной зоны – области потерь энергии – предполагает сходство тонкой структурой вблизи пиков разных компонентов мишени, которая соответствует сверткам плотности занятых и вакантных состояний. Исследования материалов на основе графита методами РФЭС и теории функционала плотности показали эффективность такого подхода в получении новых данных о внешней электронной оболочке, геометрических параметрах и особенностях связей между атомами образца. В частности, тонкая структура C1s и F1s РФЭС спектров фторированного высоко-ориентированного пиролитического графита C₂F находится в согласии с наиболее вероятными расчетными сопряженными переходами. Внедренная молекула Br₂ сохраняет связь Br-Br, с осью под углом 51.6° к плоскости C-C-C, и не оказывает заметного влияния на парциальные плотности состояний, но изменяет заселенность и, вероятно, упрочняет связи C-F в каркасе исходного соединения C₂F. Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №16-03-00048 и №14-03-00285.

1. Cholach A.R., Tapilin V.M., *J. Chem. Phys.*, **2013**, 138, 104201.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ АДДУКТОВ $\text{Eu}(\text{III})$

Шурыгин А.В., Вовна В.И., Чередниченко А.И.

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

E-mail: shurygin.av@dvfu.ru

В настоящей работе методами ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии и теории функционала плотности исследована электронная структура аддуктов $\text{Ln}(\text{OC}_\beta(\text{R}^1)\text{C}_\gamma\text{HC}_\beta(\text{R}^2)\text{O})_3 \cdot \text{Phen}$, где $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Lu}$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3, \text{CF}_3$; $\text{Phen} = 1,10$ -фенантролин $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, представляющих интерес для разработки светотрансформирующих материалов и др. [1].

Квантово-химические расчеты выполнены на основании теории функционала плотности с использованием программы FireFly 8.1.0. Для расчетов применялся гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP5. Для атомов Eu и Lu выбран базисный набор с добавлением эффективного квазирелятивистского остоного потенциала, разработанный группой Stuttgart/Cologne. Для остальных атомов использован полноэлектронный базисный набор 6-311G*.

Фотоэлектронные спектры аддуктов Eu и Lu с фенантролином ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$) получены в парах с излучением He(I). Для аддукта $\text{Lu}(\text{Acac})_3 \cdot \text{Phen}$ получены рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной области и остоных уровней в конденсированной фазе с излучением MgK α .

Установлено электронное строение и особенности природы химических связей в аддуктах. Определена геометрическая структура исследованных соединений в газовой фазе. Разработана методика, с помощью которой проведено отнесение полос газофазных фотоэлектронных He(I)-спектров, а также валентной области рентгеновских фотоэлектронных спектров. Квантово-химические расчеты позволили определить закономерности изменения электронного строения хелатных комплексов в зависимости от комплексообразователя, исследовать влияние молекулы 1,10-фенантролина на электронную структуру аддукта, а также проанализировать электронные эффекты, вызванные замещением в лигандах метильных групп на трифторметильные.

1. Шурыгин А.В., Короченцев В.В., Осьмушко И.С., Чередниченко А.И., Яшин В.А., Вовна В.И., *Журнал структурной химии*, 2015, Т. 56, №3, 601-610.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДДУКТОВ Eu(III)
С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ ТРРО И НМРАШурыгин А.В., Вовна В.И., Чередниченко А.И.*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток**E-mail: shurygin.av@dvfu.ru*

В работе методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и теории функционала плотности исследована электронная структура аддуктов $\text{Eu}(\text{OC}_\beta(\text{R}^1)\text{C}_\gamma\text{HC}_\beta(\text{R}^2)\text{O})_3 \cdot 2\text{L}$, где $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CF}_3$; $\text{L} = \text{ТРРО}$, НМРА представляющих интерес для разработки светотрансформирующих материалов и др. [1]

Квантово-химические расчеты выполнены на основании теории функционала плотности с использованием программы FireFly 8.1.0. Для расчетов применялся гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP5. Для атома Eu выбран базисный набор с добавлением эффективного квазирелятивистского остоного потенциала, разработанный группой Stuttgart/Cologne. Для остальных атомов использован полноэлектронный базисный набор 6-311G*.

Для аддуктов получены рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной области и остоных уровней в конденсированной фазе с излучением $\text{MgK}\alpha$. Установлено электронное строение и особенности природы химических связей в аддуктах. Определена геометрическая структура исследованных соединений в газовой фазе. Разработана методика, с помощью которой проведено отнесение полос газофазных фотоэлектронных He(I) -спектров, а также валентной области рентгеновских фотоэлектронных спектров.

Квантово-химические расчеты позволили определить закономерности изменения электронного строения хелатных комплексов в зависимости от комплексообразователя, исследовать влияние неопределенных лигандов на электронную структуру аддукта.

1. Vovna V.I., Korochentsev V.V., Cherednichenko A.I., Shurygin, A.V., *Russian Chemical Bulletin*, 2015, V. 64, I. 8, P. 1701-1712.

X-RAY PHOTOELECTRON SPECTRA AND THE ELECTRONIC STRUCTURE OF ACRYLATE EU(III)

Korochentsev V.V., Shurygin A.V., Os'mushko I.S., Vovna V.I.

Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia, E-mail: korochentsev.vv@dvfu.ru

X-ray photoelectron spectroscopy and quantum chemistry methods (DFT) are used to study *tris*- β -diketonates of the rare-earth metals europium and lutetium. New information is obtained on the electronic structure of the complexes. The geometric and electronic structures of the compounds are calculated. The nature of chemical bonding in the compounds is analyzed. The quantum-chemical studies reveal patterns in the variations of the electronic structure, which depend on the complexing agent, and determine the effects of the substitution of $C(CH_3)_3$ and CF_3 for CH_3 -groups in the ligands. Band identification is obtained for X-ray photoelectron (in the condensed state) spectra of Eu and Lu *tris*-dibenzoylmetanates.

The quantum yield of luminescence in the visible and near infrared regions is in large part dependent on the ligands and may vary by two to three orders of magnitude, depending on the effectiveness of radiationless transitions from the ligands to the metal. The excitation energy transfer processes depend, first, on the energy range between the lowest triplet state of the ligands and the excited state of *f*-electrons and, second, on the localization of excitation on the functional groups of the ligands. Studies on the relationship between the complexes' spectral and luminescent properties and their electronic structure and the orbital nature of chemical bonds allow researchers to plan the synthesis of new compounds with the desired optical properties.

The calculated orbital energies and the localization of MOs on Ln, O atoms, and R substituents are shown, what the highest occupied molecular orbital (HOMO) $a_2(\pi_3)$ is localized mainly on carbons in γ -positions, and the contribution of O atoms to the orbitals n_- and n_+ can be as high as 70%. Noteworthy is the negligible contribution of the metal to the $e(n_-)$ orbital, compared with $e(n_+)$ and $a_1(n_+)$. The stabilization of $e(n_-)$ relative to $a_2(n_-)$ by 0.2—0.3 eV is usually considered as evidence of its participation in covalent bonding due to the $e(n_-)$ — $e(d)$ interaction [1], but the DFT method shows for *d*-metals at the beginning of the transition period, as well as for the lanthanide complexes, a visibly greater contribution of the metal's *d* and *s* AOs to both of the n_+ MOs [2]. According to the calculated data, the energy values of Lu 4*f*-orbitals in the $Lu(Acac)_3$ complex are 5 eV lower than the HOMO energy

When *tert*-butyl groups were substituted for methyl groups in $Lu(Dpm)_3$, the contributions of R substituents to the σ -type MOs n_- and n_+ increased by factors of 1.5 and 2, respectively, as a result of which the MOs were pushed out by the binding orbitals $\sigma(C-C)$ and $\sigma(C-H)$.

The destabilization of two pairs of *n* orbitals is clearly manifest in the calculated results and in the spectra. The σ orbitals of the *tert*-butyl groups at 9 eV reduced the energy of the π_2 MO; owing to an intensive band in the $Lu(Dpm)_3$ spectrum above 10 eV, we could not determine the IE values of the π_2 levels.

The project was carried out as part of the State Assignment No 2014/36 of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

1. Vovna V.I., Lvov I.B., Slabzhennikov S.N., Ustinov A.Yu. // J. Electron Spectr. Relat. Phenom. – 1998. – 88-91. – pp. 109 – 117.
2. Os'mushko I.S., Vovna V.I., J. Struc. Chem., 2004, 45, N 5, pp. 783 – 791.

Секция 2

**Новые технологии и оборудование
для исследования строения вещества**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ БОРИРОВАННЫХ СЛОЕВ,
ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКЕКрукович М.Г.¹, Сизов И.Г.², Куликов М.Ю.¹¹ *Московский государственный университет путей сообщения Императора Николая II,
Москва**E-mail: ya.bortag@yandex.ru*² *Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления,
Улан-Удэ*

Достоверный прогностический расчет эксплуатационных характеристик основывается на надежной информации о фазовом составе и количестве фаз в борированных слоях. Мессбауэровская спектроскопия позволила определить соотношение фаз в поверхностных зонах борированного слоя и в сочетании с физическими свойствами фаз предопределить эксплуатационные характеристики упрочненных деталей и инструментов [1, 2].

Электронно-лучевая обработка предварительно борированных образцов при установленной мощности электронного пучка ($2,9 \times 10^4$ Вт/см²) вызывает сложные процессы, обусловленные комплексным воздействием электронного пучка на поверхность, которые сопровождаются повышением температуры, образованием большого количества точечных дефектов и возникновением направленных диффузионных потоков к поверхности и вглубь металла. В результате такого воздействия изменяется соотношение фаз: количество богатых бором фаз на поверхности уменьшается, а количество бедных бором фаз увеличивается.

Исследования проводили с помощью неразрушающего метода Мессбауэровской конверсионной спектроскопии, не требующей предварительной химической обработки и шлифовки образцов. В этом методе мессбауэровские спектры снимаются в геометрии обратного отражения от поверхности образца с помощью специального проточного пропорционального детектора [3, 4].

1. Крукович М.Г., Прусаков Б.А., Сизов И.Г. Пластичность борированных слоев. – М.: Физматлит, 2010, 384 с.
2. Крукович М.Г. Расчет эвтектических концентраций и температуры в двух и многокомпонентных системах // МиТОМ. 2005. № 10. С. 9-17.
3. Киселев А.А., Кузьмин Р.Н., Новакова А.А. Письма в ЖТФ. 1986. т.12. С.32 – 36.
4. Новакова А.А., Кузьмин Р.Н. Мессбауэровская конверсионная спектроскопия и ее применение // М.: Изд. МГУ им. М.В. Ломоносова. 1989. 72 с.

ФОТОЭМИССИОННАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯТурищев С.Ю.¹, Паринова Е.В.¹, Овсянников Р.², Кронаст Ф.²,Тарасов А.В.¹, Марченко Д.Е.²¹*Воронежский госуниверситет, Воронеж**E-mail: tsu@phys.vsu.ru*²*Helmholtz-Zentrum Berlin, 12489, Germany, Berlin, Albert-Einstein-Str. 15.*

Существенным ограничением в точечном применении рентгеноспектральных методов, таких как, например, XANES или XPS при диагностике материалов и структур пониженной размерности являются потери в интенсивности регистрируемых данных при микрофокусировке падающего (возбуждающего спектр) пучка рентгеновского (синхротронного) излучения. Метод фотоэмиссионной электронной микроскопии (РЕЕМ – PhotoEmission Electron Microscopy) позволяет преодолеть такое ограничение. РЕЕМ сочетает в себе все достоинства рентгеноспектральных методов, позволяя работать в различных режимах регистрации данных (фотоэлектронные спектры, спектры рентгеновского поглощения), в то же время являясь микроскопическим методом. С применением высокоинтенсивного (например, ондуляторного) излучения синхротронных источников современное оборудование позволяет получить рентгеноспектральные данные с малых полей зрения, до сотен нанометров, регистрируя при этом микроскопическое изображение.

Методом РЕЕМ в режиме регистрации спектров XANES впервые проведены работы по изучению нитевидных кристаллов SnO₂ субмикронных сечений, мезопористых матриц Si с включениями наночастиц Sn, мезопористого SiO₂, массивов магнитных столбиков металлического Ni в SiO₂. Работы были проведены в синхротронных центрах BESSY II Гельмгольц Центра Берлин (Берлин, Германия) и SRC Университета Висконсин-Мэдисон (Стоутон, США). На микроскопическом уровне показана специфика электронного строения, состава и структуры поверхности исследуемых объектов, изучены имеющиеся методические ограничения. При помощи специальной приставки проведены эксперименты по исследованию распределения остаточной намагниченности массивов столбиков никеля, распределенных в матрице пористого SiO₂. Полученные результаты показывают мощный функционал метода РЕЕМ для высокоразрешающей диагностики морфологии, атомного и электронного строения, структуры и физико-химического состояния поверхности на микроскопическом уровне.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы, Проект № 1606.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СОЗДАНИЕ МНОГОСЛОЙНОГО ПЛАНАРНОГО ВОЛНОВОДА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО НАПЫЛЕНИЯ

Черепяхин А.Б.¹, Ефимов Т.А.¹, Ромашко Р.В.^{1,2}

¹*Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Владивосток*

E-mail: cherepakhinab@yandex.ru

²*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток*

В последнее время активное развитие получили новые принципы направляемого распространения света, основанные на использовании брэгговских волноводов, выполненных в форме волокон и планарных структур. Для создания планарных волноводов, состоящих из набора тонких слоев различных материалов, наиболее предпочтительным является метод электронно-лучевого напыления, ввиду того что напыление происходит при более высоком вакууме (10^{-6} Бар), и как следствие пленка получается более однородной и оптически прозрачной.

Был разработан технологический процесс создания многослойной структуры, состоящей из пар диэлектрических слоев Al_2O_3 и MgF_2 . Практически реализовано многослойное брэгговское покрытие, состоящее из 8 пар слоев Al_2O_3 и MgF_2 . Исследованы оптические свойства полученной многослойной структуры. С целью контроля свойств нанесенных пленок было разработано программное обеспечение в среде MATLAB для расчета коэффициента отражения многослойных оптических покрытий.

В процессе разработки технологического процесса создания многослойных структур были установлены оптимальные параметры технологического процесса: ток и напряжение электронно лучевого излучателя, время разогрева материала, скорость напыления, объем подачи кислорода, давление в камере, степень заполненности тигля материалом и др. Выбор конкретных параметров обусловлен необходимостью обеспечить наилучшую оптическую прозрачность напыляемого слоя, а также обеспечить повторение оптических свойств в последующих напыляемых слоях.

Полученные результаты будут использованы для исследования и создания новых типов брэгговских планарных волноводов с изменяемыми параметрами сердцевины, что позволит контролировать модовый состав излучения, прошедшего через данный волновод.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Грант № 14-12-01122).

Секция 3

**Фотоэлектронная спектроскопия
и электронная Оже-спектроскопия**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР
ЛЕГИРОВАННОГО МАРГАНЦЕМ ZnS, ТЕРМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННОГО
В МАТРИЦЫ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Валеев Р.Г., Тригуб А.Л., Бельтюков А.Н., Чукавин А.И.

Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

E-mail: rishatvaleev@mail.ru

В настоящее время развитие науки и технологии преимущественно идет в направлении уменьшения размеров различных устройств с одновременным улучшением их функциональных характеристик. Актуальной является задача повышения разрешающей способности устройств отображения информации, повышения яркости изображения, увеличения скорости включения источника света с одновременным уменьшением энергопотребления и стоимости их производства. В связи с этим разрабатываются и исследуются новые материалы, в частности, на основе легированного ионами различных химических элементов ZnS, которые могут быть использованы в излучающих структурах источников света [1].

Целью настоящей работы является проведение послойного рентгеноэлектронного анализа наночастиц сульфида цинка, легированного марганцем с концентрацией 5 и 10 ат.%, термически осажденного в матрицы пористого Al_2O_3 с различными диаметрами пор и фиксированном расстоянии от центров пор. Для сравнения использовались пленки материалов, синтезированные вместе с наноструктурами.

Исследования показали, что с увеличением диаметра по растет глубина проникновения материала в поры матрицы, при этом происходит образование наночастиц соединения марганца с серой, которые могут выступать в роли центров видимой люминесценции.

Работа выполнялась в рамках проекта РНФ (грант 15-19-10002).

1. X. Fang, T. Zhai, et al., *Progress in Materials Science*, **2011**, 56, 175.

УСИЛЕНИЕ РЕЗОНАНСНОЙ ФОТОЭМИССИИ ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА АТОМАХ С БОЛЬШИМИ МАГНИТНЫМИ МОМЕНТАМИ

Гребенников В.И. и Кузнецова Т.В.

Институт физики металлов УрО РАН им. М.Н. Михеева, greben@imp.uran.ru

Для изучения спиновых эффектов в резонансной рентгеновской фотоэмиссии (XPS) получены и проанализированы спектры соединений переходных (П) и редкоземельных (РЗ) элементов. Фотоэмиссия из валентных полос (ВП) многократно растет на РЗ $3d_{5/2}$ пороге возбуждения (рис. 1). Особенно сильный резонанс наблюдается на атомах с полузаполненной f-оболочкой (Gd). При увеличении заполнения полосы (и уменьшении спинового момента) к упругому каналу добавляется конкурирующий канал с возбуждением электрон-дырочных пар в валентной полосе (ВП). Это приводит к уширению XPS спектра и ослаблению амплитуды резонанса. Ширина линии: Gd 1.65, Tb 2.1, Dy 5.0 эВ в соединениях $GdNi_4Cu$, $TbNi_2Mn_{0.25}$ и $DyNi_2Mn_{0.25}$. Установлена закономерность: чем больше атомный магнитный момент, тем меньше возбуждений в конечном состоянии, и тем выше и острее резонанс.

Экспериментальные спектры ВП при резонансе на переходных элементах Mn и Ni в интерметаллиде $TbNi_2Mn$ можно представить в виде суммы $I(E) = kI_0(E) + R(E)$ начального спектра (до резонанса) I_0 , увеличенного в k раз (рис. 2, нижние кривые), и добавки R (вверху), показывающей изменение формы спектра при резонансе. Переход возбужденного электрона обратно на основной уровень d-элемента в d-f соединениях сопровождается испусканием электрона не только из состояний возбужденного атома, но также из всех состояний ВП. Наоборот, в соединениях, не содержащих РЗ металлов, например в сплаве Гейслера Fe_2MnSi , резонансная фотоэмиссия практически полностью идет из состояний возбужденного атома, причем линия является довольно широкой из-за возбуждения электрон-дырочных пар около уровня Ферми.

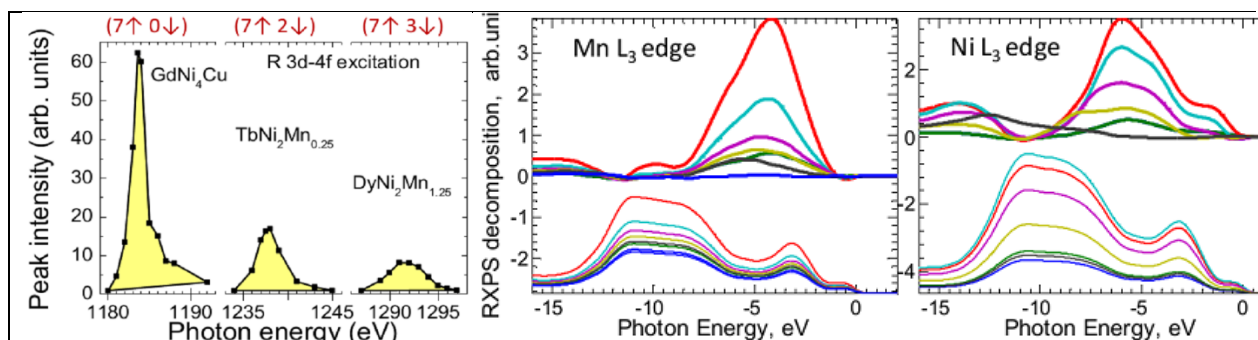


Рис. 1. Усиление интенсивности XPS спектра ВП от энергии фотонов вблизи РЗ M_5 края.

Рис. 2. Разложение резонансных XPS спектров ВП на сумму двух вкладов при энергиях фотонов, пересекающих Mn и Ni L₃ края в $TbNi_2Mn$

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АДДУКТОВ БИС-ХЕЛАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ
3d-МЕТАЛЛОВ ПО ДАННЫМ МЕТОДОВ РФЭС И ТФП

Комиссаров А.А

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

E-mail: bezceller@mail.ru

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и квантово-химического моделирования в приближении теории функционала плотности (метод B3LYP/def2-TZVPP) была исследована электронная структура бис-ацетилацетоната никеля(II), установлено влияние на электронную структуру эффектов замещения атома металла на кобальт, определена природа взаимодействия дополнительного нейтрального азотсодержащего лиганда с бис-хелатным фрагментом. По результатам моделирования установлено, что ответственные за связывание с лигандами 3d орбитали металла расположены в низкоэнергетической области РФЭ спектра. Так как метод РФЭС обладает низким разрешением (энергия пропускания $\sim 1,2$ эВ), для подробного исследования верхней валентной области были использованы ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры паров исследуемых соединений с источником излучения HeI (рисунок 1).

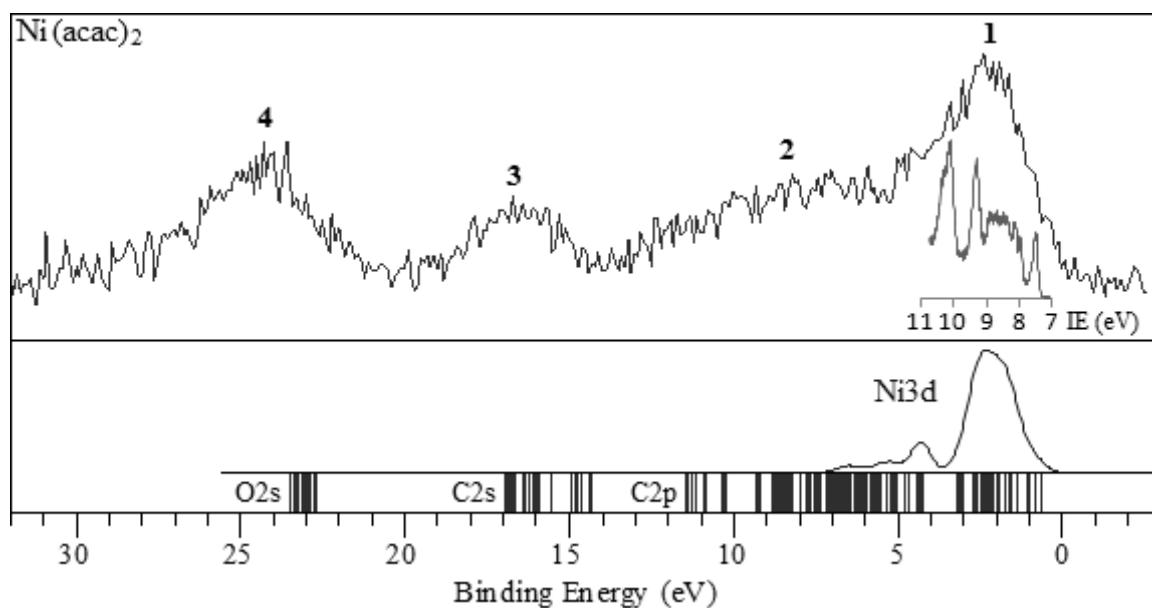


Рисунок 1. Рентгеновский фотоэлектронный спектр валентной области Ni(acac)₂, плотность состояний электронных уровней Ni(acac)₂ и парциальные плотности Ni3d.

Исследование показало, что связывание нейтрального ароматического лиганда с бис-β-дикетонатом имеет ионную природу, а донирование электронной плотности с нейтральных лигандов на бис-хелатный фрагмент по расчетным данным является незначительным и не превышает $0,2 e$ в аддуктах бис-ацетилацетонатов Ni(II) и Co(II).

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНЕТИКОВ НА ОСНОВЕ
КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ ПО ДАННЫМ
РЕНТГЕНОВСКОЙ И РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Мазалов Л.Н., Федоренко А.Д.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: lm@niic.nsc.ru

Рассматриваются результаты исследований электронной структуры комплексов меди(II) с нитроксильными лигандами методами рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии и методами квантовой химии. Проведено сопоставление рентгеновских эмиссионных и рентгеноэлектронных спектров свободных и координированных в металлокомплексах нитроксильных радикалов. Обсуждается характер распределения электронной и спиновой плотности в свободных нитроксильных радикалах и ее изменения при координации соответствующих радикалов в одноядерных и полиядерных комплексах меди(II).

На основании анализа рентгеновских эмиссионных спектров ($CuL\alpha$, $CuL\beta$, $OK\alpha$, $NK\alpha$) и рентгеноэлектронных спектров ($Cu2p$, $N1s$, $O1s$, $C1s$), а также квантово-химических расчетов в комплексах с учетом и без учета внутренней рентгеновской вакансии (дырки) определяются возможные каналы взаимодействия парамагнитных центров металл-лиганд. Показано, что методы рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии основных уровней совместно с данными магнитохимических исследований дают ценную информацию о характере распределения неспаренной электронной плотности в молекулярных магнетиках.

РЕНТГЕНОВСКИЕ ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ И ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ
СТАБИЛЬНЫХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Федоренко А.Д., Мазалов Л.Н.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: fad007@ya.ru

Для понимания природы магнитных взаимодействий в молекулярных магнитных материалах важными являются сведения об их электронном строении. В настоящей работе для исследования электронной структуры стабильных нитроксильных радикалов был использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновской эмиссионной спектроскопии (РЭС).

В РФЭ $O1s$ - и $N1s$ -спектрах стабильных нитроксидов помимо основных линий большую информацию могут нести и сателлитные структуры, которые, как показано в данной работе, зависят от спинового состояния, окружения и других факторов. Для интерпретации сателлитных структур в экспериментальных РФЭ-спектрах нитроксильных радикалов проводились квантово-химические расчеты в программном пакете ADF2016 методом TD-DFT в приближении $(Z+1)^{N-1}$. Как показали квантово-химические расчеты с учетом рентгеновской дырки мультиплетное расщепление РФЭ $O1s$ - и $N1s$ -спектров не оказывает влияние на структуру рентгеновских фотоэлектронных спектров. Интенсивность и положение сателлитной структуры РФЭ $O1s$ - и $N1s$ -спектров зависит от межмолекулярных взаимодействий, варьирования заместителей, входящих в состав нитроксидов, и спинового состояния изучаемых соединений.

Помимо РФЭ-спектров нами были получены рентгеновские эмиссионные спектры, дающие информацию о парциальных атомных вкладах $2p$ -АО атомов азота, кислорода и углерода. Для интерпретации полученных экспериментальных данных были проведены квантово-химические расчеты с учетом неэквивалентных атомов, входящих в состав исследуемого соединения или его деградировавших производных, межмолекулярных взаимодействиях, спинового состояния и возбужденных состояний, возникающих при образовании $1s$ -дырки и проявляющихся в РФЭ-спектрах в виде сателлитных структур.

Низкоэнергетические особенности в РФЭ $N1s$ -спектрах нитроксильных радикалов являются следствием химического взаимодействия нитроксила с подложкой с образованием N–H- и N–Substrate-связей, т.е. при практическом использовании данных соединений необходимо уделить особое внимание подбору подложки.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СПЛАВА $Fe_{78}B_{13}Si_9$ В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

Холзаков А. В.

Физико-технический институт УрО РАН г. Ижевск

E-mail: avkhol@yanlex.ru

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проведено исследование химического строения и ближнего окружения атомов в твердом и жидком состояниях сплава $Fe_{78}B_{13}Si_9$ «in situ» в течение одного эксперимента.

Исследования выполнены на уникальном рентгеноэлектронном магнитном спектрометре ЭМС-3 для исследования, как твердых образцов, так и их расплавов в течение длительного времени с разной температурой перегрева расплава (до 1500 °С).

Одной из основных задач в рамках проблемы является изучение изменения состава поверхностных слоев и химической связи элементов многокомпонентных металлических сплавов при изменении температуры расплава. В конечном итоге предполагается расширить качественную модель строения поверхностных слоев металлических расплавов на более широкий диапазон объектов

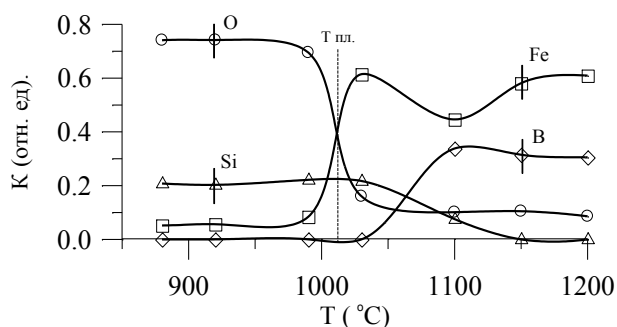


Рис. 1. Изменение концентрации элементов сплава $Fe_{78}B_{13}Si_9$
при увеличении температуры

Для сплава $Fe_{78}B_{13}Si_9$ показано, что процесс плавления сопровождается резким уменьшением концентрации (в пределах экспериментальной ошибки) кислорода в поверхностных слоях. Проведен анализ химических связей элементов в расплаве при увеличении температуры. Показано, что на поверхности в жидком состоянии в первой температурной области присутствуют кластеры типа $Fe-Si-O_x$, во второй преобладают сложные кластеры типа $Fe-B-O_x$. Однозначно определить состав кластеров, используя данные только РФЭС, не представляется возможным. В исследованном расплаве обнаружены скачкообразные изменения состава поверхностных слоев, которые трактуются как структурные превращения в рамках жидкого состояния.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ Co–Ni И Co–Fe
МЕТОДОМ РЭС^{1,2}Шабанова И. Н., ²Ломова Н. В.¹Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск²Удмуртский государственный университет, Ижевск

E-mail: xps@fti.udm.ru

Изучено изменение электронной структуры при фазовых переходах в системах Co–Ni и Co–Fe. Результаты исследования системы CoNi, полученные методом рентгеновской электронной спектроскопии, позволяют сделать следующие выводы. Фазовый переход упорядочение–расслоение реализуется в сплавах системы Co–Ni при температуре несколько выше 600°C и проявляется в спектрах валентных полос и *Me3s*-уровней. При температурах 800–1100°C в микроструктуре сплава Ni₃Co наблюдаются кластеры атомов Co и Ni, образующиеся в результате расслоения. При температурах ниже 600°C в сплаве проявляется тенденция к упорядочению.

