

*Институт синхротронно-нейтронных исследований Курчатовского  
НБИКС-Центра, НИЦ «Курчатовский Институт»*

На правах рукописи



Тригуб Александр Леонидович

**Исследование локальной атомной  
и электронной структуры комплексов переходных металлов с  
порфиринами и их аналогами методами рентгеноабсорбционной  
спектроскопии**

01.04.07.- Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
д.ф.-м.н. Зубавичус Я.В.

Москва-2014

# Оглавление

|   |           |
|---|-----------|
| <i>Список используемых сокращений:</i> .....  | 4         |
| <i>Введение</i> .....   | 5         |
| <b>Глава 1. Порфиринатные комплексы переходных металлов и методы их исследования</b> .....  | <b>10</b> |
| 1.1 Молекулярная структура порфиринатов .....   | 10        |
| 1.2 Кристаллическая структура комплексов на основе порфиринов .....   | 14        |
| 1.3. Практическая значимость комплексов на основе порфиринов и их аналогов. ....  | 16        |
| 1.4. Методы структурных исследований комплексов 3d металлов на основе порфиринов.....   | 19        |
| 1.5. Методы рентгеновской спектроскопии.....  | 22        |
| 1.6. Комбинация рентгеновской порошкой дифракции и рентгеновской спектроскопии поглощения в изучении комплексов 3d-металлов ..... | 24        |
| 1.7. Примеры применения рентгеновской абсорбционной спектроскопии в изучении комплексов порфиринов 3d-металлов .....              | 26        |
| <b>Глава 2. Теоретические основы и вычислительные методы</b> .....  | <b>28</b> |
| 2.1. Методы квантовой химии расчетов электронной структуры и оптимизации геометрии многоатомных молекул .....                     | 28        |
| 2.1.1. Уравнение Шредингера для многочастичной задачи .....   | 28        |
| 2.1.2. Приближение Борна-Оппенгеймера .....   | 29        |
| 2.1.2. Метод самосогласованного поля Хартри-Фока .....  | 30        |
| 2.1.3. Основы метода функционала плотности .....  | 33        |
| 2.1.4. Наборы базисных функций.....   | 38        |
| 2.1.5. Оптимизация геометрических структур методами функционала плотности .....   | 40        |
| 2.1.6. Применение DFT к изучению комплексов переходных металлов с порфиринами.....  | 41        |
| 2.2. Методы рентгеновской спектроскопии EXAFS и XANES .....   | 42        |
| 2.2.1. Тонкая структура рентгеновских спектров поглощения .....   | 42        |
| 2.2.2. Теоретические основы рентгеноабсорбционной спектроскопии .....   | 46        |
| 2.2.3. Метод полного многократного рассеяния(FMS). Программа Feff.....  | 47        |
| 2.2.4. Метод конечных разностей для расчета рентгеновских спектров поглощения. Программа FDMNES.....                              | 51        |
| 2.2.5. Спектроскопия EXAFS .....  | 53        |
| 2.2.6. Методы извлечения структурной информации из EXAFS спектров .....   | 57        |
| 2.2.6. IFFEFIT .....  | 57        |
| 2.2.6. GNXAS .....  | 63        |
| 2.2.7. Количественная обработка XANES спектров .....  | 67        |
| <b>Глава 3. Экспериментальные методы</b> .....  | <b>69</b> |

|   |            |
|---|------------|
| 3.1 Характеристики экспериментальной установки .....  | 69         |
| 3.2 Методика измерения рентгеновских спектров поглощения .....  | 70         |
| 3.3 Характеризация кристаллической структуры комплексов методом порошковой рентгеновской дифракции .....  | 71         |
| <b>Глава 4. Исследование локального атомного окружения кристаллических комплексов переходных металлов EXAFS спектроскопией .....</b>                          | <b>73</b>  |
| 4.1 Идентификация фазового состава.....   | 73         |
| 4.2. Измерение спектров EXAFS и их обработка программой Iffefit.....  | 75         |
| 4.3. Обработка экспериментальных спектров EXAFS программой GNXAS.....   | 81         |
| 4.3.1. Результаты подгонки EXAFS спектров кристаллических комплексов порфиринатов 3d-металлов программой GNXAS .....  | 81         |
| 4.3.2. Обработка EXAFS спектров для диниминатных комплексов меди в программе GNXAS .....  | 88         |
| 4.4. Обсуждение результатов.....  | 91         |
| <b>Глава 5. Возможности XANES спектроскопии в анализе геометрии комплексов 3d-металлов .....</b>  | <b>92</b>  |
| 5.1. Квантово-механические расчеты для комплексов МТРР и МОЕР в рамках теории функционала плотности .....   | 92         |
| 5.2. Экспериментальные спектры XANES .....  | 95         |
| 5.3. Оптимизация методики модельных расчетов XANES спектров.....  | 97         |
| 5.4. XANES спектр как источник информации об электронном и геометрическом строении комплексов .....   | 104        |
| 5.5. Подгонка XANES спектров методом многомерной интерполяции .....   | 112        |
| 5.6. Алгоритм получения информации о структуре металлоцентра из экспериментальных спектров EXAFS и XANES .....  | 115        |
| 5.7. Проверка применимости предложенной методики расчета рентгеновских спектров поглощения на мягких краях .....  | 116        |
| <b>Глава 6. Анализ геометрии металлоцентра в некристаллических порфиринатах 3d-металлов по данным рентгеноабсорбционной спектроскопии XANES и EXAFS .....</b> | <b>118</b> |
| 6.1. Результаты структурного исследования комплексов МТРР комбинацией методов EXAFS, XANES и DFT.....   | 118        |
| <b>Основные результаты и выводы: .....</b>  | <b>123</b> |
| <b>Благодарности .....</b>  | <b>124</b> |
| <b>Список публикаций по теме диссертации: .....</b>   | <b>125</b> |
| <b>Список цитируемой литературы .....</b>   | <b>128</b> |

## ***Список используемых сокращений:***

DFT – density functional theory  
EXAFS – extended x-ray absorption fine structure  
GGA – general gradient approximation  
GTO – Gaussian type orbitals  
FDM – finite difference method  
FMS – full multiple scattering  
LDA – local density approximation  
LSDA – local spin density approximation  
MT – muffin-tin  
NEXAFS – near edge x-ray absorption fine structure  
NXES – non-resonant x-ray emission spectroscopy  
OEP – 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrin  
RIXS – resonant inelastic x-ray emission spectroscopy  
SCF – self consistent field  
STO – Slater type orbitals  
TPP – 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin  
XANES – x-ray absorption near edge structure  
XAS – x-ray absorption  
XES – x-ray emission spectroscopy  
XPS – x-ray photoelectron spectroscopy  
АСМ – атомно-силовая микроскопия  
ИК – инфракрасная спектроскопия  
КД – круговой дихроизм  
КР – комбинационное рассеяние  
МУРН – малоугловое рассеяние нейтронов  
МУРР – малоугловое рассеяние рентгеновских лучей  
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия  
PCA – рентгеноструктурный анализ  
РЭМ – растровая электронная микроскопия  
СТМ – сканирующая тунNELьная микроскопия  
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс  
ЯМР – ядерный магнитный резонанс

## *Введение*

Данная работа посвящена применению методов рентгеновской спектроскопии в исследовании металлорганических комплексов на основе порфиринатов 3d-металлов. Слово «порфирин» греческого происхождения и в переводе означает фиолетовый. Интерес к данному классу соединений обусловлен важной ролью, которую играют молекулы металлопорфиринатов в биологии. Например, в фотосинтезе зеленых растений ключевую роль играет молекула хлорофилла, которая является магниевым комплексом замещенного протопорфирина. Свойства миоглобина, гемоглобина и других белков, ответственных за связывание и перенос кислорода, определяются наличием в структуре гемового металлоцентра, представляющего собой порфиринатный комплекс железа. Эти же соединения могут связывать оксиды азота и углерода. Еще один класс белков, содержащих гемовый центр – цитохромы присутствуют в митохондриях клеток всех живых организмов и являются важным компонентом электронно-транспортной цепи клетки, отвечающей за катализ окислительно-восстановительных реакций. Витамин В<sub>12</sub> содержит аналогичный металлоцентр порфириновой природы с координированным атомом кобальта. Ферменты, содержащие порфиринаты кобальта, ответственны за перенос водорода и метильной группы в ферментативных реакциях. Следует также отметить, что зеленый цвет листьев, красный цвет крови, различные оттенки красного цвета мяса обусловлены содержанием в тканях живых организмов порфиринатов металлов.

За последнее десятилетие в базе патентов США появилось более 10000 упоминаний порфиринов и металлокомплексов на их основе [1]. Такой интерес к данному классу химический соединений обусловлен уникальной геометрической и электронной структурой этих молекул. Нелинейно-оптические свойства и высокая поляризуемость делают металлопорфирины и фталоцианины перспективными для применения в качестве активных сред оптической коммуникации [2,3], хранения информации [4], обработки оптических и электрических сигналов [5]. Некоторые порфирины представляют интерес в качестве низкоразмерных проводников [6,7], молекулярных магнетиков [8], люминесцентных материалов [9]. Благодаря химической активности порфириновых комплексов, в частности, способности к прочному связыванию некоторых малых молекул (кислород, оксиды азота и углерода), весьма перспективно их промышленное использование в качестве катализаторов [10,11], химических сенсоров [12], переносчиков кислорода [13], систем искусственного фотосинтеза [14]. При этом наиболее массовым

использованием материалов на основе порфиринов остается производство красителей [15].

Физико-химические свойства металлокомплексов на основе порфиринов и фталоцианинов напрямую определяются химическим состоянием атома металла, а также точной пространственной геометрией атомарного окружения координационного центра, поэтому задача совершенствования инструментальных методов точной структурной диагностики данных объектов является весьма актуальной. Традиционно для определения пространственного строения молекулярных кристаллов на основе порфиринатов переходных металлов используются рентгенодифракционные методы [16]. В то же время, все большая часть новых функциональных материалов не обладает кристаллической структурой (растворы, тонкие пленки, химически-модифицированные поверхности и мембранны, наполненные полимерные системы), что требует развития новых подходов к структурному анализу.

В данной диссертационной работе наглядно продемонстрировано, что задача определения пространственной геометрии молекулярных комплексов независимо от агрегатного состояния и кристалличности может быть также эффективно решена методами рентгеноабсорбционной спектроскопии (EXAFS и XANES), реализуемыми на источниках синхротронного излучения. Метод EXAFS предоставляет уникальные возможности в определении структурных параметров молекулярных комплексов независимо от кристалличности образцов. Традиционный подход к анализу экспериментальных данных основан на учете только однократных путей рассеяния фотоэлектрона. В данной работе развита процедура самосогласованного учета многократных путей рассеяния для определения не только радиусов координационных сфер вокруг поглощающего атома, но и углов между некоторыми химическими связями.

Метод рентгеновской спектроскопии XANES дает информацию о химическом состоянии поглощающего атома и о его локальном атомном окружении. Анализ спектров XANES представляет собой сложную задачу и основан на теоретических расчетах.

Комбинированный анализ экспериментальных данных рентгеноабсорбционной спектроскопии EXAFS и XANES с привлечением квантово-механических расчетов по разработанной оригинальной процедуре позволяет получать ценную информацию о геометрической и электронной структуре металлоцентров даже в тех случаях, когда невозможно применение дифракционных методов – для комплексов в рентгеноаморфном или молекулярно-диспергированном состоянии, например, для растворов. Точность

определения структурных параметров, характеризующих пространственную геометрию металлоцентра комплексов (межатомные расстояния, валентные и торсионные углы), лишь немного уступает традиционным методам рентгеноструктурного анализа. Разработанная процедура обладает универсальностью и может широко использоваться для структурной диагностики некристаллических функционально значимых координационных соединений.

**Объекты.** В данной работе исследовались кристаллические комплексы переходных 3d-металлов с тетрафенилпорфирином (CoTPP, NiTPP, CuTPP) и октаэтилпорфирином (CoOEP, NiOEP, CuOEP); некристаллизующиеся рентгеноаморфные комплексы асимметрично замещенного тетрафенилпорфирина 5-((4'-гидрокси-бензо-15-краун-5)-5'-ил)диазо)фенил)-10,15,20-трифенилпорфирина (CoTPPL, NiTPPL, CuTPPL); полифторированный дииминат меди в двух различных полиморфных модификациях. Комплексы 3d-металлов с порфиринами были любезно предоставлены группой академика РАН Цивадзе А.Ю. (Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН). Поликристаллические порошки полиморфов диимината меди любезно предоставлены к.х.н. Курыкиным М.А. (Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмейнова РАН).

**Цель работы.** Цель данной работы состояла в повышении информативности рентгеноспектральных методов EXAFS и XANES в приложении к задаче определения параметров пространственной геометрии металлоцентров в комплексах переходных металлов с порфиринами и их аналогами (плоскоквадратная координация атома металла атомами азота). Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Совершенствование методики анализа экспериментальных спектров EXAFS с корректным учетом вкладов многократного рассеяния для определения параметров трехмерной пространственной геометрии металлоцентра в порфириновых комплексах.
2. Развитие процедуры теоретического моделирования спектров XANES в рамках метода полного многократного рассеяния в полном (пост-*muffin-tin*) потенциале. Оптимизация методических параметров спектрального моделирования (учет динамического экранирования оставной дырки, выбор размера кластера и др.). Анализ влияния различных параметров электронной и геометрической структуры анализируемой молекулы на вид теоретических спектров (типы искажения

плоскоквадратного металлоцентра, перераспределение зарядов, возникновение сильных межмолекулярных взаимодействий). Систематическое сопоставление расчетных спектров с экспериментальными для реперных систем с известной структурой.

3. Разработка алгоритма согласованного анализа экспериментальных рентгеноспектральных данных EXAFS и XANES с привлечением квантово-механических расчетов для устранения взаимных корреляций разных структурных параметров и повышения однозначности их определения.
4. Тестирование разработанного подхода на структурно-охарактеризованных реперных объектах, включая порфиринаты кобальта, никеля, меди и их структурные аналоги. Оценка точности используемой процедуры путем сопоставления геометрических параметров, получаемых из экспериментальных рентгеноабсорбционных спектров и литературных данных рентгеноструктурного анализа.
5. Применение разработанной процедуры для определения геометрических параметров металлоцентров для серии труднокристаллизуемых комплексов с функционально замещенными порфиринами.

Диссертация состоит из шести частей. В первой главе проводится анализ структурных методов исследования молекулярных комплексов на основе порфиринатов. Проведен анализ работ, посвященных использованию методам рентгеновской абсорбционной спектроскопии EXAFS и XANES. Указана необходимость совместного использования дифракционных и спектроскопических методов исследования, а также обозначены их преимущества и недостатки.

Основы теоретических методов расчета электронной структуры, оптимизации геометрии, математических методов моделирования рентгеновских спектров поглощения и методики обработки экспериментальных данных описаны во второй главе.

Третья часть посвящена описанию экспериментальных методик. Дано краткое описание станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения.

В четвертой части представлены экспериментальные EXAFS спектры для всех исследуемых соединений. Приведены результаты подгонки EXAFS спектров. Показана необходимость учета многократных путей рассеяния для корректного воспроизведения экспериментальных спектров. Для кристаллических образцов показано сравнение структурных параметров, определенных из EXAFS спектров с известными

рентгеноструктурными параметрами. Погрешности определения структурных параметров оценены на основе сравнения модельных и экспериментальных спектров.

Пятая глава посвящена отработке методики теоретических расчетов рентгеновских спектров поглощения на К-краях металлов порфиринатов 3d-металлов. Проведено сравнение результатов вычислений в приближении muffin-tin и методом конечных разностей. Изучены зависимости расчетных спектров от зарядовых и геометрических параметров, влияние одномолекулярного приближения и др. Теоретические расчеты комплексов порфиринатов с известной кристаллографической структурой и с оптимизированными неструктурными параметрами дает удовлетворительное согласие с экспериментальными данными.

В шестой главе представлено изучение некристаллических комплексов порфиринатов методиками рентгеновской спектроскопии EXAFS и XANES, отработанных и оптимизированных на серии кристаллических комплексов. В этой главе также сформулированы выводы и основные результаты. Диссертация завершается разделом благодарности, списками публикаций автора по материалам диссертации и цитируемой литературы.

# Глава 1. Порфиринатные комплексы переходных металлов и методы их исследования

В данном разделе описана молекулярная и кристаллическая структуры порфиринатов переходных металлов и обсуждены различные методы исследования металлоорганических комплексов и биоорганических материалов. Особое внимание уделено методу рентгеновской спектроскопии поглощения с использованием жесткого рентгеновского излучения. Дано описание преимуществ и недостатков методов рентгеноабсорбционной спектроскопии по сравнению с традиционным методом рентгеновской дифракции.

## 1.1 Молекулярная структура порфиринатов

На Рис. 1.1. показан скелет молекулы порфирина металла M (в данной работе, как правило, M=Co, Ni, Cu), атомы водорода для простоты опущены. Молекула порфирина представляет собой 4 конденсированных пиррольных кольца (атомы N, C<sub>a</sub>, C<sub>a</sub>, C<sub>b</sub>, C<sub>b</sub> как показано на Рис.1.1), соединенных между собой атомами углерода C<sub>m</sub> в мезопозициях. С точки зрения химической классификации порфирины относятся к ароматическим гетероциклическим соединениям. Это означает, что изображение на структурной формуле одинарных и двойных связей условно. Реально топологически эквивалентные связи выравнены за счет делокализации  $\pi$ -электронов по всей молекуле.

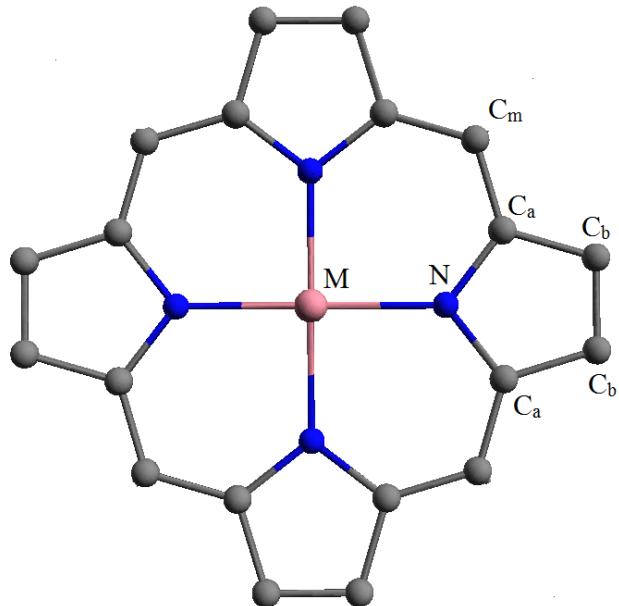


Рис. 1.1. Схема молекулы металлопорфирина.

Свободная молекула порфирина является плоской с точечной симметрией  $D_{4h}$ , в случае металлокомплексов атом металла чаще всего (за исключением ионов с большим ионным радиусом, таких как Р3М) располагается в плоскости молекулы, в центре квадрата, образованного четырьмя атомами азота, что не изменяет точечную симметрию.

Молекула октаэтилпорфирина (OctaEthylPorphyrin, OEP) характеризуется наличием 8 этильных групп, присоединенных к атомам углерода в позициях  $C_b$  так, как показано на рис.1.2. Молекула тетрафенилпорфирина (TetraPhenylPorphyrin, TPP) характеризуется присоединением четырех фенильных заместителей к атомам углерода, расположенным в мезо-позициях. Следует отметить, что фенильные группы из-за большого стерического объема не лежат в одной плоскости с плоскостью порфиринового кольца, а находятся под определенным углом к ней.

Помимо давно известных и всесторонне изученных металлокомплексов на основе OEP и TPP в данной работе исследовалась серия новых производных, синтезированных в Институте физической химии и электрохимии имени Фрумкина. Целенаправленно синтезировались функционализированные производные порфирина TPP, у которого в одно из фенильных колец в мезо-позиции введен заместитель, содержащий азо-мостик, фенольную группу и бензо-15-краун-5. Комплексы металлов с такими асимметрично замещенными порфиринами или фталоцианинами в настоящее время рассматриваются [17] как перспективные строительные блоки для дизайна молекулярно-механических устройств, принцип действия которых основан на управляемом изменении конформации при внешнем воздействии (электрическое поле, возбуждение лазерным импульсом, нагрев и т.п.). Функцию «переключателя» в исследуемых комплексах MTPPL выполняет азо-мостик за счет возможности цис-транс изомеризации двойной связи  $N=N$ . Предполагаемая структура комплекса MTPPL также изображена на рис.1.2.

К сожалению, оказалось, что синтезируемые комплексы трудно поддаются кристаллизации, и подтверждение молекулярной структуры методом рентгеноструктурного анализа оказалось невозможным. А установление точной молекулярной геометрии металлоцентра комплексов MTPPL и анализ изменений в связи с введением функционального заместителя представляет большой научно-практический интерес.

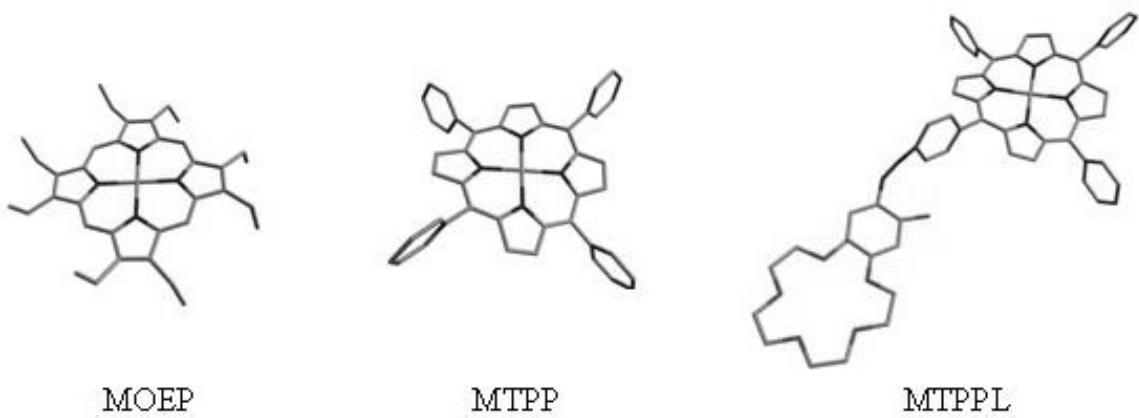


Рис.1.2. Схемы комплексов октаэтилпорфирината (МОЕР), тетрафенилпорфирината (МТРР), тетрафенилпорфирината с дополнительным заместителем (МТРРЛ).  $M = Co, Ni, Cu$ .

На рис. 1.3 приведен наиболее характерный тип координации металла в порфириновых комплексах. Атомы металла в таких комплексах имеют четырехкоординированное плоско-квадратное окружение [18]. Данный тип особенно характерен для двухзарядных катионов, причем устойчивые комплексы образуют как переходные, так и непереходные (например, щелочно-земельные) металлы. В первом случае в образовании химических связей принимают участие  $d$ -электроны металла, а природа химической связи донорно-акцепторная. Во втором случае взаимодействие преимущественно электростатическое.

Кроме того, среди металлопорфиринатов встречаются соединения, в которых атом металла оказывается в 5-, 6-, 7- и даже 8-координационном окружении. Пятикоординированное окружение с координационным полизэдром в виде квадратной пирамиды образуется путем присоединения к атому металла дополнительного апикального лиганда; атом металла при этом заметно выходит из плоскости порфиринового кольца. Такой тип координации характерен для трехзарядных катионов, для которых дополнительный апикальный анионный лиганд требуется для баланса зарядов. В качестве таких лигандов могут выступать галогенид- или гидроксид-анион. Следует отметить, что и двухзарядные катионы способны образовывать 5-координированные комплексы с нейтральными лигандами. В их роли часто выступают молекулы координирующих растворителей, таких как вода, пиридин, ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид, тетрагидрофуран и др.

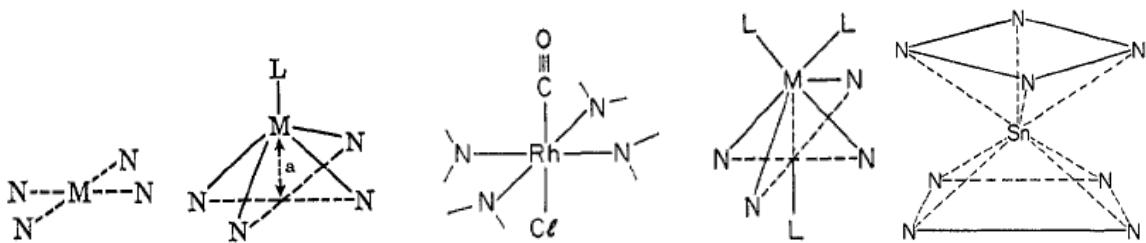


Рис.1.3. Возможные конфигурации ближайшего атомного окружения металла в порфириновых комплексах.

Достаточно часто встречаются октаэдрические 6-координированные комплексы, в которых 4 атома азота порфирина координируют атом металла в экваториальной плоскости, а два дополнительных аксиальных лиганда достраивают координационный полиэдр до октаэдра. При этом атом металла, как правило, находится строго в плоскости порфиринового кольца.

Также возможны более сложные соединения с ближайшим окружением атома металла, состоящим из семи или восьми атомов. В последнем случае могут реализовываться сэндвичевые комплексы, в которых крупный 4-зарядный катион связывает 2 порфириновые молекулы. Рассмотренные выше возможные типы ближайшего атомного окружения атомов металла в порфиринах показаны на рис.1.3.

Как уже упоминалось выше, свободная молекула порфирина в первом приближении является плоской с точечной симметрией  $D_{4h}$ . Для порфирина и симметрично-замещенных порфиринов известны тетрагональные кристаллические структуры, в которых молекула занимает специальную позицию на кристаллографической оси 4-го порядка. В случае металлокомплексов в зависимости от присоединенного к атому металла апикального или аксиального лиганда и от баланса межмолекулярных взаимодействий, как кристаллографическая, так и точечная симметрия молекулы понижается до  $D_{2h}$ ,  $D_{2d}$ ,  $S_4$ ,  $C_{2v}$  или других [19,20]. Понижение симметрии сопровождается искажениями молекулярной геометрии [21]. Считая пиррольные кольца жесткими, можно выделить несколько типов характерных искажений порфиринового кольца: крутильное (raffle), седлообразное (saddle), волнообразное (wave), куполообразное (dome) [22,19,23,24], как показано на рис.1.4.

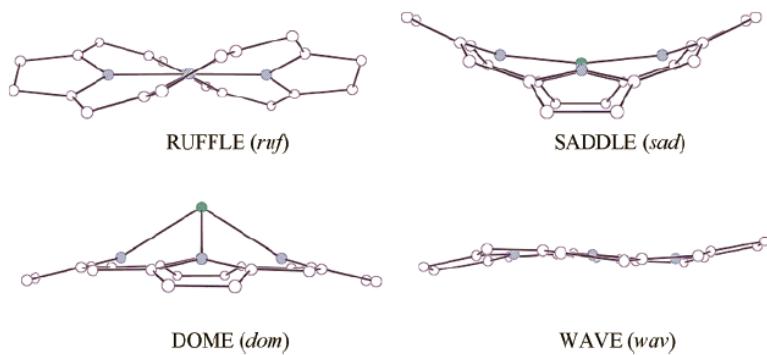


Рис.1.4. Возможные типы искаженной конфигурации ближайшего атомного окружения металла [21].

## 1.2 Кристаллическая структура комплексов на основе порфиринов

Благодаря своей высокой точечной симметрии и плоскому строению, молекулы терафенилпорфиринов могут, упаковываясь, образовывать высокосимметричные тетрагональные кристаллические структуры [21,25,26]. Как известно, органические молекулы стремятся к как можно более плотной упаковке в кристаллической структуре, это относится и к соединениям порфиринов [18,27,16]. При слишком близком расположении молекул необходимо учитывать два фактора, влияющих на геометрию порфиринов в кристаллической структуре: стремление молекулы быть плоской, чтобы увеличить перекрывание  $\pi$ -орбиталей и сохранить ароматичность, а также межмолекулярное взаимодействие, которое стремится плотнее упаковать молекулы в кристаллической решетке, что иногда требует отклонений от строгой планарности. Поэтому любая кристаллическая структура, состоящая из производных порфиринов, является компромиссом между силами  $\pi$ -связывания между атомами внутри молекулы и силами межмолекулярного взаимодействия [28–30].

Кристаллические структуры на основе порфиринов часто относятся к тетрагональной сингонии, хотя распространены и низкосимметричные триклиновые структуры [31,22,32–37]. Следует особо отметить, что для порфирин-содержащих кристаллов очень характерен полиморфизм. Так, например, для комплекса NiOEP структурно охарактеризованы три полиморфа: один тетрагональный с пространственной группой  $I4_1/a$  [36] и два триклинических с пространственной группой  $P-1$  [35].

На рис. 1.5 показаны фрагменты кристаллических структур NiOEP, на которых отчетливо прослеживаются основные мотивы взаимного расположения молекул порфирина в кристаллах триклиновой и тетрагональной сингоний. В триклинических фазах

кристаллическая структура состоит из стопок плоских молекул металлопорфирина. Молекулы октаэтилпорфирина в триклинических фазах обладают плоской геометрией, кристаллические фазы А и В октаэтилпорфирина различаются взаимным расположением молекул: расстояние между атомами металла соседних молекул уменьшается от 7.7 Å в первом случае до 4.8 Å во втором случае при сохранении расстояния между плоскостями молекул около 3.5 Å. В тетрагональной фазе ближайшее молекулярное окружение молекулы октаэтилпорфирина состоит из 4 таких же молекул, расположенных в вершинах тетраэдра. При этом пиррольные кольца соседних молекул поворачиваются на угол 14.6° относительно оси, совпадающей с химической связью М-N, реализуя при этом крутальное искажение плоскости молекулы. Искажение геометрии молекулы также сказывается на межатомных расстояниях внутри порфиринового кольца, значительным изменениям подвержены расстояния металл-азот. Например, в структуре NiOEP при переходе триклиническая А – триклиническая В – тетрагональная С происходят соответствующие изменения в расстояниях металл-азот 1.96 – 1.95 – 1.93 Å, т.е. можно утверждать, что при увеличении силы взаимодействия соседних молекул, приводящей к искажению плоской структуры молекулы, одновременно наблюдается укорочение связи М-N.

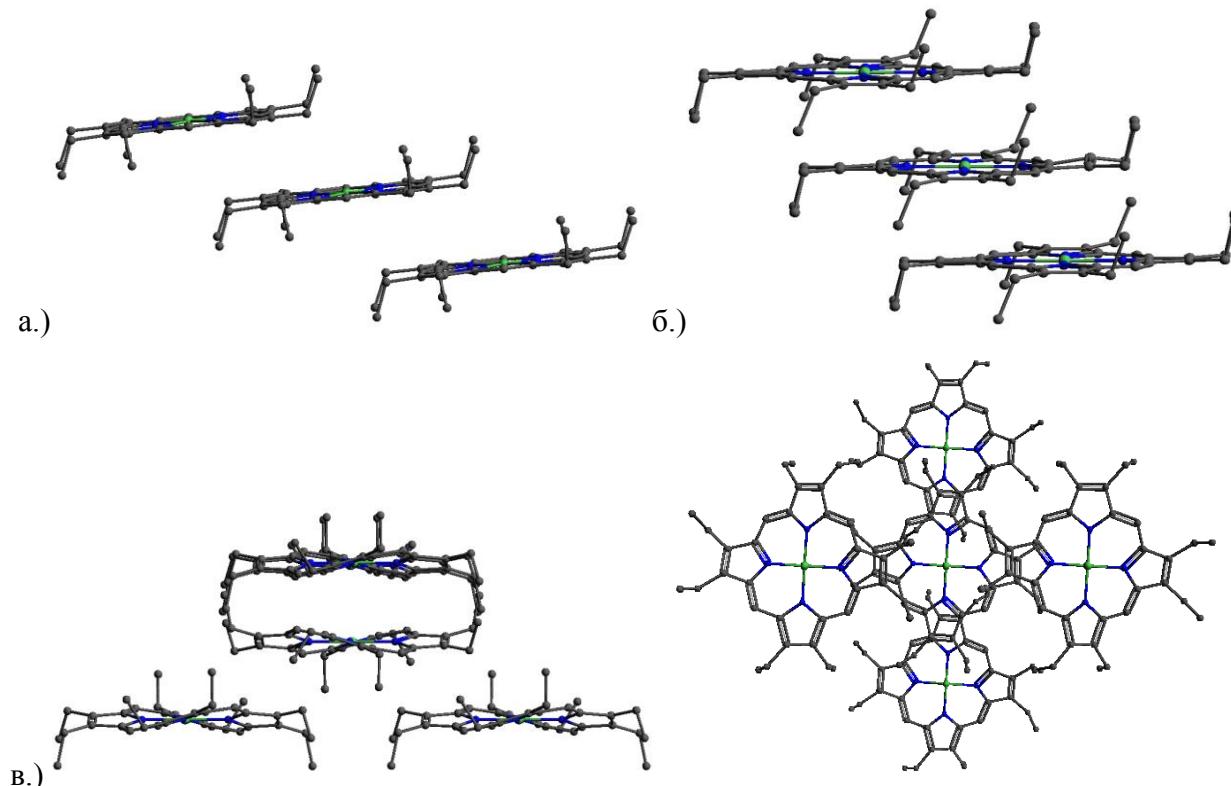


Рис.1.5. Взаимное расположение молекул порфирина в: а.) триклинической А; б.) триклинической В; в.) тетрагональной С фазах NiOEP в проекциях на кристаллографические оси с и b.

Данная тенденция к укорочению длины связи металл-азот наблюдается для многих кристаллических комплексов порфиринов [31,38,39].

При присоединении дополнительных заместителей к молекуле порфирина симметрия молекулярной системы понижается, вследствие чего понижается симметрия кристаллической решетки, так что большинство химических производных порфиринов кристаллизуются в триклинной и моноклинной сингониях. Следует также отметить, что почти во всех известных кристаллических структурах порфиринов, плоскости молекул располагаются параллельно друг другу. Это указывает на то, что основной тип межмолекулярного взаимодействия – это стекинг-взаимодействие (stacking)  $\pi$ -систем соседних молекул [28,40]. Взаимодействие между отдельными молекулами порфиринов осуществляется либо через молекулы дополнительных лигандов (образование водородных связей), либо непосредственно через бензольные кольца (как, например, в случае молекулы тетрафенилпорфирина). В большинстве случаев прямой химической связи между атомом металла одной молекулы и порфириновым кольцом другой молекулы нет, и контакт имеет Ван-дер-Ваальсов характер [41].

### ***1.3. Практическая значимость комплексов на основе порфиринов и их аналогов***

*Порфирины и металлопорфирины как элементы для нелинейной оптики.* Порфирины обладают необходимыми свойствами для использования в качестве основы для создания материалов в области нелинейной оптики: стабильность при относительно высоких температурах, наличие  $\pi$ -сопряженного макроциклического фрагмента, возможность варьирования физических свойств путем химической модификации периферии кольца. Суслик и др.[42] впервые измерили гиперполяризумость комплексов на основе тетрафенилпорфирина. Также в данной работе была показана практическая возможность создания функциональных материалов с нелинейной восприимчивостью второго порядка. Особенно перспективными оказались материалы на основе пленок Ленгмюра-Блоджетт. В работе [43] для материалов на основе порфиринов показана гиперполяризумость третьего порядка, причем ее величина зависит от химических заместителей. Данные работы положили начало активным исследованиям оптических свойств материалов на основе порфиринов. Помимо поляризуемости во внешнем поле комплексы порфиринов привлекают внимание благодаря своим ограничивающим

оптическим свойствам [44]; это может быть полезно при создании пассивных твердотельных сенсоров или защиты глаз от видимого света высокой яркости.

*Порфирины и металлопорфирины как оптические элементы.* В процессе фотосинтеза хлорофилл играет ключевую роль в поглощении видимого света в широком диапазоне длин волн и его преобразовании в направленный перенос электронов [45]. Исследования этого удивительного и сложного процесса дало толчок к попыткам создать искусственные материалы для оптоэлектроники, в том числе на основе порфиринов. Главная цель молекулярной оптоэлектроники - это построение электронных переключателей, проводов, транзисторов и логических элементов на основе единственной молекулы.

Прототип оптического детектора был изготовлен на основе сетки, состоящей из монокристаллических наноигл ZnOEP длиной до 400 мкм [46] с фотооткликом (отношением световой ток/темновой ток) более  $10^4$ .

Одним из примеров молекулярного переключателя может служить комплекс PDPCI (Рис. 1.6.) на основе двух молекул порфирина; подробное описание которого дано в работе [47]. Эта молекулярная структура действует как пикосекундный электронный переключатель при воздействии коротких импульсов света.

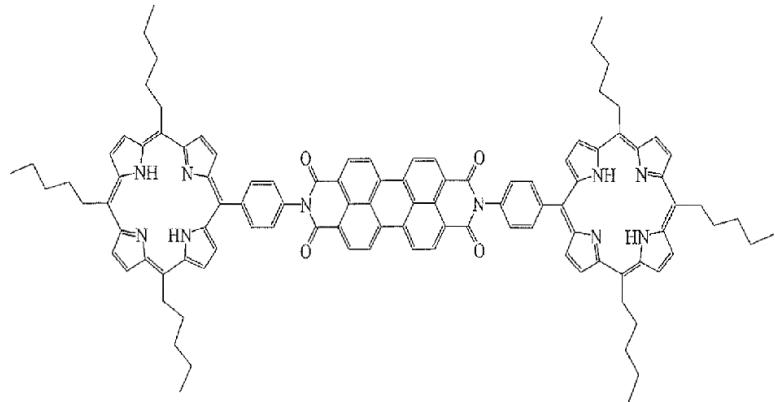


Рис.1.6. Структура комплекса PDPCI.

Одним из примеров работ по созданию протопов запоминающих устройств является работа [4], в которой показана принципиальная возможность построения самоорганизующихся комплексов порфиринов с кобальтом, обладающих “памятью”. В данной работе также подчеркнута определяющая роль металлоцентра в физико-химических свойствах материалов на основе порфиринов.

Целый ряд работ посвящен дизайну материалов на основе порфиринов, которые содержат полости и каналы молекулярного размера [48,49]. В данном случае порфирины

рассматриваются как плоские, жесткие и симметричные блоки для конструирования таких структур. Отклонение от плоскости фенольных групп молекулы тетрафенилпорфирина открывает широкие возможности для построения молекулярных конструкций вне плоскости молекулы. Помимо термостабильности, металлопорфирины обладают высокой катализитической активностью, так что на основе таких молекул возможно создание катализитически активных сред с селективностью по форме и размеру [48].

Основываясь на стабильности молекул порфирина, разнообразии химических и физических свойств, порфирины и металлопорфирины - отличные кандидаты для использования в качестве химических сенсоров (учитывая, например, хорошо изученную способность гемовых молекул к связыванию таких молекул, как NO, CO и O<sub>2</sub>). Технологические усилия в данной области направлены на разработку эффективных методов введения молекул порфирина или металлопорфирина в полимеры, стекла или другие матрицы. За последние 20 лет было выполнено большое количество работ [50–53] по созданию сенсоров на основе порфиринов для обнаружения серии газов, таких как кислород, хлор, аммиак и т.д.; сенсоров жидкостей и паров. Сенсорные свойства комплексов порфиринов основаны на изменении физико-химических свойств при присоединении дополнительных молекул. Другие методы основаны на использовании подложки из пьезоэлектрика покрытого порфириновой пленкой. Сенсоры на основе некоторых порфиринов обладают тем преимуществом, что при связывании дополнительного лиганда происходит изменение оптических свойств.

*Красители.* Наиболее экономически значимое и распространенное применение порфиринов связано с промышленным выпуском красителей. Наибольшее значение в качестве красителя имеет комплекс фталоцианина меди CuPc и его производные [54,15]. Красители на его основе отличаются однородностью, интенсивностью и стабильностью цвета. Незамещенный комплекс CuPc широко используется в качестве голубого пигмента. Изменяя размер и модифицируя фазовый состав частиц красителя, можно производить красители с заданными свойствами, используемые для окрашивания пластмасс, тканей и др. Химическое модифицирование фталоцианината меди хлором или бромом дает красители с различными оттенками целеного цвета: CuPcCl<sub>x</sub> (x=14-15) зелено-голубой, CuPcCl<sub>x</sub>Br<sub>y</sub> (x=4-5, y=11-12) желто-голубой. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, красители на основе CuPc нашли широкое применение при изготовлении LCD мониторов. Выбор в пользу CuPc был сделан из-за малого времени

отклика (меньше 20 мс), насыщенности и яркости цвета, сильного поглощения видимого света, а также стабильности наночастиц красителя (20-30 нм).

Несмотря на многообразие существующих областей применения комплексов на основе порфиринов и их аналогов, их пока еще нереализованный потенциал значительно шире. При изготовлении функциональных материалов важную роль играют методы диагностики, т.е. исследования электронной и атомной структуры. В следующем параграфе дан краткий обзор и классификация метод, применимых в исследовании функциональных комплексов на основе порфиринов.

#### ***1.4. Методы структурных исследований комплексов 3d металлов на основе порфиринов***

Структура комплексов порфиринов изучается обширным набором методов. Схематическая классификация экспериментальных методов представлена на Рис.1.7. Методы основаны на различных физических процессах взаимодействия излучения с веществом, следовательно и получаемая структурная информация существенно зависит от использованной методики. Применимость каждой методики напрямую зависит от поставленной задачи, и многие методы дополняют друг друга. Одним из примеров комбинации нескольких экспериментальных методов является работа по исследованию структуры рибосомы, которая была награждена Нобелевской премией по химии в 2009 году. Использование комбинации методов с высоким пространственным разрешением для определения структуры составных частей и методов с низким разрешением для определения их взаимного расположения, приводит к восстановлению полной структуры исследуемых материалов. Обзор по определению структуры рибосомы опубликован Муром [55].

Трехмерная структура макромолекул чаще всего определяется дифракционными методами и методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса ЯМР. Например, анализ базы данных структуры белков PDB (Protein Data Bank), в настоящее время поддерживаемой Исследовательской коллаборацией по структурной биоинформатике [56], показывает, что 88.3% известных структур белков определены методом рентгеноструктурного анализа (РСА), и только 10.7% структур определены методом ЯМР. Важность методов РСА и ЯМР обусловлена высоким пространственным разрешением. РСА и ЯМР в некотором смысле взаимно дополняют друг друга, т.к. метод РСА исследует кристаллические структуры [57], а метод ЯМР [58,59] способен дать информацию о структуре в растворах,

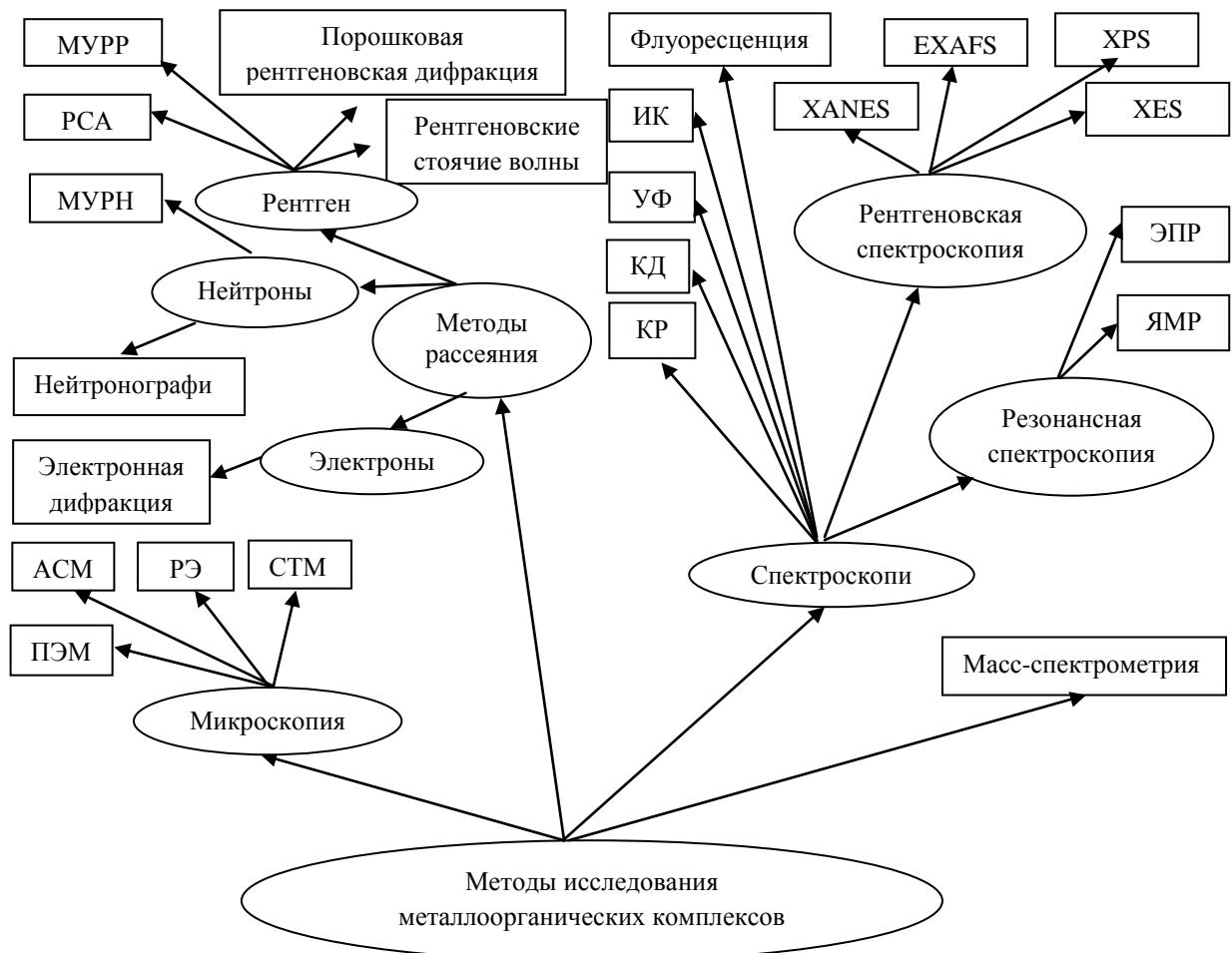


Рис. 1.7. Классификация основных методов исследования комплексов органических молекул.

т.е. в среде наиболее приближенной к биологическому окружению. Также возможность исследовать некристаллизующиеся системы является еще одним преимуществом ЯМР. На данный момент времени метод ЯМР получил широкое распространение в исследованиях функциональных материалов на основе порфиринов, которые чаще всего не обладают кристаллической структурой [60]. В последнее время активно развиваются методы идентификации молекулярных структур на базе криогенной просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения [61].

Высокое пространственное разрешение дает и нейtronная дифракция, которая дополняет рентгеновскую дифракцию, т.к. нейтроны и рентгеновские лучи обладают различной рассеивающей способностью. Недостатком нейtronной дифракции является относительно низкая доступность нейtronных источников на базе ядерных реакторов или ускорителей, длительность экспериментов и необходимость выращивания очень крупных кристаллов. В этой связи, показательно, что с использованием нейtronной дифракции

была определена геометрия только для 43 белковых структур [56]. Еще одним дифракционным методом, позволяющим исследовать структуру кристаллов или пленок, является метод стоящих рентгеновских волн [62]. В рамках этого метода определяется смещение атомарных слоев с субанстремной точностью, что позволяет определять положение и ориентацию порфириновых фрагментов в составе в Ленгмюровских пленок [63].

Еще одним классом методов исследования структуры молекулярных комплексов является малоугловое рассеяние рентгеновских лучей [64–67] и нейтронов [67]. Пространственное разрешение данных методов позволяет определять только форму и размеры макромолекул. Данные методы могут применяться к исследованию самоорганизованных структур, состоящих из небольших молекул, геометрия которых определяется по данным РСА [60]. Другим дифракционным методом исследования двумерных структур на основе макромолекул является электронная дифракция, при этом пространственное разрешение находится на уровне 20–30 Å [68–70], эта методика может быть полезна при исследовании мембран или мезопористых материалов, содержащих супрамолекулярные ансамбли из порфириновых комплексов [71].

Для исследования комплексов на основе порфиринов также используются микроскопические методы: электронная микроскопия при низкой температуре [61], сканирующая тунNELьная микроскопия [72–74] и атомно-силовая микроскопия [75,76]. Данные методы подходят для изучения молекулярные ансамбли большого размера, и их эффективное пространственное разрешение может достигать субанстремного уровня.