В упорядоченном состоянии уменьшается локализация плотности *d*-электронов и усиливается гибридизация *d*-электронов атомов Co и Ni. При этом атомные магнитные моменты увеличиваются. При нагреве от 800 до 1100°C структура сплава изменяется – увеличивается локализация плотности *d*-электронов в окрестности своего атома, т.е. уменьшается гибридизация *d*-электронов соседних атомов. Все это свидетельствует о расслоении.

В сплаве Fe₅₀Co₅₀ методом рентгеновской электронной спектроскопии впервые было обнаружено высокотемпературное ($T > 1200^\circ\text{C}$) упорядочение, которое было подтверждено методом электронной микродифракции. Показано, что при формировании микроструктур упорядочения и микроструктур расслоения изменения в электронной структуре сплава происходят как в спектрах валентной полосы, так и в *3s*-спектрах остовных электронов. Эти изменения обусловлены уменьшением локализации валентных *3d*-электронов атомов Fe и Co и увеличением их гибридизации в случае упорядочения и увеличением локализации в случае расслоения. Показано, что спиновый магнитный момент значительно выше в случае упорядочения.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания. Проект № 2009.

РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ SP- ЭЛЕМЕНТАМИ ПОВЕРХНОСТИ
МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

^{1,2}Шабанова И.Н., ¹Теребова Н.С., ^{1,2}Сапожников Г.В.

¹*Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск*

²*ФГБОУ ГОУ ВПО «Удмуртский госуниверситет», Ижевск*

E-mail: xps@fti.udm.ru

Так как поверхность наноструктур имеет низкую реакционную способность, то в качестве связующего звена между поверхностью наноструктур и материалом используется функционализация поверхности наноструктур. При этом улучшается диспергируемость и растворимость наносистем, предотвращается их коагуляция в пучки. Функционализация создает условия для улучшения свойств наноструктур.

В работе методом рентгеноэлектронной спектроскопии изучалась химическая связь атомов на поверхности функционализированных атомами sp-элементов металл/углеродных наноструктур и влияние функционализации на изменение атомного магнитного момента d-металла (Fe, Ni, Cu).

Показано, что для используемых в металл/углеродных наноструктурах d(Cu, Ni, Fe) - металлов наблюдается одна и та же закономерность: с увеличением заполнения p оболочка на атомах sp-элементов при переходе от Si к S уменьшается степень гибридизации d-электронов атомов переходного металла с p-электронами атомов sp-элементов. Атомный магнитный момент на атомах d-металлов при функционализации уменьшается при переходе от Si к P и S.

В случае, когда в функциональную группу входит азот, фтор и йод, образуется ковалентная связь атомов sp-элементов с атомами углерода на поверхности металл/углеродной наноструктуры, и связь с атомами материала при его модифицировании наноструктурами осуществляется через атомы азота, фтора, йода. Образование прочной ковалентной связи атомов углерода металл/углеродных нанотрубок и атомов азота, фтора, йода приводит к повышению активности поверхности наноструктур.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН 2015-2017гг., проект № 15-9-2-50.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА
МНОГОСЛОЙНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК NbN МЕТОДОМ РФЭС

Лубенченко А.В.¹, Батраков А.А.¹, Паволоцкий А.Б.², Краузе С.², Шуркаева И.В.¹

¹*Национальный Исследовательский Университет «МЭИ», Москва*

E-mail: LubenchenkoAV@mpei.ru

²*ChalmersUniversityofTechnology, Göteborg, Sweden*

В настоящей работе изучены химический и фазовый состав тонких пленок NbN методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Пленки NbN на кремневой подложке были получены методом магнетронного напыления. Толщина напылённого слоя варьировалась от 5 до 10 нм. Спектры снимались с помощью модуля электронно-ионной спектроскопии на базе платформы Нанофаб 25 (НТ-МДТ). Послойное травление выполнялось с помощью пучка ионов Ar⁺.

В работе были определены относительные концентрации (O, Nb, N, C, Si) и проведён послойный фазовый анализ пленки до распыления и после каждого цикла распыления. При анализе линии N 1s до распыления было обнаружено, что она раскладывается на два пика с различными энергиями связи: 397.7 эВ, 396.9 эВ (степени окисления азота соответственно –3 и –2.6). Таким образом, в нитридной пленке до распыления присутствует два различных фазовых состояния нитрида ниобия. Мы предполагаем, что это NbN и Nb₅N₆. Анализ линий Nb 3d и O 1s позволил выявить кроме указанных фаз нитрида ниобия различные оксиды ниобия (Nb₂O₅, NbO₂, Nb₂O₃, NbO) и NbNO_x.

В результате анализа можно сделать вывод, что после выгрузки из вакуумной камеры нитридной пленки под воздействием атмосферы образовался оксидный слой ниобия из Nb₂O₅ и NbO₂ толщиной около 2 нм и слой толщиной примерно 1 нм нитрида ниобия другого фазового состава (Nb₅N₆), чем исходный нитрид ниобия. При распылении толщина оксидного слоя уменьшалась, появлялись субоксиды NbO_x и NbNO_x и увеличивалась толщина изменённого нитрида ниобия.

Секция 4

Рентгеновская эмиссионная спектроскопия.

EXAFS и NEXAFS (XANES)

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

RECENT ADVANCES IN XPS SURFACE ANALYSIS

Heijboer C.¹, Neudachina V.², Nunney T.S.³, Mack P.³, Deeks C.³

¹*Thermo Fisher Scientific, Takkebijsters 1, 4817 BL Breda, Netherlands*

E-mail: cees.heijboer@thermofisher.com

²*Intertech Corporation, 55/1 bldg. 2 Leninsky prospekt, 119333 Moscow, Russia*

E-mail: vsn@intertech-corp.ru

³*Thermo Fisher Scientific, Unit 24, Birches Industrial Estate, East Grinstead, RH19 1UB, UK*

Complex, mixed materials are becoming ever more significant in device development, including application areas such as OLEDs and battery materials. Surface analysis has a strong part to play in understanding these materials, from surface chemistry, to interfacial interactions. When obtaining data, it needs to be of a high quality, while being acquired rapidly and efficiently. The increased complexity of the data also necessitates advanced processing routines to assist with interpretation. Thus innovation in both hardware and software is vital for addressing today's analysis problems.

One such innovation is the Monatomic and Gas Cluster Ion Source (MAGCIS) which allows for cleaning and profiling of both hard and soft materials. The source provides both high energy monatomic modes that can be used for harder materials such as metals and semi conductors. The source can be easily switched in the software to cluster mode which now provides both large (500- 2000 atoms) clusters and small clusters (75-300 atoms). Originally large clusters were used for softer samples, such as polymers, so they could be cleaned and profiled without causing chemical damage. The new small clusters have been developed to allow profiling of mixed materials, and materials such as metal oxides as to minimise the chemical damage that is seen when using monatomic ions.

Expanding the range of analytical options is another area which can benefit complex material analysis. Incorporating ion scattering spectroscopy, ultra-violet photoelectron spectroscopy, even Raman spectroscopy, onto an XPS instrument greatly enhances the information content that can be obtained from a sample set.

Here we will present data from a range of applications, using Thermo Fisher Scientific instruments, and show how new innovations in instrument design are addressing modern analytical problems.

ENHANCING SURFACE AND THIN FILM ANALYSIS THROUGH
IN-SITU COMPLEMENTARY SPECTROSCOPIES

Heijboer C.¹, Neudachina V.², Nunney T.S.³, Mack P.³, Deeks C.³

¹*Thermo Fisher Scientific, Takkebijsters 1, 4817 BL Breda, Netherlands.*

E-mail: cees.heijboer@thermofisher.com

²*Intertech Corporation, 55/1 bldg. 2 Leninsky prospekt, 119333 Moscow, Russia,*

E-mail: vsn@intertech-corp.ru

³*Thermo Fisher Scientific, Unit 24, Birches Industrial Estate, East Grinstead, RH19 1UB, UK*

Advanced materials present ever increasing challenges to analytical scientists. Composite materials featuring nanostructures or ultra-thin films are now required for a broad range of applications, and achieving full characterization is rarely managed using only one analysis method. To maintain confidence in the results from the utilization of several different methods, it is advantageous to be able to perform experiments on the same platform, ideally without having to move the sample to ensure data collection from the same position. For surface analysis, it has been common for many years to incorporate related analysis techniques onto the same instrument. For example, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) systems are often equipped with UV light sources for valence band characterization using ultra-violet photoelectron spectroscopy (UPS). The ion source that is typically used for sample cleaning and depth profiling can also be used for low energy ion scattering (LEIS or ISS) with a monolayer surface sensitivity. The addition of a focused electron source enables Auger electron spectroscopy (AES) which provides surface sensitive composition at higher spatial resolution. Except for ISS, all these additional analysis techniques are electron spectroscopy based, and offer similar information.

We have recently integrated further instrumentation onto two XPS systems. By adding a Thermo Scientific UltraDry detector to a Thermo Scientific ESCALAB Xi+ instrument, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) can be performed using the FEG usually used for AES. This enables high resolution elemental information to be collected via EDS, and complimentary XPS data to be obtained from the same position on the sample. The second integrated system has combined a Raman spectrometer with a micro-focused, monochromated XPS system, and is particularly powerful for carbon nanomaterials. Chemical modifications can be easily determined and quantified with XPS, and Raman offers a fast way of determining the quality and conformity of the material. The spectrometer also offers bulk information to complement the surface sensitive XPS data. In this presentation we will discuss the strengths of this combined, in-situ approach to surface analysis, as illustrated by examples from a range of applications.

USING SYNCHROTRON RADIATION TECHNIQUES, ELECTRON STIMULATED DESORPTION AND OTHER ADVANCED SPECTROSCOPIC METHODS TO STUDY HYDROGEN INTERACTION WITH SOLID MATERIALS - THE CANDIDATES FOR HYDROGEN STORAGE MEDIA

Laikhtman A., Zak A.

Holon Institute of Technology (HIT), 52 Golomb St. 5810201, Holon, Israel.

E-mail: alexl@hit.ac.il

I review here the possibility of hydrogen storage in several materials which are not generally considered for this purpose. One of these substances is diamond. It is characterized by very dense crystalline structure, and, therefore, hydrogen diffusion to reasonable concentrations was supposed to be quite improbable [1]. Indeed, exposure of diamond to molecular hydrogen does not induce hydrogen incorporation. However, activated and atomic hydrogen not only adsorb on the surface but diffuse into the bulk. Incorporation of hydrogen and its chemical configuration were studied using synchrotron radiation techniques, namely photon stimulated ion desorption (PSID), NEXAFS, as well as electron stimulated desorption (ESD) which indicate that hydrogen is attracted to diamond. To quantitatively study hydrogen absorption in undoped natural diamonds, they were exposed to microwave deuterium plasma [2]. SIMS depth profiling unambiguously revealed the bulk diffusion of deuterium in the concentrations of 10^{20} – 10^{21} atoms/cm³. Relative bulk concentrations of deuterium retained those on the surface.

Other materials, recently suggested for hydrogen storage, are dichalcogenides of W and Mo in the form of nanotubes (NT) and inorganic fullerene-like (IF) nanoparticles (NP). In 2009 the scaled-up synthetic route for production of pure NT-WS₂ phase has been developed [3]. It allows to obtain up to ~10 kg of WS₂ NP per day. We suggested to exploit NT and IF-NP of WS₂ as media for H₂ storage and to apply advanced methods for exposure of these NP to hydrogen and to study its chemical configuration. The results of the recent experiments performed by us supported the idea to use plasma-activated hydrogen at low pressure which resulted in much higher value of adsorbed hydrogen of up to 1 wt.% [4].

1. Machi I.Z]. et al, *Diamond Relat. Mater.*, **1999**, 8, 1611.
2. Laikhtman A., Cytermann C., Hoffman A., *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 79, 1115.
3. Zak A., Sallacan-Ecker L., Margolin A., Genut M., Tenne R., *Nano* **2009**, 4, 91.
4. Laikhtman A. et al, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, 39, 9837-9841.

ЭВОЛЮЦИЯ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ПЛАТИНОВО-ЦЕРИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНОКСИДА УГЛЕРОДА ПО ДАННЫМ АНАЛИЗА ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРОВ РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

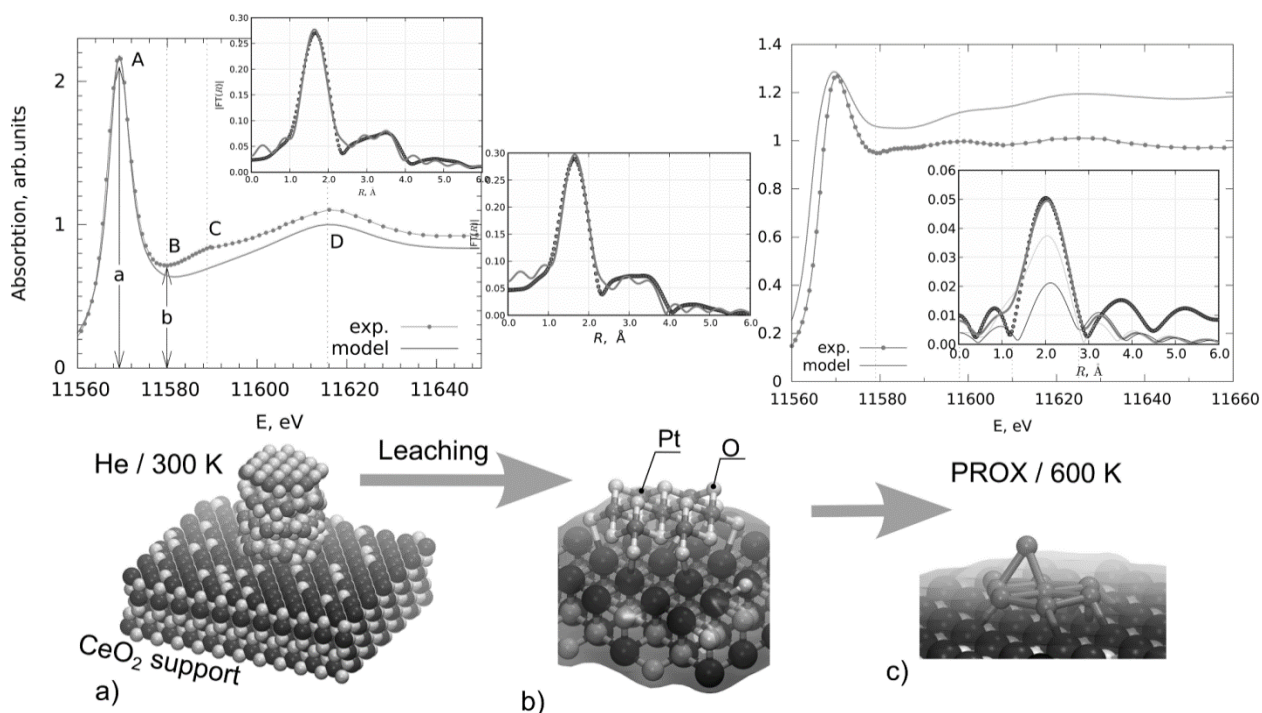
Авакян Л.А.¹, Парамонова Е.В.², Колпачева Н.А.¹, Бугаев Л.А.¹

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

²ИМПБ РАН - филиал ИПМ им.М.В.Келдыша РАН, Пущино

E-mail: laavakyan@sfnu.ru

Рассматриваемые платиновые катализаторы на цериевой подложке изучаются в качестве перспективных материалов для окисления монооксида углерода в водородной атмосфере (PROX-условия) для двигателей нового поколения. С целью повышения дисперсности катализатора проводилась щелочная обработка [1]. Рассмотрение Pt L₃-XAFS спектров позволяет получить информацию о локальной атомной структуре поглощающих атомов металла в наночастице [2, 3]. Полученная в данной работе информация об атомной структуре проиллюстрирована на рисунке вместе с сопоставлением экспериментальных и теоретических XAFS спектров и их Фурье-образов.



1. van Bokhoven J.A., Paun C., Singh J., *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 13432-13443.
2. Pryadchenko V.V., Srabionyan V.V., Mikheykina E.B., Avakyan L.A., Murzin V.Y., Zubavichus Y.V., Zizak I., Guterman V.E., Bugaev L.A., *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 3217-3227.
3. Srabionyan V.V., Bugaev A.L., Pryadchenko V.V., Avakyan L.A., van Bokhoven J.A., Bugaev L.A., *J. Phys. Chem. Solids*, **2014**, 75, 470-47.

АТОМНАЯ СТРУКТУРА ПЛАТИНО-МЕДНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО
КАТАЛИЗАТОРА ПО ДАННЫМ ASAXS И EXAFS

Булат Н.В., Авакян Л.А., Прядченко В.В., Срабионян В.В., Беленов С.В., Бугаев Л.А.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

E-mail: laavakyan@sfedu.ru

Катализаторы на основе платиновых наночастиц широко используются во многих практически важных реакциях, в частности, в реакциях электроокисления водорода в низкотемпературных топливных элементах. Использование биметаллических (Pt-M) [1] наночастиц со структурой ядро-оболочка является перспективным для снижения стоимости электрокатализаторов, а также способствуют увеличению срока их эксплуатации.

Экспериментальные спектры рентгеновского поглощения (EXAFS) и дифрактограммы аномального малоуглового рассеяния (ASAXS) рассматриваемых биметаллических PtCu наночастиц были измерены на синхротроне BESSY-II (Берлин, Германия). EXAFS спектроскопия является мощным инструментом исследования локальной атомной структуры (1-5 Å), который позволяет получать информацию и о строении биметаллических наночастиц [2]. Анализ малоуглового рассеяния позволяет изучать структуру в промежуточном диапазоне расстояний (10-100 Å) [3]. Информация о структуре наночастиц на атомном и надатомном уровнях является важной для установления связи между условиями синтеза и проявляемыми каталитическими свойствами материала. Интерес представляет, в частности, распределение наночастиц по размерам, их внутренняя структура, толщина и непрерывность приповерхностного слоя.

В работе показано, что (в среднем) наночастица соответствует архитектуре ядро-оболочка, а также изучаются изменения этой структуры вызванные отжигом. Работа выполнена при поддержке гранта ЮФУ 213.01.-07.2014/10ПЧВГ.

1. Гутерман В., Беленов С., Ластовина Т., Фокина Е., Пруцакова Н., Константинова Я. *Электрохимия*, 2011, 47, 1-7.
2. Pryadchenko V.V., Srabionyan V.V., Mikheykina E.B., Avakyan L.A., Murzin V.Y., Zubavichus Y.V., Zizak I., Guterman V.E., Bugaev L.A., *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 3217-3227.
3. Haug J., Kruth H., Dubiel M., Hofmeister H., Haas S., Tatchev D., Hoell A. *Nanotechnology*, 2009, 20, 505705

XANES И XPS ИССЛЕДОВАНИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ
НАНОСТРУКТУР СИСТЕМЫ Si-Sn

Анисимов А.В.¹, Терехов В.А.¹, Чувенкова О.А.¹, Тонких А.А.^{2,3}, Захаров Н.Д.², Парина Е.В.¹,
Коюда Д.А.¹, Овсянников Р.⁴, Сеньковский Б.В.⁴, Марченко Д.Е.⁴, Турищев С.Ю.¹

¹*Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия.*

²*Max Planck Institute of Microstructure Physics, Weinberg 2, 06120 Halle, Germany.*

³*Институт физики микроструктур РАН, ГСП-105, Нижний Новгород*

⁴*Helmholtz-Zentrum Berlin, Berlin, Germany.*

E-mail: anisimov@phys.vsu.ru

В настоящей работе представлены результаты исследования изменений в электронно-энергетическом спектре и локальном окружении атомов кремния и олова, вызванных внедрением в кристаллическую решетку Si атомов Sn и созданием твердых растворов $Si_{1-x}Sn_x$. Были изучены образцы, полученные одновременным эпитаксиальным осаждением атомов Si (~ 92 ат. %) и Sn (~ 8 ат. %) на буферный слой кремния, как с формированием 10 нм закрывающего слоя Si, так и без него. Также исследована динамика трансформации нескольких эпитаксиальных монослоев олова на кремниевой подложке при in-situ термическом нагреве.

Для исследований использовались методики XANES и XPS с использованием излучения накопительных колец синхротронных центров SRC (Университет Висконсин-Мэдисон, Стоутон, США) и BESSY-II (Гельмгольц Центр Берлин, Берлин, Германия). Контроль за формированием эпитаксиальных структур осуществлялся методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии.

Доказано формирование SiSn слоя в области концентраций, превышающих предел растворимости Sn в Si. Образование твердого раствора сопровождается сдвигом $L_{2,3}$ -края поглощения кремния и размытием плотности состояний вблизи E_c , а также небольшими изменениями в значениях энергий связи атомов олова и кремния.

При высокотемпературном отжиге пяти монослоев олова на буферном слое кремния размытие плотности состояний, затягивание состояний в запрещенную зону и другие изменения спектров кремния и олова, характерные для образцов твердого раствора, с завышенной концентрацией Sn, в структуре с монослоями олова не наблюдаются, что говорит об отсутствии взаимодействия между атомами кремния и олова.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы, проекты № 1606, 3.1868.2014/К.

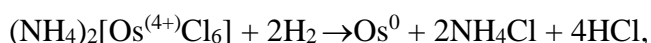
INSITU ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОЕ XAFS ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ Т. Асанова¹, К. Юсенко², И. Кантор³, И. Асанов^{1,4}¹ *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*² *College of Engineering, Swansea University, Bay Campus, Fabian Way, Swansea SA1 8EN, UK*³ *European Synchrotron Radiation Facility, F-38043 Grenoble, France*⁴ *Новосибирский национальный исследовательский госуниверситет, Россия**E-mail: asan@niic.nsc.ru*

В работе представлены результаты исследования изменения локальной атомной структуры Os в процессе термического разложения $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ в восстановительной атмосфере методом энергодисперсионной XAFS спектроскопии. Эксперимент, проводимый на станции ID24 европейского синхротронного центра ESRF (Гренобль, Франция), позволял снимать спектры каждую минуту, при этом нагрев комплекса осуществлялся со скоростью 6К/мин. XANES-спектры и модули Фурье-преобразований OsL_3EXAFS во всем исследуемом интервале температур 298-688К представлены на рис. 1.

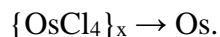
Полученные данные показали, что в процессе термического разложения Os(IV) восстанавливается до Os(0) без образования промежуточных состояний, однако его локальное окружение заметно меняется. Используя метод многопараметрового анализа XANES и EXAFS спектров (MCR-ALS), были выделены спектры относящийся к исходному комплексу, металлическому осмию и промежуточному продукту. Комбинацией этих спектров хорошо описывает все температурные изменения $\text{OsL}_3\text{-XAFS}$. Выделенный EXAFS спектр промежуточного продукта позволил получить информацию о локальной атомной структуре Os. Она описывается четырьмя атомами хлора с длинами связей 2.36Å.

Исследование термического разложения комплекса методом порошковой рентгеновской дифракции, проведенное на станции BM01A ESRF (в эксперименте дифрактограммы записывались каждые 20 сек), не обнаружило никаких промежуточных продуктов с кристаллической структурой. Таким образом, можно предположить полимерную структуру выявленного с помощью XAFS-спектроскопии промежуточного продукта.

В заключении, полученные результаты позволяют уточнить механизм термического разложения $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$, ранее описываемого как



следующим образом:



Промежуточный полимерный продукт $\{\text{OsCl}_4\}_n$ обнаружен впервые. Такие исследования стали возможными благодаря новым экспериментальным инструментам, созданных на базе синхротронного излучения, в частности спектроскопии с временным разрешением.

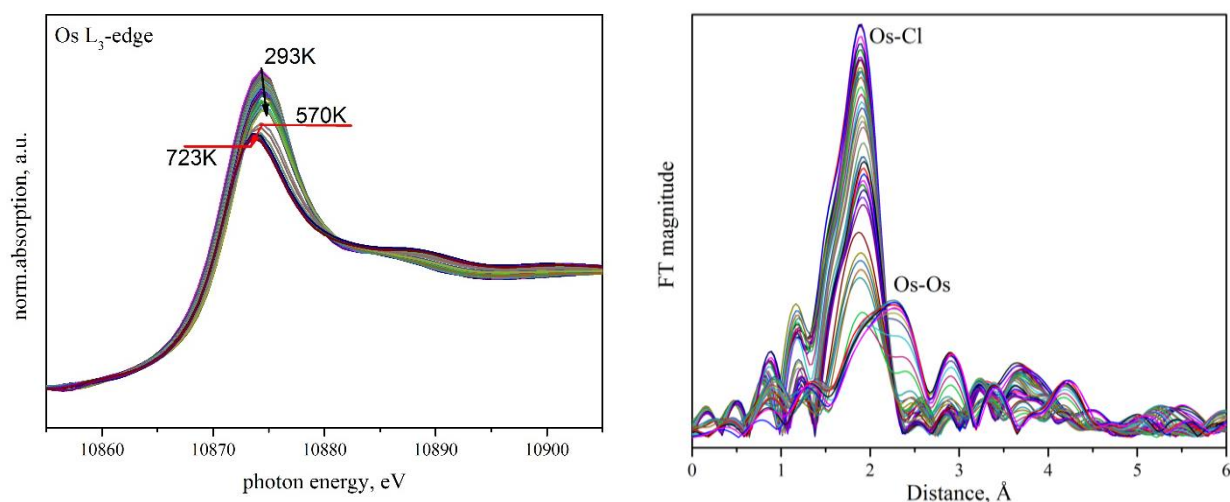


Рис.1. Os L₃-XANES спектры (слева) и модули Фурье-преобразований OsL₃-EXAFS спектров (справа) в процессе термического разложения $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ в восстановительной атмосфере.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 14-03-00129.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ И В ОБЪЕМЕ
МЕТОДАМИ XAFS И РФЭСТ. Асанова¹, И. Асанов^{1,2}, С. Коренев^{1,2}¹ *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*² *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия**E-mail: nti@niic.nsc.ru*

Исследование термических процессов на поверхности и в объеме комплексных соединений занимают важное место в химии твердого тела и материаловедении. Комбинация методов рентгеновской абсорбционной (XAFS) и фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) является минимально необходимой для таких исследований. Наши работы по изучению термических процессов комплексных солей с использованием указанной комбинации методов [1, 2] показали новые возможности и перспективы развития подобных исследований. Так, оба метода позволяют проводить исследование как *insitu*, так и *in operando*, что позволяет обнаружить новые промежуточные продукты, которые до сих пор были неизвестны из-за специфики *exsitu* экспериментов. Оба метода элементно-селективны и, следовательно, можно определить химические состояния всех входящих в состав соединений атомов, как в объеме, так и на поверхности. При отсутствии дальнего порядка в структуре промежуточных продуктов, которые традиционным рентгенодифракционным методом не могут быть обнаружены, есть возможность определить локальное окружение каждого атома этого продукта. При восстановлении атомов металлов можно оценить размер образовавшихся наночастиц, а в случае многокомпонентных наночастиц - элементное распределение, химическое упорядочение атомов и перераспределение заряда в наночастицах. Изменение этих параметров в случае *insitu/inoperando* экспериментов позволяют детально описать механизм формирования наночастиц.

В данной работе представлены результаты *insitu*XAFS и РФЭС экспериментов для двойных комплексных солей $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{MCl}_6]$ ($\text{M}=\text{Os}$ или Re) в процессе их термического разложения. На рис.1-2 представлены модули Фурье-преобразований EXAFS спектров на Pt, Re и OsL3-краях для этих комплексов.

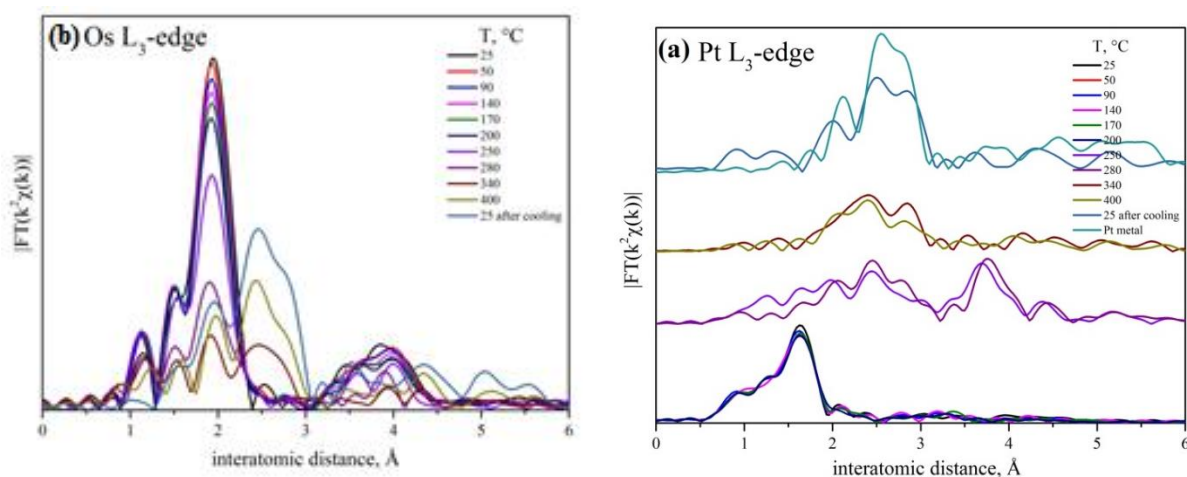


Рис.1. Модули Фурье-преобразований Pt и Os L₃-EXAFS спектров в процессе термического разложения [Pt(NH₃)₄][OsCl₆] в инертной атмосфере.

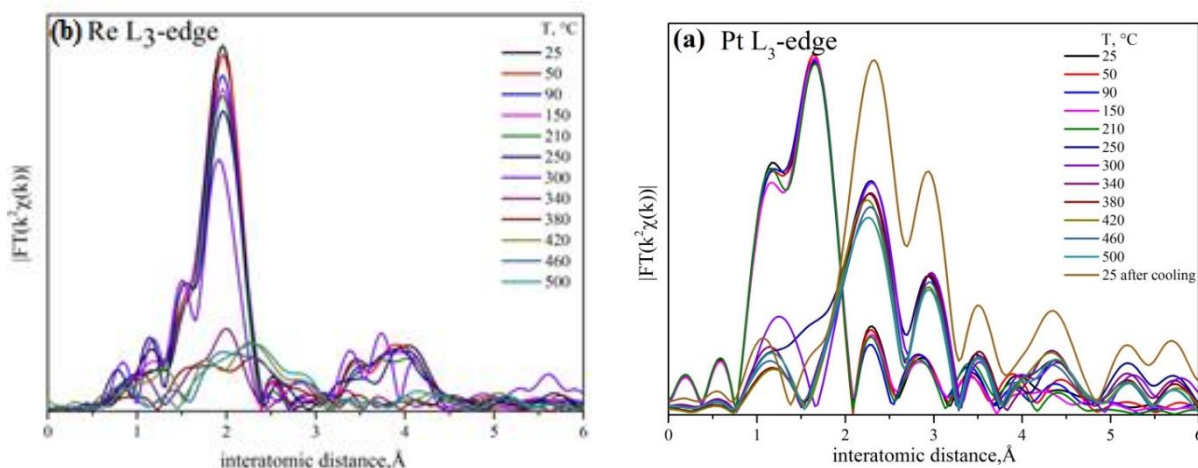


Рис.2. Модули Фурье-преобразований Pt и Re L₃-EXAFS спектров в процессе термического разложения [Pt(NH₃)₄][OsCl₆] в инертной атмосфере.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 16-03-00549.

ЛОКАЛЬНОЕ АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ
С АЗОМЕТИНОВЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ПРОИЗВОДНЫМИ
2-(N-ТОЗИЛАМИНО)БЕНЗАЛЬДЕГИДА И АМИНОВ

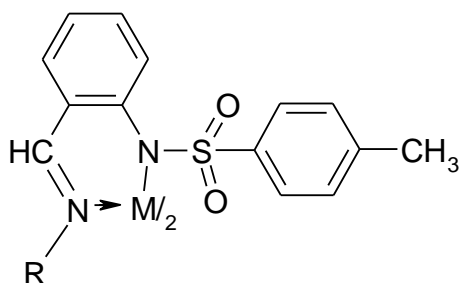
Власенко В.Г.¹, Бурлов А.С.², Лысакова Т.П.²

¹НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону

²НИИ физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону

E-mail: v_vlasenko@rambler.ru

Координационные соединения металлов би-, три- и тетрадентатных азометинового соединений, обладающие различными функциональными свойствами, например, магнитными, фото- и электролюминесцентными вызывают постоянный научный интерес. Для прогнозирования и интерпретации таких свойств очень важно знание их строения, которое может быть установлено методом РСА. Однако, не всегда удается вырастить пригодные для РСА монокристаллы. В этой связи метод рентгеновской спектроскопии поглощения является наиболее востребованным, наряду с РСА, методом структурного исследования, позволяющий селективно охарактеризовать локальную атомную структуру, химическое состояние и детали электронного строения комплексов металлов.



R= алкил, арил, гетарил
M= Cu, Ni, Co, Zn, Cd

Для большой серии моно- и биядерных комплексов металлов с би-, три- и тетрадентатными азометиновыми лигандами производными 2-(N-тозиламино)бензальдегида и ароматических, алифатических и гетероароматических аминов установлены детали локального атомного строения из анализа EXAFS и XANES-краев поглощения соответствующих металлов. Показано, что для данного класса соединений метод рентгеновской спектроскопии поглощения позволяет получать достоверную информацию о ближайшем окружении поглощающих ионов металлов, которая находится в хорошем согласии с данными РСА, полученными для некоторых соединений из этого ряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-03-00503.

ЛОКАЛЬНОЕ АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ МОНО- И БИЯДЕРНЫХ
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ БИС-АЗОМЕТИНОВ
3-ФОРМИЛПИРОНА И 3-ФОРМИЛКУМАРИНА

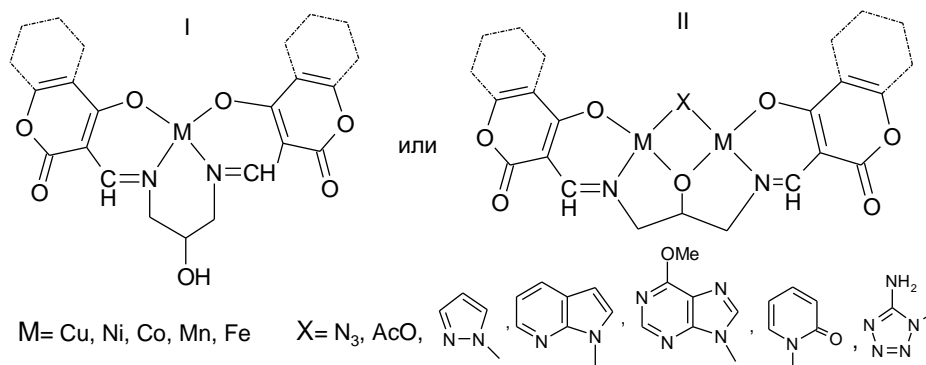
Власенко В.Г.¹, Попов Л.Д.², Щербаков И.Н.², Луков В.В.², Левченков С.И.², Панков И.В.²

¹НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону

²Химический факультет ЮФУ, Ростов-на-Дону

E-mail: v_vlasenko@rambler.ru

С целью расширения числа координационных соединений металлов, обладающие различными функциональными свойствами, в том числе, магнитными, биоактивными и др., получена серия металлокомплексов Cu, Ni, Co, Mn, Fe на основе азометинов формил-пирона и формил-кумарина с 1,3-диаминопропанолом-2. Для этих комплексов существует возможность образования как моно- (I) так и биядерных (II) структур с различными мостиками X (схема).



Строение комплексов типа I и II установлено методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, рентгеновской спектроскопии поглощения, изучена температурная зависимость магнитной восприимчивости.

Анализ XANES и EXAFSK-краев комплексов I и II с использованием как Фурье- так и вейвлет преобразований позволил установить параметры локального атомного строения и однозначно доказать образование биядерных координационных соединений типа II. Показано, что возможность образования биядерных соединений зависит, в основном, от природы мостикового лиганда X и не зависит от типа полиидентатного азометинового лиганда - пирона либо кумарина.

Полученные результаты находятся в хорошем согласии с данными магнитной восприимчивости в низкотемпературном интервале. Для биядерных соединений II определены тип и величина обменного магнитного взаимодействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-00788.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРОСЛОЕК
В МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ $[(\text{CoFeV})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ МЕТОДОМ
РЕНТГЕНОВСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Домашевская Э.П., Буйлов Н.С., Терехов В.А., Барков К.И., Ситников В.Г.

Воронежский госуниверситет, Воронеж

E-mail: ftt@phys.vsu.ru

Результаты расчетов малоугловой дифракции (Рис.1 слева) показали, что аморфная МНС $[(\text{CoFeV})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$, содержит четыре порядка отражения от бислоев толщиной d около 6 нм (линии 1,2,3,4), четыре порядка отражения от границ металлосодержащих Ме слоев толщиной d_1 около 4 нм (линии 3',6',9',12') и 2 порядка отражений от границ диэлектрических SiO_2 слоев толщиной d_2 около 2 нм (линии 5'',10''). Полная толщина МНС из 200 бислоев составляет 1200 нм.

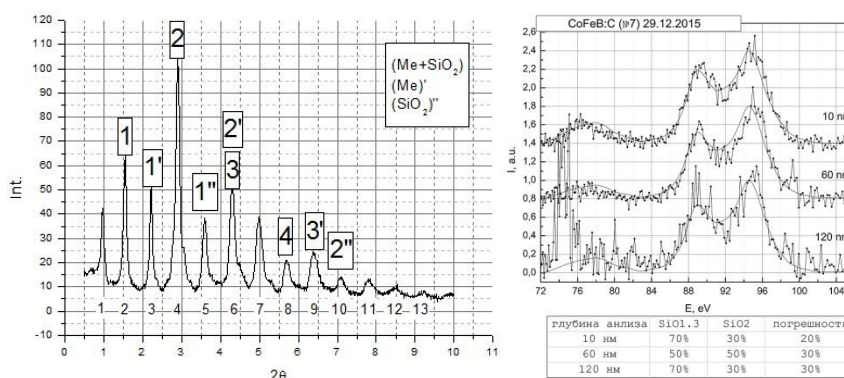


Рис.1. Малоугловая дифракция (слева) и $\text{SiL}_{2,3}$ -спектры кремния (справа) от МНС $[(\text{CoFeV})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$, зарегистрированные при различных напряжениях на рентгеновской трубке спектромера РСМ-500:1кВ (10 нм), 3кВ (60 нм) и 6 кВ (120 нм).

Результаты определения фазового состава аморфных диэлектрических прослоек из оксида кремния и интерфейсов с Ме слоями неразрушающим методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС) путем регистрации $\text{SiL}_{2,3}$ -спектров кремния, отражающих распределение плотности занятых (s+d)-состояний в валентной зоне, при варьировании ускоряющего напряжения на рентгеновской трубке спектрометра РСМ-500 от 1 кВ до 6 кВ (Рис.1 справа) показали на существенное отклонение состава диэлектрических прослоек МНС от стехиометрии распыляемого кварца в сторону уменьшения кислорода с образованием субоксида $\text{SiO}_{1,3}$ (в пределах от 40 до 80%) в процессе ионно-лучевого напыления МНС, наряду с аморфным SiO_2 (таблица под Рис.1, справа). Образования силицидных фаз 3d-металлов на интерфейсах МНС не обнаружено. Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках гос. задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы. Проект № 757. Задание № 3.1868.2014/К.

НОВЕЙШИЕ МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОСТИ
В ОРГАНО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ:
ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ОТРАЖЕНИЯ

Конашук А.С., Филатова Е.О.

Институт физики, Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург

E-mail: a.konashuk@spbu.ru

В настоящее время ключевым вопросом развития технологии соединения транзисторов в микрочипе является разработка и внедрение в производство т.н. “low-k” диэлектриков, обладающих пониженной по сравнению с SiO₂, диэлектрической проницаемостью. Возможность гибкого конструирования пористой структуры органо-силикатных стекол (ОСС) и модификации химических связей, по меньшей мере, уже двенадцать лет [1] привлекает умы исследователей и технологов и позволяет эффективно понижать значение статической диэлектрической проницаемости (κ). В настоящее время актуальным является разработка новейших методов формирования пористости в ОСС без использования жертвенного порообразователя для достижения ультранизких $\kappa < 2.5$ и вместе с тем низкой плотности токов утечки.

Настоящая работа посвящена изучению формирования, самоорганизации и свойств пористых ОСС в широком диапазоне значений диэлектрической проницаемости ($\kappa = 1.8 - 2.5$), приготовленных различными методами: с использованием жертвенного порообразователя, самосборочной химии и др. Исследование проводилось методом рентгеновской спектроскопии отражения при использовании синхротронного излучения в центре синхротронного излучения BESSYII. Спектры отражения измерялись при различных углах скользящего падения вблизи SiL_{2,3}-, СК- и ОК- краев поглощения. На основе измеренных спектров отражения были рассчитаны спектры поглощения при использовании дисперсионного соотношения Крамерса-Кронига.

Показано, что основной структурной единицей ОСС является SiO₄ тетраэдр, при этом для высокопористых ОСС характерно наличие кластерных SiO_x структур. Проанализировано содержание sp² углеродных кластеров (присутствие которых вызывает паразитные токи утечки) в структуре ОСС пленок, показано, что метод самосборочной химии позволяет получать ОСС с минимальным содержанием sp² углеродных кластеров. Работа проведена при поддержке проекта РФФИ 16-32-00276 мол_а.

1. Grill A., Gates S.M., Ryan T.E., *Appl. Phys. Rev.*, **2014**, 1, 011306-011322.

ХАΝΕS ИССЛЕДОВАНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОПЕРИОДИЧЕСКИХ
СТРУКТУР $a\text{-SiO}_x/\text{ДИЭЛЕКТРИК}$

Коюда Д.А.¹, Турищев С.Ю.¹, Терехов В.А.¹, Панков К.Н.¹, Паринаова Е.В.¹,
Нестеров Д.Н.¹, Ершов А.В.², Грачев Д.А.², Машин А.И.², Домашевская Э.П.¹

¹*Воронежский государственный университет, Воронеж*

E-mail: koyuda@phys.vsu.ru

²*Нижегородский государственный университет, Н. Новгород*

Проведены исследования особенностей формирования многослойных нанопериодических структур (МНС) $a\text{-SiO}_x/\text{D}$, где $\text{D}=\text{ZrO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ при помощи синхротронного метода XANES в области $L_{2,3}$ и К краев кремния. Толщины слоев субоксида кремния и диэлектриков МНС, полученные методом поочередного вакуумного испарения были фиксированными и составляли от 2 до 8 нм. С целью образования нановключений Si были проведены высокотемпературные отжиги МНС при температуре 1100°C (ВТО). При этом чередующиеся нанослои диэлектрической прослойки могут ограничивать рост нанокристаллов кремния (nc-Si), по крайней мере в направлении, перпендикулярном плоскости подложки, приводя к появлению эффективной видимой фотолюминесценции МНС при комнатной температуре.

Спектры XANES были получены на синхротроне SRC (США, каналы MarkV и DCM). При этом разница в глубине информативного слоя для Si $L_{2,3}$ (~ 5 нм) и Si К (~ 65 нм) краев позволила без разрушения проанализировать процессы, происходящие в приповерхностных и более глубоких слоях МНС, оценить состояние переходных слоев.

Анализ Si $L_{2,3}$ спектров XANES позволил обнаружить формирование нанокластеров кремния, по крайней мере в "верхнем" (~ 5 нм) слое МНС при их ВТО. Это объясняется увеличением содержания элементарного кремния в исследуемом поверхностном слое, как результат диспропорционирования субоксида.

При зондировании более глубоких слоев МНС, по данным Si К XANES спектров, показано формирование nc-Si, образующихся в слоях $a\text{-SiO}_x$. Выбор Al_2O_3 в качестве разграничивающего диэлектрика показан более эффективным с точки зрения образования nc-Si с размерами кристаллов порядка толщины несущего слоя.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы, Проекты № 1606, 757, Задание № 3.1868.2014/К.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ
ПЕПТИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II)GHK И Cu(II)DANK

Кременная М.А.¹, Солдатов М.А.¹, Подковырина Ю.С.¹, Дадашева И.А.¹, Солдатов А.В.¹

¹Международный исследовательский центр «Интеллектуальные материалы»,

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

E-mail:kremennayamariya@gmail.com

Пептиды Cu(II)GHK и Cu(II)DANK представляют собой природные последовательности, извлеченные из плазмы крови, обладающие высокой способностью связывать медь. Данные пептиды обладают широким спектром биологической активности, в том числе способствуют ускорению заживления ран, ремоделированию тканей, а так же представляют большой интерес в качестве простых модельных белковых структур для отработки методики расчетов и экспериментальных методик для изучения более сложных белковых структур, например, таких как бета-амилоид, нерастворимые отложения которого в тканях головного мозга приводят к развитию болезни Альцгеймера.

Первоначальные структуры Cu(II)GHK и Cu(II)DANK были получены методом рентгеновской дифракции на монокристалле [1]. Проведено моделирование локальной атомной структуры данных комплексов в растворе с использованием программного комплекса ADF (Amsterdam Density Function) [2]. На основе полученных моделей произведены расчёты спектров рентгеновского поглощения, а так же спектров высокого разрешения XANES методом конечных разностей с использованием ускоренной версии программного комплекса FDMNES [3]. Измерены экспериментальные спектры HERFD XANES и карты резонансного неупругого рассеяния рентгеновских лучей (RIXS) для обоих пептидов Cu(II)GHK и Cu(II)DANK на источнике синхротронного излучения SOLEIL, Сент-Обен, Франция. Информация, полученная из спектров высокого разрешения и карт RIXS, дает более детальную информацию о локальной структуре жидких белковых образцов. Структура жидких белковых образцов представляет большой интерес по сравнению с кристаллами, так как для белковых структур жидкая фаза является физиологической.

Исследование выполнено при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований проект № 16-32-00568.

1. C. Hureau, H. Eury, R. Guillot, et al. // *Chem. Eur. J.* 2011, V. 17, pp. 10151 – 10160
2. te Velde G., Bickelhaupt F.M., van Gisbergen S.J.A., et al. // *Journal of Computational Chemistry.* 2001.Vol. 22. P. 931.

3. S. A. Guda, A. A. Guda, M. A. Soldatov, et al. // Journal of Chemical Theory and Computation. V.11, 2015, P. 4512.

РЕЗОНАНСНАЯ ФОТОЭМИССИЯ И РЕНТГЕНОВСКИЙ МАГНИТНЫЙ
ДИХРОИЗМ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДАХ (Tb, Dy)Ni₂Mn

Кузнецова Т.В., Гребенников В.И.

Институт физики металлов УрО РАН им. М.Н. Михеева, kuznetsovaups@mail.ru

Для определения особенностей взаимодействия нестроенных 4f-оболочек ионов редкоземельных металлов с ионами переходных 3d-элементов в интерметаллидах RNi₂Mn (R=Tb, Dy) впервые проведены исследования электронной структуры с использованием синхротронного излучения методами резонансной рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (RXPS) и рентгеновского магнитного кругового дихроизма (XMCD). В сотрудничестве с Российско-Германской лабораторией центра синхротронного излучения BESSYII получены фотоэмиссионные спектры и спектры поглощения в мягком рентгеновском диапазоне. По спектрам резонансной фотоэмиссии вблизи 2p и 3p порогов возбуждения переходных элементов, 3p, 3d и 4d порогов P3 найдены Ni, Mn 3d и Tb, Dy 4f парциальные плотности состояний. Использование резонансной фотоэмиссии позволило выделить вклады компонентов в структуру валентной полосы и установить основные закономерности ее формирования при введении атомов марганца.

На линии ID-12 синхротрона ESRF получены спектры поглощения жесткого рентгеновского излучения круговой поляризации в магнитных полях до 6 Т при 10 К. В спектрах поглощения (XANES) вблизи К-краев Ni и Mn имеются сильные осцилляции (при изменении энергии фотонов) из-за интерференции прямой и обратно отраженных от соседних атомов электронных p-волн. Интенсивность поглощения монотонно растет на пороге и выше порога становится примерно постоянной. XMCD спектры (разность поглощения право- и лево поляризованного излучения) колеблются около нуля с максимальной амплитудой 0.5% от интенсивности поглощения. Периоды основных осцилляций в XMCD и XANES спектрах совпадают, значит, спин-орбитальное взаимодействие электронов при рассеянии на соседних атомах является причиной дихроизма К-спектров. Спектры поглощения на L₂ и L₃ краях Tb и Dy имеют пик шириной 10 эВ, 1.5 раза превышающий интенсивность за порогом. Этот пик формируется 5d-состояниями P3. Соответствующие пики имеются и в L₂ и L₃ XMCD спектрах. С использованием правил сумм мы определили величину орбитальных и спиновых моментов. Полные моменты d-состояний $-0.44 \mu_B$ на атоме Tb и $-0.29 \mu_B$ на атоме Dy направлены против намагниченности. Они не столь велики, как 4f-моменты, но четко определены. Зависимость величины дихроизма от магнитного поля имеет форму петли гистерезиса. Намагниченность поверхности обладает характерными особенностями.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КАЛИКС-
И ТИАКАЛИКСФОСФИНОКСИДОВ МЕТОДАМИ РЭС, РФЭС
И КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Лаврухина С.А.¹, Федоренко А.Д.¹, Семушкина Г.И.¹,

Мазалов Л.Н.¹, Торгов В.Г.¹, Калинин А.В.²

¹*Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, Новосибирск,*

E-mail: x-rayspectroscopy@mail.ru

²*Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск*

Каликс- (КА) и тиакаликсарены (ТКА) представляют собой макроциклические соединения. Варьирование структуры данных соединений путем изменения размера и конформации макроциклической платформы, а также введение различных функциональных групп в виде заместителей позволяет в широких пределах изменить селективность и эффективность связывания различных субстратов, что позволяет их применять в процессах разделения и концентрирования элементов (экстракции). Рассматриваемые нами каликсаренфосфиноксиды (КФО) и тиакаликсаренфосфиноксиды (ТКФО) к группе экстрагентов и имеют в своем составе несколько пространственно-разделенных донорных центров, что говорит о большой перспективности их использования в процессах совместной экстракции элементов группы А и элементов группы Б. Закономерности процессов экстракции могут быть поняты на основе взаимосвязанного рассмотрения электронного строения реагирующих веществ. Методы рентгеновской эмиссионной (РЭС), рентгеновской и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) являются высоко характеристическими и эффективными методами изучения электронной структуры различных химических соединений.

В настоящей работе изучается электронное строение функционализированных по верхнему и нижнему ободам тиа- и каликс[4]аренфосфиноксидов методами РЭС и РФЭС спектроскопии и квантовой химии с целью установления связи экстракционных свойств данных соединений с особенностями их электронного строения. Для понимания связи экстракционных свойств молекул-экстрагентов с особенностями их электронного строения в настоящей работе: определен характер локализации электронной плотности на атомах молекул каликсаренов, что позволяет выявить донорные центры принимающие непосредственное участие в процессах координационной экстракции; определено энергетическое положение и парциальный состав пограничных ВЗМО, принимающих участие в процессах взаимодействия экстрагент – экстрагируемый комплекс; изучено взаимное влияние заместителей координированных на верхнем и нижнем ободах молекул тиа- и каликсаренов.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА $K\alpha_{1,2}$ ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ
КИСЛОРОДА КАЛИКСАРЕНОВ И ТИАКАЛИКСАРЕНОВ

Лаврухина С.А.¹, Федоренко А.Д.¹, Семушкина Г.И.¹, Мазалов Л.Н.¹, Торгов В.Г.¹

¹*Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, Новосибирск,*

E-mail: x-rayspectroscopy@mail.ru

В настоящее время важной проблемой является влияние водородных связей на электронную структуру различных химических соединений [1-3].

В частности, проблема учета водородных связей возникает при изучении электронной структуры каликсаренов (КА) и тиакаликсаренов (ТКА), которые находят применение в различных областях химии, например, данные молекулы можно эффективно использовать в качестве синтетических рецепторов, в качестве переносчиков лекарственных средств, в процессах экстракции. КА и ТКА могут находиться в различных конформациях, таких как конус, частичный конус, 1,3-альтернат и 1,2-альтернат, при этом внутримолекулярные водородные связи КА и ТКА стабилизируют конформацию конус. Предполагается, что при переходе каликс[4]арена от конформации конус к конформации альтернат разрываются водородные связи нижнего обода молекул, что оказывает влияние на реакционную способность данных соединений. Наличие или отсутствие водородных связей в рассматриваемых молекулах КА и ТКА оказывают влияние на характер распределения парциальных атомных плотностей области ВЗМО.

В данной работе рассмотрено влияние внутримолекулярных водородных связей ряда молекул КА и ТКА, находящихся в конформации конус (водородные связи нижнего обода) и 1,3-альтернат (разрываются водородные связи) на основе рентгеновских $K\alpha_{1,2}$ эмиссионных спектров кислорода. Выявлено, что при переходе каликс[4]аренов и тиакалик[4]аренов от конформации 1,3-альтернат к конформации конус, также, как и в случае воды и других модельных молекул (фенол, метанол) в рентгеновском $OK\alpha_{1,2}$ эмиссионном спектре наблюдается изменение интенсивности спектра в области сильно связанных ВЗМО.

1. J.-H. Guo, Y.Luo, A. Augustsson, J.-E. Rubensson, C. Sathe, H. Agren, H. Siegbahn, J. Nordgren "X-ray Emission Spectroscopy of Hydrogen Bonding and Electronic Structure of Liquid Water", Physical Review Letters, Vol. 89, Num. 13, 137402-1-137402-4
2. Окотруб А.В., Юматов В.Д., Мазалов Л.Н., Докл. АН СССР, 1984, 275, 1456
3. Окотруб А.В., Мазалов Л.Н., Юматов В.Д., ЖСХ, 1984, том №5, №6

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ЛИТИЯ С УГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Лаптева Л.Л., Федосеева Ю.В., Окотруб А.В, Булушева Л.Г.

ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: lapteva.l.l@yandex.ru

Изучение взаимодействия лития с материалами на основе углеродных структур, обладающими высокой удельной поверхностью и электропроводностью, является актуальной задачей, так как в настоящее время ведется активный поиск новых электродных углеродных материалов, которые могут улучшить электрохимические характеристики литий-ионных аккумуляторов. Данная работа посвящена рентгеноспектральному исследованию электронного взаимодействия атомов лития с углеродными материалами различной степени графитизации (кристалл высокоориентированного графита, спектральный графит, мезопористый углерод).

Литирование углеродных материалов осуществлялось с помощью высоковакуумного термического напыления лития на поверхность углеродных материалов, затем применялись методы рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии *in situ* для исследования электронной структуры и элементного состава полученных образцов. Рентгеноэлектронные и NEXAFS спектры литированных углеродных материалов были сняты на Российско-Германском канале Берлинского центра синхротронного излучения (BESSYII). С 1s и Li 1s – спектры были сняты при разных энергиях возбуждения, из которых следует, что концентрация лития изменяется с глубиной образца. Изменения в СК-спектрах поглощения для мезопористого углерода предположительно свидетельствуют о локализации атомов лития на дефектах, где присутствуют оборванные углеродные связи. Рентгеновские эмиссионные SK_{α} -спектры были сняты на лабораторном спектрометре «Стеарат», по данным которых наблюдалось увеличение интенсивности в области π – системы после напыления лития на спектральный графит и уменьшение в случае мезопористого углерода. Интерпретация экспериментальных эмиссионных спектров осуществлялась с помощью квантово-химических расчетов в рамках кластерной модели методами теории функционала плотности (функционал B3LYP). В результате проведенных исследований было установлено, что взаимодействие паров лития с углеродными материалами приводит к формированию поверхностного слоя с высокой концентрацией лития и к изменению электронного строения поверхности углеродного слоя.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА

Лихачев Е.Р.¹, Курганский С.И.¹, Дубровский О.И.¹, Манякин М.Д.¹, Чувенкова О.А.¹,

Марченко Д.Е.², Овсянников Р.², Турищев С.Ю.¹

¹*Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия*

E-mail: lih73@mail.ru

²*Helmholtz-Zentrum Berlin, Берлин, Германия*

Электронная структура пленок диоксида олова исследована теоретически в рамках метода линейаризованных присоединенных плоских волн с помощью программного пакета WIEN2k. Расчеты проводились в приближении слоистой сверхрешетки, в котором исследуемый объект представляется в виде системы параллельных пленок, периодически повторяющихся в направлении, перпендикулярном поверхностям, и разделенных вакуумными промежутками, позволяющими исключить взаимодействие атомов соседних пленок. Исследовались пленки толщиной в 2 элементарные ячейки (5 монослоев) и в 4 элементарные ячейки (9 монослоев). Толщина вакуумного промежутка составила 20 Å.

Вычислены полные (DOS) и локальные парциальные (LPDOS) плотности электронных состояний и XANES спектры M₅-края олова. При моделировании спектров поглощения с помощью метода остовой дырки расчет проводился для суперъячеек размером 2×2×2 и 2×2×4 (соответственно в случае пленок толщиной в 2 и 4 элементарные ячейки). Экспериментальные Sn M_{4,5} XANES спектры были зарегистрированы с помощью синхротронного излучения (BESSYII, Helmholtz-Zentrum Berlin).

Согласно проведенным пленочным расчетам наблюдается пик, отсутствующий в плотности состояний объемного материала и расположенный в запрещенной зоне. Послойный анализ LPDOS показывает, что указанный пик может быть связан с атомами, принадлежащими самым верхним слоям, что является подтверждением влияния поверхности на электронную структуру тонких пленок.