Важную роль в идентификации некристаллических соединений играют спектроскопические методы, которые несут информацию о различных аспектах структуры. Колебательная спектроскопия, в том числе инфракрасная (ИК) [77–80] спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) [81–88] используется как уникальный отпечаток пальцев различных молекул. В случае порфириновых комплексов инфракрасная спектроскопия несет информацию о симметрии искажений и нарушениях плоской структуры [77,78]. Важная информация о пространственной геометрии хиральных структур извлекается из данных спектроскопии кругового дихроизма [89–91,84,20], которая основана на анализе различий в поглощении лево- и право-циркулярно поляризованного света. Сопряженные двойные химические связи обладают характерными энергетическими переходами, энергии возбуждения которых лежат в области ультрафиолетового излучения, поэтому ультрафиолетовая спектроскопия (УФ) [22,92–94]

и спектроскопия видимого диапазона [95–97] являются источниками информации о наличии ароматических соединений в комплексах. Ультрафиолетовая спектроскопия, вследствие чувствительности к  $d$ - $d$  переходам атомов металла, исключительно информативна в анализе электронной структуры молекул порфирина при изменении периферийных заместителей, присоединении апикальных лигандов к атому металла и т.п. [98,99,77,22]. Флуоресцентная спектроскопия в большинстве случаев используется в комбинации с микроскопическими методами для картирования распределения определенных химических элементов в комплексе или клетке [100,101].

Структурная информация с высоким разрешением может быть получена с использованием спектроскопии рентгеновского диапазона [102,103]. Следует выделить рентгеновскую абсорбционную спектроскопию (XAS) [104–108], которая в свою очередь включает протяженную тонкую структуру рентгеновского поглощения (EXAFS) [109,37,110,102] и оклокраевую тонкую структуру (XANES) [111,112]. XAS является элементо-чувствительным методом и позволяет определять электронную структуру поглощающего атома, а также геометрическую структуру в радиусе 5–6 Å [113–117] вокруг поглощающего атома. Такие характеристики этого метода делают его подходящим для исследования локальной структуры вокруг поглощающего атома в комплексах порфиринов, содержащих атомы металла, в случае жесткой рентгеновской спектроскопии. В случае мягкого рентгеновского диапазона спектроскопия NEXAFS на К-краях поглощения углерода и азота позволяет исследовать вклад различных легких атомов в электронную структуру свободных молекул и комплексов порфирина, а также определять некоторые геометрические параметры, например, ориентацию молекул в тонких пленках или молекулярных адсорбатах на кристаллических поверхностях [118].

### ***1.5. Методы рентгеновской спектроскопии***

С момента открытия рентгеновских лучей в 1895 году Рентгеном В.К. [119] рентгеновские лучи использовались для получения информации о структуре вещества. Рентгеновские лучи представляют собой электромагнитное излучение с энергиями от 0.1 до 100 кэВ, что соответствует длинам волн примерно от 100 до 0.1 Å. При взаимодействии рентгеновских фотонов с веществом происходят два основных физических процесса: фотоэлектронное поглощение и рассеяния (упругое и неупругое) [120]. Методы рентгеновской спектроскопии основаны на анализе фотоэлектронного поглощения. Ниже

дано краткое описание методов рентгеновской спектроскопии, особое внимание уделено спектроскопии поглощения.

Все спектральные рентгеновские методы в материаловедении и физике конденсированного состояния основаны на измерении эффекта возбуждения атомов, составляющих вещество внешним источником фотонов. В свою очередь, спектральные методы классифицируются по физическим процессам, которые происходят при поглощении фотона атомами вещества. Следует выделить три основных класса рентгеноспектральных методов: фотоэлектронная спектроскопия (XPS) [121,122], рентгеновская спектроскопия поглощения (XAS) [123] и рентгеновская эмиссионная спектроскопия (XES) [124,125].

Метод **спектроскопии XAS** основан на анализе энергетической зависимости коэффициента поглощения рентгеновского излучения веществом. Когда энергии рентгеновского фотона становится достаточно для возбуждения электронов оставного уровня происходит резкий скачок коэффициента поглощения. При этом электроны испытывают дипольные и (с существенно меньшей вероятностью) квадрупольные переходы в состояния выше уровня Ферми. Процес возбуждения фотоэлектрона является доминирующим при поглощении рентгеновского кванта жесткой области энергии. Любой избыток энергии, после поглощения фотона, переходит в кинетическую энергию фотоэлектрона. Скачки в коэффициенте рентгеновского поглощения классифицируются по возбуждаемым энергетическим уровням. Например возбуждение электронов из  $K$ ,  $L_I$ ,  $L_{II}$  и  $L_{III}$  атомных оболочек соответствует образованию оставных дырок на уровнях  $1s, 2s, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$  соответственно. Возврат атома из оставно-возбужденного состояния в основное происходит двумя путями [103,126,123]:

- 1.) Рентгеновская флуоресценция, когда электрон из соседней атомной оболочки закрывает дырочное состояние с испусканием рентгеновского фотона.
- 2.) Оже-процесс или безызлучательное заполнение дырочного состояния электроном из соседней оболочки с испусканием Оже-электрона.

Для жесткой рентгеновской области флуоресценция является доминирующим механизмом релаксации оставно-возбужденного состояния. Оже-процесс более вероятен для оставных уровней легких элементов, а также глубоких уровней тяжелых элементов, края поглощения которых лежат в мягкой области.

Так как основное состояние оставного электрона хорошо известно, спектроскопия XAS несет в себе информацию о спектре незанятых электронных состояний. Симметрия

возбужденных состояний, на которые происходит переход возбужденного электрона, зависит от симметрии начального состояния электрона, характера локального атомного окружения и определяется правилами отбора с учетом поляризации падающего рентгеновского излучения. В грубом одноэлектронном приближении [127] вероятность возбуждения оставного электрона определяется «золотым» правилом Ферми[123]. В свою очередь плотность электронных состояний выше уровня Ферми определяется типом и структурой локального атомного окружения, что позволяет, используя различные методы обработки экспериментальных данных, извлекать практически значимую информацию об изучаемом образце.

**Спектроскопия XES.** Метод эмиссионной спектроскопии является дополняющим к спектроскопии поглощения, т.е. занимается изучением спектра занятых электронных состояний вблизи уровня Ферми. Известны две разновидности эмиссионной спектроскопии: резонансная (RIXS) [128,129] и нерезонансная (NXES) [130]. В обоих случаях анализируются спектральные особенности излучения, возникающего при заполнении вакансии на оставном уровне возбужденного атома электронами из овышлежащих оболочек. В методе NXES энергии возбуждающего фотона достаточно для возбуждения оставного электрона на уровень, лежащий много выше уровня Ферми. В случае резонансной спектроскопии RIXS возбуждение оставного электрона происходит на возбужденные состояния атома как раз за уровнем Ферми. Это приводит к согласованному когерентному протеканию процессов поглощения и эмиссии.

**Спектроскопия XPS.** Фотоэлектронная спектроскопия основана на измерении зависимости распределения фотоэлектронов по кинетической энергии от энергии поглощенного рентгеновского кванта [131–133]. Данный метод дает важную информацию о состоянии валентных электронов, участвующих в образовании химических связей. Информативность сдвигов фотоэлектронных линий для анализа химического состояния атомов на поверхности была впервые продемонстрирована Зигбаном в 1967 году, что по сути, привело к рождению фотоэлектронной спектроскопии и было отмечено Нобелевской премией.

## ***1.6. Комбинация рентгеновской порошковой дифракции и рентгеновской спектроскопии поглощения в изучении комплексов 3d-металлов***

Металлы играют важную роль в биологических процессах, это подтверждается тем фактом, что около 30% процентов белковых молекул содержат атомы металлов [134]. Для

полного понимания их роли в биологических процессах, необходимо знать трехмерную геометрическую структуру молекул, особенно в локальной близости металлоцентра, т.к. эта составляющая часть ответственна за большую часть химических реакций. При протекании химических реакций, как правило, происходят изменения в геометрии металлоцентра на масштабе расстояний около 0.1 Å. Поэтому необходимо развивать методы определения геометрии локальной атомной структуры около атома металла с высоким разрешением [135–137]. PCA и XAS позволяют определять структурные параметры с самым высоким разрешением. Метод PCA позволяет определять полную геометрическую структуру молекулы. Несмотря на это, в базе данных белковых структур геометрическая структура только 7.5% структур определена с разрешением лучше чем 1.5 Å. PCA применим только для исследования кристаллических материалов с высокой радиационной стабильностью [137].

В отличии от PCA, XAS применим к исследованию только объектов, содержащих атомы металла, и позволяет определять структурную информацию исключительно в непосредственной близости, то есть внутри сферы радиусом 5-6 Å вокруг поглощающего атома. По данным XAS удается определить координацию атома металла (количество и тип окружающих атомов, а также симметрию координационного полиэдра), межатомные расстояния с точностью, сопоставимой с точностью метода PCA для небольших молекул. XAS также дает информацию об электронной структуре поглощающего металла (степень окисления и спиновое состояние), также XAS позволяет исследовать атомы металла с полностью заполненной или пустой d электронной оболочкой (Zn, Ca) или атомы неметаллов (Se) [138]. Другим преимуществом XAS является возможность измерения спектров не только кристаллических, но и аморфных образцов, а также растворов [139,37,140].

Важнейший недостаток метода XAS заключается в неоднозначности извлечения полезной информации из экспериментальных спектров: почти любую достаточно сложную и гибкую структурную модель варьированием параметров можно подогнать под экспериментальный спектр рентгеновского поглощения. Таким образом, для эффективной работы с экспериментальными данными рентгеновской спектроскопии необходима начальная приближенная модель, в качестве которой может быть взята кристаллографическая структура какого-либо аналога исследуемого объекта. А подгонка расчетных спектров к экспериментальным должна проводиться с наложением

ограничений на геометрическую структуру, и только параметры, дающие значимый вклад в спектр поглощения, должны варьироваться при подгонке XAS спектров.

Комбинирование методов рентгеновской спектроскопии и дифракции может повысить точность определения геометрии металлоцентра, как показано в работах [137,141]. Существуют также работы по определению геометрии металлоцентров с комбинированным применением XAS и ЯМР [142]. Геометрические параметры, определенные из анализа рентгеновских спектров, могут использоваться в качестве ограничений в процессе уточнения рентгеноструктурных данных. И наоборот, геометрическая структура, определенная по данным PCA, может использоваться в качестве отправной точки при обработке экспериментальных EXAFS спектров.

## **1.7. Примеры применения рентгеновской абсорбционной спектроскопии в изучении комплексов порфиринов 3d-металлов**

Большинство примеров использования метода XAS в изучении комплексов порфиринов представляют собой исследования локальной атомной структуры металлоцентра с центральным атомом металла. Первой работой с применением метода EXAFS к изучению геометрии порфиринового металлоцентра в белках было изучение цитохрома P-450 [143](геометрическая структура комплекса показана на Рис.1.8), в которой методом EXAFS были определены тип координации атома металла и радиусы ближайших координационных сфер.

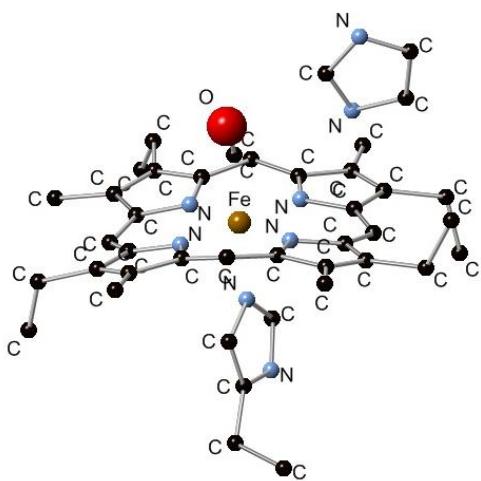


Рис.1.8. Геометрия Fe-порфиринового металлоцентра цитохрома *c* [144].

За последние 30 лет XAS спектроскопия благодаря совершенствованию аппаратного оснащения эксперимента, теории и методик обработки экспериментальных данных

превратилась в мощный метод, повседневно используемый в исследованиях как низкомолекулярных кристаллических комплексов, так и биологически значимых металлокомплексов макромолекул [114,136].

В большинстве случаев данные EXAFS-спектроскопии просто подтверждают или несколько уточняют кристаллографические параметры, но из XANES спектров можно дополнительного получить важную информацию о химическом состоянии атома металла. В частности, в работе [139] информация об изменении состояния железа при переходе от восстановленной к окисленной форме цитохрома с была получена именно из XANES.

В подавляющем большинстве публикаций по тематике EXAFS анализ спектров проводится в приближении однократного рассеяния. Учет многократных путей рассеяния фотоэлектрона (см. пункт 2.2.2.) существенно усложняет процесс обработки и интерпретации экспериментальных данных, но при этом позволяет определять не только расстояния от рассеивающих атомов до поглощающего, но и углы между некоторыми химическими связями. Подход к учету многократных путей рассеяния и анализу XANES спектров подробно описан в статье [139] на примере гемовых белков в растворе.

Среди работ по рентгеноспектральному исследованию металлопротеинов с порфириновыми центрами следует отметить работы [145,146,80,147].

В упомянутых работах для получения информации о строении металлоцентра использовались методы EXAFS и XANES, однако анализ экспериментальных данных этих двух методов проводился независимо друг от друга. Дальнейшее развитие методики анализа рентгеноабсорбционных спектров применительно к исследованию биологически значимых металлокомплексов состоит в совместном применении методов EXAFS и XANES [148,149]. В следующих главах диссертации дано описание экспериментальных и теоретических методик, а также подходов к анализу экспериментальных спектров. Как показано ниже, подходы, в рамках которых самосогласованным образом учитываются экспериментальные данные EXAFS и XANES спектров, дают наиболее полную информацию о геометрической структуре металлоцентра и дают возможности восстановить полностью или частично трехмерную конфигурацию атома металла.

## ***Глава 2. Теоретические основы и вычислительные методы***

Большинство спектроскопических методов исследований в материаловедении, химии или физике конденсированного состояния основаны на анализе эффекта возбуждения атомов или молекул внешним источником энергии. В данной работе возбуждение достигается поглощением атомами исследуемых материалов рентгеновского излучения в диапазоне энергий квантов 6 – 12 кэВ. В общих словах, цель измерений – определить характеристики электронов в присутствии дополнительного потенциала, создаваемого присутствием соседних атомов. Важно, чтобы в качестве начальной точки были изложены квантово-механические основы спектроскопии поглощения и используемых теоретических методов.

В первом параграфе изложены базовые принципы кванто-механических вычислительных методов расчета электронной структуры и оптимизации геометрии. Дано общее представление о вычислительных методах расчета электронных структур многоатомных молекул. Для простоты опущено подробное описание математических формулировок и их вычислительная реализация. Также внимание уделено оценке возможностей и ограничений данных методов применительно к исследованию многоатомных молекул с 3d переходными металлами.

Во втором параграфе содержатся теоретические основы и методы расчета спектров XANES, EXAFS. Описаны основные алгоритмы и программы, используемые при обработке экспериментальных данных и в расчетах модельных рентгеновских спектров, сопоставлены их возможности и ограничения.

### ***2.1. Методы квантовой химии расчетов электронной структуры и оптимизации геометрии многоатомных молекул***

#### ***2.1.1. Уравнение Шредингера для многочастичной задачи***

В атомной системе единиц( $e = 1$ ,  $\hbar = 1$ ,  $m_e = 1$ ) гамильтониан  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$  для системы, состоящей из  $N$  электронов и  $M$  ядер, может быть записан в виде [150,151]:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} , \quad (2.1)$$

где  $M_A$  – отношение масс ядра с номером  $A$  к массе электрона,  $Z_A$  – заряд ядра с номером  $A$ . Расстояние между электроном с номером  $i$  и ядром с номером  $A$  обозначено как

$r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$ ; расстояние между электронами с номерами  $i$  и  $j$   $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ , и расстояние между ядром  $A$  и ядром  $B$   $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ .

В уравнении (2.1) первое и второе слагаемые представляют электростатическое отталкивание между электронами и ядрами соответственно. Третий и четвертый члены – кинетическая энергия электронов и ядер. Последний член описывает кулоновское взаимодействие между атомами и ядрами. Использование атомной системы единиц позволяет записать гамильтониан в безразмерной форме, при этом единицей энергии будет Хартри ( $E_H = 27.2$  эВ), а атомной единицей длины является Боровский радиус ( $a_0 = 0.5292 \text{ \AA}$ ).

Центральная задача молекулярной квантовой механики заключается в решении стационарного нерелятивистского уравнения Шредингера[152]:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.2)$$

для молекулярной волновой функции  $\Psi$  с гамильтонианом в виде (2.1). Последнее уравнение представляет собой дифференциальное уравнение второго порядка в частных производных. Его решение сводится к поиску собственной волновой функции  $\Psi$  и собственного значения  $E$ . Уравнение Шредингера не может быть решено аналитически для систем с количеством частиц  $n > 1$  (это условие справедливо для любой молекулярной системы), возможно только численное решение в рамках определенных приближений.

### 2.1.2. Приближение Борна-Оппенгеймера

Одно из самых значимых приближений, существенно облегчающих решение уравнения Шредингера для сложных систем, было предложено Борном и Оппенгеймером в 1927 г. [153]. Вследствие того, что ядра атомов во много раз тяжелее электронов, скорость их движения намного меньше скорости движения электронов. Поэтому в достаточно точном приближении движение электронов в молекуле можно представить как движение в поле фиксированных ядер. Следовательно, и в гамильтониане (2.1), и в молекулярной волновой функции  $\Psi$  координаты ядер и электронов можно разделить.

В рамках этого приближения членами, соответствующими межъядерному отталкиванию и оператору кинетической энергии ядер, можно пренебречь. Тогда в выражении (2.1) останутся только члены, описывающие движение электронов. Электронная часть  $\hat{H}_e$  гамильтониана запишется в виде:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} . \quad (2.3)$$

Определяя гамильтониан в уравнении Шредингера (2.2) в виде уравнения (2.3), и определяя собственную функцию как электронную волновую функцию  $\Psi_e$ , которая параметрически зависит от координат ядер атомов  $R_A$  и является функциями координат электронов  $r_i$ , получаем:

$$\left[ \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \Psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A) = E_e \Psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A) . \quad (2.4)$$

Следует отметить, что целью квантово-механических вычислений является нахождение электронной волновой функции  $\Psi_e$ , которая зависит от координат ядер, и является собственной функцией гамильтониана с определенным собственным значением.

Для большинства систем приближение Борна-Оппенгеймера дает результаты очень близкие к экспериментальным за исключением случаев, когда происходит вырождение состояний по энергии. Также наибольшая ошибка возникает при описании молекул с большим содержанием атомов водорода, так как у водорода наименьшее отношение массы ядра к массе электрона. Например, абсолютная ошибка при вычислении энергии связи в приближении Борна-Оппенгеймера для молекулы воды составляет  $\sim 7$  кДж/моль, учет приближения Борна-Оппенгеймера дает уменьшение межатомного расстояния всего на  $\sim 0.0007$  Å и сдвиг частоты гармонических колебаний на  $\sim 2$  см<sup>-1</sup> [154]. Для систем с более тяжелыми ядрами приближение Борна-Оппенгеймера дает значения энергии связи и геометрических параметров с еще более высокой точностью [150].

### 2.1.2. Метод самосогласованного поля Хартри-Фока

После упрощения оператора Гамильтона (без учета релятивистских эффектов и с учетом приближения Борна-Оппенгеймера) можно приступить к решению электронного уравнения Шредингера. Аналитическое решение уравнения Шредингера в практических значимых случаях невозможно, поэтому решение электронного уравнения Шредингера будем искать в приближенном виде. Отправной точкой в исследовании электронной структуры конденсированных сред и молекулярных систем является одноэлектронное приближение: в одноэлектронном приближении предполагается, что каждый электрон представляется волновой функцией, которая не содержит координаты других электронов и, следовательно, общая волновая функция может быть построена из одноэлектронных функций по определенным правилам. Как будет далее показано, одноэлектронное

приближение означает, что расчет электронной структуры производится без учета электронной корреляции. То есть предполагается, что электроны движутся независимо в поле ядер и усредненном поле остальных электронов.

Основное требование к общей волновой функции многоэлектронной системы - это антисимметричность по отношению к перестановкам (координат и спинов) двух электронов. Этот принцип следует из квантово-механического принципа неразличимости фермионов (принцип Паули). Для выполнимости принципа антисимметричности по отношению к перестановкам электронов, общую многоэлектронную волновую функцию  $\Psi_e$  наиболее удобно представить в виде детерминанта Слейтера, состоящего из одноэлектронных волновых функций. Для системы, состоящей из четного числа  $n$  электронов:

$$\Psi_e(1,2,\dots,n) = (n!)^{-1/2} \begin{bmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \cdots & \psi_N(N) \end{bmatrix}, \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.5)$$

Задача состоит в нахождении собственной функции электронного оператора Гамильтона (2.4). Применяя вариационный метод к функции  $\Psi_e$  в виде детерминанта Слейтера, можно найти энергетический минимум электронной системы путем варьирования одноэлектронных волновых функций  $\psi_i(n)$ . При этом задача сводится к решению системы уравнений:

$$f_i \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (2.7)$$

$$f_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}} + V_{HF}(i), \quad (2.8)$$

где  $f_i$  – оператор Фока,  $V_{HF}$  – потенциал Хартри-Фока, характеризующий движение электрона в усредненном поле других электронов,  $\varepsilon_i$  – собственное значение оператора Фока, которое соответствует энергии молекулярной орбитали. При этом оператор взаимодействия  $\frac{1}{r_{ij}}$ , не позволяющий решить уравнение Шредингера, заменяется

потенциалом Хартри-Фока, представляющим собой усредненный потенциал межэлектронного отталкивания электрона другими  $N-1$  электронами.

Определить оператор Фока можно только на основе известной волновой функции электронной системы. Для решения данной задачи необходимо применить итерационный метод самосогласованного поля (в английской аббревиатуре SCF). Далее описаны

принципиальные основы данного метода без математических подробностей (детальное описание метода самосогласованного поля можно найти, например, в [150]).

Выбирается набор пробных молекулярных орбиталей  $\psi_i$ , на их основе вычисляются операторы Фока (2.8) и составляется система из  $N$  независимых линейных дифференциальных уравнений (2.7). После их решения находят новый набор молекулярных орбиталей  $\psi'_i$  и набор собственных чисел  $\varepsilon'_i$ , которые являются более точными, чем начальное приближение. С новыми более точными молекулярными орбиталами можно вычислить новые операторы Фока и снова решить новую систему дифференциальных уравнений. Это процесс следует продолжать до тех пор, пока молекулярные орбитали, получаемые при решении системы уравнений (2.7), не совпадут с предыдущим набором волновых функций. Такой процесс называется самосогласованием. На рис.2.1. показана схема самосогласованного расчета электронной структуры методом Хартри-Фока.

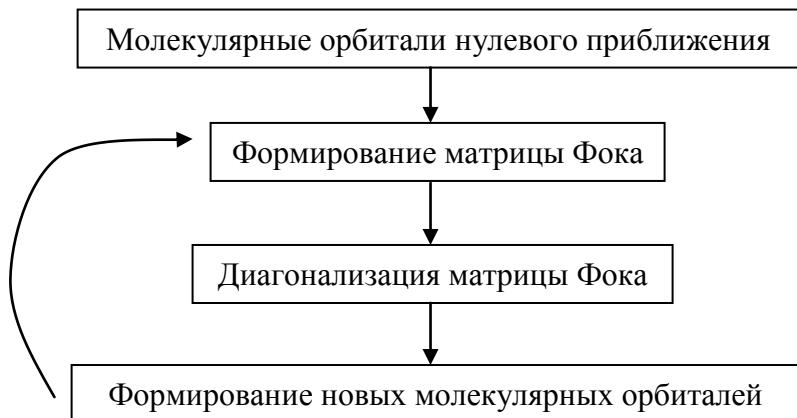


Рис. 2.1. Схема самосогласованного расчета электронной структуры методом Хартри-Фока.

Для систем с нечетным количеством электронов полная волновая функция может быть представлена в форме линейной комбинации нескольких детерминантов (2.8) в соответствии с симметрией и с величиной полного спина исследуемой молекулярной структуры. В частности, в неограниченном методе Хартри-Фока (UHF [155]) предполагается, что орбитальные части волновых функций для электронов с противоположными спинами независимы, в то время как в ограниченном методе Хартри-Фока (RHF [155]) координатные части волновых функций двух электронов с противоположными спинами, представляющих одну молекулярную орбиталь, считаются тождественными. Также для описания систем с отличным от нуля спином существует открытый ограниченный метод Хартри-Фока (ROHF [155]) в котором координатные части

волновых функций для молекулярной орбитали с двумя электронами считаются тождественными. Схемы заполнения молекулярных орбиталей для перечисленных выше вариаций метода Хартри-Фока представлены на рис. 2.2.