Проведено сопоставление результатов моделирования с экспериментальными синхротронными SnM_{4,5} XANES спектрами для различных объемных и пленочных структур системы олово-кислород, в которых также появляется дополнительная особенность перед основным краем поглощения объемного диоксида олова.

Расчеты выполнены на вычислительных мощностях Центра Обработки Данных ВГУ.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы, Проекты № 1606, 757, Задание № 3.1868.2014/К.

ЭЛЕКТРОННОЕ И АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ
ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЕЦ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Максимова А.В., Козинкин А.В., Власенко В.Г., Сарычев А.Д., Сташенко В.В.

*Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики,
Ростов-на-Дону, Россия. E-mail: anyuto4ka2006@rambler.ru*

Наночастицы $\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ (1), $\text{Fe}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}$ (2), $\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ (3), стабилизированные в матрице полиэтилена высокого давления, получены методом термического разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ в раствор – расплаве полиэтилена [1]. Рентгеновские дифрактограммы порошков образцов (1-3) содержат только пики характерные для дифракции рентгеновского излучения в полиэтилене. Дифракционных пиков, соответствующих фазам, содержащим Fe и Mn, не наблюдается, что указывает на отсутствие дальнего атомного порядка в исследуемых наночастицах (1-3). Рентгеновские Mn и FeK-края поглощения исследованных образцов получены в режиме прохождения на EXAFS-спектрометре в Сибирском синхротронном центре. Установлено, что атомы марганца во всех исследованных наночастицах образуют химические связи аналогичные Mn_2O_3 . При $x = 0.1$ практически все атомы железа также находятся в окисленном состоянии +3. С повышением концентрации атомов марганца ($x > 0.1$) в образцах 2 и 3 присутствует часть металлической фазы ($\approx 25\%$) с локальной атомной структурой близкой к $\alpha\text{-Fe}$, а оставшаяся часть атомов железа ($\approx 75\%$) окислена и имеет локальную атомную структуру близкую к Fe_2O_3 , что согласуется с данными мессбауэровской спектроскопии. Энергетическое положение и отношение $I_{K\beta}/I_{K\beta_1}$ в спектрах железа исследованных образцов (1-3) практически совпадает с аналогичными характеристиками спектра Fe_2O_3 и позволяет оценить число неспаренных 3d – электронов (n_e), локализованных на атомах железа. Величина $n_e \approx 4.0$ для первого образца $\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$. Для образцов 2 и 3 величина $n_e \approx 3.5$, что хорошо согласуется со средневзвешенным значением величин n_e для $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_2O_3 . Установлено, что наночастицы $\text{Fe}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}$, $\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ образуют структуру «ядро - оболочка», в ядре которого присутствуют атомы железа, затем следует слой окисленного железа и поверхностный слой окисленного марганца.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, в рамках базовой части внутреннего гранта ЮФУ №213.01-2014/011-ВГ.

1. Кокшаров Ю.А., Юрков Г.Ю., Баранов Д.А., Малахо А.П., Поляков С.Н., Губин С.П., *Физика твердого тела*, **2006**, 48, 885-892.

ЭВОЛЮЦИЯ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ $\text{SnM}_{4,5}$ XANES СПЕКТРА ПРИ ИЗМЕНЕНИИ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ ОБРАЗЦА

Манякин М.Д., Курганский С.И., Дубровский О.И., Чувенкова О.А.,
Домашевская Э.П., Рябцев С.В., Турищев С.Ю.

Воронежский госуниверситет, Воронеж, E-mail: manyakin@phys.vsu.ru

Изучение энергетической структуры оксидов олова представляет значительный научный интерес, поскольку они обладают уникальными электрофизическими характеристиками и активно применяются в таких областях современной промышленности, как газовая сенсорика и оптоэлектроника. В работе проведено детальное исследование трансформации электронного строения зоны проводимости в соединениях системы олово – кислород. С использованием программного пакета Wien2k с учетом остовой дырки проведено *ab-initio* моделирование XANES $\text{SnM}_{4,5}$ спектров монокристаллов Sn, SnO, SnO₂ (T) и SnO₂ (O) (рис. б). При этом использовалась параметризация GGA.

Результаты моделирования находятся в хорошем согласии с экспериментальными $\text{SnM}_{4,5}$ XANES для металлической Sn фольги, объемных оксидов SnO и SnO₂, а также 100 нм нанослоев оксида олова (рис. а). Экспериментальные спектры были зарегистрированы с помощью высокоинтенсивного синхротронного излучения (Российско-Германский канал, Helmholtz-Zentrum Berlin).

Анализ экспериментальных XANES спектров путем подбора линейной комбинации (LCF) расчетных спектров позволил интерпретировать особенности наблюдаемые в тонкой структуре экспериментальных спектров и дать оценку состава поверхности исследованных в работе материалов системы олово – кислород.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы, Проекты № 1606, 757, Задание № 3.1868.2014/К.

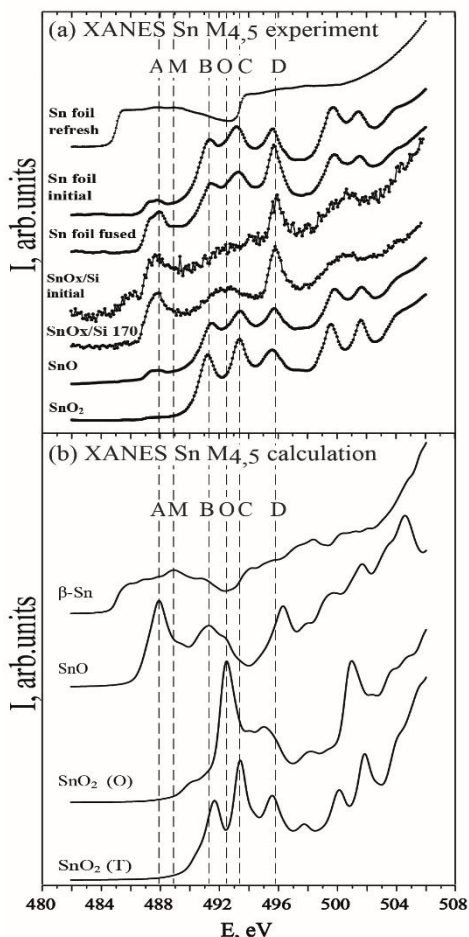


Рисунок. Экспериментальные (а) и теоретически рассчитанные (б) XANES-спектры исследованных образцов оксидов олова.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАССИВОВ
НИТЕВИДНОГО КРЕМНИЯ, СФОРМИРОВАННОГО МЕТОДОМ
МЕТАЛЛ-АССИСТИРОВАННОГО ЖИДКОФАЗНОГО ТРАВЛЕНИЯ

Нестеров Д.Н.¹, Турищев С.Ю.¹, Терехов В.А.¹, Колтыгина К.Г.¹, Паринова Е.В.¹,
Коюда Д.А.¹, Румянцева Н.А.¹, Schleusener A.², Sivakov V.², Домашевская Э.П.¹

¹*Воронежский государственный университет, Воронеж*

E-mail: nesterov@phys.vsu.ru

²*Leibniz Institute of Photonic Technology, Jena, Germany*

Массивы нитевидного кремния, исследованные в работе, являются перспективным наноструктурированным материалом для создания светоизлучающих структур, использования в качестве матрицы для иных приложений. Отработка технологии формирования такого объекта, обладающего чрезвычайно развитой поверхностью, требуют детального изучения атомного и электронного строения, физико-химического состояния поверхности и приповерхностных слоев в зависимости от условий формирования. Для этого необходимо применение неразрушающих методов исследования, чувствительных к локальному окружению атомов заданного сорта. К таким методам относятся ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия (USXES), спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES) с использованием синхротронного излучения.

Массивы нитевидного Si были получены методом металл-ассистированного жидкофазного травления подложек с разной степенью легирования и разными временами травления. Образец с более развитой микроструктурой нитей был назван HD-SiNW, с менее развитой - LD-SiNW. Массивы обладали существенно различной морфологией и структурой, охарактеризованной методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции.

Показано, что образец HD-SiNW с изменением глубины информативного слоя от 10 нм до 120 нм значительно больше подвержен окислению, чем образец LD-SiNW, с образованием фаз промежуточных оксидов. Массив нитей образца LD-SiNW подвержен окислению в существенно меньшей степени и с увеличением глубины анализа содержит в основном кристаллический кремний. Обнаружен эффект аномального провала интенсивности $L_{2,3}$ - краев поглощения кремния для массива морфологически более однородных нитей образца LD-SiNW. Даны объяснения наблюдаемой аномалии.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках гос. задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы, проекты № 1606, 757, 3.1868.2014/К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРОВ
ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДОВ InPS_4 , Tl_3PS_4 и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Лаврентьев А.А.¹, Габрельян Б.В.¹, Ву. В.Т.¹, Никифоров И.Я.¹,

Никифорова В.С.¹, Хижун О.Ю.²

¹*Донской государственной технической университет, Ростов-на-Дону*

E-mail: alavrentyev@dstu.edu.ru

²*Институт проблем материаловедения государственной Академии наук Украины,
Киев, Украина*

Проведено исследование электронно-энергетической структуры трёх фосфорсодержащих сульфидов с использованием экспериментальных рентгеновских K - и $L_{2,3}$ -спектров эмиссии, K -спектров поглощения серы и фосфора, рентгеноэлектронных спектров (XPS), а также квантово-механических расчётов на основе теории функционала плотности (DFT). Полнопотенциальные и полноэлектронные квантово-механические расчёты выполнены с использованием базиса LAPW+lo, реализованного в программном пакете WIEN2k [1].

В расчётах использовались различные обменно-корреляционные потенциалы: PBE, PBE+U и mBJ [2]. В Tl_3PS_4 учитывалось спин-орбитальное взаимодействие $5d_{3/2}$ - и $5d_{5/2}$ -электронных состояний Tl. Установлены все особенности электронно-энергетической структуры исследуемых соединений в валентной полосе и полосе проводимости около уровня Ферми. Получены значения ширины запрещённых полос (E_g), хорошо согласующиеся с литературными экспериментальными данными.

1. Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H., Kvasnicka D., Luitz J. WIEN2k, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties. –Karlheinz Schwarz, Austria, Techn. Universität Wien, (2001) ISBN 3-9501031-1-2.

2. Tran F., Blaha P. Phys. Rev. Lett., 2009, 102, 226401.

СИНХРОТРОННЫЕ XANES ИССЛЕДОВАНИЯ В МЯГКОМ РЕНТГЕНОВСКОМ ДИАПАЗОНЕ ГИБРИДНОГО НАНОМАТЕРИАЛА БАКТЕРИОФЕРРИТИНА Dps

С.Ю. Турищев¹, Н.В. Новолокина¹, С.С. Антипов^{1,2,3}, О.А. Чувенкова¹,
Е.В. Преображенская¹, Р. Овсянников⁴, Б.В. Сеньковский⁴, О.Н. Озолинь^{2,3},
Э.П. Домашевская¹

¹*Воронежский Государственный Университет, Воронеж*

E-mail: novolokina@phys.vsu.ru

²*Институт биофизики клетки РАН, Пущино*

³*Пуцинский государственный естественно-научный институт, Пущино*

⁴*Helmholtz-Zentrum Berlin, Albert-Einstein-Str. 15, 12489, Berlin, Germany.*

Наноразмерные объекты на основе гибридных биоорганических систем представляют большой научный и практический интерес. Белок Dps кишечной палочки (*Escherichiacoli*, *E.coli*) является гибридной частицей, состоящей из органической оболочки и неорганического ядра с фиксированным диаметром менее 10 нм. Знания об особенностях атомного и электронного строения, фазового состава, особенностях возможного взаимодействия гибридных наночастиц с окружающей средой необходимы для успешного использования таких наноматериалов в различных областях науки, техники и технологий.

Для синхротронных исследований был подготовлен водный раствор белка, который был капельным способом нанесен на подложку кристаллического кремния и высушен в равновесных условиях при комнатной температуре. Fe L_{2,3} XANES спектры были получены на Российско-Германском канале (RGL) синхротрона BESSY II Гельмгольц-центра Берлин (Берлин, Германия). При относительно простой методике пробоподготовки продемонстрирована применимость спектроскопии XANES в ультрамягком рентгеновском диапазоне для анализа зарядового состояния ионов железа в гибридном биологическом наноматериале бактериоферритине Dps. Анализ и моделирование полученных XANES спектров показал наличие в его ядре оксидов с различным зарядовым состоянием и, возможно, различной координацией атомов железа.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы, Проекты № 1606, Задание № 3.1868.2014/К. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-02-01167 а.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ
ДОПИРОВАННЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК
НА ОСНОВЕ ZnS МЕТОДАМИ XANES СПЕКТРОСКОПИИ

Панкин И.А.¹, Будник А.П.¹, Тригуб А.Л.², Цатурян А.А.³, Кравцова А.Н.¹, Солдатов¹А.В.

¹ Южный федеральный университет МИЦ «Интеллектуальные материалы»,
Ростов-на-Дону, E-mail: ilya-loko399@yandex.ru

² НИЦ «Курчатовский институт», станция структурного материаловедения
«СТМ», Москва

³ Южный федеральный университет, Химический факультет, Ростов-на-Дону

В настоящей работе проведен синтез наночастиц сульфида цинка допированных атомами переходных металлов Mn и Co. При синтезе варьировалась концентрация Mn– и Co– содержащей компоненты по отношению к Zn– содержащей компоненте как 5, 10 и 20 мас. %. В работе [1] приведены исследования разбавленных магнитных полупроводников ZnMS (где M= Fe, Co, Ni) методами спектроскопии поглощения. Было показано, что локальная атомная структура макроскопических материалов меняется не существенным образом при изменении концентрации допирующего элемента. Цель настоящей работы – исследование локальной атомной и электронной структуры наноразмерных частиц ZnS, допированных атомами переходных элементов Mn, Co при различной концентрации примесных атомов, методами XANES и EXAFS спектроскопии. Установление корреляции оптических свойств и электронной структуры исследуемых объектов.

Для исследуемых образцов проведены измерения оптических характеристик: спектров поглощения в видимом и УФ диапазоне (UV-vis), а также спектров оптической флуоресценции на лабораторных установках. Получены профили рентгеновских порошковых дифрактограмм. По данным XRD анализа установлено незначительное наличие ZnO в качестве примесной фазы. Анализ уширения дифракционных максимумов свидетельствует о формировании частиц с усредненным размером в интервале ~ 5-10 нм.

Измерения спектров рентгеновского поглощения проводились на станции «СТМ» источника синхротронного излучения НИЦ «Курчатовский институт». Для исследуемых образцов Zn_{1-x}Mn_xS и Zn_{1-x}Co_xS с различной концентрацией допирующих элементов были получены спектры за K-краями Zn, а также Mn и Co соответственно. Также были получены спектры за K-краем Zn для синтезированных частиц ZnS, рассматриваемых в качестве матрицы при допировании.

Проведены расчеты в рамках DFT в приближение псевдопотенциалов (программный код VASP 5.3) по оптимизации атомной структуры малых кластеров ZnS, допированных

атомами переходных элементов. В качестве начальных моделей были рассмотрены сферические фрагменты кристаллической фазы ZnS. После предварительной оптимизации центральный атом Zn был замещен допирующим элементов. Результаты оптимизации атомной структуры демонстрируют уменьшение межатомных расстояний в ближайшем окружение допирующих атомов, что хорошо согласуется со значением ионных радиусов Zn, Mn и Co в твердых растворах. Расчет плотностей электронных состояний DOS устанавливает, что допирование приводит к формированию примесных электронных уровней в области запрещенной зоны, обусловленных гибридизацией d-состояний допирующих элементов и p-, d- состояний S. В настоящее время проводится анализ EXAFS спектров полученных для исследуемых образцов, а также моделирование XANES спектров для оптимизированных наиболее вероятных структурных моделей, методом конечных разностей в полном потенциале (программный код FDMNES).

Также в рамках работы на станции СТМ синхротронного источника НИЦ «Курчатовский институт» проведены тестовые измерения спектров поглощения за К-краем Cd и Zn коллоидных растворов коммерческих образцов КТ CdSe и образцов КТ со структурой типа ядро/оболочка CdSe/ZnS соответственно.

1. K. Lawniczak-Jablonska, R.J.I., Z. Gołacki, A. Traverse, S. Pizzini, A. Fontaine, I. Winter and J. Hormes, Local electronic structure of ZnS and ZnSe doped by Mn, Fe, Co, and Ni from x-ray-absorption near-edge structure studies. *Phys Review B*, 1996. 53(3): p. 1119-1128.
2. Kripal, R., et al., Photoluminescence and photoconductivity of ZnS:Mn²⁺ nanoparticles synthesized via co-precipitation method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2010. 76(5): p. 523-530.
3. Kilina, S., S. Ivanov, and S. Tretiak, Effect of Surface Ligands on Optical and Electronic Spectra of Semiconductor Nanoclusters. *Journal of the American Chemical Society*, 2009. 131(22): p. 7717-7726.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АМОРФНЫХ
НАНОКОМПОЗИТОВ $\text{SiO}_x\text{-a-Si:H}$ В.А. Терехов¹, Е.В. Парина¹, Е.И. Теруков², Ю.К. Ундалов², С.Я. Хмель³, Е.А. Баранов³,
А.О. Замчий³, Д.Е. Спирин¹, Э.П. Домашевская¹, С.Ю. Турищев¹¹ФГБОУ ВО "Воронежский государственный университет", Воронеж

E-mail: parinova@phys.vsu.ru

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург³Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

Структуры на основе аморфных пленок субоксида кремния, в том числе содержащие нанокластеры кремния (ncI-Si), являются перспективным материалом кремниевых технологий, например, с возможной реализацией фотолюминесцентных свойств. Однако из-за неупорядоченности структуры таких плёнок стандартный рентгенофазовый анализ не может быть использован. Для анализа фазового состава таких структур, в том числе композитных, можно использовать данные по тонкой структуре рентгеновских спектров, чувствительной к ближнему порядку излучающих или поглощающих атомов. В настоящей работе изучались пленки $\text{a-SiO}_x\text{:H}$, синтезированные методом газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой (институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН) и пленки $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ с ncI-Si, полученные плазмохимическим осаждением (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе с применением плазмы на постоянном токе (dc) путем изменения времени включения и выключения её разряда). Использовался метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС) и спектроскопии квантового выхода (КВ) с использованием синхротронного излучения.

Установлено, что пленки $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ представляют собой композит на основе аморфного кремния и оксидов различной степени окисления. При увеличении температуры подложки при осаждении пленки происходит рост содержания оксидов Si в пленке. Посредством детального изучения $\text{SiL}_{2,3}$ спектров УМРЭС и КВ установлено, что с помощью модуляции dc-разряда можно получить пленки субоксида кремния с разной степенью окисления и различной концентрацией кластеров аморфного кремния (от 15 до 76% в зависимости от времен включения разряда) с размерами согласно изучению фотолюминесцентных свойств 2,5 - 4,7 нм в зависимости от состава аморфной плёнки. Показано, что при большом содержании кластеров в пленке поведение спектра вблизи края рентгеновского поглощения становится аномальным, что является результатом взаимодействия высокоинтенсивного синхротронного излучения с нанокластерами кремния, размеры которых сопоставимы с длиной волны в области этого края.

HERFD-XANES СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
КОЛЛОИДНЫХ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ Fe₃O₄

Подковырина Ю.С.¹, Кременная М.А.¹, Ластовина Т.А. Солдатов М.А.¹, Солдатов А.В.¹

¹ *Международный исследовательский центр «Интеллектуальные материалы»,
Ростов-на-Дону, E-mail: podkovyrina@sfedu.ru*

Обладая уникальными свойствами по сравнению с объемным материалом, магнитные наночастицы вызывают большой интерес у исследователей и находят широкое применение в биологии и медицине, в качестве материалов для магнитной резонансной томографии, радиочастотной гипертермии, систем адресной доставки лекарств, а также используются при разработке биосенсоров и магнитных регистрирующих средств (диски с высокой плотностью записи и т.д.). Последние исследования показывают возможность использования магнитных наночастиц оксида железа для визуализации амилоидных бляшек при болезни Альцгеймера [1]. Благодаря своей биологической совместимости и возможности естественного выведения из организма, особое место среди магнитных наночастиц для биомедицинских применений занимают наночастицы оксида железа, в частности магнетит (Fe₃O₄) и маггемит (γ-Fe₂O₃). Исследование наночастиц взвешенных в жидкости (коллоидных наночастиц) позволяет изучить их *in-situ* на любом этапе синтеза в естественных условиях, исключив дополнительные факторы влияния окружающей среды (окисление).

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования К-края Fe в магнитных коллоидных наночастиц Fe₃O₄ в режиме регистрации флуоресценции высокой энергии ближней тонкой структуры спектра рентгеновского поглощения (HERFD-XANES). Объектами исследования являются коллоидные магнитные наночастицы, полученные с помощью микроволнового, сольвотермального и высокотемпературного синтеза. Лабораторная диагностика синтезированных коллоидных магнитных наночастиц Fe₃O₄, проводилась для установления взаимосвязи между условиями синтеза и наноструктурными характеристиками наночастиц.

Анализ спектров рентгеновского поглощения К-края Fe выявил, что с уменьшением размера наночастиц до ~ 10нм изменяются и спектральные особенности по сравнению с экспериментальным спектром макроскопического образца (порошок Fe₃O₄ производства SigmaAldrich). Экспериментальные данные дополнены результатами *ab-initio* расчетов. Исследование выполнено при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований проект № 16-32-00568 мол_а.

[1] Сидоров С.С., Антонов А.А, Кириллов К.К., *Журнал*, **2009**, 15, 248-250.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА НИКЕЛЯ,
СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ В ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ МАТРИЦЕПодсухина С.С., Козинкин А.В., Власенко В.Г., Стащенко В.В.*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, E-mail: svetlanapodsukhina@gmail.com*

Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской дифракции, рентгеновской спектроскопии поглощения и мессбауэровской спектроскопии проведено комплексное исследование локальной атомной структуры нанокмполитов на основе наночастиц NiFe_2O_4 с концентрациями 5, 10, 20 и 30 массовых % в полиэтиленовой матрице. Полученные образцы синтезированы разложением ацетата железа (III) и ацетата никеля в раствор-расплаве полиэтилена (ПЭ) в очищенном вакуумном масле в атмосфере аргона при 280-300 °С.

Средний размер частиц, определенный с помощью ПЭМ (JEOLJEM-1011) составил ≈ 3 нм. Все рентгеновские дифрактограммы содержали, в основном пики, соответствующие фазе ПЭ. Кроме того, наблюдались широкие малоинтенсивные пики, соответствующие кубической фазе NiFe_2O_4 (Fd-3m, $a=8.338 \text{ \AA}$), подтверждающие малый размер наночастиц. Локальное атомное строение наночастиц NiFe_2O_4 с 5, 10, 20 и 30 массовых % в ПЭ определено из анализа EXAFSFeK- и NiK- краев поглощения. Установлено, что ближайшее окружение атомов никеля и железа близко к таковому в кристаллическом NiFe_2O_4 , однако наблюдается понижение координационных чисел (КЧ), указывающее на наноразмерное состояние феррита никеля. Расстояния Ni-O в октаэдре $R=2.08 \text{ \AA}$ (КЧ=5.4). Fe-O расстояния $R=1.94 \text{ \AA}$ (КЧ=2.0) и Ni-Fe расстояния $R=3.25 \text{ \AA}$.

Данные EXAFS и дифракции подтверждаются мессбауэровскими исследованиями, которые также указывают на малый размер наночастиц, который не позволяет сформироваться магнитной структуре. В мессбауэровском спектре при 15К образца NiFe_2O_4 10%, проявляется магнитное упорядочение, мессбауэровские спектры представляли собой дублет ($\delta = 0.49 \pm 0.01$ мм/с и $\Delta = 0.84 \pm 0.02$ мм/с), и два секстета с $H_1 = 504.9 \pm 0.7$ кЭ и $H_2 = 530.9 \pm 0.7$ кЭ, соответствующих тетраэдрическим и октаэдрическим позициям железа в кристаллическом NiFe_2O_4 .

Работа выполнена при финансовой поддержке внутренних грантов ЮФУ № 213.01-07-2014/11ПЧВГ.

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ(II) С ЦИТОЗИНОМ И С ТРЕОНИНОМ

Пугачев Д.В.¹, Есина Н.Я.¹, Курасова М.Н.¹, Тригуб А.Л.², Хрусталеv В.Н.¹

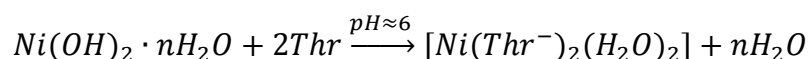
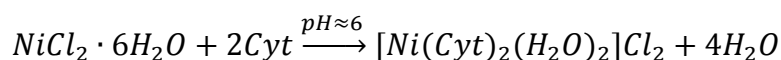
¹*Российский университет дружбы народов, Москва*

²*НИИЦ «Курчатовский институт», Москва*

E-mail: dmpugachev@mail.ru

Немногим более 50 лет назад, с открытием и подтверждением противоопухолевой активности цисплатина, началась новая глава в координационной химии переходных металлов. Использование соединений d-элементов в качестве терапевтических средств и биологических катализаторов вызвало целый ряд исследований в области комплексных соединений металлов с органическими лигандами. Особенный интерес представляют координационные соединения металлов жизни с биологически активными веществами в качестве лигандов.

По апробированным методикам были синтезированы следующие соединения Ni(II):



Синтезированные комплексы выделены в виде порошков изумрудного цвета, гигроскопичны, растворимы в воде, труднорастворимы в этаноле, нерастворимы в эфире и хлороформе. Состав выделенных соединений подтвержден химическим анализом.

Анализ ИК-спектров поглощения полученных комплексов позволяет сделать заключение о взаимодействии цитозина с ионом Ni(II) за счет N-3 гетероцикла и атома кислорода группы C=O, в случае треонина образуется координационное соединение хелатного типа (NH₂- и карбоксильная группа аминокислоты).

С помощью экспериментальных XANES спектров и Фурье-трансформантов экспериментальных EXAFS спектров и модельных подгонок определено ближайшее окружение атома металла. Наличие пиков в диапазоне расстояний 2-4 Å свидетельствует о сохранении связи ионов металла с молекулами цитозина и треонина в водном растворе, что подтверждает устойчивость образующихся комплексных частиц. Координационное число никеля(II) в данных соединениях равно 6. При этом влияние координационного окружения иона никеля(II) в твердой фазе сильнее, чем в растворе.

Исследования проведены при поддержке РФФИ (грант № 16-29-10782 офи_м).

ИЗМЕРЕНИЯ СЕЧЕНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ
В ОБЛАСТИ NEXAFSC_{1s} – КРАЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ СИ

Сивков В.Н.¹, Петрова О.В.¹, Некипелов С.В.^{1,2}

¹*Коми научный центр УрО РАН, Сыктывкар*

E-mail: svn@dm.komisc.ru

²*Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар, Россия*

Ультратягкая рентгеновская спектроскопия с использованием синхротронного излучения (СИ) получила широкое применение как метод неразрушающей диагностики и изучения атомного и химического состава, структуры и электронного строения материалов. Источником такой информации являются спектральные зависимости сечения поглощения в области ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (NEXAFS) и определяемые из них распределения сил осцилляторов рентгеновских переходов, которые являются фундаментальными параметрами, характеризующими процесс взаимодействия рентгеновского кванта с веществом. Однако проведение абсолютных измерений сечений поглощения является сложной экспериментальной задачей, которая к настоящему времени успешно решена лишь в случае применения метода прямого фотопоглощения (трансмиссии), неприемлемого для изучения наноструктурированных систем, поскольку требует приготовления тонкопленочных образцов на полупрозрачных для УМР-излучения подложках. Альтернативным является применение метода полного электронного выхода (TEY) изучения наноструктур, для которого характерно отсутствие «эффекта толщины», но необходимо решение проблемы фоновых искажений и привязки сечений к абсолютной шкале. В работе дается обоснование применимости метода TEY для изучения распределения сил осцилляторов в области NEXAFS C_{1s} – края поглощения nanoобразующих карбоновых материалов.

Проводится сравнительный анализ данных, полученных методами TEY и прямого фотопоглощения на примере фуллерита C₆₀, для которого возможно изготовить образцы в виде тонких слоев, осажденных методом термического вакуумного испарения на свободные пленки титана. Обсуждаются методика и результаты измерений спектральных зависимостей сечения поглощения и распределения сил осцилляторов в области NEXAFSC_{1s}-спектров поглощения в фуллерите C₆₀, MWCNT и HOPG, которые проводились с использованием излучения Русско-Немецкого канала выхода и монохроматизации СИ на BESSY-II.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СУЛЬФИДОВ МАГАНЦА,
ДОПИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Сыроковашин М.М.¹, Коротаяев Е.В.¹, Пичугин А. Ю.¹

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: syrokvashin@niic.nsc.ru

Одним из актуальных направлений современного материаловедения является получение высокоэффективных термоэлектрических материалов. Интерес к данным материалам обусловлен возможностью создания на их основе систем непосредственного преобразования «тепловой» энергии в «электрическую». К соединениям такого рода можно отнести твердые растворы на основе сульфидов переходных металлов $Mn_{1-x}M_xS$ ($M=Cu, Fe, Co$), обладающие высокими значениями удельной термоЭДС [1,2]. Твердые растворы, содержащие в своем составе редкоземельные металлы (Gd, Tm, Yb), обладают рядом уникальных физических свойств (переход металл-диэлектрик [3], фазовые магнитные переходы [4]), которые определяются, прежде всего, особенностями их электронного строения. В этой связи в рамках настоящей работы было проведено исследование взаимосвязи особенностей электронного строения, магнитных и термоэлектрических свойств катион-замещенных сульфидов $Mn_{1-x}Ln_xS$ ($Ln=Dy, Tm, Yb; x=0;0.01;0.05$).