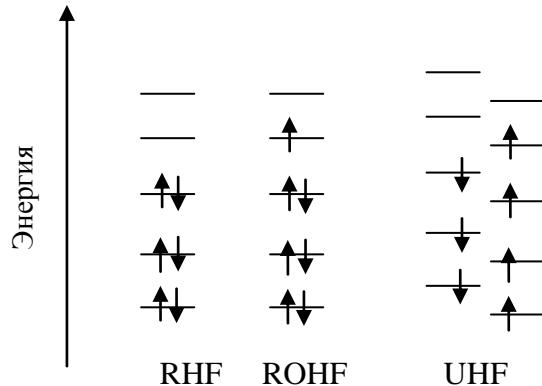


Рис.2.2. Иллюстрация синглетного состояния в методе RHF, а также дуплетного состояния в методах ROHF и UHF.

Как было уже сказано, метод Хартри-Фока описывает движение электронов в усредненном электростатическом поле электронной системы молекулы. Разность между точной энергией молекулы и энергией, рассчитанной по методу Хартри-Фока называется корреляционной энергией [151] (несмотря на то, что оператор корреляционного взаимодействия включен в оператор Фока). Хотя в большинстве случаев величина корреляционной энергии может быть пренебрежимо малой, в некоторых случаях она играет решающую роль. В связи с этим было разработано несколько постхартифокофских методов (MPn [156], CI[157], CCSD[158] и другие), эти методы основаны на применении теории возмущения путем составления волновой функции, которая выражается как сумма детерминантов Слейтера не только занятых состояний, но и свободных. В последнее время для проведения квантово-механических расчетов все шире применяются методы функционала плотности DFT [159–162]. Дальнейшие разделы посвящены описанию основ этого метода и применению к расчету электронной структуры и оптимизации геометрии комплексов с металлами.

### 2.1.3. Основы метода функционала плотности

Метод функционала плотности представляет собой другой способ решения многоэлектронной задачи (2.4). В методе DFT центральную роль играет так называемая электронная плотность  $\rho(\mathbf{r})$ , а не волновая функция  $\Psi_e(\mathbf{r})$ . Электронная плотность определяется как многократный интеграл по спиновым и пространственным координатам:

$$\rho(\mathbf{r}) = \iiint |\Psi_e(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}, \quad (2.9)$$

таким образом, функция  $\rho(\mathbf{r})$  определяет вероятность нахождения одного электрона в объеме  $d\mathbf{r}$  с произвольным спином не зависимо от спиновых и пространственных координат остальных электронов, описываемых волновой функцией  $\Psi_e(\mathbf{r})$ .  $\rho(\mathbf{r})$  — неотрицательная функция только пространственных координат, которая убывает до 0 на бесконечности, а интегрирование по всему пространству дает общее количество электронов в системе:

$$\lim_{\mathbf{r} \rightarrow \infty} \rho(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.10)$$

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (2.11)$$

В отличие от волновой функции, электронная плотность является наблюдаемой величиной и может быть экспериментально измерена, например, в экспериментах по рентгеновской дифракции.

Метод функционала плотности основан на двух теоремах, доказанных Хоэнбергом и Коном в 1964 г. [159], и вычислительной схеме, предложенной Коном и Шэмом в следующие годы [160].

Первая теорема утверждает, что общий внешний потенциал  $V(\mathbf{r})$ , действующий на электроны, и общее количество электронов  $N$  однозначно определяются заданием электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$ , так же как и общий гамильтониан системы. Более того, все свойства физической системы могут быть вычислены на основе  $\rho(\mathbf{r})$ . Так же энергию в уравнении Шредингера можно записать в виде функционала электронной плотности:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.12)$$

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.13)$$

где  $T$  — общая кинетическая энергия, а  $V_{ee}$  — функционал, описывающий электрон-электронное взаимодействие,  $F_{HK}$  — функционал Хоэнберга-Кона, который не зависит от внешнего кулоновского потенциала  $V_{ext}$  атомных ядер.

Хоэнберг и Кон также разработали вариационный принцип для функционала энергии, согласно которому функционал плотности для основного состояния  $\rho_0(\mathbf{r})$  является минимумом для функционала энергии  $E$ , так что минимум функционала  $E[\rho(\mathbf{r})]$  — энергия основного состояния:

$$E[\rho_0(\mathbf{r})] = E_0. \quad (2.14)$$

Согласно теоремам Хоэнберга-Кона, минимизация функционала:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.15)$$

где  $\rho(\mathbf{r})$  — плотность состояний, которая удовлетворяет условиям (2.10) и (2.11), дает электронную плотность основного состояния  $\rho_0(\mathbf{r})$ . При этом точная форма функционала  $F_{HK}$  не известна.

Вычислительная реализация теории функционала плотности основана на приближении, разработанном Коном и Шэмом. Предположим, что существует система  $N$  невзаимодействующих электронов, т.е.  $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = 0$ . В этой системе кинетическая энергия и электронная плотность известны на основе одноэлектронной волновой функции  $\psi_i$ :

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle, \quad (2.16)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2. \quad (2.17)$$

В реальной электронной системе электроны взаимодействуют между собой, и поэтому оператор  $T_s[\rho]$  не является точной кинетической энергией, хотя и разность между точным и приближенным значениями не велика [150]. Функционал энергии может быть записан в виде:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.18)$$

где  $V_{ne}[\rho(\mathbf{r})]$  — электронно-ядерное взаимодействие,  $J[\rho(\mathbf{r})]$  — классическое кулоновское взаимодействие между двумя распределениями зарядов и последний член  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  — обменно-корреляционная энергия, которая содержит поправки к кинетической энергии, вследствие взаимного отталкивания электронов, а также обменные и корреляционные поправки к теории Хартри-Фока:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = (T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})]) + (V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})]). \quad (2.19)$$

Форма обменного потенциала  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  является ключевым моментом в теории функционала плотности. Один из способов найти приближенный вид обменного функционала это применение вариационного принципа. Может быть показано, что набор орбиталей  $\psi_i$ , которые минимизируют энергию, удовлетворяют уравнению:

$$h^{KS} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (2.20)$$

которое написано аналогично уравнению для метода Хартри-Фока, но с оператором Конна-Шэма, определенного следующим образом:

$$h^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{i=1}^M \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.22)$$

При нахождении обменного потенциала в данном виде, уравнение Кона-Шэма необходимо решать методом итераций. Для решения данной задачи были предложены приближенные функционалы корреляционно-обменного взаимодействия. Здесь будет дано краткое описание двух наиболее важных приближений: локальной плотности (LDA [163]) и обобщенного градиентного приближения (GGA [164]).

В рамках подхода LDA электронная система представляется в виде электронного газа, а локальная обменно-корреляционная энергия электронов зависит только от локальной электронной плотности:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.23)$$

где  $\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r}))$  — обменно-корреляционная энергия на одну частицу однородного электронного газа плотности  $\rho$ . Таким образом, LDA является теоретическим методом, который не содержит параметров, подгоняемых на основе экспериментальных методов. По своей конструкции LDA это точная форма обменно-корреляционного потенциала для однородных систем, и поэтому данное приближение является хорошим для систем со слабо меняющейся электронной плотностью таких как, например, металлы. LDA все еще дает удовлетворительные результаты для некоторых твердотельных систем со слабо меняющейся электронной плотностью. Обычно при расчетах электронной структуры молекулярных или сильно коррелированных систем данный метод неприменим.

Приближение локальной спиновой плотности (LSDA) есть дальнейшее уточнение метода LDA, в котором учитывается спиновое состояние электронов. В данном уточнении электронная плотность  $\rho$  заменяется на плотности электронов со спинами вверх  $\rho_\alpha$  и вниз  $\rho_\beta$ , при выполнении условия  $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$ .

Среди функционалов в форме приближения LDA следует выделить потенциал, разработанный Хедином и Лундквистом [165,166]. Одной из проблем применения теории Кона-Шэма к вычислению спектров рентгеновского поглощения является необходимость учета потенциала возбужденного состояния. При поглощении рентгеновского излучения происходит изменение молекулярного потенциала из-за возникновения дырочного состояния на остовном атомном уровне. Хедин и Лундквист предложили

интерполяционную схему независимого построения обменного и корреляционного потенциала возбужденных состояний. Данный потенциал обменно-корреляционного взаимодействия широко применяется в моделировании рентгеновских спектров.

Нелокальные эффекты в функционале обменно-корреляционной энергии могут быть учтены путем добавления зависимости от градиента электронной плотности, это приводит к обобщенному градиентному приближению (GGA):

$$E_{xc}^{GGA}(\rho_{\alpha}(\mathbf{r}), \rho_{\beta}(\mathbf{r})) = \int \mathcal{E}_{xc}^{GGA}(\rho_{\alpha}(\mathbf{r}), \rho_{\beta}(\mathbf{r}), \nabla \rho_{\alpha}(\mathbf{r}), \nabla \rho_{\beta}(\mathbf{r})) d^3 \mathbf{r} \quad (2.24)$$

Обычно обменно-корреляционный потенциал представляется в виде суммы обменной и корреляционной частей. Ниже представлены краткий список наиболее эффективных GGA функционалов, обычно использующихся в квантовой химии:

**B** или **B88** — обменный функционал разработанный Бекком [164]. Представляет собой градиентную поправку к обменной энергии в форме LSDA. Содержит эмпирический параметр, подгоняемый по известным данным для инертных газов.

**P86** — корреляционный функционал Пердью [167]. Популярный функционал, основан на градиентной корректировке потенциала в форме LSDA, так же содержит один эмпирический параметр, подгоняемый на основе данных для атома неона.

**PW91** — обменно-корреляционный функционал Пердью-Ванга-Бурка [168], является модификацией потенциала P86.

**B95** — корреляционный функционал в приближении meta-GGA, разработанный Бекком, не содержит эмпирических параметров [169].

**PBE** — обменно-корреляционный функционал, предложенный Пердью и др. [170].

**LYP** — корреляционный потенциал, разработанный Ли, Янгом и Парром [171,172]. Наиболее часто используется в вычислениях. Содержит 4 эмпирических параметра, подогнанных на основе данных для атома гелия.

Комбинируя описанные выше обменные и корреляционные функционалы, получают новые функционалы для более точного описания различных систем: BLYP, BP86, BPW91.

Приближение meta-GGA является расширением приближения GGA. В отличие от GGA, в нем учитывается зависимость обменно-корреляционного потенциала от лапласиана электронной плотности  $\nabla^2 \rho$ .

Обменно-корреляционные функционалы должны быть свободны от проблемы самовзаимодействия, т.е. обменная энергия одноэлектронной системы должна компенсировать кулоновское электрон-электронное взаимодействие, и корреляционная

энергия должна равняться нулю. Представленные выше функционалы не лишены данного недостатка. С другой стороны, обменная часть функционала дана точным выражением в теории Хартри-Фока. Поэтому альтернативным решением должно быть совместное применение методов DFT и Хартри-Фока для описания обменной энергии. Если просто взять корреляционную часть из DFT, а обменную часть из Хартри-Фока, то получаемые результаты будут хуже, чем с применением функционала в приближении GGA. Однако, группируя определенным образом члены из DFT и Хартри-Фока, можно построить функционалы, которые лучше описывают электронные системы, чем функционалы в приближении GGA. Окончательным решением проблемы является комбинация функционалов из Хартри-Фока, GGA и LSDA для конструирования новых функционалов. Так как основной составляющей частью являются функционалы в форме GGA, то данное приближение носит название гибридного обобщенно градиентного приближения (hybrid GGA).

Самым известным примером обменно-корреляционного функционала является B3LYP [173,174]. В данном приближении, функционал представляется в виде суммы членов от функционалов в приближении GGA и LDA, взятых из методов DFT и Хартри-Фока:

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_X(E_X^B - E_X^{LDA}) + a_C(E_C^{LYP} - E_C^{LDA}), \quad (2.25)$$

где  $a_0 = 0.20$ ,  $a_X = 0.72$  и  $a_C = 0.81$ . Эти полуэмпирические параметры подгонялись для лучшего соответствия теории и экспериментальных данных.

#### 2.1.4. Наборы базисных функций

Базисные функции используются для построения атомных орбиталей. Молекулярные орбитали представляются в виде линейной комбинации базисных функций с определенными коэффициентами. Существуют два основных класса базисных функций:

1.) орбитали слейтеровского типа (STO [175]) имеют экспоненциальную зависимость в виде  $e^{-\zeta r}$  и в математическом выражении очень близки к атомным орбиталям водороподобного атома:

$$\eta^{STO} = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\Theta, \phi) \quad (2.26)$$

где  $N$ -нормировочный коэффициент,  $r, \Theta, \phi$  - сферические координаты,  $Y_{lm}$  - угловая часть базисной функции и  $n, l, m$  - классический набор основных

квантовых чисел: главное квантовое число, угловой момент и проекция углового момента на выделенную ось;

2.) базисные функции гауссового типа (GTO [176]), которые имеют экспоненциальную зависимость  $e^{-\alpha r^2}$ :

$$\eta^{GTO} = Nx^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \quad (2.27)$$

где  $N$  - нормировочный член, а  $x, y, z$  - декартовы координаты  $n, l, m$  - классический набор основных квантовых чисел: главное квантовое число, угловой момент и проекция углового момента на выделенную ось.

Как уже было сказано, орбитали слейтеровского типа очень близки к поведению волновых функций водородоподобного атома. В отличие от слейтеровских, гауссовые базисные функции не описывают должным образом поведение волновой функции на бесконечности и вблизи 0, но в отличие от функций STO, двухцентровые интегралы гауссовых функций сводятся к табличным интегралам. В случае функций STO вычисление всех многоцентровых интегралов основано на численных методах, что требует значительных вычислительных ресурсов.

Одним из способов решения данной проблемы является представление молекулярных орбиталей в виде суммы нескольких гауссовых функций. В соответствии с вариационным принципом, увеличение набора базисных функций должно приводить к понижению расчетного значения полной энергии молекулярной системы. Это происходит вследствие уменьшения ошибки определения эффективного поля. В то же время с усложнением базиса происходит рост объема вычислений пропорционально  $N^4$ . Поэтому необходимо рационально увеличивать базисный набор, чтобы при разумных затратах компьютерного времени достичь определенной точности расчетов. Даннинг и др. предложили набор базисных функций [177,178], построенный таким образом, что поляризационные функции, учитывающие приблизительно одинаковую часть корреляционной функции, вводятся на одном и том же этапе усложнения базисного набора:  $1d - 2d1f - 3d2f1g - \dots$ . Такие базисные наборы называются корреляционно-согласованными. В зависимости от размера, эти базисы обозначаются cc-pV<sub>X</sub>Z (correlation-consistent Valence Double/Triple....), где  $X = 2(D), 3(T), 4(Q), 5, 6$ . Такие базисные наборы хорошо зарекомендовали в расчетах металлоорганических комплексов, более детальное описание применимости различных базисных наборов в совокупности с функционалами обменно-корреляционной энергии дано ниже.

### 2.1.5. Оптимизация геометрических структур методами функционала плотности

Выше обсуждался вопрос о вычислении энергии атомной системы с заданной геометрией. Но не было показано, как возможно получить или уточнить структуру молекул на основе минимизации энергии всей системы. Энергия молекулы вычисляется как функция координат ядер. Равновесной структурой молекулы будет та, при которой достигается наименьшее значение по энергии. Именно целью оптимизации геометрии является отыскание минимального значения энергии и геометрических параметров, при которых достигается это значение.

Один из методов отыскания минимума состоит в вычислении градиента  $\mathbf{g}$ , который является векторной величиной и содержит первые производные энергии  $U$  по отношению к декартовым или внутренним координатам атомов  $\mathbf{r}_i$ :

$$\mathbf{g}_i = \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.28)$$

Внутримолекулярные силы всегда действуют в сторону положения равновесия, при любом отклонении молекулярной геометрии от равновесной. Поэтому в положении равновесия градиент энергии равен 0.

Наиболее простым решением оптимизационной задачи является метод наискорейшего спуска [150], в данном методе отрицательный градиент принимается за шаг в оптимизации геометрии. Данный метод всегда сходится к ближайшему минимуму и требует большого числа итераций, т.к. скорость сходимости около локального минимума резко уменьшается. Он может быть улучшен использованием метода присоединенных градиентов. При таком подходе шаги оптимизации геометрии строятся на основе текущего градиента и направления заданного предыдущими шагами, что делает его сопряженным с предыдущими итерациями. Различные модификации метода градиентного спуска улучшают его, но сходимость остается медленной.

Наибольшую популярность приобрел метод Ньютона-Рафсона [150]. В этом методе используется матрица Гессса  $H$ , которая состоит из вторых производных энергии  $U$  по атомным координатам  $\mathbf{r}_i$ :

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j}. \quad (2.29)$$

Пусть  $\mathbf{r}_0$  — положение равновесия, соответствующее минимальному значению энергии.

$\mathbf{H}_0$  — матрица Гесса в положении  $\mathbf{r}_0$ , в этом случае  $\mathbf{H}_0$  должна быть положительно определена. В окрестности конфигурации  $\mathbf{x}$  молекулы энергия приближенно представима в виде ряда Тейлора:

$$E(\mathbf{r}) \approx E(\mathbf{r}_0) + \mathbf{g}^t(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) + \frac{1}{2}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^t \mathbf{H}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0). \quad (2.30)$$

Необходимое условие экстремума дает направление убывания функции:

$$\mathbf{r} - \mathbf{r}_0 = -\mathbf{H}^{-1}\mathbf{g}. \quad (2.31)$$

Метод Ньютона-Рафсона обладает быстрой сходимостью, хорошо подходит для оптимизации геометрии молекул. В данном методе необходимо находить значение матрицы Гесса на каждом шаге оптимизации. Одним из самых популярных алгоритмов приближенного вычисления матрицы Гесса является метод Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно (BFGS) [179,180]. Данный подход не вычисляет новый гессиан на каждом шаге минимизации, а лишь корректирует его значение:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_n &= \mathbf{H}_{n-1} + \Delta \mathbf{H} \\ \Delta \mathbf{H}_{\text{BFGS}} &= \frac{\Delta \mathbf{g} \Delta \mathbf{g}^t}{\Delta \mathbf{g}^t \Delta \mathbf{r}} - \frac{\mathbf{H} \Delta \mathbf{r} \Delta \mathbf{r}^t \mathbf{H}}{\Delta \mathbf{r}^t \mathbf{H} \Delta \mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (2.32)$$

После нескольких итераций находятся координаты атомов, соответствующие минимуму энергии.

### 2.1.6. Применение DFT к изучению комплексов переходных металлов с порфиринами

Метод DFT на данный момент является наиболее общепринятым квантово-механическим методом в изучении  $\pi$ -комплексов 3d металлов с ароматическими органическими лигандами.

Отдельно стоит вопрос о выборе приближения, в котором вычисляется обменно-корреляционный потенциал. В данной работе выбор обменно-корреляционного потенциала и набора базисных функций основан на сравнительном анализе их точности и вычислительной сложности [181–184]. Большинство квантово-механических программ используют базисные наборы, составленные на основе гауссовых функций (Gaussian, GAMESS, NWchem, ORCA, и др.). Базисный набор функций в форме STO используется в программе ADF. Следует отметить работу [183], в которой проведено детальное сравнение результатов квантово-механических расчетов на основе обширного набора базисных функций в форме STO и GTO. Как следует из анализа результатов этой статьи,

базисные наборы cc-pvXz (X= 2(D), 3(T), 4(Q),...) дают хорошую сходимость при расширении базиса. Причем результаты оптимизации геометрии с обширными базисами GTO и STO практически совпадают. Таким образом, основываясь на анализе литературы, нами был выбран обменно-корреляционный потенциал в приближении B3LYP и набор базисных функций в форме cc-pvtz.

В работе [19] представлены результаты оптимизации геометрии молекул, а также проанализированы зарядовые состояния атомов для комплексов тетрафенилпорфирина с 3d-металлами: Fe, Co, Ni, Cu и Zn. На основе совпадения структурных параметров оптимизированных молекул с кристаллографическими данными авторы делают вывод, что вычислительные методы успешно воспроизводят основные изменения в структурах молекул при изменении типа центрального атома металла. В работе [24] проведено детальное изучение искажений плоской геометрии комплексов тетрафенилпорфирина с никелем при присоединении дополнительных заместителей. Из результатов данной работы следует особо отметить укорочение химической связи металл-азот при отклонении структуры молекулы от плоской. В работе [88] приведена классификация искажений плоской геометрии порфиринового фрагмента в обширной серии комплексов (более 200 синтетических комплексов и биологически значимых систем), и показано, что на практике реализуются только искажения вдоль низкочастотных колебательных мод молекулы в основном состоянии. Таким образом, квантово-механические расчеты показали себя эффективным инструментом в изучении комплексов на основе порфиринов.

Все квантово-механические расчеты в данной работе были выполнены программным пакетом FIREFLY [185], который частично основан на программе GAMESS(US) [186].

## ***2.2. Методы рентгеновской спектроскопии EXAFS и XANES***

### ***2.2.1. Тонкая структура рентгеновских спектров поглощения***

Рентгеновские спектры поглощения были впервые измерены Фриком [187] и Герцем [188]. Первые попытки интерпритировать энергетическую область около края поглощения были предприняты Косслем [189], а первая теория была предложена Кронигом [190,191]. Но прошло более 40 лет до того момента, как процесс поглощения рентгеновского фотона получил корректное теоретическое описание. Понимание того, что тонкая структура может быть использована для получения важной структурной

информации, привело к созданию современной теории рентгеноабсорбционной спектроскопии в начале 1970-х годов [192].

Постепенно с развитием экспериментальной техники (неразрывно связанной с совершенствованием синхротронных источников) развивались и теоретические методы: была разработана теория многократного рассеяния [193,194], которая широко используется в современных программах анализа экспериментальных данных. Обзор современного состояния теории спектроскопии поглощения рентгеновского излучения дан в обзоре [127]. Основы теории поглощения рентгеновского излучения описаны в [103].

Как было сказано в предыдущей главе, спектроскопия поглощения рентгеновского излучения (XAS) состоит в анализе изменений коэффициента поглощения  $\mu$  около края поглощения  $E_0$  и за ним, то есть функции  $\mu(E)$ . Энергии, при которых происходят резкие скачки коэффициента поглощения, называются краями поглощения и соответствуют возбуждению остальных электронов, положение краев поглощения сдвигается в сторону больших энергий при возрастании заряда ядра  $Z$ . Экспериментально край поглощения определяется как максимум производной функции  $\mu(E)$ ,  $d\mu(E)/dE$ . При поглощении рентгеновского фотона с энергией  $E$  атом испускает фотоэлектрон с энергией  $E_k = E - E_0$ .

Тонкая структура рентгеновского спектра поглощения (XAES) определяется как осцилляции  $\mu$  относительно безструктурной ступенькообразной кривой, которая должна наблюдаться для изолированного атома. На практике XAES спектр условно разделяется на две части: оклопороговая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения (XANES) и дальняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения (EXAES). На рис.2.3а показан рентгеновский спектр, разделенный на две области: XANES и EXAES, на рис.2.3б показана детальная структура спектра XANES.

XANES спектр включает в себя предкраевую область, область скачка поглощения, а также оклопраевую область за краем поглощения. Таким образом спектр XANES охватывает спектр рентгеновского поглощения от 10 эВ до края до 50 эВ после края. Данная часть спектра содержит информацию о симметрии локального атомного окружения и о зарядовых состояниях атомов.