Измерение химических сдвигов эмиссионных (Mn, S) $K\alpha_{1,2}$ -линий, и отношение интегральных интенсивностей $MnL\alpha_{1,2}, L\beta$ - эмиссионных спектров позволило определить зарядовое состояние и изучить распределение электронной плотности на атомах марганца и серы в исследуемых твердых растворах. Для изучения электронного строения $Mn_{1-x}Ln_xS$, края поглощения и эмиссионные спектры были представлены в единой энергетической шкале. Результаты проведенных рентгеноспектральных исследований были сопоставлены с данными квантово-химических расчетов в программных пакетах FDMNES и ADF BAND. Были выявлены корреляция между строением электронной структуры исследуемых соединений и их магнитными и термоэлектрическими свойствами.

1. S.S. Aplesnin, O.B. Romanova, A.I. Galyas, V.V. Sokolov, *Phys. of Sol. State*, 2016, 58, n. 1, pp. 21–26.
2. Abramova G.M. Vorotynov A.M., Petrakovskii G.A. et al., *Phys. of Sol. State*, 2004, 46, n. 12, p.2225.
3. S. S. Aplesnin, O. B. Romanova, A. M. Kharkov, A. I. Galyas, *Phys. Solid State*, 2015, 57, n. 5, p. 886.
4. S. S. Aplesnin, A. M. Harkov, E. V. Eremin, O. B. Romanova, D. A. Balalev, V. V. Sokolov, A. Yu. Pichugin, *IEEE Trans. Magn.*, 2011, 47, 4413.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$

Сыроковашин М.М.¹, Кортаев Е.В.¹, Перегудова Н.Н.¹, Пельменев К.Г.^{1,2},

Диков Ю.П.³, Соколов В.В.¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия.

E-mail: syrokvashin@niic.nsc.ru

²Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

³Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии

РАН, Москва, Россия

Твердые растворы на основе дисульфида меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_2$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}$; $x=0-0,40$) в настоящее время рассматриваются в качестве перспективных функциональных материалов для современной электроники. Данные материалы обладают рядом свойств, перспективных для практического применения: ионная проводимость [1], термоэлектрические свойства [2], магнитные свойства [3], колоссальное магнетосопротивление, фазовый переход металл—диэлектрик [4].

В рамках представленной работы проведено экспериментальное и теоретическое исследование взаимосвязи особенностей электронного строения и термоэлектрических свойств катион-замещенных тройных дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$):

- измерены коэффициенты удельной термо-ЭДС дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) в температурном диапазоне 80-500К;
- изучено распределение электронной плотности в зависимости от степени катионного замещения на основании анализа химических сдвигов рентгеноэлектронных $2p_{3/2}$ - и рентгеновских $K\alpha$ -спектров меди, хрома, железа и серы.
- проведено исследование характера распределения атомных парциальных плотностей занятых состояний валентной зоны $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ на основании энергетической привязки $L\alpha$ -спектров металлов и $K\beta$ -спектров серы к единой энергетической шкале.
- полученные экспериментальные данные сопоставлены с результатами теоретических расчетов в программном пакете ADF.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-00612.

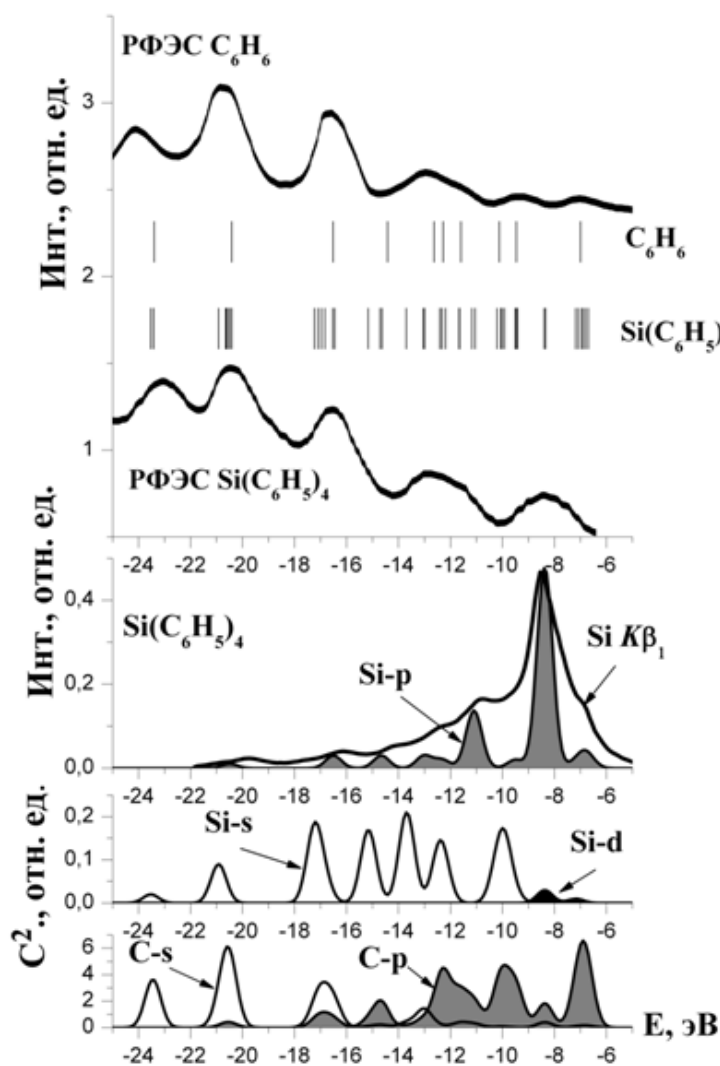
1. Almukhametov R.F., Yakshibaev R.A., Gabitov E.V. et al., Phys. Stat. Sol. (b), 2003, 236, 29 – 33.
2. Srivastana D., Tewari G.C., Karpinen M., Nieminen R.M., J. Phys.: Condens. Matter., 2013, 25, 105504.
3. Karmakar A., Dey K., Chatterjee S. et al., Appl. Phys. Letters, 2014, 104, 052906.
4. Абрамова Г.М., Петраковский Г.А., Физика низких температур, 2006, 32, 954-967.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ МЕТОДАМИ
РЕНТГЕНОВСКОЙ ЭМИССИОННОЙ И ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
И ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Татевосян М.М.¹, Тетерин Ю.А.², Даниленко Т.Н.¹, Власенко В.Г.¹

¹ НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, *tmtat@yandex.ru*

² РНЦ «Курчатовский Институт», 123182, пл. Академика Курчатова 1, Москва, Россия



Путем совместного рассмотрения тонкой структуры рентгеновского эмиссионного Si $K\beta_1$ -спектра, РФЭС $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ и данных компьютерного моделирования электронного строения методом ТФП исследованы особенности межатомных электронных взаимодействий атома кремния и атомов углерода, входящих в состав фенильных групп. Расчеты выполнены с использованием функционала B3LYP и базиса 6-311G** программой Gaussian-03. По результатам расчета построены распределения плотностей валентных электронных состояний взаимодействующих атомов C и Si. В тетрафенилсилане основные связывающие

взаимодействия σ -типа осуществляются в области энергий $-8 \dots -15$ эВ, валентными s и p АО кремния с участием $3e_{2g}$, $3e_{1u}$ и $3a_{1g}$, а взаимодействия π -типа связаны с $1e_{1g}$ и $1a_{2u}$ орбиталями бензола. В области энергий от -9 эВ до -6.5 эВ отмечается участие d-орбиталей атома Si.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, в рамках базовой части государственного задания, проект №1880.

ПЕРЕСТРОЙКА ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРА ВЫХОДА
ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ В МАТЕРИАЛАХ С НАНОКРИСТАЛЛАМИ КРЕМНИЯ

Терехов В.А.¹, Турищев С.Ю.¹, Спирин Д.Е.¹, Тетельбаум Д.И.², Ершов А.В.²

¹*Воронежский государственный университет*

²*Нижегородский государственный университет*

E-mail: terekhov@phys.vsu.ru

Тонкая структура рентгеновских спектров поглощения вблизи края (XANES) несет достаточно прямую информацию об энергетическом распределении электронных состояний в зоне проводимости твердых тел, которое очень чувствительно координате поглощающего атома, то есть к сорту окружающих атомов, длинам и углам связи. Поэтому в настоящее время этот метод широко используется для диагностики наноматериалов и наноструктур с использованием синхротронных источников.

Как обнаружено в ряде работ при исследовании SiL_{2,3}-XANES в структурах, содержащих наноразмерные элементы или включения типа нанокристаллов, кластеров, нитей при регистрации выхода электронов или фотонов может возникать аномальная структура, не обусловленная поведением коэффициента поглощения.

Для выяснения роли упругого рассеяния фотонов в формировании тонкой структуры SiL_{2,3}-края в спектре выхода флюоресценции и полного выхода электронов в рамках настоящей работы проведены измерения спектров выхода флюоресценции и выхода электронов в пленках SiO_x, в которых формировались массивы нанокристаллов кремния в матрице SiO₂. В результате проведенных исследований удалось показать, что с ростом содержания нанокристаллов спектр выхода фотонов кардинально меняется. При небольших концентрациях нанокристаллов кремния в матрице SiO₂ в спектре выхода фотонов хорошо наблюдается тонкая структура, обусловленная структурой поглощения кристаллического кремния ($h\nu > 100$ эВ), и тонкая структура, обусловленная диоксидом кремния ($h\nu > 105$ эВ). При этом в области SiL_{2,3}-края с-Si наблюдается характерный скачок поглощения. При более мощном отжиге, когда количество нанокристаллов резко возрастает, структура спектра выхода фотонов кардинально меняется. Прежде всего, более чем на порядок возрастает коэффициент выхода фотонов, при этом интенсивность перед SiL_{2,3}-порогом возрастает не резко в виде края, а по квадратичному закону. В области порога $h\nu \sim 100$ эВ выход фотонов резко спадает. Таким образом, мы наблюдаем при образовании кристаллов Рэлеевского рассеяние фотонов на массиве этих кристаллов, а в области порога - аномальное упругое рассеяние рентгеновских фотонов.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЕ И РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И ФАЗОВОГО СОСТАВА
ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ Al-Si

Терехов В.А.¹, Усольцева Д.С.¹, Занин И.Е.¹, Лазарук С.К.², Ситников А.В.³

¹ Воронежский государственный университет (ВГУ)

² Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (БГУИР)

³ Воронежский государственный технический университет (ВГТУ)

E-mail: ftt@phys.vsu.ru

Сплавы алюминия и кремния (силумины) являются материалом, широко используемым в авиа- и автомобилестроении. Механические свойства силуминов меняются в зависимости от их элементного и фазового состава и размеров кристаллитов, поэтому актуален поиск новых методов получения однородной мелкозернистой структуры. Ионно-лучевое и магнетронное распыление является перспективным методом получения композитов Al-Si с размерами кристаллитов кремния порядка десятков нанометров. Возможно создание светоизлучающих материалов, представляющих собой нанокристаллический кремний в матрице оксида алюминия.

В данной работе были изучены образцы, полученные методом магнетронного и ионно-лучевого распыления составной мишени на кремниевую подложку. 1 серия была изготовлена в БГУИР и представляла собой пленки состава $Al_{0,7}Si_{0,3}$ и $Al_{0,45}Si_{0,55}$, 2 серия была изготовлена в ВГТУ и представляет собой пленки состава $Al_{0,65}Si_{0,35}$.

С использованием метода рентгеновской эмиссионной спектроскопии (USXES) обнаружено, что в образцах 1 серии кремний изначально присутствует в кристаллическом виде. Это может быть объяснено явлением "самоотжига" в результате нагревания образца в процессе магнетронного напыления. Причем рентгеновские эмиссионные $SiL_{2,3}$ спектры характеризуются более резким падением интенсивности с низкоэнергетической стороны спектра, чем эталонный кристаллический кремний (c-Si), что может свидетельствовать о локализации электронных состояний у дна валентной зоны. Спектры образцов 2 серии по форме соответствовали аморфному кремнию. Для кристаллизации был проведен импульсный фотонный отжиг. Полученные после отжига спектры соответствовали c-Si.

Данные рентгеновской дифракции показали, что помимо фаз алюминия и кремния в изученных образцах присутствует фаза упорядоченного твердого раствора на основе алюминия с параметром решетки $a=4,08\text{\AA}$ ($a(Al)=4,04\text{\AA}$). При этом фаза кремния из-за малого размера частиц дает заметно уширенные рефлексы. По полуширинам рефлексов удалось оценить размер нанокристаллов кремния, который составил 30-40 нм.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ Ю. А. Тетерин^{1,2}, К. И. Маслаков², М. В. Рыжков³, А. Ю. Тетерин¹, К. Е. Иванов¹,
Ст. Н. Калмыков², В.Г. Петров², Д. Н. Суглобов⁴¹ НИЦ «Курчатовский институт», Москва² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва³ Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург⁴ Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, С.-Петербург

В $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ ион Np(VI) находится в асимметричном окружении ионов кислорода и хлора, что приводит к более сильному взаимодействию $\text{U}6p$ - и $\text{O}2s$ -электронов в аксиальном направлении, чем $\text{U}6p$ - и $\text{Cl}3s$ -электронов в экваториальной плоскости. Эти взаимодействия эффективно проявляются в рентгеновских фотоэлектронных спектрах. В работе выполнен анализ структуры рентгеновского фотоэлектронного спектра от 0 до ~ 35 эВ валентных электронов монокристалла $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$, содержащего нептунильную группу NpO_2^{2+} . При этом учитывались энергии связи и структура спектров внутренних электронов от ~ 35 до 1250 эВ и данные релятивистского расчета электронного строения кластера $\text{NpO}_2\text{Cl}_4^{2-}$ (D_{4h}), отражающего ближайшее окружение нептуния в $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$. Установлено, что многоэлектронные процессы, связанные с присутствием в образце цезия и хлора, в меньшей степени влияют на структуру спектра электронов внешних валентных молекулярных орбиталей от 0 до ~ 15 эВ и в значительной степени влияют на структуру спектров электронов внутренних от ~ 15 до ~ 35 эВ валентных молекулярных орбиталей. Теоретически установлено и экспериментально подтверждено, что в валентной зоне $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ возникают заполненные состояния $\text{Np}5f$ -электронов. Это подтверждает предположение о непосредственном участии $\text{Np}5f$ -электронов в химической связи. Атомные орбитали $\text{Np}6p$ -электронов принимают участие в образовании не только внутренних валентных, но и внешних валентных молекулярных орбиталей (зон). Обнаружено, что наибольшее участие в образовании внутренних валентных молекулярных орбиталей принимают заполненные $\text{Np}6p$ и $\text{O}2s$, $\text{Cl}3s$ атомные оболочки. Установлен состав и порядок следования таких орбиталей в энергетическом диапазоне от 0 до ~ 35 эВ в $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$. Полученные экспериментальные и расчетные данные позволили построить количественную схему молекулярных орбиталей в диапазоне энергий связи электронов от 0 до ~ 35 эВ для кластера $\text{NpO}_2\text{Cl}_4^{2-}$, которая имеет фундаментальное значение не только для понимания природы химической связи в $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$, но и для расшифровки структуры его других рентгеновских спектров. Выполнена оценка вкладов в химическое связывание для кластера $\text{NpO}_2\text{Cl}_4^{2-}$, в результате чего показано, что относительный вклад в связывание электронов ВМО равен 73%, а электронов ВВМО – 27%.

СТРУКТУРА СПЕКТРОВ РФЭС $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$

Ю. А. Тетерин^{1,2}, К. И. Маслаков², М. В. Рыжков³, А. Ю. Тетерин¹, К. Е. Иванов¹,
Ст. Н. Калмыков², В.Г. Петров², Д. Н. Суглобов⁴

¹ НИЦ «Курчатовский институт», Москва

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

³ Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

⁴ Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Санкт-Петербург

В соединении $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ ион урана U(VI) находится на относительно небольшом расстоянии от ионов кислорода. Это приводит к сильному взаимодействию U6p- и O2s-электронов в аксиальном направлении химической связи. Это взаимодействие эффективно наблюдается в рентгеновских фотоэлектронных спектрах. В работе выполнен на количественном уровне анализ структуры рентгеновского фотоэлектронного спектра от 0 до ~35 эВ валентных электронов монокристалла $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$, содержащего уранильную группу UO_2^{2+} . При этом учитывались энергии связи и структура спектров внутренних электронов от ~35 до 1250 эВ и данные релятивистского расчета электронного строения кластера $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$ (D_{4h}), отражающего ближайшее окружение урана в $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$. Установлено, что многоэлектронные процессы, связанные с присутствием в образце цезия и хлора, в меньшей степени влияют на структуру спектра электронов внешних валентных молекулярных орбиталей от 0 до ~15 эВ и в значительной степени влияют на структуру спектров электронов внутренних от ~15 до ~35 эВ валентных молекулярных орбиталей. Теоретически установлено и экспериментально подтверждено, что в валентной зоне $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ возникают заполненные состояния U5f-электронов. Это подтверждает предположение о непосредственном участии U5f-электронов в химической связи. Атомные орбитали U6p-электронов принимают участие в образовании не только внутренних валентных, но и внешних валентных молекулярных орбиталей (зон). Обнаружено, что наибольшее участие в образовании внутренних валентных молекулярных орбиталей принимают заполненные U6p и O2s, Cl3s атомные оболочки. Установлен состав и порядок следования таких орбиталей в энергетическом диапазоне от 0 до ~35 эВ в $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$. Полученные экспериментальные и расчетные данные позволили построить количественную схему молекулярных орбиталей в диапазоне энергий связи электронов от 0 до ~35 эВ для $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$, которая имеет фундаментальное значение не только для понимания природы химической связи в этом соединении, но и для расшифровки структуры его других рентгеновских спектров. Выполнена оценка вкладов электронов в химическое связывание для кластера $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$, в результате чего показано, что относительный вклад в связывание электронов ВМО равен 76%, а электронов ВВМО – 24%.

ЗАРЯДОВЫЕ СОСТОЯНИЯ КАТИОНОВ В КОБАЛЬТИТАХ

GdBaCo₂O_{5.5-δ} И EuBaCo₂O_{5.5-δ} ПОСЛЕ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ
ПОД ДАВЛЕНИЕМ И РАЗМОЛА В ВИБРОМЕЛЬНИЦЕ

Удинцева М.С.¹, Месилов В.В.², Шамин С.Н.², Наумов С.В.²,
Телегин С.В.², Гижевский Б.А.², Галахов В.Р.²

¹*Уральский государственный университет путей сообщения*

E-mail: udintseva_m@mail.ru

²*Институт физики металлов имени М.Н.Михеева УрО РАН, Екатеринбург*

Перевод оксидов переходных элементов в наноструктурированное состояние сопровождается дефектностью как по катионной, так и по анионной решеткам, и, следовательно, изменением зарядового (валентного) и спинового состояний ионов 3d-элементов. В настоящем докладе представлены результаты определения зарядовых состояний катионов в кобальтитах GdBaCo₂O_{5.5-δ}, подвергнутых деформации кручением под давлением, и EuBaCo₂O_{5.5-δ} после размола в вибромельнице, с помощью мягких рентгеновских абсорбционных спектров. Средний размер кристаллических зерен GdBaCo₂O_{5.5-δ}, оцененный по уширению рентгеновских дифракционных линий, оставял 40–80 нм. Размер зерен EuBaCo₂O_{5.5-δ} находится, в зависимости от времени размола, в пределах 60–300 нм. Рентгенодифракционные исследования не выявили образование новых кристаллографических фаз в образцах. В наноструктурированных материалах GdBaCo₂O_{5.5-δ} и EuBaCo₂O_{5.5-δ} рентгеновские Co L_{2,3}-спектры, измеренные на Российско-Германской линии накопительного кольца BESSY-II, свидетельствуют о появлении ионов Co²⁺, концентрация которых увеличивается с ростом степени деформации (угла поворота наковален друг относительно друга либо времени размола в вибромельнице). Появление ионов кобальта иной валентности в подвергнутых размолу кобальтитах EuBaCo₂O_{5.5-δ} не наблюдается.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Электрон», проект №01201463326) при частичной поддержке РФФИ (проект №14-02-00432). Измерения рентгеновских спектров выполнены при частичной финансовой поддержке программы УрО РАН (проект №15-9-2-7) и двусторонней программы «Российско-Германская лаборатория на BESSY».

ЗАРЯДОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА,
МАРГАНЦА И ЦЕРИЯ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Sr_{1-x}Mn_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$

Удинцева М.С.¹, Месилов В.В.², Шамин С.Н.², Галахов В.Р.², Чупахина Т.И.³, Базуев Г.В.³

¹*Уральский государственный университет путей сообщения*

E-mail: udintseva_m@mail.ru

²*Институт физики металлов имени М.Н.Михеева УрО РАН*

³*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург*

Магнетизм соединений $Sr_{1-x}Mn_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ определяется конкуренцией между ферромагнитным $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$, $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$, $Co^{2+}-O-Mn^{4+}$, и антиферромагнитным $Mn^{4+}-O-Mn^{4+}$, $Co^{2+}-O-Co^{2+}$, $Mn^{3+}-O-Co^{2+}$ сверхобменом. В зависимости от температуры и метода получения в данных системах также возможен вариант присутствия смешанных валентных комбинаций $Mn^{2+}-Co^{4+}$ и $Mn^{3+}-Co^{3+}$. В настоящей работе представлены результаты измерений температурной зависимости магнитной восприимчивости и спектров мягкого рентгеновского поглощения твердых растворов двойного замещения $Sr_{1-x}Ce_xMn_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$.

С помощью рентгеновских абсорбционных $Ce M_{4,5}$ и $Co L_{2,3}$ -спектров установлено, что в твердом растворе $Sr_{0.8}Ce_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.8}O_{2.96}$, ионы церия и кобальта находятся в Ce^{4+} - и Co^{2+} -состояниях. Около 90 % ионов марганца находятся в 4+ состоянии, а остальные из них находятся — в состоянии 3+.

В твердом растворе $Sr_{0.9}Ce_{0.1}Co_{0.4}Mn_{0.6}O_{2.85}$ ионы марганца и церия находятся в 4+ состояниях. Около 75 % ионов кобальта находятся в высокоспиновом состоянии Co^{3+} и оставшиеся 25 % ионов кобальта находятся в состоянии 2+.

Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости показали, что легирование Mn положительно заряженными ионами Co уменьшает антиферромагнитное взаимодействие в исходных соединениях, что приводит к понижению температуры Нееля и точки магнитного перехода материала в состояние спинового стекла.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Электрон», проект №01201463326) при частичной поддержке РФФИ (проект №16-02-00577). Измерения рентгеновских спектров выполнены при частичной финансовой поддержке двусторонней программы «Российско-Германская лаборатория на BESSY».

ИССЛЕДОВАНИЯ АТОМНОГО И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ
ПРИ МОДИФИКАЦИИ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ SnO₂

Чувенкова О.А., Домашевская Э.П., Манякин М.Д., Курганский С.И., Рябцев С.В.,
Юраков Ю.А., Дубровский О.И., Турищев С.Ю.

Воронежский госуниверситет, Воронеж

E-mail: chuvenkova@phys.vsu.ru

Нитевидные кристаллы (НК) SnO₂ с высоким соотношением поверхности к объему перспективны для применения в быстродействующих устройствах микро- и нанoeлектроники, различных оптоэлектронных и сенсорных устройствах. Модификация НК SnO₂, может приводить к изменению их свойств, необходимых в дальнейших приложениях. НК SnO₂ были получены методом газотранспортного синтеза. Были проведены различные модификации НК: а) *ex-situ* обработка в смеси 10% H₂+Ar (500 и 600 С, 30 мин); б) *in-situ* UHV отжиг (100 - 400С, 30 мин); в) *in-situ* отжиг обработанных в UHV кристаллов в 1 атмосфере водорода (500 С, 30 мин); г) последующее окисление этих НК на воздухе (300 С, 30 мин). Образцы исследовались методами XANES и XPS с использованием синхротронного излучения BESSYII (HZB, Берлин). *Abinitio* расчеты выполнены в программном пакете Wien2k в рамках метода линейаризованных присоединенных плоских волн.

Обработка НК в среде аргона и водорода (*ex-situ*) влияет на особенности атомного и электронного строения начиная с 600 С и, как и в случае обработки в UHV (*in-situ*) приводит к росту вакансий по кислороду. Проведенный *abinitio* расчет спектров XANES основных материалов системы олово-кислород коррелирует с полученными результатами экспериментов по образованию полосы состояний в запрещенной зоне НК.

In-situ отжиг в водороде приводит к значительному изменению фазового состава, частичному восстановлению металлического олова. Последующее окисление таких НК на воздухе приводит к полному обращению спектров XANES во всем энергетическом диапазоне тонкой структуры края поглощения SnM_{4,5}, однако со временем спектр принимает нормальную, необращенную форму.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы, Проекты № 1606, Задание № 3.1868.2014/К. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и правительства Воронежской области в рамках научного проекта № 16-42-360612 р_а.

КОМБИНАЦИЯ XAS, XRD И МЕТОДОВ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО
AB INITIO МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ IN SITU ИССЛЕДОВАНИЯ КОНВЕРСИОННЫХ
КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИДА ЖЕЛЕЗА

Шаповалов В.В.¹, Гуда А.А.¹, Поль А.²

¹*Южный Федеральный Университет, МИЦ «Интеллектуальные материалы»,
Ростов-на-Дону, Россия. E-mail: vikt.shapovalov@gmail.com*

²*Технический Институт Карлсруэ, Институт Нанотехнологий, Карлсруэ, Германия*

Фториды переходных металлов представляют большой интерес, так как обеспечивают конверсионную реакцию, вовлекающую более одного электрона, что даёт увеличение теоретической ёмкости в 3-4 раза. Наиболее активно исследуются сейчас композиты на основе фторида железа: он безопаснее для окружающей среды и дешевле. В нашей работе мы преследовали цель изучить структурные изменения и процессы, происходящие в ячейке *in situ* в процессе циклирования. Эксперимент происходил в Европейском Синхротронном Центре (ESRF, Гренобль). Образцы поместили в тестовые ячейки с анодом из литиевой фольги и прозрачным для рентгена окном из проводящего материала. В ходе циклирования каждой из трёх ячеек раз в 15 минут измерялись XAFS спектры К-края железа и данные XRD.

В процессе второго и последующих зарядов вместо открытой каркасной структуры $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ образуется структура « ReO_3 типа» с большей плотностью. Формируемые фазы имеют структуру нанокристаллинов, размер которых слишком мал для XRD. Схожая координация Fe-F6 делает фазы FeF_3 с разной структурой трудноразличимыми для XAS. Для прояснения этих особенностей был произведён PCA анализ серии экспериментальных данных с использованием программного обеспечения FitIt.

Была проведена серия *ab initio* DFT-расчетов для НТВ структур с различным содержанием лития с целью симуляции коллапса каркасной структуры НТВ- FeF_3 .

С использованием эволюционного алгоритма USPEX были предсказаны кристаллические структуры катодного материала для различных уровней заряда ячейки (с различной концентрацией ионов лития). Оценка соответствия результатов моделирования эксперименту производилась путем расчета функции радиального распределения вокруг атомов железа для предсказанных кристаллических структур с последующим сравнением её с таковой для структуры, полученной из экспериментальных данных рентгеновской дифракции.

XAFS -ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ С РАЗЛИЧНОЙ
СТЕПЕНЬЮ КОМПОЗИЦИОННОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ

В.А.Шуваева¹, И.П. Раевский¹, Я.В.Зубавичус², В.Г.Власенко¹, Н.М. Олехнович³,
А.В.Пушкарев³, Ю.В. Радюш³, Г. Чен⁴

¹*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, E-mail: v_shuvaeva@mail.ru*

²*КЦСИ «Курчатовский институт», Москва*

³*ГНПО НПЦ НАНБ по материаловедению, Минск, Беларусь*

⁴*Институт прикладной физики и материаловедения, факультет науки и технологии
университета Макао, Макао, КНР*

Методом XAFS-спектроскопии проведено исследование ближнего окружения атомов Fe в перовскитовом мультиферроике Pb_2FeSbO_6 (PFS) с различной степенью композиционного упорядочения, полученном синтезом под высоким (6 ГПа) давлением. Спектры поглощения в области К-края Fe были измерены на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения по методике на пропускание. Для переходных металлов, находящихся в октаэдрическом окружении, оценку структурных искажений можно провести по интенсивности предкраевого пика, которая пропорциональна величине смещения атома металла из центра октаэдра.

На спектрах всех образцов PFS интенсивность этого пика оказалась существенно меньше, чем на спектре Fe_2O_3 , использованного в качестве модельного соединения, что свидетельствует о том, что атомы Fe в исследованных образцах расположены вблизи центров кислородных октаэдров. Тем не менее, на спектре образца PFS с высокой степенью разупорядоченности наблюдается небольшое увеличение предкраевых амплитуд по сравнению с упорядоченным аналогом, что свидетельствует о том, что композиционный беспорядок приводит к увеличению структурных искажений.

Уточнение параметров ближнего окружения атомов Fe, проведенное на основе анализа дальней тонкой структуры спектров поглощения (EXAFS), подтвердило большую степень структурных искажений в композиционно-разупорядоченном образце, о чем свидетельствуют повышенные значения фактора Дебая-Уоллера.

Работа выполнена при поддержке Южного федерального университета (грант N213.01-2014/011-VG) при использовании оборудования КЦСИ «Курчатовский институт».

Секция 5

**Применение фотоэлектронной спектроскопии
для исследования поверхности,
катализаторов и полупроводников**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ СОЕДИНЕНИЯ-
ПРЕДШЕСТВЕННИКА МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА
В ФОРМИРОВАНИИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

Т.И. Асанова¹, И.П. Асанов^{1,2}, В.А. Тур¹, Е.Ю. Герасимов³, М. Бжезинская⁴

¹ *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

² *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия*

³ *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

⁴ *Helmholtz Zentrum Berlin, Institute for Nanometre Optics and Technology, Germany*

E-mail: asan@niic.nsc.ru

Методами рентгеновской абсорбционной (XAFS) и фотоэлектронной (РФЭ) спектроскопиями, а также просвечивающей электронной микроскопии исследовано влияние углеродного материала предшественника графена на формирования PtPd биметаллических наночастиц. Наноккомпозитные материалы (PtPd/графен) получены на основе трех различных соединений предшественников – терморасширенный графит (ТРГ), фторид графита (ФГ) и оксид графита (ОГ), в качестве предшественника металлов использовалась двойная комплексная соль $[Pd(NH_3)_4][PtCl_6]$.

На основе полученных данных о локальной атомной структуре Pt (EXAFS) установлено, что во всех трех образцах PtPd/ТРГ, PtPd/ФГ, PtPd/ОГ образовались биметаллические наночастицы с химическим упорядочением типа разупорядоченного твердого раствора. Поверхность наночастиц, как показал анализ РФЭС, в различной степени обогащена атомами палладия. Обнаружен тонкий углеродный графитизированный слой на биметаллических наночастицах обнаружен в образцах, в которых использовался ТРГ и ОГ в качестве предшественников графена. Показано, что распределение наночастиц по поверхности графена, а также их распределение по размерам определяется материалом предшественника графена. Наиболее равномерное распределение наночастиц по поверхности графена с узким распределением по размерам (7 нм) и наиболее однородным составом получено в образце PtPd/ОГ. В образцах PtPd/ТРГ, PtPd/ФГ обнаружено допирование графена атомами азота и атомами хлора, соответственно. Кроме того, выявлена примесь (до 6 ат.%) хлорида платины в образце PtPd/ТРГ и хлорида палладия в PtPd/ФГ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 16-03-00048.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ
НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО MnO_2 МЕТОДОМ РФЭС

О.В. Бойцова^{1,2}, А.Е. Баранчиков¹, Х.Б. Шарипов¹, Ф.З. Гильмутдинов³

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*

E-mail: boytsova@gmail.com

²*Московский госуниверситет имени М.В. Ломоносова, Москва*

³*Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск*

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проведен анализ материалов на основе диоксида марганца, полученного методом гомогенного осаждения из растворов, содержащих перманганат марганца и меламин, в гидротермальных условиях. Основное внимание было уделено анализу влияния состава реакционной среды (рН и тип используемой кислоты) на фазовый состав получаемого диоксида марганца, а также на химическое состояние приповерхностных слоев, в частности, на соотношение Mn^{4+} и Mn^{3+} , определяющее потенциальную электрокаталитическую активность таких материалов [1].

В качестве дополнительных методов анализа образцов использовали РФА, РЭМ, РЛМА и КР-спектроскопию. Показана селективность предложенного нами метода синтеза: в диапазоне $pH < 1$ происходит формированием $\alpha-MnO_2$, в диапазоне $1 < pH < 2$ – $\gamma-MnO_2$. Выявлены условия формирования однофазного нанокристаллического пиролюзита. Установлено, что во всех случаях марганец преимущественно находится в степени окисления +4. Данные РФЭС указывают на предположительно более высокую каталитическую активность диоксида марганца, полученного в присутствии серной кислоты.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№14-29-04100 и №16-33-50005).

1. M. Lehtimäki, H. Hoffmannová, O. Boytsova, Z. Bastl, M. Busch, N. Bendtsen Halck, Ja. Rossmeisl, P. Krtil, *Electrochimica Acta*, **2016**, V.191. 452-461

СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ПТФЭ-ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИИ
ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
И ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

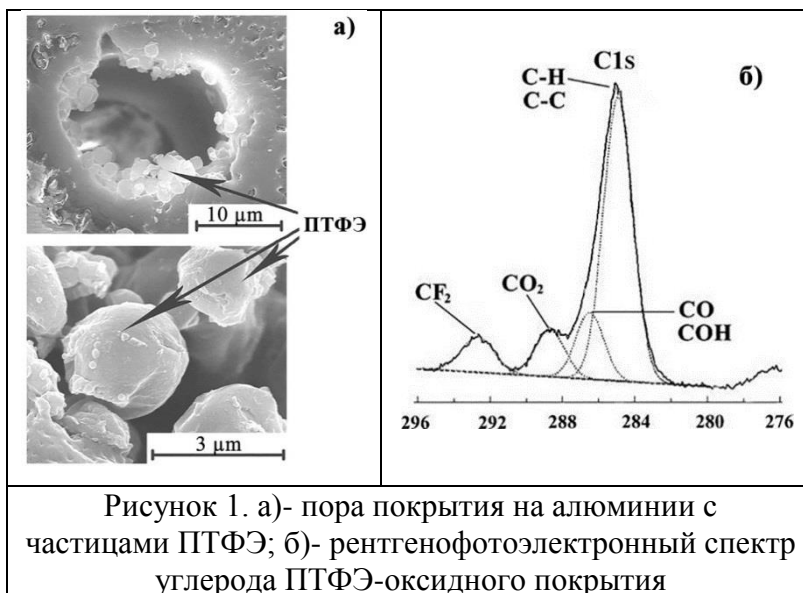
Ваганов-Вилькинс А.А., Руднев В.С., Устинов А.Ю.

Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

E-mail: provolento@mail.ru

Гибридные полимер-оксидные слои на металлах представляют интерес как защитные, биоинертные или гидрофобные системы. Одним из методов формирования гибридных покрытий на титане и алюминии является плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) [1-3]. Применение нами в качестве эмульгатора силоксан-акрилатной эмульсии позволило получить стабильные во времени водные электролиты-эмульсии с отрицательно заряженными мицеллами, содержащими дисперсные частицы политетрафторэтилена (ПТФЭ). Сформированные в таких электролитах гибридные покрытия содержат политетрафторэтилен. Покрытия с частицами ПТФЭ по гидрофобным характеристикам близки к монолитному политетрафторэтилену [4]. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии поверхность сформированных покрытий включает в состав преимущественно алифатический углерод (связи С-С, С-Н), окисленный



углерод, присутствуют пики CF_2 , подтверждающие наличие в покрытиях ПТФЭ, рис.1. По данным хроматомакс-спектрометрического анализа, полученные гибридные покрытия содержат силоксан-акрилатный сополимер, политетрафторэтилен, а также продукты их деструкции.

1. Guo J., Wang L., Wang S.C. et al. // J. Mater. Science. 2009, 44. p. 1998-2006.
2. Wang Y.M., Jiang B.L., Lei T.Q., Guo L.X. // Appl. Surf. Sci. 2005. V.246. P.214-218.
3. Lv G.-H., Chen H., Gu W.-C. et al. // Current Appl. Phys. 2009. V9. N2. P.324-328.
4. Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Недозоров П.М. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2013. – Т. 49, № 1. – С. 95–103.

НАНОСТРУКТУРЫ НИКЕЛЯ В ПОРИСТОМ Al_2O_3 : СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ
СОСТОЯНИЕ, ЛОКАЛЬНАЯ АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА,
КАТОДНЫЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИЯХ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Чукавин А.И.¹, Валеев Р.Г.¹, Кривенцов В.В.^{1,2}, Сташкова В.В.³

¹*Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск*

E-mail: rishatvaleev@mail.ru

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

³*ГОУ ВПО “Удмуртский государственный университет”, Ижевск*

Железо, никель, кобальт, платина, другие 3d металлы и металлы платиновой группы, их сплавы и соединения с интерметаллидами традиционно используются в качестве катодов при электролитических реакциях выделения водорода (РВВ) из кислых и щелочных водных растворов [1]. Никель особо выделяется среди них тем, что, обладая высокой коррозионной стойкостью, по сравнению с металлами платиновой группы имеет низкую стоимость и достаточно широко распространен [2,3]. Эффективность РВВ зависит от площади контакта материала катода с электролитом, поэтому наблюдается повышенный интерес к материалам на основе никеля, имеющим развитую поверхность вследствие формирования наноразмерных частиц металла различной морфологии [4]. Это связано с большим вкладом поверхностных электронных состояний металла в процессе РВВ. Также большое влияние оказывают структурно-фазовое состояние, локальная атомная и электронная структуры, обуславливающие химическую активность никеля.

В данной работе разработана методика магнетронного осаждения никеля на высокоразвитую поверхность мембран пористого анодного Al_2O_3 , проведены исследования морфологии, структурно-фазового состояния, локальной атомной и электронной структур полученных образцов в зависимости от параметров пористой структуры Al_2O_3 . Также исследованы катодные реакции выделения водорода и сделаны выводы о возможной взаимосвязи указанных выше характеристик на эффективность РВВ.

Работа выполнялась в рамках проекта программы “Умник” (грант № 0020390).

1. L.A. Kibler, ChemPhysChem 7, 985 (2006).
2. W.A. Badawy, H. Nady, et al., Int. J. Hydr. Energy 39, 10824 (2014)
3. J. Panek, A. Budniok, Surf. Interface Anal. 40, 237 (2008).
4. D.A. Dalla Corte, C. Torres, et al., Int. J. Hydr. Energy 37, 3025 (2012).

РЕНТГЕНОВСКИЕ ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА
НА ОСНОВЕ (2'-ГИДРОКСИБЕНЗИЛИДЕН)АМИНО-2-(4-
ГИДРОКСИБУТИЛАМИНО)БЕНЗИМИДАЗОЛА

Власенко В.Г.¹, Бурлов А.С.², Кузьменко Т.А.², Козаков А.Т.¹, Никольский А.В.¹

¹НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону

²НИИ физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону

E-mail: v_vlasenko@rambler.ru

С целью получения новых магнитоактивных материалов получен комплекс кобальта на основе 1-(2'-гидроксибензилиден)амино-2-(4-гидроксибутиламино)бензимидазола. Методом РСА определено, что комплекс кристаллизуется в триклинной пр. гр. P-1 ($a = 10.0293(6) \text{ \AA}$, $b = 12.4896(7) \text{ \AA}$, $c = 14.2246(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 104.6380(8)^\circ$, $\beta = 105.5071(8)^\circ$, $\gamma = 94.7771(8)^\circ$) (см. рис).

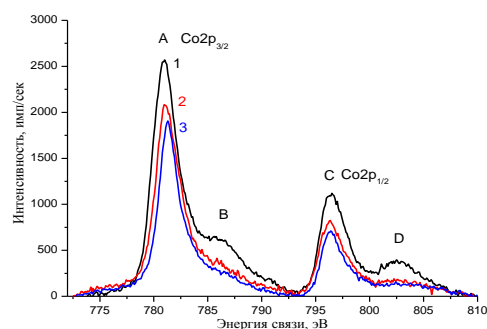
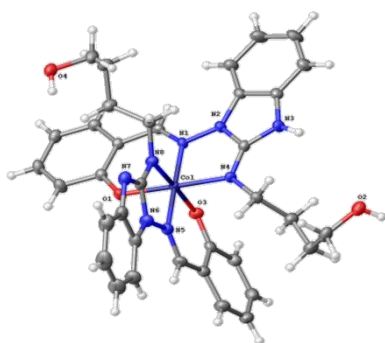


Рис. Молекулярная структура и Co 2p РЭС комплекса кобальта

При выращивании кристаллов Co^{2+} может окисляться кислородом воздуха до Co^{3+} . Для проверки степени окисления кобальта получены рентгеноэлектронные спектры (РЭС) образцов комплекса Co с помощью рентгеновского микрозонда ESCALAB 250. Свободная от загрязнений поверхность создавалась скрайбированием монокристалла алмазным надфилем в вакууме 1×10^{-6} Па. РЭС регистрировались для исходного монокристалла (рис. (1)), после его размола и выдержки на воздухе (2) и свежемолотого порошка (3). Все Co 2p РЭС комплекса имеют максимумы (A и C), обусловленные электронными переходами с Co $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ и их энергетические характеристики хорошо согласуются для исходного монокристалла с состоянием иона Co^{2+} ($2p^5 3d^8 L^{-1}$). Максимумы РЭС B и D представляют собой сателлиты переноса заряда и их энергетическое положение и высокая интенсивность в случае размолотого кристалла и свежих мелкокристаллических порошков характерны для Co^{3+} ($2p^5 3d^7$), в соответствии с данными РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-03-00503.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ
КСАНТОГЕНИДОВ МЕДИ И СВИНЦА

Воробьев С.А.^{1,2}, Михлин Ю.Л.¹, Томашевич Е.В.¹, Романченко А.С.¹,
Сайкова С.В.², Эренбург С.Б.³, Трубина С.В.³

¹*Институт химии и химической технологии СО РАН, yekspatz@ya.ru*

²*Сибирский федеральный университет*

³*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН*

Растворимые соли ксантогенатов ROC(=S)S^- , где R – углеводородный радикал (далее X⁻) используются в качестве коллекторов в пенной флотации, реагентов для осаждения тяжелых металлов, стабилизатора металлических наночастиц и прекурсоров наночастиц сульфидов металлов для фотовольтаики, показана противораковая активность некоторых ксантогенатов. Однако наночастицы ксантогенидов тяжелых металлов до настоящего времени не исследовались. Нами были получены устойчивые золи 50-100 нм частиц ксантогенидов свинца(II) и меди(I), изучены особенности реакций синтеза и коллоидного поведения, а также состав и строение с помощью РФЭС, XAFS, ПЭМ, ИК, UV-vis спектроскопии. По данным РФЭС, ксантогениды имеют состав, близкий к стехиометрии (PbX_2 и CuX), практически не зависящий от соотношения реагентов, хотя при осаждении частицы CuX при захватывают около 15% масс. диксантогена, который, вероятно, способствует агрегации частиц и улетучивается в вакууме спектрометра или при нагревании на воздухе. CuK- и SK-XANES спектры образцов CuX были записаны одновременно в режиме полного выхода фототока (TEY) в флуоресцентной моде (PFY).

Установлено, что наночастицы ксантогенида меди (I) часто имеют структуру типа ядро-оболочка, причем в более плотном ядре медь, по-видимому, координирована с 4 атомами серы, а в 5-10 нм оболочке координационное число меди снижается. По данным EXAFSCuK-края, измеренного в режиме поглощения, координационное число меди около 3.3, вероятно, за счет усреднения состава ядра и оболочки. Исследование наночастиц PbX_2 с помощью EXAFS показало координационное число свинца несколько ниже 4.0. Частицы PbX_2 легко разлагаются под действием электронного пучка в ПЭМ с образованием 5 нм частиц PbS .

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 14-17-00280.

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ КРИО-РФЭС АДСОРБЦИИ ФЛОТОРЕАГЕНТОВ НА СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛАХ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К УСЛОВИЯМ ФЛОТАЦИИ

Карачаров А.А.¹, Михлин Ю.Л.¹, Томашевич Е.В.¹, Щукарёв А.В.²

¹*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск*

E-mail: karacharov@icct.ru

²*Университет Умео, Химический факультет, SE-901 87, Умео, Швеция*

Во флотации, одном из важнейших процессов переработки минерального сырья цветных металлов, в качестве коллекторов для извлечения и разделения минералов используют в основном ксантогенаты щелочных металлов. Однако механизм их взаимодействия с твёрдой фазой и природа поверхностных соединений остаются предметом дискуссий. Метод РФЭС использующий быстрое замораживание влажного дисперсного материала, т.н. крио-РФЭС, позволяет проводить исследование поверхности сульфидных минералов и изучать сорбцию собирателей квази-in situ.

Цель работы - исследование методом крио-РФЭС соединений образующихся на поверхности галенита, пирита, халькопирита и сфалерита в условиях близких к флотации. Крио-РФЭС анализ быстро замороженных осадков и измерения при комнатной температуре частиц сульфидных минералов в растворах н-бутилксантогена калия (КВuX) позволили заключить, что на пирите и активированном медью сфалерите сорбируется преимущественно диксантоген, на халькопирите образуется сначала диксантоген и с увеличением экспозиции растёт доля ксантогенида меди, на галените найден только хемосорбированный ксантогенат. Полагаем, что диксантоген не осаждается из объема раствора, а образуется преимущественно в поверхностной реакции, а его содержание на межфазной границе выше, чем сообщалось во многих работах выполненных ранее с помощью ИКС, РФЭС и др. Напротив, образование ксантогенидов металлов, видимо, переоценивалось.

Мы предложили модель, согласно которой неоднородная подзарядка, обнаруженная в спектрах быстро замороженных частиц с умеренной гидрофобностью, объясняется тем, что на водо- и льдо-отталкивающей поверхности островки льда электрически изолируют частицы друг от друга. Возможно, одной из причин неоднородного распределения воды на поверхности минералов являются газовые нанопузырьки. Таким образом, крио-РФЭС представляется перспективным методом изучения гидро- и льдорепеллентных свойств и, возможно, нанопузырей на дисперсных материалах, и требует дальнейшего развития.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА, ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ И АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ
ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННЫХ НАНОПЛЕНОК УГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ
ЖЕЛЕЗА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПАРАМЕТРОВ НАПЫЛЕНИЯ

Картапова Т.С., Гильмутдинов Ф.З., Воробьев В.Л., Бакиева О.Р., Ветошкин В.М.

ФГБУН Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

E-mail: radostinka301@yandex.ru

Проведено исследование наноразмерных (30-40 нм) углеродных покрытий на поверхности армко-железа, полученных комбинированным методом магнетронного напыления с последующим перемешиванием потоком высокоэнергетичных ионов аргона. На основании РФЭС и EELFS данных можно утверждать, что при магнетронном напылении формируется углеродное покрытие переменного состава и структуры. Поверхностные слои представляют собой структуру разупорядоченного углерода, а в переходной зоне возможно образование нестехиометрических карбидов железа. Последующая ионная бомбардировка приводит к еще большему разупорядочению углеродного слоя вплоть до аморфизации, при этом на границе раздела нестехиометрические карбиды железа становятся основной составляющей.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света показано что, при магнетронном напылении изначально формируется пленка со структурой разупорядоченного углерода с sp^2 гибридизацией. При последующей ионной бомбардировке степень разупорядочения возрастает. Особенности спектров КР в области Т-полосы (1100 см^{-1}) позволяют утверждать об аморфизации углеродного слоя.

Методом РСА выявлено образование структурных неоднородностей и образование структуры цементита в переходной области «пленка-металл». Рефлексы структуры графита на дифрактограммах не обнаружены.

Бомбардировка ионами аргона повышает коррозионно-электрохимические свойства углеродных покрытий. Переходная область нестехиометрических карбидов железа сохраняет высокие коррозионные свойства после удаления внешнего углеродного слоя. Наличие нестехиометрических карбидов железа определяет высокие пассивационные свойства переходного слоя.

Исследованы тонкие углеродные пленки на диэлектрических подложках, полученные методами ВЧ магнетронного распыления и магнетронного распыления в режиме постоянного тока.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ №16-43-180765.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, АТОМНАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ АРМКО-ЖЕЛЕЗА, СФОРМИРОВАННЫХ
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНОВ Ar^+ И N^+

Картапова Т.С., Гильмутдинов Ф.З., Воробьёв В.Л., Колотов А.А., Мухгалин В.В.

ФГБУН Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

E-mail: radostinka301@yandex.ru

Формирование поверхностных слоёв металлических материалов, в том числе наноразмерных, с улучшенными механическими и эксплуатационными свойствами методом ионной имплантации относится к одному из направлений современной науки и техники [1-2]. Несмотря на преимущества метода ионной имплантации, основным недостатком данного способа является малая глубина проникновения ионов и, в связи с этим, недостаточная степень упрочнения модифицированной поверхности. Поэтому исследования направленные на увеличение глубин проникновения легирующего элемента и модифицирования поверхностных слоёв металлов и их сплавов имплантацией ионами средних кинетических энергий представляют научный и практический интерес. В частности, исследования влияния созданных предварительной ионной имплантацией аргона на поверхности армко-железа структур, имеющих значительную объёмную долю дефектной фазы и неравновесных по своей природе, на процессы миграции атомов азота и формирования поверхностных слоёв при последующем облучении ионами N^+ .

В данной работе проведены исследования химического и фазового составов, межатомных химических связей и атомной структуры поверхностных слоёв армко-железа, сформированных последовательной имплантацией ионами Ar^+ и N^+ , и их влияния на механические свойства. Обсуждаются механизмы влияния предварительной имплантации ионов Ar^+ на глубину проникновения атомов азота и формирование поверхностных слоёв последующей имплантации ионов N^+ .

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта УрО РАН № 15-17-2-50 и проекта УМНИК, договор № 9302 ГУ2015.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, АТОМНАЯ СТРУКТУРА,
МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА,
МОДИФИЦИРОВАННОЙ ИОНАМИ АЗОТА

Картапова Т.С.¹, Воробьев В.Л.¹, Бакиева О.Р.¹, Гильмутдинов Ф.З.¹, Борисова Е.М.²

¹ ФГБУН Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

E-mail: radostinka301@yandex.ru

² ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», Ижевск

В данной работе исследованы тонкие (30-40 нм) поверхностные слои образцов армко-железа, полученные ионно-лучевым перемешиванием вакуумно-плазменной плёнки углерода ионами N⁺.

На основании данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и данных спектроскопии протяженных тонких структур энергетических потерь электронов (EELFS) можно утверждать, что при магнетронном напылении формируется градиентное (переменное по составу и структуре) углеродное покрытие. Поверхностные слои представляют собой структуру разупорядоченного углерода. Данные спектроскопии комбинационного рассеяния света показывают формирование разупорядоченной вплоть до аморфной структуры пленки углерода, находящегося преимущественно в sp²-гибризованном состоянии, что находится в согласии с данными РФЭС.

В результате ионной бомбардировки в зоне перемешивания и внедрения углерода и азота в железо могут возникать карбиды и карбонитриды железа переменного состава. Учитывая, что химический состав анализируемого слоя в целом неоднороден, а материал подвергается ионной бомбардировке, следует ожидать возникновения соответствующих структурных неоднородностей по глубине. Последующая ионная бомбардировка приводит к еще большему разупорядочению углеродного слоя вплоть до аморфизации.

Методом рентгеноструктурного анализа выявлено образование структурных неоднородностей, при этом признаки структуры кристаллического графита методом РСА не обнаружены, что согласуется с выводами РФЭС о формировании разупорядоченной структуры углеродной пленки.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ 16-43-180765 и проекта УМНИК, договор № 9302 ГУ2015.

РФЭС-ИССЛЕДОВАНИЕ Ni, Cu-СОДЕРЖАЩИХ ПЭО-ПОКРЫТИЙ
НА АЛЮМИНИИ И ТИТАНЕ

Коблова Е.А.¹, Устинов А.Ю.^{1,2}, Руднев В.С.^{1,2}, Лукиянчук И.В.¹, Черных И.В.¹

¹*Институт химии ДВО РАН, Владивосток*

E-mail: les@ich.dvo.ru

²*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток*

В настоящей работе методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) изучен широкий ряд Ni- и/или Cu-содержащих покрытий, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) на алюминии и титане. Установлены элементный состав, химическое состояние элементов, структурные особенности поверхностных и приповерхностных слоев покрытий на разных этапах обработки, а также определены факторы, влияющие на каталитическую активность покрытий.

Совокупность полученных данных указывает на схожие закономерности в составе и существенные различия в структуре формируемых покрытий. В процессе оксидирования на металлической подложке формируется слой, состоящий из оксидов и фосфатов металла-основы (Al или Ti), оксидов и фосфатов 3d-элементов (Ni и/или Cu), а также незначительного количества структур по типу шпинелей, окисленных форм вольфрама и углеродсодержащих соединений. Существенным отличием, обуславливающим наблюдаемые различия в каталитической активности данных покрытий, является то, что в покрытиях, сформированных на алюминии, доминируют оксиды 3d-элементов, в покрытиях на титане – их фосфаты. Именно большее встраивание фосфора в покрытиях на титане и, соответственно, фосфатов, обуславливает меньшую каталитическую активность данных покрытий при окислении CO. Кроме того, большая активность Ni-содержащих покрытий по сравнению с Cu-содержащими обусловлена различным встраиванием никеля и меди, и разнонаправленной их диффузией при высоких температурах процесса.

СОСТАВ НАНОКОМПОЗИТОВ ИЗ ТОНКИХ СЛОЕВ ОЛОВА
НА ПОРИСТОМ КРЕМНИИ,
СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Леньшин А.С.¹, Кашкаров В.М.¹, Домашевская Э. П.¹, Середин П.В.,
Бельтюков А. Н.², Гильмутдинов Ф.З.²

¹ Воронежский госуниверситет, Воронеж, e-mail: lenshinas@mail.ru

² Физико-технический институт УРО РАН, Ижевск

Создание газочувствительных композитных материалов с высокой чувствительностью и селективностью, в том числе на основе олова, совмещенное с традиционной кремниевой технологией, представляет интерес для неинвазивной медицинской экспресс диагностики. В работе с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и электронной микроскопии были проведены исследования морфологии и состава наноконпозитов из тонких слоев металлического олова на пористом кремнии, сформированных методом магнетронного распыления слоев олова различной толщины на поверхность пористого кремния.

Пористый кремний (por-Si) был получен электрохимическим травлением кремниевых монокристаллических пластин c-Si (100) n-типа проводимости с удельным сопротивлением 0,2 Ом*см. Использовался раствор на основе плавиковой кислоты, изопропилового спирта и перекиси водорода. Осаждение проходило при комнатной температуре, мишенью служило металлическое олово ОСЧ. Время напыления пленок олова на пористый кремний $t = 20$ с и 50 с. Анализ состава образцов композитов методом XPS (лаб. спектрометр фирмы SPECS, возбуждение Mg K_{α}) проводился как в поверхностных слоях ~ 1 нм, так и на различной глубине, задаваемой временем травления образца.

Исследование показало, что сформированные в поверхностных слоях образцов наноконпозиты различаются между собой соотношением основных фаз: диоксида олова, субоксида /монооксида олова и металлического олова, и существенно отличаются от соотношения этих же фаз в поверхностных слоях металлической фольге олова до ~ 7 нм с ионным травлением в сторону преобладания оксидных и субоксидных фаз олова в наноконпозитах. Осаждение нанослоев олова не приводит к значительному изменению фазового состава подложки пористого кремния por-Si, состоящего, преимущественно из диоксида кремния, с небольшой добавкой элементарного кремния и промежуточного субоксида кремния.

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ (МК-4865.2016.2).

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ НА СОСТАВ И КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ Ni-, Cu-СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Лукиянчук И.В.¹, Тырина Л.М.¹, Руднев В.С.^{1,2}, Черных И.В.¹,Устинов А.Ю.^{1,2}, Коблова Е.А.¹¹Институт химии ДВО РАН, Владивосток, E-mail: lukiyanchuk@ich.dvo.ru²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

Ni- и/или Cu-содержащие оксидные покрытия на алюминии и титане сформированы как одностадийным методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) (1), так и в сочетании ПЭО с импрегнированием и последующим отжигом (2) [1, 2]. В первом случае для формирования Ni-, Cu-содержащих покрытий на поверхности вентильных металлов в условиях искровых и микродуговых электрических разрядов (ПЭО) использовали фосфатно-боратно-вольфраматный электролит, дополнительно содержащий ацетаты никеля и меди (PBWNiCu). Во втором случае образцы с ПЭО слоями различного состава пропитывали в растворе, содержащем нитраты никеля и меди, после чего отжигали при 500°C в течение 2-4 ч. Для изучения состава поверхности использованы методы РФЭС и рентгеноспектрального микрозондового анализа. Применение РФЭС помогает (1) ответить на вопрос, почему ПЭО-покрытия на алюминии активнее, чем на титане; (2) объяснить большую активность и стабильность бинарных Ni-, Cu-содержащих ПЭО-слоев на алюминии по сравнению с однокомпонентными Ni- и Cu-содержащими; (3) показать влияние подложки на активность импрегнированных покрытий, рис. 1.