Предкраевые особенности в основном определяются электронными переходами из основного состояния в частично заполненные состояния. В данной области наблюдаются пики малой интенсивности перед основным

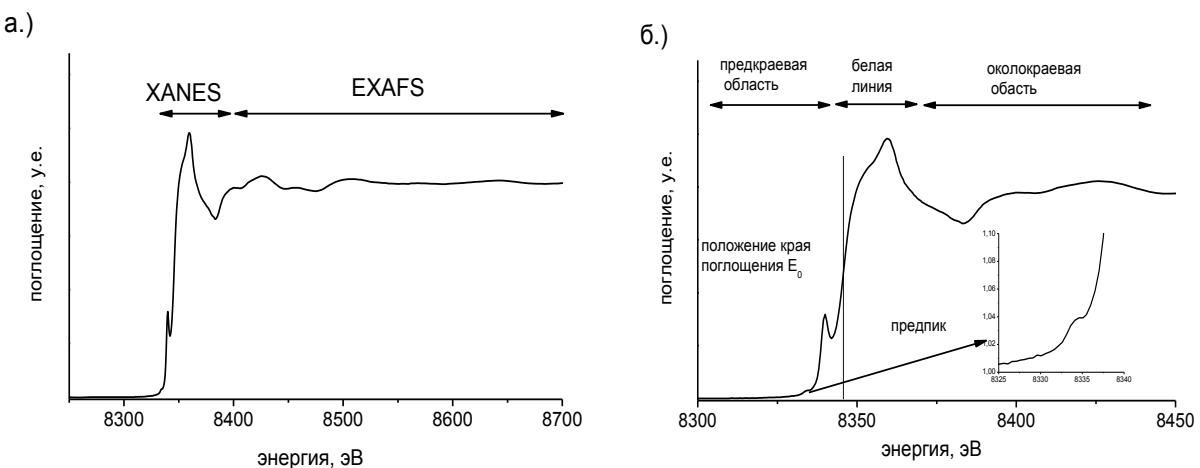


Рис.2.3. а.) условное разделение рентгеновского спектра поглощения на две области: EXAFS и XANES. б.) детальная структура спектра XANES.

краем поглощения, как показано на рис.2.3б. Энергетическое положение пиков определяется геометрией локального атомного окружения около поглощающего атома. На крае поглощения энергии фотонов достаточно для возбуждения электронов в область непрерывного спектра электронов, что отражается на спектре как резкое возрастание коэффициента поглощения. Позиция края поглощения определяется химическим состоянием поглощающего атома и может сдвигаться на величину до нескольких эВ. Очень часто край поглощения представлен в виде белой линии. Высота этого резкого и интенсивного пика зависит от электронной структуры и от геометрической конфигурации поглощающего атома, данный рост вероятности возбуждения оставного электрона связан с наличием вакантных состояний около уровня Ферми. В случае К-краев поглощения это переходы из  $1s$  состояний в гибридизованные  $pr$  и  $nd$  состояния [195].

Околокраевая часть спектра (от нескольких эВ до ~50 эВ за краем поглощения) охватывает переходы из оставных электронных состояний в состояния выше уровня Ферми. Данная спектральная область определяется многократным рассеянием фотоэлектрона с низкой кинетической энергией на соседних атомах первой и, возможно, второй координационной сферы.

Спектры XANES могут использоваться в качестве отпечатков пальцев различных атомных конфигураций около поглощающего атома. При таком подходе атомная структура около поглощающего атома определяется путем сравнения экспериментальных данных со спектрами модельных соединений. Для количественного анализа спектров XANES необходимо применять методы термического моделирования. Для решения этой

задачи в настоящее время существует два основных метода: метод полного многократного рассеяния (реализован, например, в линейке программ FEFF [127]), а также метод конечных разностей (реализован в программе FDMNES [196]).

Метод спектроскопии EXAFS состоит в анализе части рентгеновского спектра поглощения от 50 до 1000 эВ выше края поглощения. Осцилляционная структура формируется рассеянием фотоэлектрона, испущенного поглощающим атомом, на атомах его ближайшего окружения. EXAFS содержит информацию о локальной геометрии поглощающего атома, включая радиусы координационных сфер, координационные числа, а также некоторые углы между химическими связями. Модуляция коэффициента поглощения происходит из-за интерференции между расходящейся сферической фотоэлектронной волной и рассеянной фотоэлектронной волной на соседних атомах. Более подробное описание спектроскопии EXAFS содержится в параграфе 2.3.

Разделение рентгеновского спектра на две части EXAFS и XANES проводится по нескольким причинам:

1. В области энергий, характерных для спектроскопии EXAFS, фотоэлектронная волна имеет сравнительно небольшую длину свободного пробега. Поэтому осцилляции в EXAFS спектре представимы в виде суммы вкладов отдельных путей рассеяния, причем для удовлетворительного описания EXAFS спектра достаточно учитывать только основные пути рассеяния, число которых редко превышает 10-15.
2. В области низких кинетических энергий фотоэлектрон имеет достаточно большую длину свободного пробега, в суммировании необходимо учитывать большое количество членов, и очень часто возникают проблемы со сходимостью ряда.
3. Многочастичные эффекты существенны для расчетов спектров XANES и не существенны для расчета EXAFS.
4. Рассеяние высокоэнергетических фотоэлектронов в основном определяется потенциалом атомного остова, и поэтому muffin-tin приближение достаточно точно для расчетов EXAFS спектров, но приводит к большим ошибкам при описании процессов рассеяния фотоэлектронов с низкой кинетической энергией, формирующих XANES.

5. XANES спектры чувствительны к взаимодействию оставная дырка-фотоэлектрон, в то время как эффект влияния оставной дырки на EXAFS спектр незначителен.

По перечисленным выше причинам, количественный анализ EXAFS спектров в рутинном режиме проводится, начиная 1970-х годов, в то время как количественный анализ спектров XANES стал доступен только в последнее время. Хотя и на сегодняшний день такой подход не является рутинным.

### 2.2.2. Теоретические основы рентгеноабсорбционной спектроскопии

Коэффициент поглощения рентгеновского излучения  $\mu(E)$  пропорционален вероятности перехода электрона из основного в возбужденное состояние. В соответствии с «золотым» правилом Ферми, сечение поглощения фотона определяется волновыми функциями начального и конечного состояний [195]:

$$\mu(E) \propto \sum_F \left| \langle F | V | I \rangle \right|^2 \delta(E_F - E_I - \omega), \quad (2.33)$$

в котором многочастичные волновые функция начального и конечного состояний всей электронной системы обозначаются как  $I$  и  $F$  соответственно,  $V$  представляет многочастичный оператор возмущения, вызванного воздействием на атом электромагнитного поля, и наконец, дельта функция  $\delta$  гарантирует выполнение закона сохранения энергии. Если многочастичную задачу переформулировать в терминах одночастичного приближения для основного и возбужденного состояний, то после выполнения некоторых математических операций можно получить следующее выражение:

$$\mu(\omega) \propto \sum_f \left| \langle f | \mathbf{\epsilon} \mathbf{p} e^{i \mathbf{k} \mathbf{r}} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \omega), \quad (2.34)$$

где  $\mathbf{\epsilon}$  – вектор поляризации электромагнитного излучения,  $\mathbf{p}$  – вектор импульса фотоэлектрона,  $i$  обозначает собственные функции основного состояния электрона на занятом оставном уровне с гамильтонианом  $H = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V$ , а  $f$  обозначает собственные функции возбужденного состояния электрона с гамильтонианом  $H' = H + V_{ch} + \Sigma(E)$ , в который включен потенциал оставной дырки  $V_{ch}$  и комплексный потенциал квазичастицы  $\Sigma(E)$  в форме Хедина-Лундквиста [197, 198].

Большинство вычислений спектров поглощения в области жесткого рентгеновского излучения выполняются двумя методами: методом полного многократного рассеяния (FMS) [199] и методом конечных разностей (FDM) [200]. В следующих двух параграфах описаны эти методы расчета рентгеновских спектров.

### 2.2.3. Метод полного многократного рассеяния(FMS). Программа Feff

Выражение для  $\mu(E)$  может быть записано в терминах одноэлектронной функции Грина, которая определяется как:

$$G = \frac{1}{E - H - i\Gamma}, \quad (2.35)$$

где  $\Gamma$  это энергетическое уширение вследствие конечного времени жизни дырочного состояния. Учитывая, что

$$\text{Im}[G(r, r', E)] = -\frac{1}{\pi} \rho(r, r', E) \text{ и}$$

$$\rho(r, r', E) = \sum_f |f\rangle \langle f| \delta(E_f - E),$$

можно получить выражение для коэффициента поглощении в терминах функций Грина:

$$\mu(\omega) \propto \sum_i \text{Im} \left[ \sum_i \langle i | dG(\omega + E_i) d^+ | i \rangle \right] \theta_\Gamma(\omega + E_i - E_{fermi}), \quad (2.36)$$

в данном выражении  $\theta_\Gamma$  ступенчатая функция, отвечающая за выполнение закона сохранения энергии,  $d$  - оператор дипольного перехода.

Дальнейшее изложение теории основано на методе многократного рассеяния в формализме функций Грина. Для определения коэффициента поглощения на основе уравнения (2.36) необходимо определить функцию Грина, волновую функцию начального состояния электрона в атоме и матрицу дипольного оператора. Предположим, что начальное состояние сильно локализовано, данное приближение является хорошим при описании процессов поглощения рентгеновского излучения, в этом случае в качестве волновой функции начального состояния можно использовать волновую функцию для невозбужденного атома с определенными квантовыми числами. Матрица дипольных переходов также может быть представлена в базисе собственных функций углового момента, это дает правило отбора для возможных электронных переходов, т.е.  $\Delta l = \pm 1$ . Функция Грина вычисляется методом теории многократного рассеяния. Для этого функция  $G$ , определенная в уравнении (2.35), раскладывается в ряд из функций Грина свободной частицы  $G_0$ :

$$G(r, r') = G_0(r, r') + \int d^3r'' G_0(r, r'')V(r'')G_0(r'', r') + \dots \quad (2.37)$$

Если расписать полный потенциал в виде суммы потенциалов  $v_i$  с центрами на атомных позициях, то матрицу рассеяния  $t_i$  можно определить как:

$$t_i = v_i + v_i G_0 t_i, \quad (2.38)$$

где аргументы функций и интегралы опущены для краткости. При этом результирующая функция Грина запишется в виде:

$$G = G_c + G_c \sum_{i \neq c} t_i G_c + G_c \sum_{i \neq c} \sum_{j \neq c} t_i G_0 t_j G_c + \dots, \quad (2.39)$$

где  $G_c = G_0 + G_0 t_c G_0$  функция Грина центрального атома. Функции  $G_c$ ,  $G_0$  и  $t$  могут быть разложены на базисные функции по орбитальному моменту, а значит и матричный элемент функции Грина представим в виде:

$$G_{LL'} = [G_c + G_c \sum_{i \neq c} t_i G_c + G_c \sum_{i \neq c} \sum_{j \neq c} t_i G_0 t_j G_c + \dots]_{LL'}. \quad (2.40)$$

Вычисление матричного элемента функции Грина проводится суммированием членов в разложении (2.40). При низких энергиях, когда вероятность рассеяния фотоэлектрона высока, а неупругие потери низки, представленное выше разложение может не сходиться. В данном случае необходимо использовать приближенную оценку матричного элемента  $G$  методом полного многократного рассеяния (FMS), постулирующим, что бесконечная сумма представляется в виде обратной матрицы:

$$G_{LL'} = [(1 - G_c T)^{-1} G_c]_{LL'}. \quad (2.41)$$

Помимо огромного физического упрощения в вычислениях XAFS спектров, метод FMS дает ясную физическую картину происходящих процессов в терминах многократных путей рассеяния. Метод FMS может быть представлен как суммирование по всем возможным путям рассеяния в эффективном потенциале, учитывающем дырку на основном уровне. Ненулевые члены в уравнении (2.39) описывают различные пути рассеяния фотоэлектрона. Так, например, первый член  $G_c$  соответствует изолированному поглощающему атому, слагаемое  $G_c t_i G_c$  соответствует учету однократного рассеяния на атоме с номером  $i$ , и, наконец,  $G_c t_i G_c t_j G_c$  соответствует двукратному рассеянию на атомах с номерами  $i$  и  $j$ . Метод суммирования по отдельным путям рассеяния применим для теоретического описания и EXAFS спектров.

Метод полного учета многократных путей рассеяния, состоящий в нахождении обратной матрицы  $(1 - G_c)T$  с последующим домножением ее на матрицу  $G_c$ , больше подходит для вычисления XANES спектров. С увеличением энергии фотоэлектрона

относительно края поглощения необходимо увеличивать размер матрицы, т.к. растет орбитальное квантовое число  $l_{max}$ , требуемое для более точного описания фотоэлектронов с высокой кинетической энергией. Но, тем не менее, в ряде работ [193] была показана сходимость данного метода.

Наиболее популярной программой для расчетов EXAFS и XANES спектров методом FMS является программа Feff [193]. Ниже дано краткое описание приближений, которые используются в этой программе, данные приближения также характерны для других программ расчета рентгеновских спектров в рамках метода полного многократного рассеяния.

Не только для Feff, но и для большинства программ расчета электронной структуры характерно одночастичное приближение. Т.е. многочастичная задача с большим количеством электронов заменяется на значительно более простую одночастичную задачу, в которой возбужденный фотоэлектрон движется в усредненном эффективном поле остальных электронов. Название Feff восходит к условному обозначению эффективного одночастичного потенциала  $F_{eff}$ .

Для расчета электронной структуры в основном состоянии и для расчета потенциалов используется приближение локальной плотности (LDA), а для описания свойств возбужденного состояния вводится комплексная энергия квазичастицы  $\Delta\Sigma$ . В дополнение к этому, возбужденное состояние фотоэлектрона учитывает влияние оставной дырки в форме статичной экранировки, а эффект конечного времени жизни дырочного состояния описывается путем добавления размычки на постоянную ширину  $\Gamma_{ch}$ . При таком подходе и внешние, и внутренние причины уширения спектров учитываются в едином приближении. Тем не менее, модель, которая используется для описания квазичастичных эффектов, является вполне успешной для расчетов спектров EXAFS, но недостаточна для расчетов спектров XANES. Более того, эти модели в недостаточной степени описывают вторичное возбуждение поглощающего атома, которое наблюдается для многих систем и выражается, в частности, в уменьшении амплитуды EXAFS-осцилляций. Для грубого учета многоэлектронных процессов в уравнение EXAFS вводится безразмерный шкальный параметр  $S_0^2$ , значение которого выбирается в интервале 0.7-1.0.

Следующим важным упрощением теоретических расчетов рентгеноабсорбционных спектров, используемым во многих программах, включая FEFF, является muffin-tin (MT) приближение. В рамках этого приближения для задания эффективного одночастичного

потенциала все пространство вблизи центрального атома разбивается на несколько областей, внутри которых потенциал задается по-разному, что схематично показано на Рис. 2.4. Первая область пространства ограничена атомными сферами определенного радиуса, которые определяются из критерия Нормана [201,202]. Внутри нормановских радиусов потенциал имеет сферическую симметрию. Вторая область находится внутри атомного кластера и вне атомных сфер; в этой области потенциал аппроксимируется константой. Третья область снаружи окружает рассматриваемый атомный кластер, и потенциал в ней также считается постоянным. В более поздних вариантах muffin-tin приближения появилась возможность учета частичного перекрывания атомных сфер. При этом определяются области пространства, в которых происходит перекрывание не более двух сфер, и потенциал в области перекрытия определяется как сумма двух атомных потенциалов. Данное приближение допускает применение метода FMS и значительно ускоряет вычисление рентгеновских спектров.

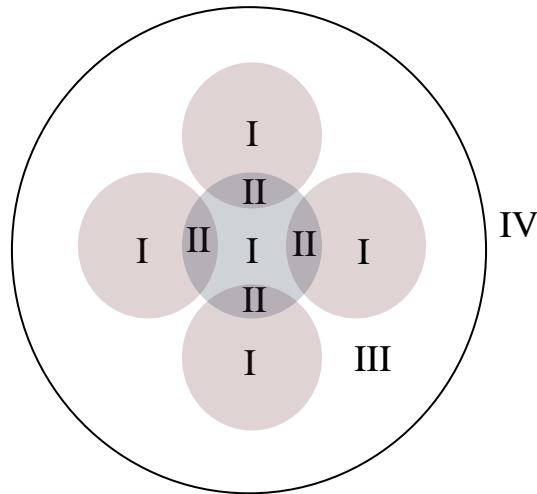


Рис. 2.4. Схематическое изображение разделения пространства на области с различной параметризацией эффективного одночастичного потенциала в рамках МТ приближения: I – область сферически симметричного атомного потенциала. II – область перекрывания МТ сфер. III – область межатомного пространства с постоянным потенциалом. IV – внешнее пространство с постоянным потенциалом.

В области EXAFS спектра происходит рассеяние фотоэлектрона с высокой кинетической энергией, поэтому слабые изменения в потенциале не существенны при вычислении сечения поглощения, и приближение МТ работает хорошо. В области спектров XANES данное приближение менее пригодно для количественного анализа спектров. Для повышения точности расчетов необходимо переходить на использование

полного потенциала, что сделано, например, в методе конечных разностей, о котором речь пойдет в параграфе 2.2.4. В настоящее время ведется разработка обобщения методов полного многократного рассеяния на потенциалы без muffin-tin приближения [203,204].

Эффекты тепловых колебаний обычно учитываются в спектрах EXAFS в виде факторов Дебая-Уоллера  $\sigma_i^2$ , которые для простых атомарных систем вычисляются по модели Дебая-Эйнштейна, давая простое экспоненциальное затухание EXAFS осцилляций. Эффект колебания атомов вносит менее ощутимый вклад в область XANES рентгеновского спектра, и им чаще всего можно пренебречь. Тем не менее, для некоторых молекулярных систем характерна перестройка молекулярных уровней с изменением температуры, так что температура может служить важным фактором при расчете XANES спектров [205,206]. Эффекты мгновенного нарушения точечной симметрии не описываются простым введением параметров Дебая-Уоллера. Для корректного учета тепловых колебаний атомов необходимо применять методы молекулярной механики и усреднять расчетные рентгеновские спектры по всем мгновенным атомным конфигурациям [207,208].

#### **2.2.4. Метод конечных разностей для расчета рентгеновских спектров поглощения. Программа FDMNES**

Как было сказано в пункте 2.2.2., коэффициент поглощения рентгеновского излучения пропорционален матричному элементу  $\mu(\omega) \propto \sum_f \left| \langle f | \epsilon \mathbf{p} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \omega)$ .

Для нахождения сечения поглощения рентгеновского излучения достаточно определить волновые функции начального и конечного состояний внутри атомного кластера определенного радиуса, для этого необходимо решить соответствующие уравнения Шредингера. Одним из эффективных методов решения, позволяющим использовать точный молекулярный потенциал, является метод конечных разностей (FDM). Впервые этот метод применительно к решению уравнения Шредингера был сформулирован в 1930-х годах [209]. Метод конечных разностей является общим численным методом решения дифференциальных уравнений путем дискретизации числового пространства и представления дифференциального уравнения в виде системы линейных уравнений.

Применение данного метода в трехмерном пространстве принципиально ничем не отличается от одномерного, поэтому для иллюстрации представим одномерную числовую ось с набором эквидистантных дискретных точек с шагом  $h$ , как показано на Рис.2.5.

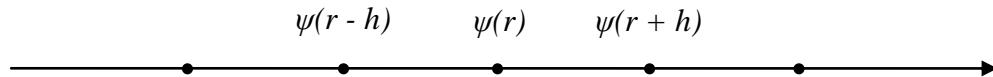


Рис.2.5. Представление числовой оси в виде дискретного набора точек, показаны обозначения значений функции в соседних точках.

Пусть значение функции в начале координат  $\psi(r)$ , тогда значения функции при изменении аргумента на  $\pm h$  запишется в виде  $\psi(r \pm h)$ . Следующим шагом является представление значений волновой функции в точках  $r \pm h$  в виде ряда Тейлора до четвертого порядка включительно:

$$\psi(r \pm h) = \psi(r) \pm h\psi'(r) + \frac{h^2}{2}\psi''(r) \pm \frac{h^3}{6}\psi'''(r) + \frac{h^4}{24}\psi''''(r) \pm O(h^5). \quad (2.42)$$

Определим  $\psi(r + h) = \psi^+$ ,  $\psi(r - h) = \psi^-$  и  $\psi(r + 2h) = \psi^{++}$ ,  $\psi(r - 2h) = \psi^{--}$ . В результате подстановки последнего выражения, уравнение Шредингера  $[-\nabla_i^2 + V(r_i)]\psi(r_i) = E(r_i)\psi(r_i)$  превращается в систему линейных уравнений [196]:

$$[6 + h^2(V_i - E)]\psi_i - \frac{16}{15}(\psi^+ + \psi^-) + \frac{1}{15}(\psi^{++} + \psi^{--}) = 0. \quad (2.43)$$

Последнее выражение позволяет определить значение волновой функции в точке, если известны значения этой функции в соседних точках. Таким образом, уравнение Шредингера сводится к системе линейных уравнений, в которой количество уравнений равно числу точек, в которых ищется решение.

Описанный выше метод реализован в программе FDMNES [196]. В данной программе пространство рассматриваемого атомного кластера разделяется на три области [210]:

- 1.) внешняя сфера, окружающая весь атомный кластер;
- 2.) сферические области малого радиуса (до 0.65 Å, что намного меньше атомных радиусов в muffin-tin приближении) около атомного ядра
- 3.) межатомное пространство, где уравнение Шредингера решается методом конечных разностей. Потенциал задается в приближении LDA в форме Хедина-Лундквиста.

Во внешней (относительно кластера) области пространства потенциал предполагается равным постоянной величине, и решение уравнения Шредингера в данной области представляется в виде разложения по сферическим гармоникам. В сферической области около атомного ядра потенциал считается сферически симметричным, и волновая функция фотоэлектрона находится в виде волновой функции изолированного атома. На границах раздела между областями с различным описанием потенциала производится

«сшивка» решений, обеспечивающая непрерывность волновой функции и ее производной по координате [196].

### 2.2.5. Спектроскопия EXAFS

Дальняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения (EXAFS) заключается в анализе осцилляций рентгеновского спектра поглощения в диапазоне энергий 50-1000 эВ за краем поглощения. В данной энергетической области EXAFS коэффициент поглощения представим в виде:

$$\begin{aligned}\mu(E) &= \mu_0(E)[1 + \chi(E)] \\ \chi(E) &= \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)},\end{aligned}\quad (2.44)$$

где  $\mu_0(E)$  - коэффициент поглощения изолированного атома,  $\chi(E)$  - осциллирующая составляющая рентгеновского спектра или EXAFS осцилляция.

Природа EXAFS осцилляций лежит в интерференции между фотоэлектронной волной, распространяющейся от поглощающего атома, и фотоэлектронной волной, рассеянной на молекулярном потенциале. Это делает EXAFS спектры чувствительными к взаимному расположению и зарядовым состояниям соседних атомов. Как было показано в пункте 2.2.3, для расчетов EXAFS спектров применима теория возмущения, т.е. с достаточной точностью модуляции в коэффициенте поглощения рентгеновского излучения представимы в виде суммы вкладов от отдельных процессов рассеяния на соседних атомах.

В первом приближении, EXAFS спектр можно представить в виде суммы вкладов только однократных путей рассеяния. В этом случае вклад от каждой координационной сферы, содержащей  $N_j$  атомов и радиуса  $R_j$ , возможно приближенно представить в виде амплитудно-модулированной затухающей синусоиды. Суммируя все вклады по всем однократным путям рассеяния, можно получить уравнение EXAFS для  $\chi(k)$  [192]:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2(k)}{k R_j^2} |f_j^{eff}(k)| \exp(-2k^2 \sigma_j^2) \exp\left(-\frac{2R_j}{\Lambda(k)}\right) \sin(2kR_j + \phi_{ij}(k)) \quad (2.45)$$

$N_j$  - число атомов в координационной сфере с номером  $j$ .

$R_j$  - расстояние от поглощающего атома в положении  $i$  до координационной сферы  $j$ .

$f_j^{eff}(k)$  - функция эффективной амплитуды рассеянной волны.

$S_0^2(k)$  - фактор уменьшения амплитуды из-за многоэлектронных процессов.

$2\sigma_j^2$  - фактор Дебая-Уоллера, характеризующий среднеквадратичный разброс межатомных расстояний (из-за статического беспорядка и теплового движения) в координационной сфере  $j$ .

$\lambda(k)$  - длина свободного пробега фотоэлектрона.

$\phi_{ij}(k)$  - сдвиг фазы, возникающий из-за Кулоновского взаимодействия между поглощающим атомом  $i$  и рассеивающим атомом координационной сферы  $j$ .

Таким образом, величина EXAFS сигнала пропорциональна количеству рассеивающих атомов  $N$  вокруг центрального поглощающего атома, в то время как фаза рассеянной фотоэлектронной волны содержит информацию о расстоянии до поглощающего атома  $R$ . Так как фотоэлектронная волна распространяется от поглощающего до рассеивающего атома и обратно, то частота каждой модуляции в EXAFS спектре соответствует некоторой координационной сфере с определенным радиусом. Причем, высокие частоты соответствуют большим межатомным расстояниям, а низкие частоты EXAFS осцилляций соответствуют коротким расстояниям до поглощающего атома.