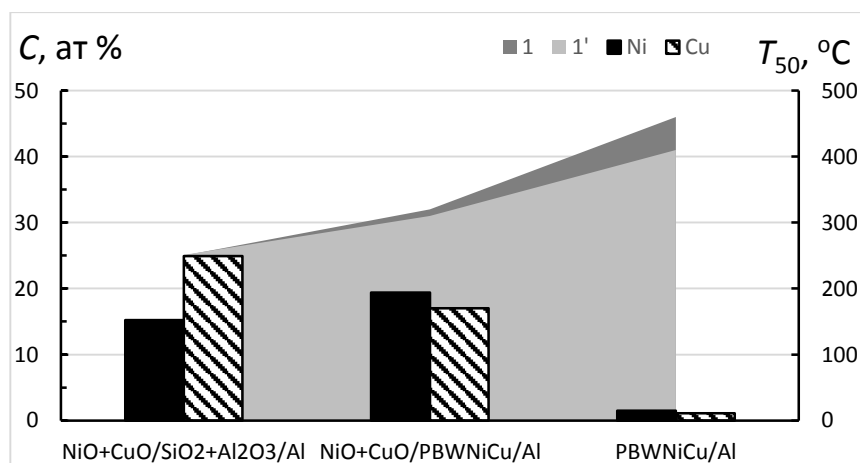


Рис. 1. Температура полуконверсии CO (T_{50}) при повышении (1) и понижении (1') температуры и концентрация никеля и меди в поверхностных слоях покрытий на алюминии по данным РФЭС

1. Руднев В.С., Тырина Л.М., Устинов А.Ю., и др., *Кинетика и катализ*, 2010, 31, 281-287.

2. Lukiyanchuk I.V., Rudnev V.S., Chernykh I.V., et al., *Surf. Coat. Technol.*, 2013, 231, 433-438.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ
КОМПЛЕКСОВ СКАНДИЯ, ИТТРИЯ И ЛАНТАНА

Короченцев В. В., Вовна В. И., Львов И. Б., Осьмушко И. С., Шурыгин А.В.

Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и квантовохимического моделирования исследованы люминесцирующие комплексы — трис-дibenзоилметанаты скандия, иттрия и лантана. На основании расчетов геометрической и электронной структуры получена новая информация об электронном строении данных комплексов. Проанализирована природа химической связи данных соединений, проведена идентификация полос в рентгеноэлектронных спектрах валентной и подвалентной областей.

На рис.1а представлена последовательность МО соединений, рассчитанная в приближении DFT, базис def2-SVP). Распределение валентных уровней лигандов p- и s- типа трех комплексов приведено под рентгеновскими спектрами их валентных областей (рис. 1б).

Полученные закономерности электронной структуры комплексов $M(\text{dbm})_3$ хорошо согласуются с распределением интенсивности в спектрах валентных электронов. Наблюдаемые в спектрах максимумы и перегибы вызваны распределением плотности состояний и сечениями ионизации электронных уровней.

Замещение металла незначительно влияет на энергии и плотность состояний лигандных уровней. Существенные изменения в структуре полос вызваны изменениями энергий подвалентных p₆-уровней. В спектре $\text{Sc}(\text{Dbm})_3$ полоса 8 при 32,7 эВ обусловлена ионизацией Sc3p-уровня. В спектре $\text{Y}(\text{Dbm})_3$ аналогичная полоса при 26,3 эВ перекрылась с полосой O2s-электронов. Ширина полосы на полувысоте 3,0 эВ обусловлена наложением спин-орбитального расщепления и структурой молекулярных уровней вследствие Y4p – O2s-гибридизации. Две полосы спин-орбитального дублета La5p (18,3; 20,7 эВ) перекрылись с двумя группами лигандных C2s-уровней. В отличие от комплекса иттрия не наблюдается заметного смешивания La5p и O2s.

Первая низкоинтенсивная полоса обусловлена ионизацией лигандных уровней от ВЗМО по n₊, представленных на рис. 1а, а вторая соответствует группе близких по энергии МО шести C₆H₅, коррелирующих с МО бензола 2e_{2g}(σ), 1a_{2u}(π₁) и π₂-МО хелатных циклов. Участок спектра от 7 до 12 эВ соответствует σ-орбиталям p-типа фенильных и хелатных циклов. Более интенсивная полоса 4 в спектрах трех комплексов отнесена группе уровней,

коррелирующих с МО бензола $1e_{2g}(2s)$. Широкая полоса 7 в области 23-28 эВ соответствует O2s электронам карбонильных групп и H₂O (20-30%).

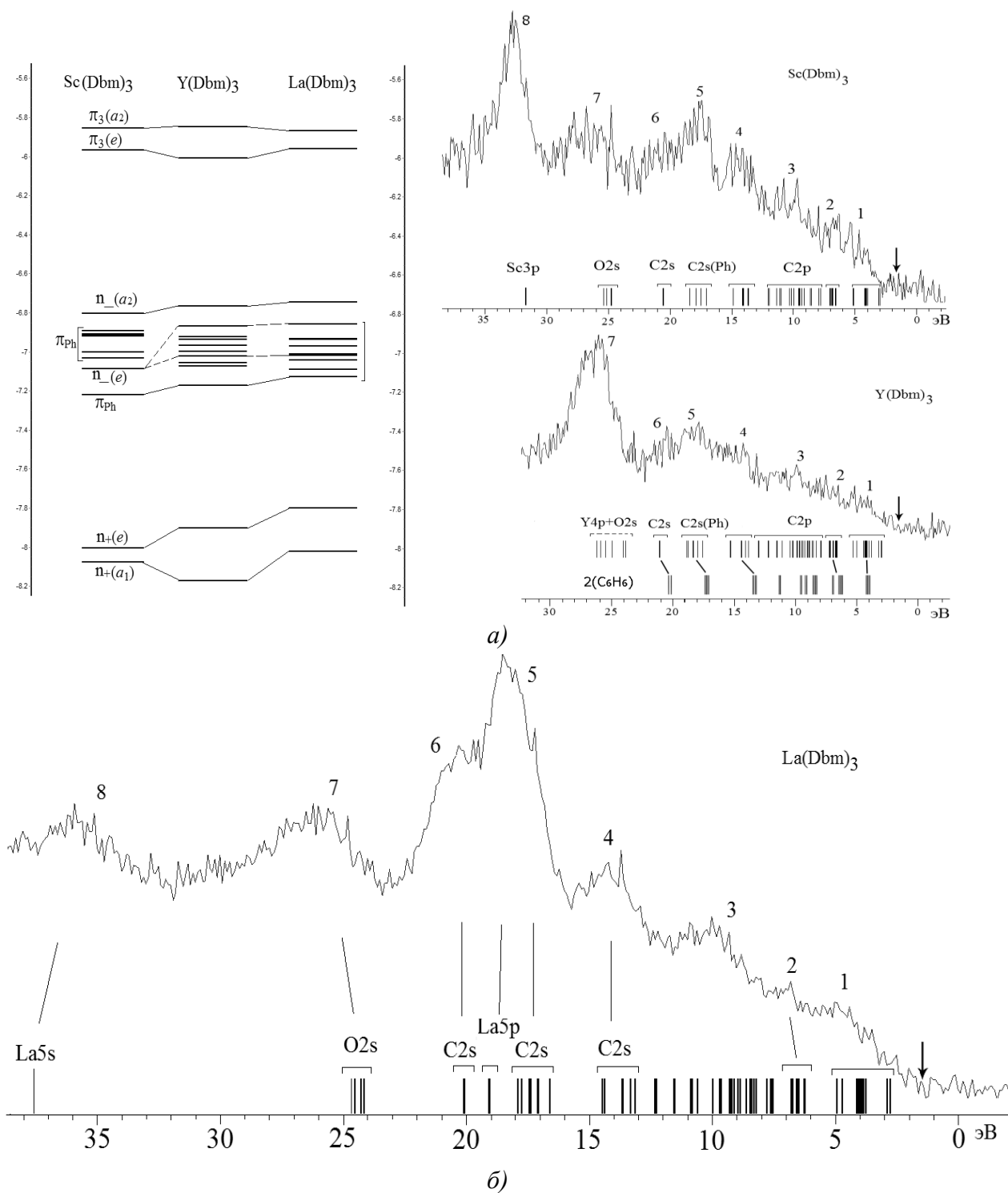


Рис. 1. а) Последовательность МО $M(Dbm)_3$ ($M = Sc, Y, La$); б) валентная область $M(Dbm)_3$ ($M = Sc, Y, La$).

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ
ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ ОСАЖДЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

Николенко Ю.М., Чередниченко А.И., Устинов А.Ю.

¹*Институт химии ДВО РАН, 690022, пр. 100-летия Владивостока 159д, г. Владивосток,
Россия. E-mail: nikolenko@ich.dvo.ru*

Определение химического состояния сорбированного металла в системах, в которых количество сорбата невелико, является непростой задачей. Малое количество плохо окристаллизованного или аморфного вещества не поддается идентификации многими принятыми физико-химическими методами. Для определения валентного состояния сорбированного металла наиболее пригодным является метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Однако особенностью применения РФЭС при исследовании сорбированных металлов является часто наблюдаемое несоответствие измеренной энергии связи основных электронов значениям, полученным из РФЭ спектров объемных образцов стехиометрических оксидов металлов различной валентности. В этой ситуации актуальными становятся анализ величин спин-орбитального или мультиплетного расщепления линий, факт наличия/отсутствия сателлитов. Указанные характеристики не зависят от способов и точности калибровки шкалы энергий связи. В работе приводятся наглядные результаты применения такого подхода.

Так, по величине мультиплетного расщепления $Mn3s$ установлены валентности металла в образцах, полученных с применением разного способа осаждения марганца на поверхность активированного углеродного волокна (АУВ) [1]. На поверхности кремнезема, выделенного из рисовой шелухи [2], марганец был обнаружен в степени окисления 2+. Сателлитная структура спектров 2р-электронов позволила идентифицировать Ni(II) и Cu(II) на поверхности АУВ и кремнезема [2, 3].

1. Земскова Л.А., Войт А.В., Николенко Ю.М. и др., Современные процессы комплексной и глубокой переработки труднообогатимого минерального сырья (Плаксинские чтения 2015), Иркутск, [Материалы Междунар. совещ.], 2015, 278-282.
2. Холомейдик А.Н., Николенко Ю.М., Земнухова Л.А., и др., Химия Растительного Сырья, 2015, 3, 169-176.
3. Zemskova L.A., Nikolenko Yu.M., Sheveleva I.V. et. al., GPHCEE, 2011, 37, 554-558.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ТФП ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ВАЛЕНТНОЙ ОБЛАСТИ
ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
И МАКРОМОЛЕКУЛ

Осьмушко И. С., Вовна В. И., Короченцев В. В., Львов И. Б., Морев И. А.

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

E-mail: osmushko.is@dvfu.ru

Для оценки информативности фотоэлектронных спектров в определении орбитальной структуры молекул требуется проведение теоретических расчетов. Сложности в интерпретации фотоэлектронных спектров, вызванные многоэлектронными эффектами (электронная корреляция, релаксация электронной оболочки при ионизации и т. д.), могут приводить к существенным расхождениям в структуре и последовательностях расчетных энергетических уровней электронов и экспериментальных значений энергии ионизации. Указанные причины в настоящее время существенно ограничили применение метода Хартри-Фока. Расчет энергий ионизации в приближении конфигурационного взаимодействия позволяет проводить прямое сравнение с экспериментальными данными ФЭС. Однако здесь нарушается простота описания по сравнению с одноэлектронным подходом, а также существенно возрастают требования к вычислительным ресурсам. Другой возможностью является использование одноэлектронного формализма Кона-Шэма для описания ионизационных явлений на основе аналогии между квазичастичным уравнением Дайсона и уравнением Кона-Шэма. Было обнаружено [1], что орбитали Кона-Шэма могут выступать в качестве хорошего приближения к орбиталям Дайсона в случае валентной ионизации. Такой подход успешно опробован для сэндвичевых комплексов [2].

Исследования твёрдых тел, составленных из многоядерных молекул и полимеров, представляют особый интерес. Мы приводим примеры плодотворного использования такого подхода в интерпретации УФЭ спектров комплексных соединений р- и d-элементов с органическими лигандами в газовой фазе, а также результаты интерпретации валентной области рентгеновских фотоэлектронных спектров олигомерных кремнийорганических соединений в виде молекулярных кристаллов. Таким образом открывается возможность прямого моделирования фотоэлектронных спектров на основе расчётов орбитальной структуры в приближениях ТФП.

1. P. Duffy, D. P. Chong, M. E. Casida, D. R. Salagub, *Phys. Rev. A* **1994**, 50, 4707–4728.
2. Чижов Ю.В. Дис. ... докт. ф.-м. наук. Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2009. – 337 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА
В ФОРМАЛЬДЕГИД НА МЕДИ МЕТОДОМ ГАЗОФАЗНОЙ *INSITU* РФЭСПросвирин И.П.^{1,2}, Бухтияров А.В.^{1,2}, Бухтияров В.И.^{1,2}¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, НовосибирскE-mail: prosvirin@catalysis.ru²Новосибирский национальный исследовательский госуниверситет, Новосибирск

При измерении спектров РФЭС рентгеновские лучи, падающие на образец, облучают не только его поверхность, но и окружающую газовую фазу. Последнее обычно не принимается во внимание, если измерения проводятся в условиях высокого вакуума. Однако, в субмиллибарном диапазоне давлений газ уже будет давать сигнал в фотоэлектронном спектре. Обычно пики от газофазных молекул наблюдаются при больших значениях энергии связи, чем от поверхности образца. Это позволяет контролировать изменение состава газовой фазы над образцом. В некоторых случаях определение состава газовой фазы методом *insitu* РФЭС имеет определенные преимущества перед масс-спектрометрией. В случае РФЭС фрагментации молекул не происходит, что делает идентификацию спектров и количественный анализ более однозначными. Такой подход был использован при изучении реакции селективного окисления метанола в формальдегид на меди.

Перед каталитическими экспериментами было проведено измерение спектров индивидуальных газов: как реагентов – метанол и кислород, так и возможных продуктов каталитической реакции – формальдегид, моно- и диоксид углерода, вода.

В ходе *in situ* эксперимента при комнатной температуре в фотоэлектронных спектрах C1s и O1s наблюдаются только пики, характерные для реагентов (кислород и метанол). С увеличением температуры образца наблюдается падение интенсивности пиков метанола и кислорода и появление пиков продуктов реакции (формальдегид, вода, CO₂). Максимальный выход формальдегида - целевого продукта реакции селективного окисления, наблюдается в диапазоне температур 350-400°C. Последующее разложение фотоэлектронных спектров газовой фазы на отдельные компоненты, характерные для индивидуальных газов, позволило провести оценку конверсии метанола и селективности реакции по формальдегиду. Полученные в работе результаты позволяют говорить о перспективности данного подхода для изучения механизма каталитических реакций.

ИЗУЧЕНИЕ ВАЛЛЕРИИТА, ЕГО ОКИСЛЕНИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
С РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ МЕТОДАМИ РФЭС И XANES

Романченко А.С., Томашевич Е.В., Карачаров А.А., Михлин Ю.Л.

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

E-mail: romaas82@mail.ru

Валлериит является сульфидно-гидроксидным минералом со смешанно-слоистой структурой. Его руды имеют промышленную значимость по запасам меди и никеля, а также металлам платиновой группы [1]. Прямое флотационное обогащение этих руд характеризуется низкими показателями из-за особых поверхностных свойств валлериита и его тесных сростаний с серпентином. Строение, химические свойства и причины низкой флотуемости валлериита остаются малоизученными, не смотря на актуальность в связи с высоким содержанием в нем различных ценных компонентов. Впервые образцы валлериита Надеждинского месторождения были изучены методами – рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в т.ч. высоких энергий (РФЭС, НАХРЭС) и рентгеновской абсорбционной спектроскопии высокого разрешения (XANES СИ). Анализ РФЭС линий Cu 2p, Fe 2p и S 2p показал, что данные элементы имеют электронную структуру аналогичную халькопириту – CuFeS₂. Различие в способах подготовки образцов не приводит в видимым изменениям в спектрах РФЭС и XANES. НАХРЭС показано, что поверхность валлериита представлена сульфидными слоями.

Предварительная обработка валлериита в растворах 1 М HCl и 1М HNO₃, приводит к его окислению, что проявляется в спектрах серы в появлении тиосульфатной и полисульфидных форм. Но при обработке раствором 0,25 MFeCl₃ + 1 MНCl сульфидные слои валлериита практически полностью разрушаются – сера переходит в сульфитную форму, а медь исчезает из спектров. При взаимодействии валлериита с растворами CuSO₄ происходит сульфидизация его поверхности – практически вся поверхностная медь переходит в сульфид меди (I) – Cu₂S. Из растворов хлоридных комплексов (H₂PtCl₆ и H₂PdCl₄, соответственно) платина и палладий осаждаются на валлериите преимущественно в металлической форме, в отличие от других сульфидов (пирита, пирротина, галенита), где наблюдается образование сульфидных форм платины и палладия.

1. Додин Д.А. Металлогения Таймыро-Норильского региона // Санкт-Петербург. Наука. 2002. 374с.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЕ И РЕНТГЕНОФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ С ФЕРРОМАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

НА ТИТАНЕ И АЛЮМИНИИ

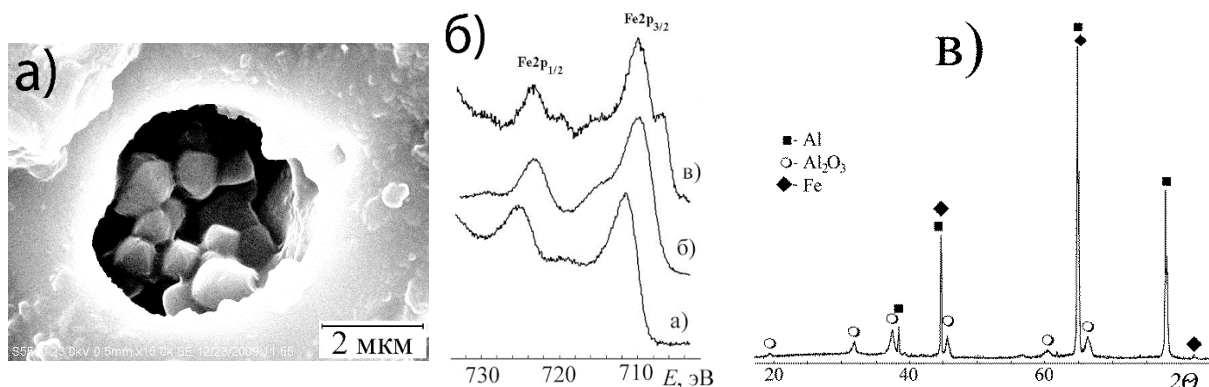
Руднев В.С.^{1,2}, Адигамова М.В.¹, Лукиянчук И.В.¹, Недозоров П.М.¹,Устинов А.Ю.^{1,2}, Морозова В.П.¹¹Институт химии ДВО РАН, Владивосток

E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

Покрытия с определенными магнитными характеристиками на алюминии и титане представляют интерес как защитные, для применения в катализе и медицине. Железосодержащие покрытия формировали в электролитах-суспензиях с коллоидными частицами гидроксидов железа методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) - формирование оксидных анодных покрытий в условиях действия электрических искровых, микродуговых разрядов.

Исследование состава покрытий методами рентгеноспектрального анализа (РСА) и электронной сканирующей микроскопии (ЭСМ) показало, что железо сконцентрировано в порах покрытий в составе кристаллоподобных образований микронных и нанометровых размеров, рис. 1а, наличие которых определяет ферромагнитные характеристики покрытий.



Данные РСА, РФЭС (рис.1б), РФА (рис.1в), особенности ПЭО-процесса позволяют сделать заключение, что кристаллиты в порах покрытий содержат преимущественно восстановленные металлы электролита и обрабатываемого субстрата. По-видимому, частицы капсулированы в оксидно-гидроксидную оболочку. Исходя из полученных результатов сделано заключение, что, вводя дополнительно в электролит водорастворимые соли ряда переходных металлов, можно тем самым влиять на состав кристаллитов в порах, и, изменять магнитные параметры формируемых покрытий в нужном направлении.

РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Степина И.В.

*ФГБОУ ВО Национальный исследовательский Московский государственный
строительный университет, Москва*

E-mail: sudeykina@mail.ru

Поверхность целлюлозы модифицировали боразотными соединениями: моноэтаноламин($N \rightarrow B$)-боратом, диэтаноламин($N \rightarrow B$)-боратом, моноэтаноламин($N \rightarrow B$)-фенилборатом. Модифицирование осуществляли методом погружения измельченной целлюлозы в водные растворы модификаторов на три часа. После длительной экстракции водой исследовали поверхность подложки методом РФЭС на приборе KratosAxisUltraDLD, в результате чего были получены фотоэлектронные спектры, рис.1.

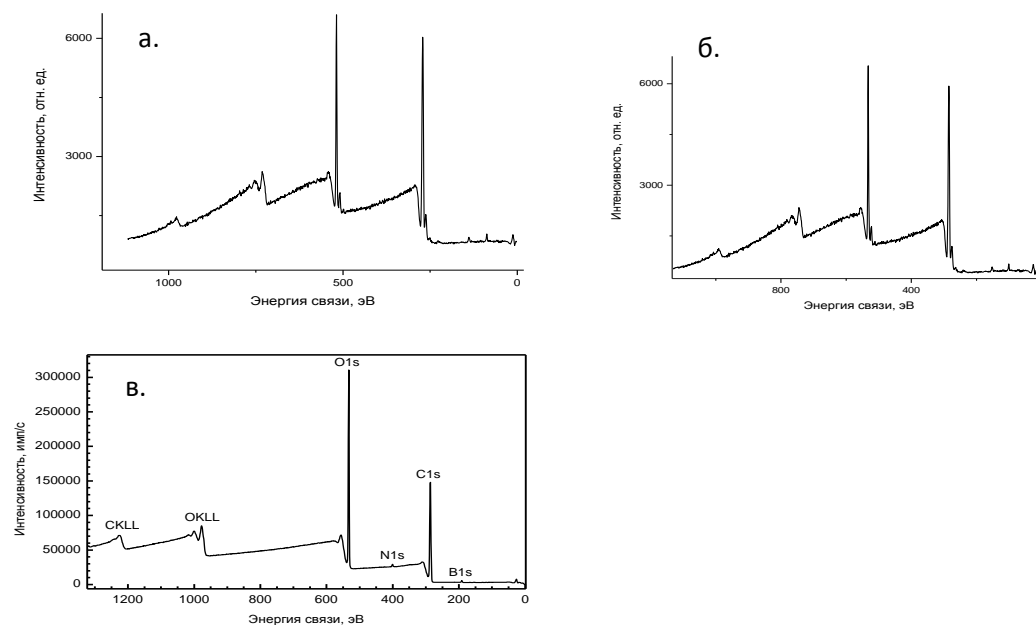


Рис.1 Фотоэлектронные спектры целлюлозы, модифицированной а. - моноэтаноламин($N \rightarrow B$)-боратом, б. - диэтаноламин($N \rightarrow B$)-боратом, в. - моноэтаноламин($N \rightarrow B$)-фенилборатом.

На основании полученных данных и литературных источников [1] предложены схемы взаимодействия боразотных модификаторов с гидроксильными группами целлюлозы.

1. Shpak A. P., Korduban A. M., Medvedskij M. M., Kandyba V. O. XPS studies of active elements surface of gas sensors based on WO_3-x nanoparticles // J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2007; 56/158: 172-175.

РФЭС И EXAFS ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР ZnS_xSe_{1-x} ,
ПОЛУЧЕННЫХ В МАТРИЦЕ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯЧукавин А.И.¹, Валеев Р.Г.¹, Бельтюков А.Н.¹, Тригуб А.Л.^{1,2}, Зубавичус Я.В.²¹Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

E-mail: chukawin_andrey@mail.ru

¹НИЦ Курчатовский институт, Москва

В твердом растворе ZnS_xSe_{1-x} существует возможность контролируемо варьировать его оптические и прочностные характеристики, изменяя содержание серы (селена) и, следовательно, получать материал с заданными свойствами, необходимыми для конкретных приложений.

В зависимости от используемого метода, свойства наноструктур ZnS_xSe_{1-x} могут существенно отличаться, что связано с влиянием условий синтеза материала на его структуру, примесный состав, наличие дефектов и их содержание [1].

В данной работе предложен темплатный подход с применением метода термического испарения, основанный на формировании наночастиц полупроводника в шаблонах пористого оксида алюминия с высокой упорядоченностью и контролируемым диаметром каналов. Пористый анодный оксид алюминия (АОА), благодаря гексагонально-упорядоченному расположению вертикально-ориентированных к поверхности пленки пор, нашел широкое применение в качестве темплатов для синтеза наноструктур различного вида: нанопроволок, наноточек, нанокольцев, нанотрубок и других [2]. Для получения тройных твердых растворов ZnS_xSe_{1-x} нами предложено и успешно опробовано при получении тонких пленок [3] термическое испарение смеси порошков сульфида и селенида цинка в высоком вакууме (10-5 Па), при этом состав получаемых материалов может быть задан составом смеси порошков ZnS и ZnSe в испаряемом материале.

В настоящей работе было проведено исследование элементного состава наноструктур ZnS_xSe_{1-x} в матрице пористого оксида алюминия методом РФЭС в зависимости от состава смеси исходных порошков. Также проведено исследование локальной атомной и электронной структуры методом EXAFS-спектроскопии.

1. Е. М. Гаврищук, Д. В. Савин, В. Б. Иконников, Прикладная физика, 2010, 1, 62-65.
2. D.I. Petukhov, K.S. Napolskii, M.V. Berekchiyan, A.G. Lebedev, A.A. Eliseev., ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5, 7819.
3. Valeev R.G., Chukavin A.I., Mukhgalin V.V., Kriventsov V.V., Romanov E.A., Robouch B.V., Materials research express, 2015, 2, 025006.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ
ПЕРОВСКИТОПОДОБНОГО КОБАЛЬТИТА СТРОНЦИЯ
ПРИ НАГРЕВЕ В КИСЛОРОД-ДЕФИЦИТНОЙ АТМОСФЕРЕ

Шмаков А.Н.^{1,2}, Просви́рин И.П.¹

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

E-mail: shurka@catalysis.ru

²*Новосибирский национальный исследовательский госуниверситет, Новосибирск, Россия*

Кобальтиты стронция со структурой перовскита, допированные высокозарядными катионами, обладают смешанной электрон-ионной проводимостью и представляются перспективными материалами для применения в устройствах сепарации кислорода, среднетемпературных топливных элементах, окислительных реакторах и т.д. При определенном элементном составе они обладают механической прочностью, термической и химической устойчивостью и обеспечивают стабильный кислородный поток в течение длительного времени. В данной работе исследовано электронное состояние кобальтита стронция, допированного железом и ниобием, $\text{SrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, в процессе нагрева в условиях низкого парциального давления кислорода.

Ранее было показано [1], что материал стехиометрического по кислороду состава при нагреве в вакууме распадается на две фазы с одинаковой структурой, но разным содержанием кислорода. Потеря кислорода подтверждается термогравиметрическими и масс-спектрометрическими данными. Начало изменений приходится на температуры $\sim 350\div 400^\circ\text{C}$. Кислород-дефицитная фаза обладает увеличенным параметром элементарной ячейки без изменения симметрии по отношению к исходной фазе. Изменение параметра решетки материала является обратимым, т.е. при нагреве кислород-дефицитной фазы на воздухе структура материала восстанавливается.

Методом рентгеновской дифракции *InSitu* обнаружено появление слабой асимметрии рефлексов материала в сторону меньших углов уже при температуре $\sim 250\div 350^\circ\text{C}$. Предположительно, возникновение асимметрии связано с увеличением параметра элементарной ячейки вследствие перехода части атомов кислорода в другое электронное состояние, предшествующее выходу кислорода из структуры. В докладе приведены результаты исследования такого переходного состояния методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии *InSitu*.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант №14-23-00037.

1. Иванов М.Г., Шмаков А.Н., Подъячева О.Ю., Исмагилов З.Р., *ЖСХ*, **2010**, Т.51, С.52–57.

Секция 6

**Применение фотоэлектронной спектроскопии
для исследования биомолекул,
наноструктурных и функциональных материалов**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА И РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА
НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ФТОРИДОВ ГРАФЕНА

Асанов И.П.^{1,2}, Окотруб А.В.^{1,2}, Макотченко В.Г.¹, Даниленко А.М.¹

¹ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, г. Новосибирск, Россия;

²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия, asan@niic.nsc.ru

Цель работы – исследование химических и спектральных свойств соединений фторидов графита различного состава C_xF ($x=1, 2, 4$) от степени расщепления вдоль оси c . Актуальность исследований в этом направлении связана с разработками методов синтеза соединений графена, а также слоистых гетероструктур на основе графена для микроэлектроники и оптоэлектроники.

В ИНХ СО РАН разработаны методы синтеза фторированного графита, полученного на его основе малослойного графена, а также фторированного малослойного графена.

Экспериментальные исследования показали, что в зависимости от количества фторграфеновых слоев происходят изменения химико-физических характеристик образцов соединений фторидов графена. Так, в случае фторирования графита состава C_2F образуются интеркалированное соединение фторированного графита. При фторировании малослойных графенов с числом графеновых слоев менее 10 интеркалированных соединений не образуется. Монофториды графена CF образуют дисперсии в органических растворителях в отличие от объемных фторидов графита.

В работе исследованы особенности строения, электронной структуры и спектральные характеристики фторидов графена в зависимости от состава фторграфеновой матрицы и числа фторграфеновых слоев в образце.

Методами фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения изучено влияние числа фторграфеновых слоев на химические свойства и термическую устойчивость фторидов графена.

Приведены примеры использования фотоэлектронной спектроскопии для изучения влияния размерного эффекта на электронную структуру и свойства фторированного графита.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 16-03-00048.

ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА
АЗОТОСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ БОРА
С АРОМАТИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Борисенко А.В.¹ Тихонов С.А.², Вовна В.И.²

¹*Российская таможенная академия Владивостокский филиал, 690034, ул. Стрелковая
16в, Владивосток, Россия. E-mail: borisenko2@mail.ru*

²*Дальневосточный федеральный университет, 690950, Суханова 8, Владивосток, Россия*

Хелаты бора обладают люминесцентными свойствами и находят применение в качестве лазерных красителей, органических светодиодов, активных компонентов солнечных коллекторов и других функциональных материалов. Необходимость синтеза новых соединений с заданными оптическими свойствами определяет актуальность исследований электронного строения комплексов бора. Сопоставление результатов полученных методами фотоэлектронной спектроскопии и теории функционала плотности дает однозначную информацию об электронной структуре трех хелатов бора.

Фотоэлектронные спектры паров получены на модифицированном электронном спектрометре ES-3201 с монохроматическим источником излучения He I ($h\nu = 21,2$ eV). Погрешность определения максимумов полос не превышала 0,02 эВ. Выбор расчетного метода основан на успешном применении метода теории функционала плотности для интерпретации фотоэлектронных спектров β -дикетонатов бора [1]. В расчетах электронной структуры (программный пакет Firefly 7.1.G) использовался гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP и базисный набор TZVPP.

С целью определения эффектов замещения гетероатомов в хелатном лиганде проведен сравнительный анализ электронной структуры трех модельных соединений: β -дикетонатного, имидоиламидинатного и формазанатного комплексов. Для модельных соединений наблюдается одинаковый характер высшей заполненной молекулярной орбитали. В ряду исследованных соединений определено влияние ароматических заместителей на электронную структуру. Для имидоиламидинатного комплекса, в отличие от формазанатов и β -дикетонатов, обнаружено отсутствие заметного смешивания π -орбиталей хелатного и бензольных циклов. Показано, что в области энергий до 11 эВ расчетные результаты хорошо воспроизводят интервалы энергии между ионизованными состояниями комплексов.

1. Osmushko I.S., Vovna V.I., Tikhonov S.A., Chizhov Y.V., Krauklis I.V., *International Journal of Quantum Chemistry*, **2016**, 116, 325–332.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ Yb^{3+} НА МИКРОСТРУКТУРУ
И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАЗЕРНОЙ КЕРАМИКИ $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Косьянов Д.Ю., Ворновских А.А., Винник Д.С., Чередниченко А.И., Вовна В.И.*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток**E-mail: natya_v@mail.ru*

Высоколегированные керамические активные среды представляют исключительный интерес при создании микрочиповых лазеров с диодной накачкой и плоским резонатором, обеспечивающих одномодовый режим генерации за счет малой длины резонатора, взамен сложных “nonplanar ring oscillators” [1]. Из-за малых размеров резонатора ($L < 1$ мм для длины волны лазерного излучения $\lambda \approx 1$ мкм), данные лазерные системы требуют использования активной среды с высокой интенсивностью поглощения излучения накачки. С этой точки зрения, актуальность использования матрицы граната $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$) обусловлена возможностью формирования непрерывного ряда твердых растворов замещения в системе $\text{YAG}-\text{YbAG}$ ввиду близких по величине значений ионных радиусов Y^{3+} , Yb^{3+} ($r_8(\text{Y}^{3+})=0.116$ нм, $r_8(\text{Yb}^{3+})=0.113$ нм). В связи с отсутствием дополнительных $4f$ -уровней, для ионов Yb^{3+} нехарактерно явление концентрационного тушения, апконверсии и/или поглощения возбужденного состояния [2-3]. Лазерная генерация Yb^{3+} в YAG создает сравнительно малую тепловую нагрузку, что позволяет использовать $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$ в качестве активной среды для высокомоощных лазеров [4]. Данная работа посвящена установлению влияния концентрации ионов допанта Yb^{3+} на фазовый состав, микроструктуру и оптические свойства лазерной керамики $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$.

Опытная партия образцов лазерной керамики 5-15 ат.% $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$ получена согласно методике, представленной в работе [5]. С привлечением методов РФА, СЭМ, РФЭС, СКР, и УФ-Вид спектроскопии определено зарядовое состояние ионов иттербия в матрице граната, а также их вклад в деформацию кристаллической решетки. Показана принципиальная возможность применения синтезированных керамик $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$ в качестве активной среды твердотельных лазеров ближнего ИК-диапазона длин волн.

1. Zayhowski J.J., Mooradian A., *Opt.Lett.*, **1989**, 14, 24-26.
2. Tang F., Cao Y., Guo W., et. al., *Opt. Mater.*, **2011**, 33, 1278-1282.
3. Esposito L., Epicier T., Serantoni M., et. al., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2012**, 32, 2273-2281.
4. Fan T.Y., *IEEE J. Quantum Elect.*, **1993**, 29, 1457-1459.
5. Kosyanov D.Yu., Yavetskiy R.P., Baumer V.N., et. al., *J. Alloys Compd.*, **2016**, 686, 526-532.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ЧАСТИЧНО ИЛИ ПОЛНОСТЬЮ ВОССТАНОВЛЕННЫХ ОКСИДОВ И ФТОРИДОВ ГРАФИТОВ

М.А. Каныгин^{1,2}, С.Г. Столярова¹, Л.Г. Булушева^{1,2}, А.В. Окотруб^{1,2}

¹*ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

Графеновые материалы представляют высокий интерес в виду их уникальных механических, оптических и химических свойств. Одним из способов создания графеновых материалов является процесс термического восстановления оксидов и фторидов графитов. В результате восстановления с поверхности химически модифицированного графита удаляются кислород- и фтор-содержащие группы с образованием электропроводящих слоев графена. При этом, в зависимости от параметров процесса восстановления, возможно получение различных химических модификации графена с соответственно различными свойствами материала.

Окисление графита проводилось по методу Хамерса. Фторирование графитов осуществлялось с использованием трифторида брома в качестве фторирующего агента. Химический состав и особенности строения исследовались методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения ближней тонкой структуры, которые были измерены на Российско-Германском канале Берлинского центра синхротронного излучения BESSY-II. В результате работы было показано изменение химической структуры углеродных материалов в процессе термического восстановления, а также продемонстрирован процесс их дефункционализации. Продемонстрировано влияние параметров процесса термического восстановления на формируемые свойства графенового материала. Установлена взаимосвязь между степенью химической функционализации и электрофизическими свойствами материала.

Авторы выражают благодарность M. Ricco и D. Pontiroli (UniversitaDegliStudiDiParma, Parma, Italy) за предоставленную возможность исследовать структурные и электрофизические свойства образцов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта №14-13-00813.

НЕРАЗРУШАЮЩИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ
КОМБИНИРОВАННЫХ ЛАЗЕРНЫХ НАНОКЕРАМИК $\text{Re}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} / \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Косьянов Д.Ю.¹, Явецкий Р.П.², Добротворская М.В.², Пустовалов Е.В.¹, Винник Д.С.¹,
Ворновских А.А.¹, Чередниченко А.И.¹, Вовна В.И.¹

¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

E-mail: kosjanovdenis@rambler.ru; kosianov.diu@dvfu.ru

²Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, Украина

Современным трендом в инженерии микрочиповых лазеров с диодной накачкой стала возможность создания лазерных элементов на основе комбинированных нанокерамик алюмоиттриевого граната, состоящих из активной среды $\text{Re}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Re}=\text{Nd}, \text{Yb}$), пассивного затвора $\text{Cr}^{4+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и тепловых буферов (механических протекторов) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Однако, дальнейшее развитие и оптимизация керамической технологии получения материалов сложной архитектуры требует индивидуального подхода в характеристике (контроле качества) их структурно-фазового состояния – применения неразрушающих методов анализа. Основной целью работы было выявление особенностей микроструктуры и определение химического состояния элементов в комбинированных нанокерамиках $\text{Re}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} / \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Re}=\text{Nd}, \text{Yb}$) с привлечением методов рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и Рамановской спектроскопии (СКР).

Комбинированные лазерные нанокерамики $\text{Re}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} / \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Re}=\text{Nd}, \text{Yb}$) получены согласно методике, представленной в работе [1]. Образцы имели тонкую микроструктуру и хорошо сформированные границы зерен, включения и примесные фазы не выявлены. Ширина диффузионного профиля ионов Re^{3+} в интервале 150-250 мкм. По результатам РФЭС, позиции основных линий $\text{Al}2p$, $\text{Y}3p_{3/2}$, $\text{Y}3p_{1/2}$, $\text{Y}3d$, и $\text{O}1s$ в спектрах допированных $\text{Re}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и номинально “чистых” $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ слоев согласуются с литературными данными для порошков, тонких пленок, монокристаллов и керамик с матрицей граната. На РФЭС спектрах нанокерамик не выявлено иных пиков Re -родственных фаз, кроме таковых для Re_2O_3 . Подтверждено эффективное включение ионов Re^{3+} в позиции Y^{3+} . Показана возможность по спектрам КР (интенсивность колебательного движения при $547 \text{ см}^{-1} \nu_2$ моды компоненты (AlO_4)) судить о стабильности кристаллической решетки $\text{Re}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Так, в отличие от керамического слоя $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, в $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ выявлена деформация решетки при $c(\text{Nd}) \geq 4$ ат.% с незначительным изменением симметрии кристаллитов. Вместе с тем, анализ спектров КР слоев $\text{Re}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} / \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ не показал значимых спектральных сдвигов, что указывает на их исключительную композиционную однородность вдоль границ зерен и поверхности.

1. Kosyanov D.Yu., Yavetskiy R.P., Baumer V.N., et. al., *J. Alloys Compd.*, **2016**, 686, 526-532.

ВЛИЯНИЯ НИКЕЛЬ/УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ.

Шабанова И.Н.^{1,2}, Теребова Н.С.¹, Кодолов В.И.³

¹ФГБУН Физико-технический институт УрО РАН, г. Ижевск, xps@fti.udm.ru

²Удмуртский государственный университет, 426034, г. Ижевск

³ Научный образовательный центр химической физики и мезоскопии УдНЦ УрО РАН

Изучено влияние содержания металл/углеродных наноструктур на степень модифицирования полимеров. Определен оптимальный состав и концентрация металл/углеродных наноструктур для максимального изменения структуры и улучшения эксплуатационных свойств изученных материалов.

Исследовались полиметилметакрилат (ПММА), поливиниловый спирт (ПВС), поликарбонат (ПК) – модифицирование проводилось добавками никель/углеродных наноструктур (10^{-1} % - 10^{-5} % , 1, 3%, 5%, 15%, 30, 60%, 90%). Образцы изготовлены в Научно образовательном центре химической физики и мезоскопии УдНЦ УрО РАН.

Показано, что для модифицирования полимеров необходимо содержание никель/углеродных наноструктур от 10^{-4} % до 1 %. Максимальное модифицирование имеет место при содержании наноструктур 10^{-3} – 10^{-2} %. При содержании никель/углеродных наноструктур более 1% (5, 15, 30, 60, 90%) механизм наномодифицирования изменяется. При содержании в ПВС 30–60% Ni/C-наноструктур в спектре C1s присутствует наибольшее количество составляющей с sp гибридизацией валентных электронов.

При замене ПВС на поликарбонат (модифицированный 30% Ni/C), появляется Ni2p спектр никеля, в спектре C1s исчезает C–C–составляющая с sp–гибридизацией валентных электронов атомов углерода, и появляется Ni–C–составляющая. Следовательно, для образования sp-составляющей необходимо одновременное присутствие определенного вида и количества полимера и наноструктур, которые способствуют карбонизации полимера. Изменение структуры наномодифицированных полимеров приводит к изменению их технологических свойств.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН 2015-2017гг, проект № 15-9-2-50.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ ГАЛОГЕНИРОВАННЫХ
ДВУХСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Ю.В. Федосеева^{1,2}, Л.Г. Булушева^{1,2}, А.В. Окотруб^{1,2}, В.О. Коротеев^{1,2}, Е.В. Лобяк¹

¹*ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

²*Новосибирский госуниверситет, Новосибирск, fedoseeva@niic.nsc.ru*

Галогенирование двухслойных углеродных нанотрубок (ДУНТ), является эффективным способом химической модификации поверхности ДУНТ, которое приводит к расширению возможности их применения, при этом структура и свойства внутреннего слоя остается неизменными. Хлорирование и бромирование ДУНТ осуществлялось молекулярным бромом и хлором при комнатной температуре. Фторирование ДУНТ осуществлялось четырьмя методами с использованием молекулярного фтора, трифторида брома, SF₄-плазмы и фторида хенона, в качестве фторирующих агентов. Исследовалось влияние дефектности ДУНТ и наличия кислородсодержащих групп на их поверхности на процесс галогенирования. Химический состав и особенности строения галогенированных ДУНТ исследовались методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения ближней тонкой структуры, которые были измерены на станции синхротронного излучения БЕССИ-II. Рентгеновские эмиссионные СК_α-спектры образцов измерялись на лабораторном спектрометре «Стеарат». С целью интерпретации рентгеновских спектров и выявления особенностей строения галогенированных ДУНТ использовались результаты квантово-химических расчетов, выполненных в рамках теории функционала плотности. В результате работы было установлено химическое состояние брома, хлора и фтора на поверхности ДУНТ. Установлено что разные методы фторирования приводят к формированию на поверхности ДУНТ фторированных участков с различным мотивом расположения атомов фтора.

Авторы выражают благодарность Е. Flahaut (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux, Toulouse, France) и М. Dubois (Clermont Université, CNRS UMR Aubière, France) за предоставление образцов ДУНТ и фторированных ХеF₂ ДУНТ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №16-53-150003 НЦНИ_а.

РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ SP- ЭЛЕМЕНТАМИ ПОВЕРХНОСТИ
МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

^{1,2}Шабанова И.Н., ¹Теребова Н.С., ^{1,2}Сапожников Г.В.

¹Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, *xps@fti.udm.ru*

²ФГБОУ ГОУ ВПО «Удмуртский гос университет», Ижевск

Так как поверхность наноструктур имеет низкую реакционную способность, то в качестве связующего звена между поверхностью наноструктур и материалом используется функционализация поверхности наноструктур. При этом улучшается диспергируемость и растворимость наносистем, предотвращается их коагуляция в пучки. Функционализация создает условия для улучшения свойств наноструктур.

В работе методом рентгеноэлектронной спектроскопии изучалась химическая связь атомов на поверхности функционализированных атомами sp-элементов металл/углеродных наноструктур и влияние функционализации на изменение атомного магнитного момента d-металла (Fe, Ni, Cu).

Показано, что для используемых в металл/углеродных наноструктурах d(Cu, Ni, Fe) - металлов наблюдается одна и та же закономерность: с увеличением заполнения p оболочка на атомах sp-элементов при переходе от Si к S уменьшается степень гибридизации d-электронов атомов переходного металла с p-электронами атомов sp-элементов. Атомный магнитный момент на атомах d-металлов при функционализации уменьшается при переходе от Si к P и S.

В случае, когда в функциональную группу входит азот, фтор и йод, образуется ковалентная связь атомов sp-элементов с атомами углерода на поверхности металл/углеродной наноструктуры, и связь с атомами материала при его модифицировании наноструктурами осуществляется через атомы азота, фтора, йода. Образование прочной ковалентной связи атомов углерода металл/углеродных нанотрубок и атомов азота, фтора, йода приводит к повышению активности поверхности наноструктур.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН 2015-2017гг, проект № 15-9-2-50.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПОРФИРИНА
МЕТОДОМ DFT

Чех А.С., Морев И.А.

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

alex.torch@mail.ru; morev.ia@dyfu.ru

Производные порфирина являются ярко выраженными хелатирующими лигандами, вступающими в комплексы, в т. ч. с щелочноземельными металлами. Такие комплексы присоединяют и переносят в жидкой среде разные лиганды и являются агентами транспорта газов в крови. Исследования структуры порфиринов и ее трансформаций в ходе процессов газообмена в крови человека, занимают важное место в биологии. Квантово-химические исследования таких процессов исключительно важны для понимания свойств и порфиринов, и других классов жизненно важных наноструктур [1].

В ходе квантово-химического моделирования нами выделены валентные, определены связывающие и разрыхляющие орбитали. Наиболее интересной, в части реакционной способности, можно назвать описанную в [0] под номером 210 орбиталь. Под влиянием кристаллического поля N-донорных атомов порфирина, а также аксиальных лигандов (His и O₂) t⁴_{2g}e²_g-конфигурация Fe(II) превращается в t⁶_{2g}e⁰_g. На вакантные e_g-орбитали переходят сигма-электронные пары имидазола (остаток гистидина) и кислорода. Молекула O₂ связывается в шестом координационном положении с Fe(II) за счет дативной π-связи. Координированный ион железа поставляет пару электронов, находящуюся на его d-орбитали, на вакантную (разрыхляющую) p-орбиталь кислорода. Образованию π-связи Fe(II)-O₂ способствует высокая электронно-донорная способность порфириновой π-системы и проксимального имидазола. Атом железа после оксигенации входит в координационную полость порфирина и располагается центрo-симметрично. Эта орбиталь является последней валентной и именно она в большей степени отвечает за связывание и O₂, и других наночастиц.

Нами обнаружено, что значения энергетической щели, или энергетического расщепления между ВЗМО и НСМО гема b ниже — ΔE=2,229эВ, чем у комплекса гема с лигандами — ΔE=2,552эВ. Следовательно, реакционная способность гема выше.

1. Сергиевич, А.А., Чайка, В.В., Голохваст, К.С., Хороших, П.П. К механизмам биологической активности нано- и микрочастиц природных минералов в эксперименте // Вестник новых медич. технологий. – 2013. – № 4. – С. 160 – 165.
2. Улахович, Н. А. Металлы в живых организмах. Уч. пособие «Основы бионеорганической химии» / Н.А. Улахович, Э. П. Медянцева, С.С. Бабкина, М.П. Кутырева, А.Р. Гатаулина. – Казань: Казанский университет, 2012. – 102 с.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Авакян Л.А. - 70
 Адигамова М.В. - 71
 Андина А.В. - 23, 24
 Андреева А.Ю. - 25
 Анисимов А.В. - 72
 Антипа Е.В. - 34
 Антипов С.С. - 92
 Архипов В.Е. - 35
 Асанов И.П. - 15, 48, 75, 113, 137
 Асанова Т.И. - 73, 75, 113
 Базуев Г.В. - 108
 Бакиева О.Р. - 120, 122
 Баранов Е.А. - 95
 Баранчиков А.Е. - 114
 Барков К.И. - 79
 Батраков А.А. - 65
 Беленов С.В. - 71
 Бельтюков А.Н. - 57, 124, 134
 Березин М.Б. - 34
 Бжезинская М. - 113
 Бойцова О.В. - 114
 Борисенко А.В. - 138
 Борисова Е.М. - 122
 Боронин А.И. - 16
 Брылякова А.А. - 48
 Бугаев Л.А. - 70, 71
 Будник А.П. - 93
 Буйлов Н.С. - 79
 Булат Н.В. - 71
 Булушев Д.А. - 26
 Булушева Л.Г. - 35, 86, 140, 143
 Бумагина Н.А. - 34
 Бурлов А.С. - 77, 117
 Бухтияров А.В. - 130
 Бухтияров В.И. - 130
 Ваганов-Вилькинс А.А. - 27
 Валеев Р.Г. - 57, 116, 134
 Ветошкин В.М. - 120
 Винник Д.С. - 139, 141
 Власенко В.Г. - 77, 78
 Вовна В.И. - 13, 28, 41, 49, 50, 51, 126, 129, 138, 139, 141
 Ворновских А.А. - 139, 141
 Воробьев В.Л. - 120, 122
 Воробьев С.А. - 18, 118
 Габрельян Б.В. - 91
 Галахов В.Р. - 107, 108
 Герасимов Е.Ю. - 113
 Гижевский Б.А. - 107
 Гильмутдинов Ф.З. - 114, 120, 121, 122, 124
 Городецкий Д.В. - 35
 Грачев Д.А. - 81
 Гребенников В.И. - 58, 83
 Гуда А.А. - 21, 36, 110
 Дадашева И.А. - 82
 Даниленко А.М. - 137
 Даниленко Т.Н. - 102
 Диков Ю.П. - 101
 Дмитриев В.П. - 36
 Добротворская М.В. - 141
 Домашевская Э.П. - 12, 21, 42, 79, 81, 89, 90, 92, 95, 109, 124
 Доценко А.А. - 28
 Дубровский О.И. - 42, 87, 89, 109
 Емелина Т.Б. - 29
 Ершов А.В. - 81, 103
 Есина Н.Я. - 98
 Ефимов Т.А. - 55
 Жихарева П.А. - 31
 Замчий А.О. - 95
 Занин И.Е. - 104
 Захаров Н.Д. - 72
 Зильберберг И.Л. - 38
 Зубавичус Я.В. - 111, 134
 Иванов К.Е. - 105, 106
 Калинин А.В. - 84
 Калмыков Ст.Н. - 105, 106
 Кантор И. - 73
 Каныгин М.А. - 140
 Карачаров А.А. - 119, 131
 Картапова Т.С. - 120, 121, 122
 Кашкаров В.М. - 124
 Коблова Е.А. - 123, 125
 Ковальский В.Ю. - 38
 Кодолов В.И. - 142
 Козаков А.Т. - 19, 117
 Козинкин А.В. - 88, 97
 Козлова С.Г. - 25
 Колотов А.А. - 121
 Колпачева Н.А. - 70
 Колтыгина К.Г. - 90
 Комиссаров А.А. - 59
 Конашук А.С. - 80
 Конченко С.Н. - 25
 Коренев С. - 75
 Коротаев Е.В. - 100, 101
 Коротеев В.О. - 143
 Короченцев В. В. - 28, 126, 51
 Косьянов Д.Ю. - 139, 141
 Кочур А.Г. - 19, 30, 47
 Коюда Д.А. - 72, 81, 90
 Кравцова А.Н. - 93
 Краузе С. - 65
 Кременная М.А. - 82, 96
 Кривенцов В.В. - 116
 Кронаст Ф. - 54
 Крукович М.Г. - 53
 Квартон Л.А. - 39
 Кузнецова Т.В. - 58, 83
 Кузьменко Т.А. - 117
 Куликов М.Ю. - 53
 Курасова М.Н. - 98
 Курбатов И.А. - 31
 Курганский С.И. - 42, 87, 89, 109
 Лаврентьев А.А. - 91
 Лаврухина С.А. - 84, 85
 Лазарук С.К. - 104
 Лаптева Л.Л. - 15, 86
 Ластовина Т.А. - 96
 Левченков С.И. - 78
 Леньшин А.С. - 124
 Лихачев Е.Р. - 87
 Лобяк Е.В. - 143
 Ломова Н.В. - 63
 Лубенченко А.В. - 65
 Лукиянчук И.В. - 123, 125, 132
 Луков В.В. - 78
 Лысакова Т.П. - 77
 Львов И.Б. - 126, 129
 Мазалов Л.Н. - 25, 60, 61, 84, 85
 Макотченко В.Г. - 137

- Максимова А.В. - 88
Манякин М.Д. - 72, 87, 89, 109
Марченко Д.В. - 42
Марченко Д.Е. - 54, 72, 87
Маслаков К.И. - 105, 106
Машин А.И. - 81
Месилов В.В. - 107, 108
Мирочник А.Г. - 23, 24, 29, 31
Михлин Ю.Л. - 18, 118, 119, 131
Морев И.А. - 32, 129, 145
Морозова В.П. - 132
Мухгалин В.В. - 121
Наслузов В.А. - 18
Наумов С.В. - 107
Недозоров П.М. - 132
Некпелов С.В. - 99
Нестеров Д.Н. - 81, 90
Никифоров И.Я. - 91
Никифорова В.С. - 91
Николенко Ю.М. - 128
Никольский А.В. - 117
Новолокина Н.В. - 92
Нуранеева Е.Н. - 34
Овсянников Р. - 42, 54, 72, 87, 92
Овчинников Д.А. - 38
Озолин О.Н. - 92
Окотруб А.В. - 15, 26, 35, 86, 137, 140, 143
Олехнович Н.М. - 111
Осьмушко И.С. - 51, 126, 129
Паволоцкий А.Б. - 65
Панкин И.А. - 36, 93
Панков И.В. - 78
Панков К.Н. - 81
Парамонова Е.В. - 70
Паринова Е.В. - 54, 72, 81, 90, 95
Пельменев К.Г. - 101
Перегудова Н.Н. - 101
Петров В.Г. - 105, 106
Петрова О.В. - 99
Петроченкова Н.В. - 29
Пичугин А.Ю. - 100
Подковырина Ю.С. - 82, 96
Подсухина С.С. - 97
Поль А. - 110
Попов К.М. - 35
Попов Л.Д. - 78
Преображенская Е.В. - 92
Просвирин И.П. - 130, 135
Прядченко В.В. - 71
Пугачев Д.В. - 98
Пустовалов Е.В. - 141
Пушкарев А.В. - 111
Радюш Ю.В. - 111
Раевский И.П. - 111
Романченко А.С. - 18, 118, 131
Ромашко Р.В. - 55
Руднев В.С. - 27, 115, 123, 125
Рузанкин С.Ф. - 38
Румянцева Н.А. - 90
Рыжков М.В. - 105, 106
Рябцев С.В. - 42, 89, 109
Рябченко О.Б. - 39
Сайкова С.В. - 118
Самойлов И.С. - 40
Сапожников Г.В. - 64, 144
Сарычев А.Д. - 88
Семушкина Г.И. - 84, 85
Сеньковский Б.В. - 15, 72, 92
Середин П.В. - 124
Сивков В.Н. - 99
Сизов И.Г. - 53
Ситников А.В. - 21, 79, 104
Соколов В.В. - 101
Солдатов А.В. - 36, 82, 93, 96
Солдатов М.А. - 82, 96
Спирин Д.Е. - 95, 103
Срабионян В.В. - 71
Стащенко В.В. - 88, 97
Степина И.В. - 133
Столярова С.Г. - 140
Суглобов Д.Н. - 105, 106
Сухих Т.С. - 25
Сыроквашин М.М. - 100, 101
Сысоев В.И. - 35
Тарасов А.В. - 54
Татевосян М.М. - 102
Телегин С.В. - 107
Теребова Н.С. - 64, 142, 144
Терехов В.А. - 72, 79, 81, 90, 95, 103, 104
Теруков Е.И. - 95
Тетельбаум Д.И. - 103
Тетерин А.Ю. - 105, 106
Тетерин Ю.А. - 102, 105, 106
Тихонов С.А. - 40, 41, 138
Томашевич Е.В. - 18, 118, 119, 131
Тонких А.А. - 72
Торгов В.Г. - 84, 85
Тригуб А.Л. - 57, 93, 98, 134
Трубина С.В. - 118
Турищев С.Ю. - 42, 54, 72, 81, 87, 89, 90, 92, 95, 103, 109
Тырина Л.М. - 125
Удинцева М.С. - 107, 108
Ундалов Ю.К. - 95
Усольцева Д.С. - 104
Устинов А.Ю. - 17, 27, 115, 123, 125, 128, 132
Федоренко А.Д. - 60, 61, 84, 85
Федосеева Ю.В. - 15, 86, 143
Филатова Е.О. - 20, 43, 80
Харченко В.И. - 44, 45, 46
Хижун О.Ю. - 91
Хмель С.Я. - 95
Холзаков А.В. - 62
Хрусталева В.Н. - 98
Цатурян А.А. - 93
Чайников А.П. - 30, 47
Чен Г. - 111
Чередниченко А.И. - 31, 44, 45, 46, 49, 50, 128, 139, 141
Черепяхин А.Б. - 55
Черных И.В. - 123, 125
Чернышев А.В. - 21
Чех А.С. - 145

Чолач А.Р. - 48	Шубин А.А. - 38	Deeks C. - 67, 68
Чувенкова О.А. - 42, 72, 87, 89, 92, 109	Шуваева В.А. - 111	Felix R. - 18
Чувилин А.Л. - 15	Шуркаева И.В. - 65	Heijboer C. - 67, 68
Чукавин А.И. - 57, 116, 134	Шурупов В.В. - 18	Laikhtman A. - 69
Чупахина Т.И. - 108	Шурыгин А.В. - 49, 50, 51, 126	Mack P. - 67, 68
Шабанова И.Н. - 63, 64, 142, 144	Щербаков И.Н. - 78	Neudachina V. - 67, 68
Шамин С.Н. - 107, 108	Щукарёв А.В. - 119	Nunney T.S. - 67, 68
Шаповалов В.В. - 110	Эренбург С.Б. - 118	Oji Hiroshi - 42
Шарипов Х.Б. - 114	Юраков Ю.А. - 42, 109	Schleusener A. - 90
Шишов А.С. - 29	Юсенко К. - 73	Sivakov V. - 90
Шмаков А.Н. - 135	Явецкий Р.П. - 141	Son Jin-Young - 42
	Явна В.А. - 30, 47	Zak A. - 69
	Cui Yitao - 42	

Научное издание

**XXII ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«РЕНТГЕНОВСКИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ»**

ПРОГРАММА И СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

Ответственный за выпуск
д.х.н. **ВОВНА Виталий Иванович**

Техническое редактирование и верстка
ЛЬВОВ Игорь Борисович
МОРЕВ Игорь Авенирович
ШУРЫГИН Антон Владимирович

Подписано в печати _____ 2016.
Формат 60x84/8.
Гарнитура «TimesNewRoman». Печ. л. 16,0. Уч.-изд. л. 15,5.
Тираж 150 экз. Заказ № _____.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт Химии Дальневосточного отделения РАН.
_____, Владивосток, _____