Амплитуда каждой EXAFS осцилляции также зависит от рассеивающих свойств соседних атомов. Это свойство определяется амплитудой обратного рассеяния  $f_j^{eff}(k)$ , которая зависит только от рассеивающего атома. Амплитуда обратного рассеяния фотоэлектрона растет с ростом заряда ядра  $Z$ . Кроме того, в зависимости от  $Z$ , максимальная вероятность рассеяния наблюдается для разных значений волновых чисел фотоэлектрона. Для легких атомов (C, N, O и т.п.) максимум амплитуды рассеянной волны достигается при модуле волнового вектора  $k = 3-4 \text{ \AA}^{-1}$ , для более тяжелых атомов максимум сдвигается в сторону больших значений волнового вектора, как показано на рис.2.6а. В акте обратного рассеяния фотоэлектрона происходит скачкообразное изменение его фазы на  $\pi$ , кроме того фотоэлектрон взаимодействует с поглощающим и рассеивающим атомом, что приводит к дополнительному сдвигу фазы фотоэлектронной волны. На рис 2.6б показана теоретическая зависимость сдвига фазы  $\phi_{ij}(k)$  от величины волнового вектора  $k$ .

Фактор уменьшения амплитуды  $S_0^2(k)$ , в основном, описывает уменьшение сигнала вследствие неупругих потерь при поглощении рентгеновского фотона. В результате многоэлектронных процессов электроны с внешних оболочек поглощающего атома могут возбуждаться, при этом уменьшая энергию фотоэлектрона. Данные процессы

приводят к уменьшению вероятности упругого когерентного рассеяния и интерференции фотоэлектронной волны, формирующей EXAFS сигнал. На практике величину множителя  $S_0^2(k)$  сложно рассчитать теоретически. На него могут влиять некоторые экспериментальные факторы, например, эффекты самопоглощения [211] или неоднородность образца по толщине. Обычно значения этого множителя для определенного элемента и края поглощения определяют на основе экспериментальных данных для образцов с известной структурой. Тот факт, что сдвиги

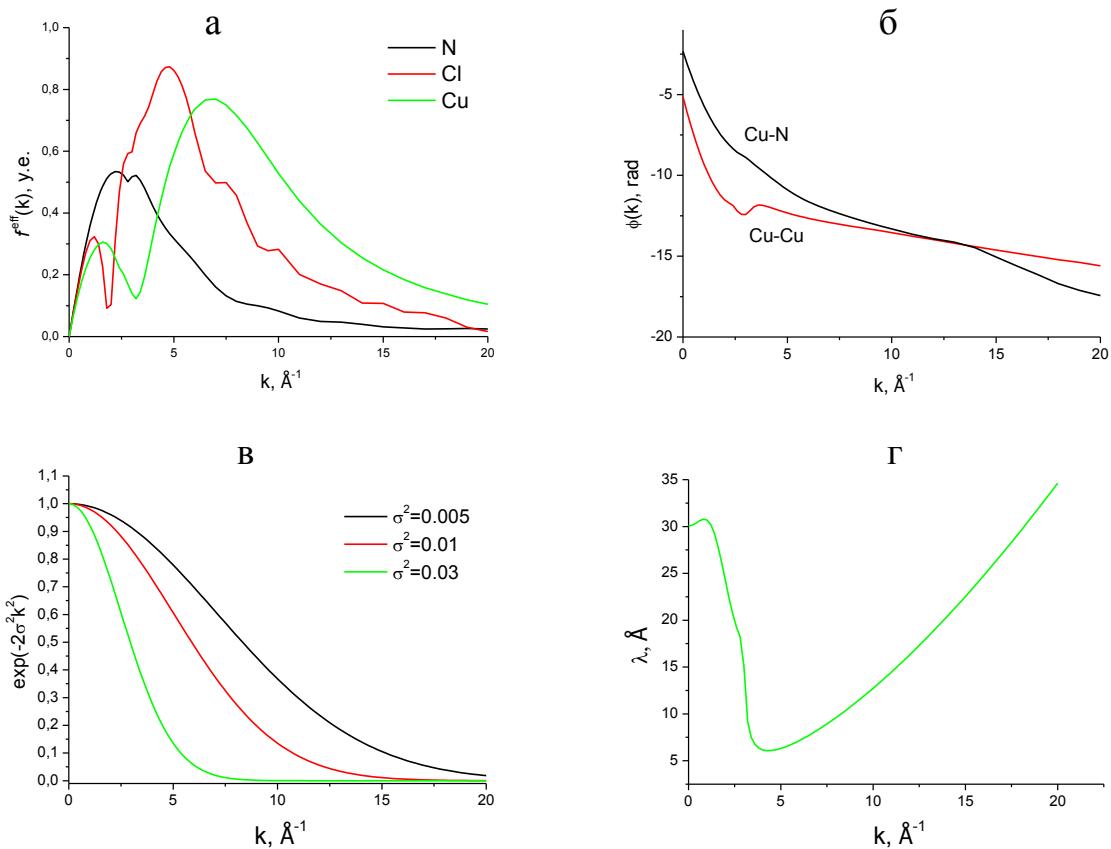


Рис.2.6. а.) зависимость амплитуды обратного рассеяния от типа атома, показаны графики для азота, хлора и меди; б.) зависимость сдвига фазы от величины волнового вектора для путей рассеяния Cu-Cu и Cu-N; в.) зависимость значения множителя, описывающего температурный и статистический беспорядок, от значения волнового вектора при различных параметрах Дебая-Уоллера; г.) зависимость длины свободного пробега фотоэлектрона от величины волнового вектора. Приведены данные расчетов программой FEFF8 [212].

фаз при процессах рассеяния определяются намного точней, чем амплитуды, делает метод EXAFS спектроскопии более точным для определения межатомных расстояний, чем для определения координационных чисел.

Множитель  $\exp(-2k^2\sigma_j^2)$  описывает тепловые колебания атомов и статические отклонения положений атомов от положения равновесия,  $\sigma_j$  это среднеквадратичное отклонение атома из положения равновесия из-за тепловых колебаний или структурного разупорядочения. Чаще всего предполагается, что распределение положений атома описывается кривой Гаусса, но также существуют модели, в которых используются более точные модели теплового поведения атомов [213], например, учитывающие ангармонизм тепловых колебаний при высоких температурах. Эффект затухания фотоэлектронной волны, описываемый фактором Дебая-Уоллера, наиболее значим при больших значениях волнового вектора  $k$ , см. Рис.2.6в.

Еще один фактор, приводящий к затуханию EXAFS сигнала, связан с неупругим рассеянием фотоэлектронной волны, или неупругими потерями, которые возникают вследствие возбуждения валентных электронов фотоэлектронной волной. Для количественного описания затухания фотоэлектронной волны при распространении в сложном потенциале около поглощающего атома, вводят параметр, называемый длиной свободного пробега фотоэлектрона  $\lambda$ . На Рис. 2.5г представлена зависимость длины свободного пробега от величины волнового вектора. Следует отметить, что именно длина свободного пробега фотоэлектрона определяет вероятность фотоэлектрона испытывать многократное рассеяние. Длина свободного пробега фотоэлектрона проходит через минимум при значениях волнового числа фотоэлектрона  $k=3-4 \text{ \AA}^{-1}$ . Это, в частности, объясняет тот факт, что в области XANES, т.е. в области низких кинетических энергий фотоэлектрона резко возрастает важность учета большого количества многократных путей рассеяния, характеризующихся большой эффективной длиной. С ростом расстояния до рассеивающего атома также происходит уменьшение величины EXAFS осцилляций, описываемое множителем  $1/R_j^2$ , что совместно с затуханием фотоэлектронной волны делает метод EXAFS чувствительным к локальной геометрии атомного окружения.

Таким образом, рассмотрен процесс формирования тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения, являющейся результатом интерференции, возникающей из-за рассеяния электронов на атомах ближайшего окружения. Приведенная интерпретация наглядно подтверждает локальную чувствительность метода и его применимость, как для кристаллических, так и для неупорядоченных тел.

## **2.2.6. Методы извлечения структурной информации из EXAFS спектров**

Обработка экспериментальных спектров EXAFS подразумевает использование специализированных программ для извлечения структурных параметров. На данный момент существует несколько таких программ: IFFEFIT [214], EXCURV98 [215], EXAFSPAK [216] и GNXAS [217]. В данной работе использовались два пакета программ IFFEFIT и GNXAS. Т.к. подходы, использующие IFFEFIT и GNXAS, имеют существенные различия, необходимо независимо дать описание каждой программы.

### **2.2.6. IFFEFIT**

В пакет IFFEFIT входят программы, предоставляющие возможность проводить полный анализ экспериментальных рентгеноабсорбционных спектров. При первичной обработке экспериментальных данных проводится выделение EXAFS осцилляций [195] из измеренного спектра. Для этого в программе ATHENA выполняются такие шаги:

- 1.) **Удаление глитчей.** Иногда XAFS спектры содержат отдельные точки, выпадающие из общей кривой спектра. Они называются глитчами, и их появление, в большинстве случаев, вызвано монохроматором или сбоями в работе электроники. Стандартная процедура коррекции состоит в простом удалении этих точек и интерполяции рентгеновского спектра в области обнаружения глитчей;
- 2.) **Калибровка по энергии и определение края поглощения.** Определение абсолютного края поглощения не является очень важной частью обработки EXAFS спектров, т.к. при дальнейшей подгонке происходит оптимизация номинального края поглощения – нуля шкалы кинетической энергии фотоэлектронов  $E_0$ . Тем не менее, сдвиг по энергии рентгеновского спектра исследуемого образца относительно стандарта, несет важную химическую информацию. Обычно принято проводить калибровку монохроматора перед измерением спектра исследуемого соединения путем измерения рентгеновского спектра металлической фольги, для которой положение края поглощения точно определено. Положение края поглощения  $E_0$  определяется по максимум производной спектра от энергии. Существуют также другие критерии определения края поглощения.

- 3.) **Вычитание фона.** Вычитание фона является важной частью предварительной обработки спектров EXAFS, т.к. этот шаг в дальнейшем будет влиять на нормализацию спектра. Данный шаг является первым в выделении осциллирующей части рентгеновского спектра, он состоит в удалении вкладов от нижележащих краев поглощения и других процессов, не являющихся предметом изучения. Обычно полиномиальная функция вычитается из предкраевой области. В некоторых случаях, особенно при измерении рентгеновских спектров по флуоресценции, фоновая кривая не убывает по закону  $E^{-3}$ . В таких случаях учитывают фоновую кривую в виде квадратного или кубического полинома.
- 4.) **Нормализация на скачок поглощения.** Данная процедура нормализации необходима для устранения эффектов связанных с подготовкой образца и методикой измерения спектра поглощения. Нормализованный спектр пригоден для сравнения с литературными данными и теоретическими расчетами. На практике процедура нормализации спектра состоит в делении спектра на скачок поглощения. Скачок поглощения вычисляется как разница экстраполяций предкраевого и послекраевого полиномов до края поглощения, используемых в вычитании фона. В результате получаем значение  $\Delta\mu_0(E_0)$ , которое используется как нормализационный множитель.
- 5.) **Выделение осциллирующей части.** Программа ATHENA использует итерационный метод выделения осциллирующей части рентгеновского спектра, данный подход основан на алгоритме Autobk [218]. Основная идея этого алгоритма состоит в том, что гладкая составляющая спектра  $\mu_0(E)$  содержит только низкочастотные компоненты и, с помощью Фурье-фильтрации можно максимально вычесть вклад этой компоненты в извлекаемый EXAFS спектр  $\chi(k)$ . Функция  $\mu_0(E)$  за краем поглощения представляется в виде сплайнов, которые «сшиваются» в некоторых точках. Параметры сплайнов подбираются итерационно таким образом, чтобы после выделения осциллирующей части и Фурье-преобразования минимизировать часть спектра ниже некоторого значения  $R_{bkg}$ . Хотя данная процедура является полностью автоматической, у пользователя существует много опций контролировать процесс выделения осциллирующей части [117].

6.) **Усреднение.** Очень часто для улучшения качества экспериментальных данных применяется метод усреднения экспериментальных спектров. При этом улучшается соотношения полезный сигнал – шум, что является очень важным фактором для дальнейшей обработки экспериментальных спектров. Чаще всего усреднение происходит экспериментальных спектров без предварительной обработки.

7.) **Фурье-преобразование** EXAFS-функции  $\chi(k)$  позволяет определить квазираспределение электронной плотности в реальном пространстве  $F(R)$ :

$$F(R) = \frac{1}{2\pi} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} k^n W(k) \chi(k) e^{2ikR} dk, \quad (2.46)$$

где  $k_{\min}$ ,  $k_{\max}$  – минимальное и максимальное значения модуля волнового вектора фотоэлектрона  $k = \sqrt{E - E_0}$ , определяемого энергией падающего излучения  $E$  и положением края поглощения  $E_0$ . На практике  $k_{\min}$ ,  $k_{\max}$  выбираются таким образом, что бы минимизировать искажение Фурье-образа из-за недостаточного соотношения сигнал-шум. Функция окна  $W(k)$  ( $W(k) \rightarrow 0$  при  $k \rightarrow \pm\infty$ ) используется для того, чтобы распространять пределы интегрирования по  $k \rightarrow \pm\infty$ , необходимые для корректного вычисления Фурье-преобразования. На практике применяются несколько типов функций окна  $W(k)$ : прямоугольное, Хемминга, Гаусса и Кайзера-Бесселя[117].

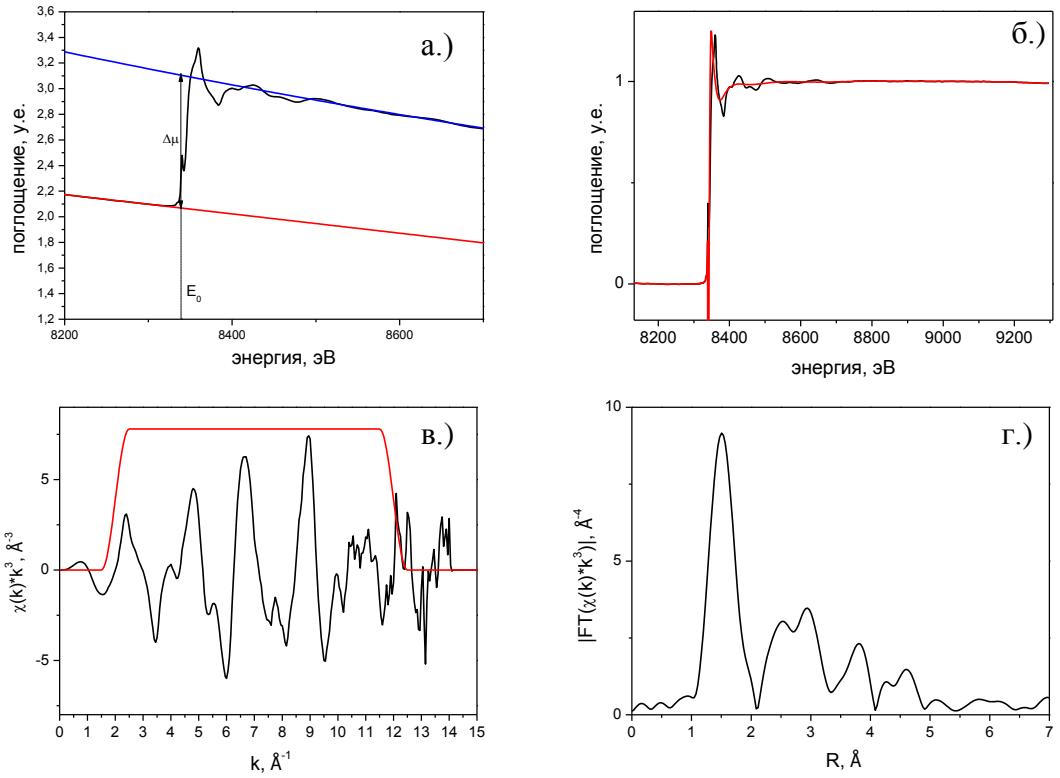


Рис.2.7. Этапы обработки экспериментальных EXAFS спектров. а.) экспериментальный спектр, предкраевой фон, послекраевой фон, определение скачка поглощения и края поглощения; б.) нормализованная кривая рентгеновского спектра поглощения, а также неструктурная составляющая спектра  $\mu_0(E)$ ; в.) осциллирующая часть спектра  $\chi(k)*k^3$  и функция окна  $W(k)$ ; г.) абсолютная величина Фурье-преобразования осциллирующей части спектра.

Вид Фурье-образа EXAFS-сигнала напоминает парную функцию радиального распределения атомов, что иногда приводит к его неправильной трактовке. Фурье-образ отличается от функции радиального распределения, тем что содержит информацию как о парных, так и многоатомных функциях распределения [219,220]; положения пиков не соответствует реальным межатомным расстояниям из-за сдвига фаз  $\phi_{ij}(k)$ ; форма пиков сильно искажена из-за нетривиальной зависимости амплитуды обратного рассеяния от  $k$ . Фурье-образ может дать только приближенное представление о геометрической структуре, и его полная интерпретация возможна только на основе моделирования.

Дальнейшие шаги получения структурной информации из EXAFS спектра реализованы в программе Artemis пакета IFEFFIT [117]. При этом исследователю необходимо предложить предварительную геометрическую модель для ее последующего

уточнения по экспериментальному спектру. Как уже было сказано выше, источником этой информации могут быть кристаллографические данные, методы молекулярной механики или квантово-химической оптимизации. Теоретическая кривая EXAFS осцилляций вычисляется на основе предполагаемой геометрической модели. Обычно для корректного описания EXAFS спектра, который представляется как сумма однократных и многократных путей рассеяния, необходим учет нескольких координационных сфер. Амплитуды рассеяния и сдвиги фаз вычисляются программой FEFF (пункт 2.2.4) для каждого пути рассеяния. Значения других параметров (расстояния  $R_j$ , координационные числа  $N_j$ , факторы Дебая-Уоллера  $\sigma_j^2$  и химический сдвиг  $\Delta E_0$ ) уточняются путем минимизации функционала невязки теория-эксперимент.

Таким образом, EXAFS спектр является линейной функцией относительно координационных чисел  $N_j$ , но нелинейной функцией относительно радиусов координационных сфер  $R_j$  и параметров  $\sigma_j^2$ . Вследствие чего проблема подгонки становится нелинейной задачей с большим количеством локальных минимумов. В процессе подгонки минимизируется суммарный квадрат отклонения для всех точек Фурье преобразования рассматриваемой части спектра:

$$S = \sum_i (F(R)_i^e - F(R)_i^m)^2, \quad (2.47)$$

$F(R)^e$  - Фурье-преобразование(2.46) осциллирующей части экспериментального спектра,  $F(R)^m$  - Фурье преобразование(2.46) модельного спектра, вычисленного с использованием формулы(2.45). Теория информации дает максимальное количество параметров, которое возможно определить из подгонки EXAFS спектра, в зависимости от ширины экспериментального спектра в  $k$ - и  $R$ -пространстве [221]:

$$N = \frac{2\Delta r \Delta k}{\pi} + 2, \quad (2.48)$$

где  $\Delta r$  ширина окна подгоняемого Фурье-образа,  $\Delta k$  ширина EXAFS спектра в импульсном пространстве.

Для каждой координационной сферы вокруг поглощающего атома можно уточнить радиус координационной сферы, координационное число и дебаевский параметр  $\sigma_j^2$ . Также уточняется сдвиг по энергии  $\Delta E_0$  относительно края поглощения для изолированного атома.

Подгонка теоретического спектра к экспериментальному спектру начинается с учетом только первой координационной сферы. На этом этапе уточняются параметры

первой координационной сферы. Когда увеличивается подгоняемый диапазон  $\Delta r$ , резко возрастает количество учитываемых путей рассеяния, и соответственно, количество варьируемых параметров. С каждым увеличением диапазона  $\Delta r$  необходимо следить, что бы число переменных не превышало числа  $N$ , определяемого соотношением (2.48). Для этого, следует фиксировать параметры, уточненные на предыдущих шагах подгонки или задавать связи между варьируемыми параметрами. Качество подгонки определяется R-фактором:

$$R = \sum_i \frac{[\text{Im}(F_{\text{exp}}(R_i) - F_{\text{the}}(R_i))]^2 + [\text{Re}(F_{\text{exp}}(R_i) - F_{\text{the}}(R_i))]^2}{[\text{Im}_{\text{exp}}(F(R_i))]^2 + [\text{Re}_{\text{exp}}(F(R_i))]^2}, \quad (2.49)$$

подгонка считается удовлетворительной при R-факторе меньше 0.05.

При изучении систем, в которых вокруг поглощающего атома наблюдаются сильная анизотропия функции распределения электронной плотности, применение muffin-tin приближения может вносить существенные искажения в определение межатомных расстояний. Это может быть учтено путем введения различных параметров  $\Delta E_0$  для разных путей рассеяния [222].

Также между некоторыми параметрами наблюдаются сильные корреляции. Например, сильно коррелируют между собой уточняемые значения координационного числа  $N_j$  и дебаевского параметра  $\sigma_j^2$ , т.к. оба параметра влияют на амплитуду EXAFS-осцилляций. Связь между радиусами координационных сфер  $R_j$  и  $\Delta E_0$  определяет фазу осцилляций в суммарном спектре  $\chi(k)$ . Если положение края  $E_0$  возрастает на 2-3 eV, то радиус координационной сферы увеличивается на  $\approx 0.01 \text{ \AA}$ , эта корреляция может вносить систематическую ошибку в определении структурных параметров.

В методе EXAFS спектроскопии пространственное разрешение определяется диапазоном данных, которые используются при анализе. Например, пусть имеется EXAFS спектр с диапазоном импульсного пространства  $k < 13 \text{ \AA}^{-1}$ , тогда разность радиусов двух координационных сфер, разрешимых методом EXAFS равна:  $\Delta R = \pi/(2\Delta k) \approx 0.12 \text{ \AA}$ . Т.е. две координационные сферы различимы, если разность их радиусов больше  $0.12 \text{ \AA}$  [195].

Ниже представлены возможности и ограничения данного метода исследования локальной атомной структуры около поглощающего атома:

- 1.) определение радиусов координационных сфер вокруг поглощающего атома  $\Delta R/R \approx 1\%$ ;
- 2.) определение координационных чисел, точность  $\Delta N/N \geq 10\%$ ;
- 3.) определение факторов Дебая-Уоллера  $\Delta\sigma/\sigma \geq 20\%$ ;

$$4.) \text{ количество независимых определяемых параметров } N = \frac{2\Delta r \Delta k}{\pi} + 2;$$

Преимуществами программы IFFEFIT является простота в использовании (создан удобный графический интерфейс), а также широкий выбор режимов обработки спектра. Как показали результаты применений для исследования комплексов 3d-переходных металлов, геометрические параметры, определенные по методу EXAFS очень близки к кристаллографическим данным. Главным недостатком программы является трудности в анализе многократных путей рассеяния: фактически невозможно связать оптимизированные параметры многократного рассеяния с параметрами геометрической структуры. Методика анализа экспериментальных данных, реализованная в программе GNXAS, позволяет проводить учет многократных путей рассеяния с возможностью извлекать из них структурные параметры.

### 2.2.6. GNXAS

В данном параграфе будет дано краткое описание программы GNXAS, особое внимание будет уделено методам и подходам, которые отличаются от программы IFFEFIT, описанной в предыдущем параграфе. Программа GNXAS также использует muffin-tin приближение с одночастичным локальным обменно-корреляционным потенциалом, разработанным Хедином и Лундквистом, для расчетов вкладов различных путей рассеяния.

Исходные экспериментальные данные  $\mu_e(E)$  сравниваются непосредственно в энергетической шкале с модельным спектром  $\mu_m(E)$ :

$$\mu_m(E) = J\mu_0(E)[1 + \chi(E)] + \beta(E), \quad (2.50)$$

в которой  $\mu_0(E)$  - коэффициент поглощения изолированного атома,  $\chi(E)$  - осциллирующая часть EXAFS спектра,  $\beta(E)$  – полиномиальная функция, описывающая фоновый сигнал и многочастичные эффекты,  $J$  – величина скачка поглощения, зависящая от толщины и плотности образца.

Обычно процедура обработки EXAFS спектров включает в себя извлечение структурного фактора  $\chi(E) = (\mu(E) - \mu_0(E)) / \mu_0(E)$  и последующую подгонку модельной осциллирующей функции к  $\chi(E)$ . В программе GNXAS реализована процедура подгонки непосредственно измеренного экспериментального спектра, т.к. теоретически достаточно сложно разделить структурные, многочастичные и другие вклады в суммарный EXAFS

спектр. Структурный вклад в кривую EXAFS спектра описывается суммой вкладов однократных и многократных путей рассеяния в рамках теории многократного рассеяния с muffin-tin приближением. Одновременная подгонка фонового сигнала и структурной составляющей к экспериментальному EXAFS спектру позволяет преодолеть проблемы, связанные с принципиальной невозможностью отделить структурную часть спектра от многочастичных эффектов, вкладов других краев поглощения и пр.

К функции, описывающей отклонение модельного спектра от экспериментального, применяется алгоритм нелинейной минимизации:

$$R(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_i [\mu_e(E_i) - \mu_m(E_i, x_1, x_2, \dots, x_n)]^2 W(E_i) \quad (2.51)$$

$$W(E_i) = \frac{N}{N-n} \frac{k_i^w}{\sum_j \mu_{npe}^2(E_j) k_j^w},$$

где  $W(E_i)$  – весовая функция,  $n$  – число варьируемых параметров,  $k_i \approx 0.512\sqrt{(E_i - E_0)}$  – импульс фотоэлектрона,  $\mu_{npe}(E_i) = \mu(E_i) - (a - b \cdot E_i)$  – рентгеновский спектр после вычитания линейного предкраевого фона.

Для вычисления модельного спектра GNXAS использует метод функций Грина применительно к решению одноэлектронной задачи с комплексным потенциалом в МТ приближении. В данной схеме вклад соседних атомов в суммарный спектр рентгеновского поглощения описывается в виде суммы вкладов от различных путей рассеяния. Для более детального анализа алгоритмов вычисления модельных спектров программой GNXAS следует обратиться в [217, 113]. Геометрия атомного кластера задается как функция распределения атомов вокруг поглощающего атома.

Наиболее важной отличительной чертой программы GNXAS от других является метод учета и параметризации многократных путей рассеяния. Один из способов ускорения сходимости разложения суммарного EXAFS спектра на вклады от различных путей рассеяния и уменьшения числа варьируемых параметров состоит в разбиении атомного кластера на мини-кластеры, содержащие 2, 3 или 4 атома. При таком разделении упрощается топологический структурный анализ всего атомного кластера.

На основе такого предположения, осциллирующая часть рентгеновского спектра  $\chi(E)$  (2.44) раскладывается в сумму:

$$\chi(E) = \sum_{i=1}^N \gamma_{(0,i)}^{(2)} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \gamma_{(0,i,j)}^{(3)} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \sum_{k>j}^N \gamma_{(0,i,j,k)}^{(4)} + \dots = \gamma^{(2)} + \gamma^{(3)} + \gamma^{(4)} + \dots, \quad (2.52)$$

где сигналы  $\gamma_{(0,i)}^{(2)}, \gamma_{(0,i,j)}^{(3)}, \gamma_{(0,i,j,k)}^{(4)}$  представляют вклады двухатомных  $(0,i)$ , трехатомных  $(0,i,j)$  и четырехатомных  $(0,i,j,k)$  конфигураций атомов. Ключевая идея, заложенная в программу GNXAS - представление экспериментального спектра EXAFS в виде суммы вкладов от мини-кластеров, составляющих весь рассматриваемый атомный кластер.

Следуя этой идеи, сигнал  $\gamma^{(n)}$  раскладывается на сумму сигналов только от  $n$  атомов. Например, двухатомный сигнал, охватывающий поглощающий атом  $0$  и атом с номером  $i$ , представим в виде (см. рис.2.8):

$$\gamma^{(2)} = \chi_2^{0i0} + \chi_4^{0i0i0} + \chi_6^{0i0i0i0} + \dots O(\chi_8). \quad (2.53)$$

Соответственно сигнал  $\gamma^{(3)}$ , включающий атомы  $0, i, j$ , представим в виде:

$$\gamma^{(3)} = 2\chi_3^{0ij0} + \chi_4^{0i0j0} + \chi_4^{0iji0} + \chi_4^{0iji0} + \dots O(\chi_5). \quad (2.54)$$

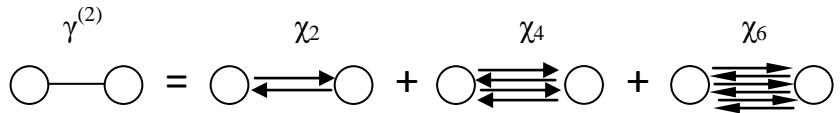


Рис.2.8. Схематическое изображение разложения вклада  $\gamma^{(2)}$  двухатомного кластера на отдельные пути рассеяния.

Как было уже сказано выше, весь атомный кластер разбивается на двухатомные, трехатомные и четырехатомные кластеры. Для определения двухатомного кластера необходимо задать расстояние между атомами  $r$  и его среднеквадратичное отклонение  $\sigma_{12}^2$ . То есть предполагается, что функция распределения атомной плотности представляет собой гауссову кривую [223]. Для определения трехатомного кластера используется два межатомных расстояния  $R_{12}, R_{23}$  и угол  $\theta_{213}$  между отрезками, соединяющими атомы с номерами 2 и 3 с центральным атомом. Для описания тепловых колебаний используются параметры, характеризующие среднеквадратичное отклонение соответствующих межатомных расстояний и угла:  $\sigma_{12}^2, \sigma_{13}^2, \sigma_\theta^2$ , а также три параметра, характеризующие корреляции между изменениями в структурных параметрах:  $\rho_{R_{12}}^2, \rho_{R_{13}}^2, \rho_{R_{23}}^2$ . Параметры, характеризующие корреляции между тепловыми отклонениями структурных параметров

задаются соотношением  $\rho_{ij} = \frac{\sigma_{ij}^2}{\sqrt{\sigma_i^2 \cdot \sigma_j^2}}$ . Таким образом, параметры, характеризующие

тепловое и конфигурационное разупорядочение, составляют симметричную матрицу:

$$M = \begin{pmatrix} \sigma_{R_1}^2 & \rho_{R_1 R_2}^2 & \rho_{R_1 \theta}^2 \\ \rho_{R_1 R_2}^2 & \sigma_{R_2}^2 & \rho_{R_2 \theta}^2 \\ \rho_{R_1 \theta}^2 & \rho_{R_2 \theta}^2 & \sigma_{\theta}^2 \end{pmatrix}. \quad (2.55)$$

Для определения четырехатомного кластера необходимо задать расстояния  $R_{12}, R_{13}, R_{14}$ , и углы  $\theta_{213}, \theta_{314}, \theta_{214}$  в случае атомного кластера в форме «звезды»,  $R_{12}, R_{23}, R_{34}$ , и углы  $\theta_{123}, \theta_{234}, \varphi$  в случае атомного кластера в форме «цепь» (как показано на рис.2.9.). Аналогично случаям двухатомных кластеров и трехатомных кластеров, тепловые и конфигурационные искажения геометрии четырехатомного кластера описываются 21 параметром, которые составляют симметричную ковариантную матрицу.

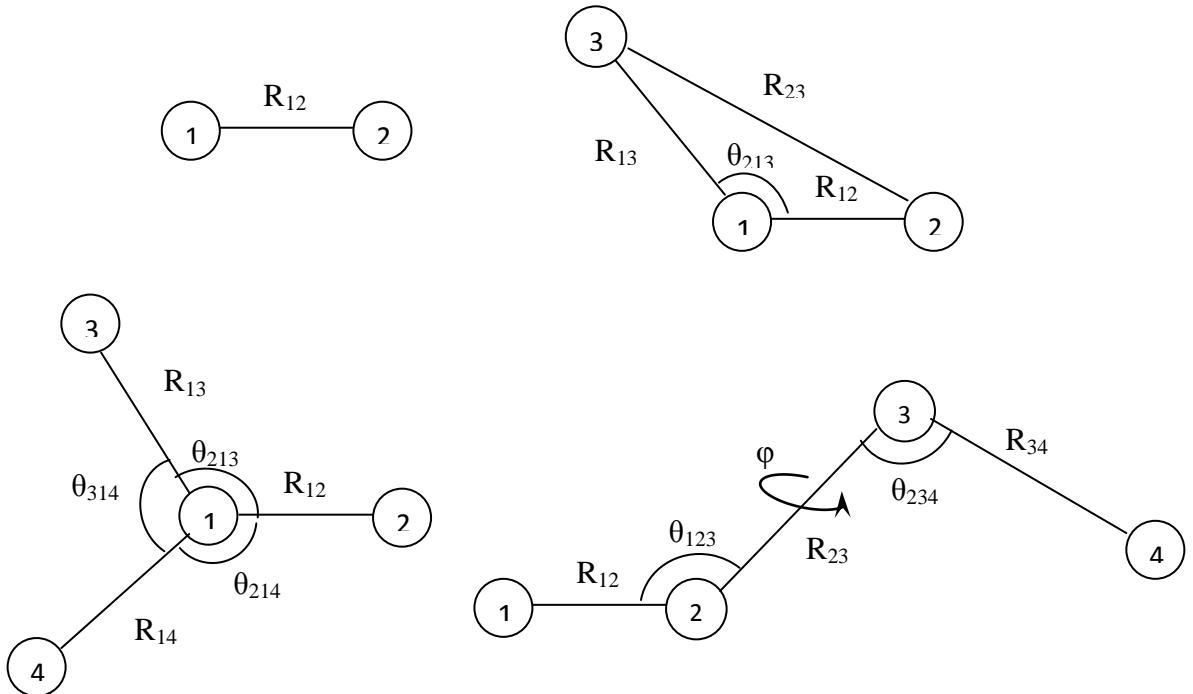


Рис.2.9. Схемы двухатомных, трехатомных и четырех атомных кластеров и геометрические параметры, использующиеся для их задания.

Зная функции распределения атомов, раскладывая осциллирующую часть EXAFS сигнала на сумму путей рассеяния и усредняя по возможным конфигурациям атомов, получим окончательное выражение:

$$\begin{aligned}
\langle \chi(E) \rangle = & \rho_0 \int_0^\infty 4\pi r^2 dr g_2(r) \gamma^{(2)}(r, E) + \\
& + \rho_0^2 \int_0^\infty 8\pi^2 r_1^2 r_2^2 \sin \theta dr_1 dr_2 d\theta g_3(r_1, r_2, \theta) \gamma^{(3)}(r_1, r_2, \theta, E) + \\
& + \rho_0^3 \int_0^\infty 8\pi^2 r_1^2 r_2^2 r_3^2 \sin \theta dr_1 dr_2 dr_3 d\theta d\varphi g_4(r_1, r_2, \theta, r_3, \varphi) \gamma^{(4)}(r_1, r_2, \theta, r_3, \varphi, E) + \dots
\end{aligned} \tag{2.56}$$

где  $\rho_0$  усредненная плотность атомов вокруг поглощающего атома. Уточнение структурных параметров осуществляется путем их варьирования и подгонкой суммарной расчетной кривой к экспериментальным данным.

Данная методика разделения всего атомного кластера на 2-, 3-, 4-атомные кластеры имеет несколько преимуществ:

- 1.) значительно снижается количество структурных параметров, необходимых для задания всего кластера;
- 2.) в качестве варьируемых параметров могут быть выбраны структурно значимые длины химических связей и валентных углов;
- 3.) максимально корректно учитываются корреляции между параметрами.

Еще одним существенным преимуществом программы GNXAS является использование оптимизирующей утилиты `minuit` [224]. Использование симплектических методов поиска минимума функционала невязки модельный расчет-эксперимент позволяет избежать локальных минимумов, т.е. позволяет получать достоверные структурные параметры. Анализ имеющихся литературных данных позволяет определить точность методики EXAFS с применением программы GNXAS: 0.01 Å для межатомных расстояний, 1°-10° для некоторых углов между химическими связями и 10-20% для определения параметров теплового или конфигурационного разупорядочения. Описание особенностей программы применительно к изучению комплексов дано в главе 4.

### 2.2.7. Количественная обработка XANES спектров

Количественная обработка XANES спектров основана на теоретических расчетах для предполагаемой структуры и подгонке к экспериментальному спектру путем варьирования структурных и неструктурных параметров. Теоретические расчеты основаны на двух основных методах: метод полного многократного рассеяния (FMS) и метод конечных разностей (FDM).

В последнее время были разработаны или существенно улучшены алгоритмы теоретического моделирования и подгонки XANES спектров [225,115,226]. Для количественного анализа XANES спектров, также как и в случае метода EXAFS, необходимо иметь предварительную модель, которую можно получить из известных кристаллографических данных или на основании анализа EXAFS спектров. Преимуществом методики XANES по сравнению с методикой EXAFS является чувствительность также к искажению симметрии локального атомного окружения, что продемонстрировано в работах [148,227].

В данной работе использовался метод многомерной интерполяции для подгонки расчетных XANES спектров к экспериментальным данным. Алгоритм уточнения структурных параметров программой FitIt [228] состоит в следующем:

1. Построение исходной геометрической модели, максимально близкой к реальной. Далее геометрические параметры будут оптимизироваться в небольшом диапазоне, например, межатомные расстояния допускают изменения  $\pm 0.1\text{\AA}$ .
2. Построение энергетически зависимого интерполяционного полинома, который воспроизводит все теоретические спектры в диапазоне изменения структурных параметров. Теоретические вычисления могут выполняться любой сторонней программой, при этом расчетный спектр должен корректно учитывать размытие спектра из-за конечного энергетического разрешения экспериментальной установки, эффекта конечного времени жизни дырочного состояния и неупругих энергетических потерь фотоэлектрона.
3. После построения интерполяционного полинома проводится поиск минимум отклонения модельного спектра от экспериментальных данных путем варьирования структурных параметров. При этом качество подгонки теоретического спектра к экспериментальному спектру определяется величиной

$$\text{параметра } R_f = \frac{\int_{E_1}^{E_2} (\mu_{th} - \mu_{\text{expt}})^2 dE}{\int_{E_1}^{E_2} \mu_{\text{expt}}^2 dE}.$$

Описание применения программы FitIt с использованием теоретических спектров, выполненных программой FDMNES, на примере комплексов 3d-металлов будет дано в Главе 5.

## Глава 3. Экспериментальные методы

### 3.1 Характеристики экспериментальной установки

Все использованные в работе экспериментальные данные были получены на станции «Структурное материаловедение», расположенной на канале 1.3б Курчатовского центра синхротронного излучения НИЦ «Курчатовский институт». Схема экспериментальной установки представлена на рис.3.1.

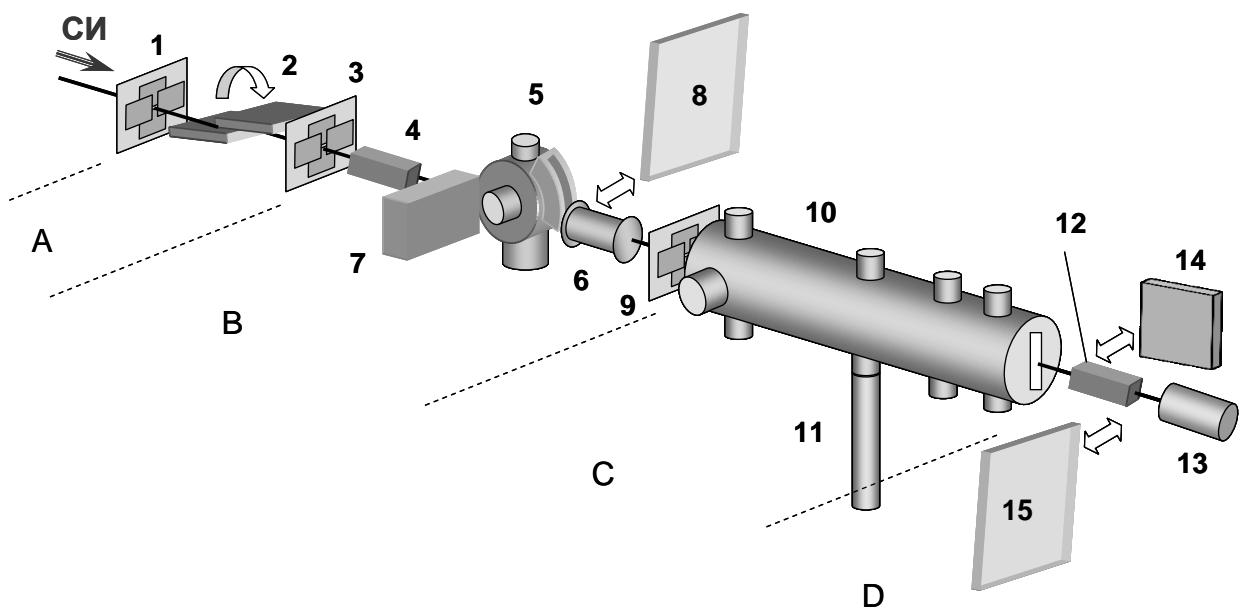


Рис. 3.1. Принципиальная схема станции. Установка условно разделена на четыре зоны: А) Блок формирования пучка; В) блок камеры образца и XAFS-измерений; С) блок малоуглового рассеяния; Д) блок детекторов. 1, 3, 9 – моторизованные коллиматоры; 2 – монохроматор-”бабочка”; 4 – мониторирующая ионизационная камера (воздух); 5 – камера образца (газовая среда + температура); 6 – детектирующая ионизационная камера (Xe + Ar); 7 – детектор флуоресценции (Si лавинный фотодиод); 8, 15 – Imaging Plate; 10 – вакуумная камера малоуглового рассеяния; 11 – шлюз ввода образцов; 12 – ионизационная камера контроля поглощения; 13 – видеокамера контроля пучка и положения образца; 14 – линейный координатный детектор.

Источником синхротронного излучения (СИ) на канале 1.3б служит поворотный магнит с полем 1.7 Тл накопительного кольца «Сибирь-2». При генерации синхротронного излучения энергия электронного пучка составляет 2.5 ГэВ, средний ток 60-70 мА. Такие значения магнитного поля и энергии электронов позволяют получать синхротронное излучение с критической энергией 7.3 кэВ, спектральным потоком  $5 \times 10^{12}$  фот/сек\*мрад вблизи максимума спектра и  $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-4}$ , расходимость пучка 0.33 мрад при энергии 7.3 кэВ. На Рис.3.2. показан энергетический спектр излучения, прошедшего через блок формирования пучка с размером пучка  $10 \times 10 \text{мм}^2$ .

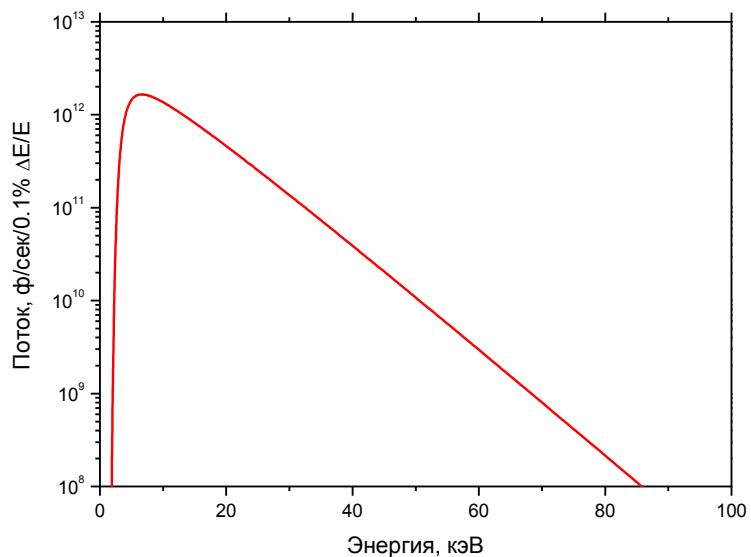


Рис. 3.2. зависимость потока рентгеновских квантов от энергии на входе в экспериментальную установку при ширине спектральной линии 0.1%.

### 3.2 Методика измерения рентгеновских спектров поглощения

Типичная методика измерения рентгеновского спектра «на пропускание» состоит в измерении интенсивности излучения перед образцом  $I_0$  и после прохождения образца  $I_t$ . При этом коэффициент поглощения определяется законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$\mu = \ln \frac{I_0}{I_t}. \quad (3.1)$$

Т.к. относительная интенсивность структурной части спектра EXAFS составляет менее 1% от общего коэффициента поглощения, точное измерение интенсивности падающего и прошедшего рентгеновского пучка являются существенным моментом в получении надежных экспериментальных данных. Как правило, уровень шумов в измеряемых спектрах не превышал 0.1%

В данной работе в качестве детекторов рентгеновского излучения используются заполняемые ионизационные камеры. Ионизационные камеры наполняются смесью газов ( $N_2$ , Ar, Xe), для контроля степени поглощения излучения газом внутри камеры, т.к. степень поглощения рентгеновского излучения зависит от концентрации тяжелых инертных газов. При оптимальном заполнении ионизационных камер, примерно 20% падающего излучения должно поглощаться первой ионизационной камерой, а ионизационная камера, расположенная за образцом, должна обеспечивать 80% поглощение рентгеновского излучения.

При проведении измерений рентгеновских спектров поглощения очень важную роль играет методика приготовления образца. Образец должен быть однородным по толщине, поэтому перед измерением исследуемый порошок следует тщательно растолочь в ступке. Также для оптимизации соотношения сигнал-шум следует подбирать толщину образца, оптимальный скачок поглощения рентгеновского излучения при прохождении края поглощения равняется примерно 1. Образцы, содержащие большие концентрации тяжелых элементов, следует разбавлять.

В данной работе приготовление образцов состояло в следующих шагах:

- 1.) размельчение образца в ступке до получения абсолютно однородного порошка;
- 2.) засыпание порошка в кювету толщиной  $\sim 0.5$  мм, оба торца которой ограничены каптоновой пленкой.

### ***3.3 Характеризация кристаллической структуры комплексов методом порошковой рентгеновской дифракции***

Измерения дифрактограмм проводились в геометрии Дебая-Шеррера на пропускание для образцов, приготовленных точно так же, как и для измерения рентгеноабсорбционных спектров. Регистрация дифрагированного излучения осуществлялась с помощью двумерного детектора Fujifilm Imaging Plate. Время экспозиции оптимизировалось с целью получения качественных дифрактограмм и в большинстве случаев составляло 15-20 минут. Для считывания рентгенограмм использовался цифровой считыватель Fujifilm BAS-5000.

Интегрирование по углу двумерных дифрактограмм проводилось программой Fit2D [229]. Фон вычитался в виде полиномиальной функции в программе Fityk [230] путем задания 10-20 точек, лежащих на гладкой фоновой кривой. Следующим шагом было построение модельных дифракционных кривых с помощью программы Crystallographica 1.22c [231] по имеющимся литературным кристаллографическим данным

и их сравнение с экспериментальными данными. Конкретные примеры применения порошковой дифракции в данной работе будут даны ниже.

## ***Глава 4. Исследование локального атомного окружения кристаллических комплексов переходных металлов EXAFS спектроскопией***

В данной части изложены результаты структурного исследования серии комплексов 3d металлов (Co, Ni, Cu) с замещенными порфиринами и их аналогами методом рентгеновской спектроскопии EXAFS. Наряду с кристаллическими комплексами на основе тетрафенилпорфирина (TPP) и октаэтилпорфирина (OEP), также изучены две полиморфные модификации дииминатного комплекса меди  $\text{Cu}(\text{diim})_2$ , незначительно различающиеся молекулярной геометрией. В качестве исходных моделей для уточнения структурных параметров методом EXAFS спектроскопии использовались известные в литературе кристаллографические данные. Во всех случаях фазовый состав образцов подтвержден методом рентгеновской порошковой дифракции. Структурные параметры, полученные из EXAFS спектров, сравнены с параметрами, вычисленными по известным кристаллографическим данным. Дано сравнение двух методик обработки EXAFS спектров, реализованных в программах IFFEFIT [117] и GNXAS [217], применительно к комплексам 3d-металлов с порфиринами и аналогичными молекулами.

### ***4.1 Идентификация фазового состава***

Как было упомянуто в Главе 1, для комплексов порфиринов и их аналогов с 3d-металлами характерен полиморфизм. Идентификация фазового состава образцов проводилась с использованием рентгеновской порошковой дифракции. Дифрактограммы образцов CoTPP, NiTPP и CuTPP измерялись с помощью рентгеночувствительной пластины ImaginePlate при длине волны рентгеновского излучения  $\lambda=1.07\text{\AA}$ . Дифрактограммы образцов CuOEP и NiOEP измерены с помощью пластины ImaginePlate при длине волны рентгеновского излучения  $\lambda=0.69\text{\AA}$ . Дифрактограмма образца CoOEP измерялась линейным изогнутым газовым детектором ИКДО при длине волны  $\lambda=1.07\text{\AA}$ . На Рис.4.1 сопоставлены фрагменты экспериментальных и рассчитанных по известным кристаллографическим данным дифрактограмм. Для большинства случаев наблюдается полное совпадение между экспериментальными и расчетными кривыми, что означает однозначную идентификацию фазового состава образцов. В случае CoTPP не удалось определить фазовый состав образца, есть предположение, что в его состав входят 5-координированные комплексы кобальта с тетрафенилпорфирином и молекулами растворителя. Также в образцах NiOEP и CoOEP присутствует некоторое количество

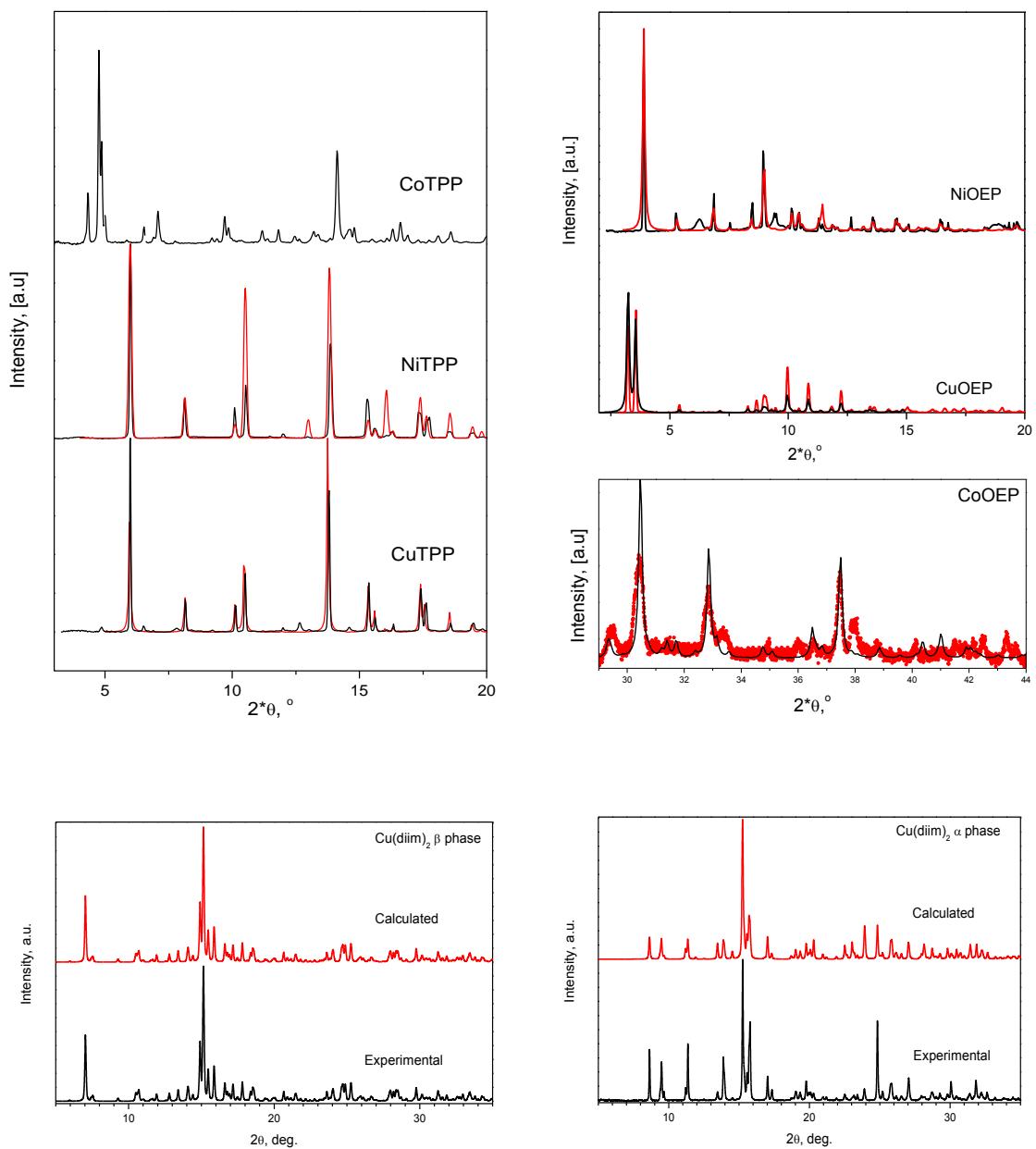


Рис.4.1. Фрагменты экспериментальных (показаны черным цветом) и расчетных дифрактограмм (показаны красным цветом) серии кристаллических образцов МТРР, МОЕР и двух кристаллографических фаз диимината меди  $\text{Cu}(\text{diim})_2$ .

примесей, о чем свидетельствует наличие пиков в дифрактограммах, которые не описываются расчетными кривыми.

Проведено также дифракционное исследование дииминатного комплекса меди в виде двух полиморфов разного цвета: кристаллы  $\alpha$ -полиморфа окрашены в зеленый цвет, а  $\beta$ -полиморфа в красный. Для двух последних комплексов выполнены подгонки экспериментальных дифрактограмм по методу Ритвельда.

Литературные кристаллографические параметры анализируемых комплексов [36,31,232,233,16] в соответствии с фазовой идентификацией по результатам рентгеновской порошковой дифракции представлены в Таблице 4.1. В случае комплекса СоTPP при подгонке EXAFS спектров в качестве начальной модели использовалась тетрагональная структура  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -тетрафенилпорфирина кобальта, кристаллографические данные которой также представлены в Таблице 4.1.

Таблица. 4.1. Кристаллографические данные исследуемых комплексов, взятые из литературных данных [36,31,232,233,16,234].

|                    | NiTPP | NiOEP              | CoTPP | CoOEP   | CuTPP | CuOEP  | Cu(diim) <sub>2</sub><br>$\alpha$ фаза | Cu(diim) <sub>2</sub><br>$\beta$ фаза |
|--------------------|-------|--------------------|-------|---------|-------|--------|--|---------------------------------------|
| Симметрия          | I-42d | I4 <sub>1</sub> /a | I-42d | P-1     | I-42d | P-1    | P2 <sub>1</sub> /n                     | P2 <sub>1</sub> /n                    |
| $a, \text{\AA}$    | 15.04 | 14.93              | 15.06 | 13.046  | 15.04 | 13.314 | 8.1027                                 | 11.347                                |
| $b, \text{\AA}$    | 15.04 | 14.93              | 15.06 | 13.217  | 15.04 | 13.392 | 9.7053                                 | 12.862                                |
| $c, \text{\AA}$    | 13.92 | 13.84              | 13.92 | 4.742   | 13.99 | 4.805  | 9.4485                                 | 12.452                                |
| $\alpha, {}^\circ$ | 90.0  | 90.0               | 90.0  | 90.6    | 90.0  | 92.42  | 90.0                                   | 90.0                                  |
| $\beta, {}^\circ$  | 90.0  | 90.0               | 90.0  | 92.555  | 90.0  | 93.38  | 90.608                                 | 115.55                                |
| $\gamma, {}^\circ$ | 90.0  | 90.0               | 90.0  | 113.533 | 90.0  | 113.08 | 90.0                                   | 90.0                                  |

#### **4.2. Измерение спектров EXAFS и их обработка программой Iffefit**

Для всех исследуемых образцов были измерены рентгеновские спектры поглощения согласно методике, описанной в параграфе 3.2. Их первичная обработка проходила соответственно процедурам, изложенным в параграфе 2.3. При измерении спектров калибровка положения монохроматора производилась по максимуму производной спектров поглощения соответствующих металлов в виде фольг или поликристаллических порошков в соответствии с табличными данными. Полученные спектры в энергетической шкале и в шкале импульсов показаны на Рис.4.2. Также на Рис.4.2. показаны извлеченные из экспериментальных спектров Фурье-трансформанты осциллирующих частей рентгеновских спектров, как описано в параграфе 2.3. Визуальное сравнение экспериментальных данных может дать некоторую информацию о схожести и отличии в структурах пар комплексов МТРР-МОЕР. Из визуального сравнения спектров EXAFS можно сделать вывод, что локальная атомная геометрия металла не претерпевает существенных изменений при переходе от тетрафенилпорфиринового к октаэтилпорфириновому комплексу, EXAFS спектры дииминатных комплексов меди в  $\alpha$  и  $\beta$  фазах также обладают схожей структурой.

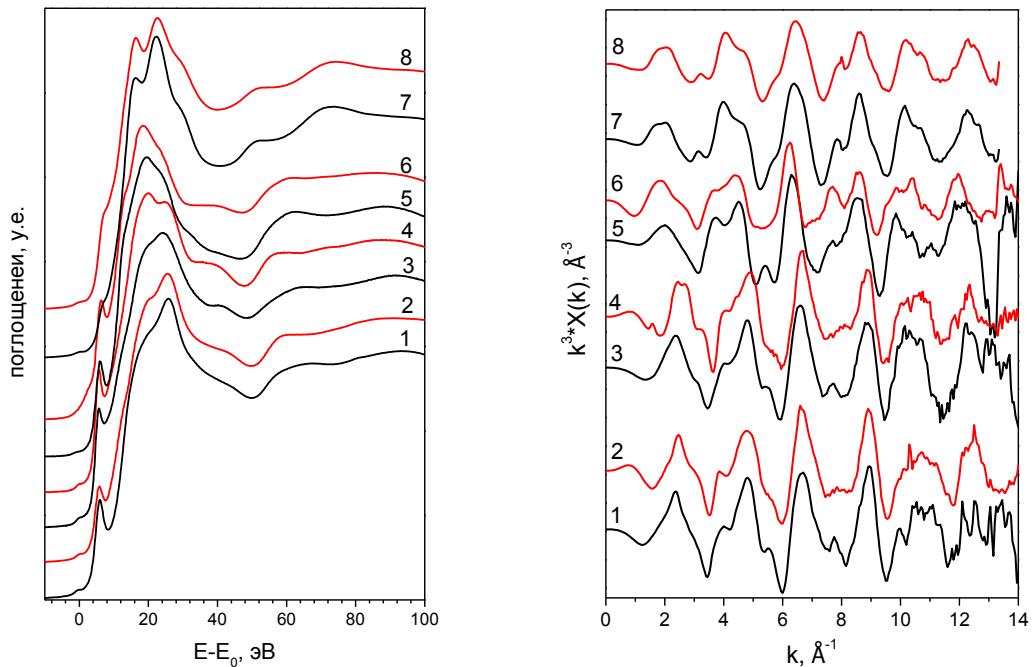


Рис.4.2. Слева показана оклокраевая структура экспериментальных рентгеновских спектров исследуемых кристаллических комплексов: 1-NiTPP, 2-NiOEP, 3-CoTPP, 4-CoOEP, 5-CuTPP, 6-CuOEP, 7-Cu(diim)<sub>2</sub>  $\alpha$  фаза, 8- Cu(diim)<sub>2</sub>  $\beta$  фаза в общей энергетической шкале относительно края поглощения. Справа представлены осциллирующие части рентгеновских спектров, построенная в шкале импульсов.

Значительные изменения в XANES спектрах наблюдаются только для комплексов кобальта.

Далее проводилась моделирование и уточнение параметров модели по экспериментальным спектрам EXAFS. В качестве начальной модели использовались литературные структурные данные для конкретных фаз, доминирование которых было подтверждено результатами дифракции (см. Табл. 4.1). Подгонка спектров осуществлялась в  $R$ -пространстве программой Artemis [117], диапазон по  $k$  выбирался таким образом, чтобы минимизировать искажения Фурье-трансформанты из-за недостаточной статистики сигнал/шум в измеренных спектрах (обычно  $k=2-12 \text{ \AA}^{-1}$ ). Расчет интенсивностей вкладов от различных путей рассеяния в суммарную EXAFS кривую проводился программой FEFF6, в рамках muffin-tin приближения как описано в параграфе 2.2.3.

Так как локальная атомная структура металла в комплексах порфиринатов обладает однотипной структурой (см. Рис.1.2.), то подгонка для образцов, содержащих фрагменты тетрафенилпорфирина и октаэтилпорфирина, проводилась по одной схеме. На

Рис. 4.3. показана схематическая геометрическая структура молекулы тетрафенилпорфирина никеля и обозначения атомов в неэквивалентных позициях. В первую очередь, учитывались однократные пути рассеяния, вносящие максимальный вклад в результирующую кривую, соответствующие первым четырем координационным сферам: 4 атома азота N, 8 атомов углерода C<sub>a</sub>, 4 атома углерода C<sub>m</sub>, 8 атомов углерода C<sub>b</sub>. Далее в модель добавлялись наиболее важные многократные пути рассеяния. Наибольшей интенсивностью характеризуются многократные пути рассеяния на цепочках атомов, показанных на Рис. 4.3.

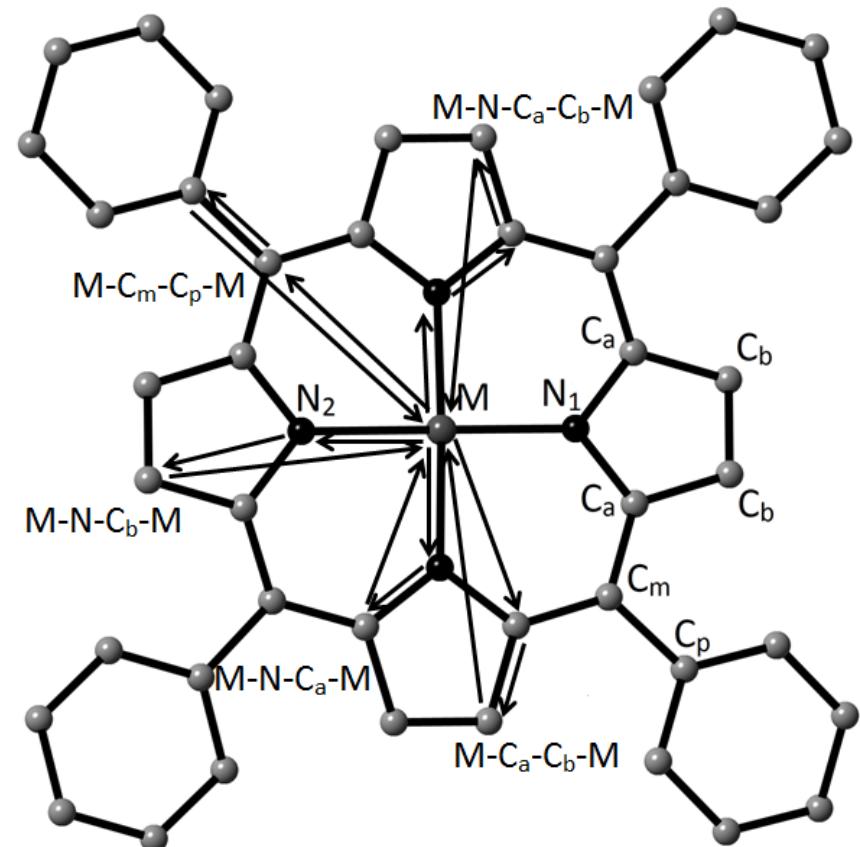


Рис.4.3. Схема геометрической структуры молекулы тетрафенилпорфирина никеля. Показаны обозначения атомов в неэквивалентных позициях, а также многократные пути рассеяния, вносящие наибольший вклад в EXAFS спектр.

Основное различие между сериями образцов МОЕР и МТРР заключается в наличии путей рассеяния, включающих атом C<sub>p</sub> в структуре молекул МТРР. Как было указано в параграфе 2.2.6, в программе Iffefit вклад путей рассеяния в суммарный EXAFS спектр определяется суммарной длинной пути рассеяния и фактором Дебая-Уоллера. Подгонка расчетных спектров к экспериментальным проводилась путем варьирования структурных параметров и параметров, определяющих положение края поглощения, вероятность

одноэлектронных процессов и т.д. Данная методика позволяет определять радиусы координационных сфер и факторы Дебая-Уоллера. Результаты подгонки EXAFS спектров для пар комплексов МТРР-МОЕР показаны в Таблице 4.2, а на Рис. 4.4 сравнены Фурье-трансформанты экспериментальных и модельных спектров.

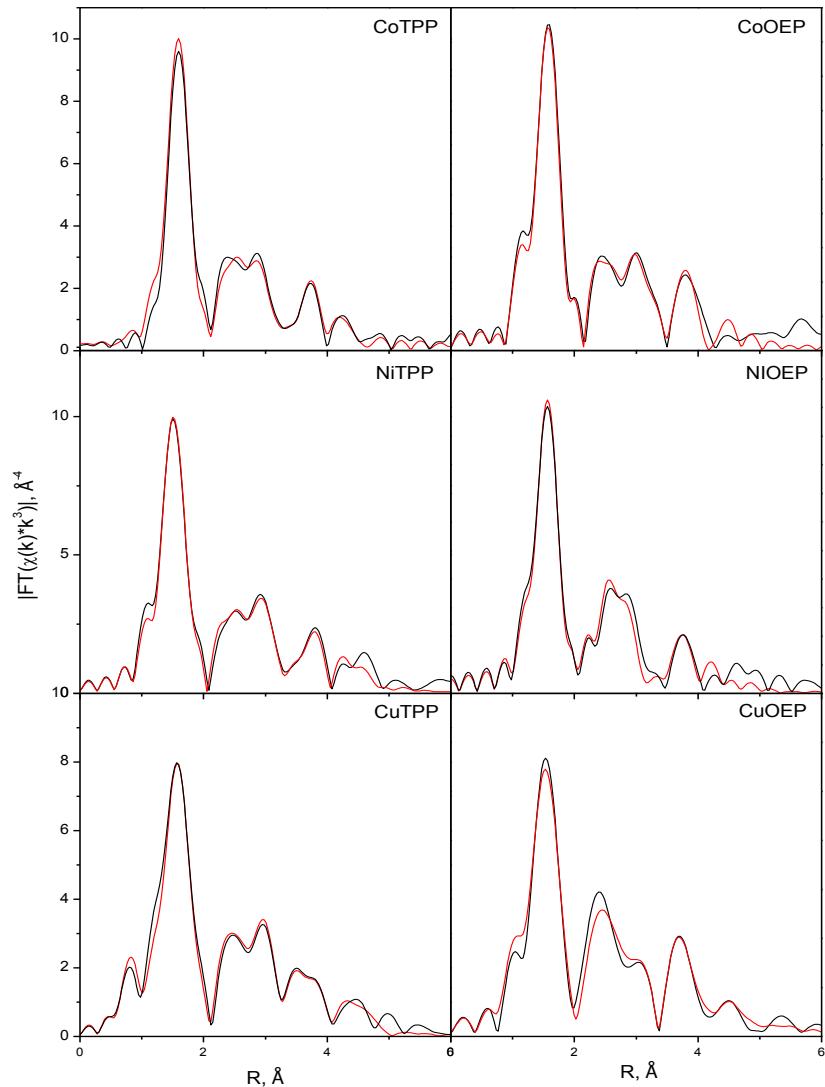


Рис.4.4. Экспериментальные и подогнанные Фурье-трансформанты EXAFS-спектров для серии комплексов МТРР-МОЕР. Чёрным цветом представлены Фурье-трансформанты экспериментальных спектров, красным — Фурье-трансформанты модельных спектров.

Таблица 4.2. Радиусы координационных сфер  $R$  и факторы Дебая-Уоллера  $\sigma^2$  по результатам подгонки EXAFS спектров программой Iffefit. Значения межатомных расстояний дано в  $\text{\AA}$ , значения факторов Дебая-Уоллера даны в  $10^{-3} \text{\AA}^2$ .

| комплекс | M-N  |      |            | M-C <sub>a</sub> |      |            | M-C <sub>m</sub> |      |            | M-C <sub>b</sub> |      |            |
|----------|------|------|------------|------------------|------|------------|------------------|------|------------|------------------|------|------------|
|          | PCA  |      | EXAFS      | PCA              |      | EXAFS      | PCA              |      | EXAFS      | PCA              |      | EXAFS      |
|          | $R$  | $R$  | $\sigma^2$ | $R$              | $R$  | $\sigma^2$ | $R$              | $R$  | $\sigma^2$ | $R$              | $R$  | $\sigma^2$ |
| CoOEP    | 1.97 | 1.97 | 4          | 3.01             | 3.01 | 7          | 3.39             | 3.34 | 7          | 4.25             | 4.14 | 7          |
| CoTPP    | 1.95 | 1.97 | 2          | 3.00             | 2.99 | 3          | 3.40             | 3.39 | 2          | 4.21             | 4.20 | 2          |
| NiOEP    | 1.93 | 1.94 | 3          | 2.98             | 2.96 | 4          | 3.36             | 3.30 | 4          | 4.22             | 4.32 | 6          |
| NiTPP    | 1.93 | 1.93 | 3          | 2.97             | 2.97 | 6          | 3.38             | 3.32 | 2          | 4.19             | 4.16 | 3          |
| CuOEP    | 2.00 | 1.98 | 2.5        | 3.04             | 3.02 | 4          | 3.39             | 3.41 | 2          | 4.27             | 4.35 | 4          |
| CuTPP    | 1.98 | 2.00 | 3          | 3.00             | 3.01 | 3.5        | 3.40             | 3.39 | 3          | 4.22             | 4.18 | 5          |

Аналогичным образом были обработаны экспериментальные EXAFS спектры дииминатных комплексов меди в двух кристаллографических фазах. Общая структура молекулы дииминатного комплекса и обозначения атомов в неэквивалентных позициях показаны на Рис.4.5. В подгонке EXAFS спектра в первую очередь учитывались однократные пути рассеяния на ближайших атомах к металлоцентру, затем для более полного описания структуры рентгеновского спектра поглощения добавлялись многократные пути рассеяния: Cu-N-C<sub>1</sub>, Cu-C<sub>2</sub>-F<sub>1</sub>, Cu-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> и Cu-N-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>. По результатам подгонки определены радиусы координационных сфер и факторы Дебая-Уоллера. Результаты подгонки EXAFS спектров показаны на Рис.4.6. и в Таблице 4.3.

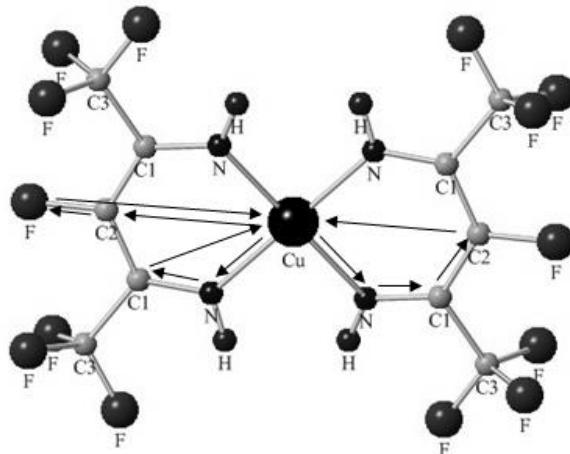


Рис.4.5. Схема геометрической структуры дииминатного комплекса меди и обозначения атомов в неэквивалентных позициях.

Таблица 4.3. Радиусы координационных сфер  $R$  и факторы Дебая-Уоллера  $\sigma^2$  по результатам подгонки EXAFS спектров программой Iffefit. Значения межатомных расстояний дано в  $\text{\AA}$ , значения факторов Дебая-Уоллера даны в  $10^{-3} \text{\AA}^2$ .

| комплекс                            | Cu-N |      |            | Cu-C <sub>1</sub> |      |            | Cu-C <sub>2</sub> |      |            | Cu-C <sub>3</sub> |      |            |
|-------------------------------------|------|------|------------|-------------------|------|------------|-------------------|------|------------|-------------------|------|------------|
|                                     | PCA  |      | EXAFS      | PCA               |      | EXAFS      | PCA               |      | EXAFS      | PCA               |      | EXAFS      |
|                                     | R    | R    | $\sigma^2$ | R                 | R    | $\sigma^2$ | R                 | R    | $\sigma^2$ | R                 | R    | $\sigma^2$ |
| Cu(diim) <sub>2</sub> $\alpha$ фаза | 1.95 | 1.94 | 2          | 2.95              | 2.92 | 4          | 3.32              | 3.28 | 2          | 4.36              | 4.43 | 4          |
| Cu(diim) <sub>2</sub> $\beta$ фаза  | 1.94 | 1.94 | 2          | 2.94              | 2.84 | 3          | 3.30              | 3.24 | 2          | 4.32              | 4.42 | 4          |

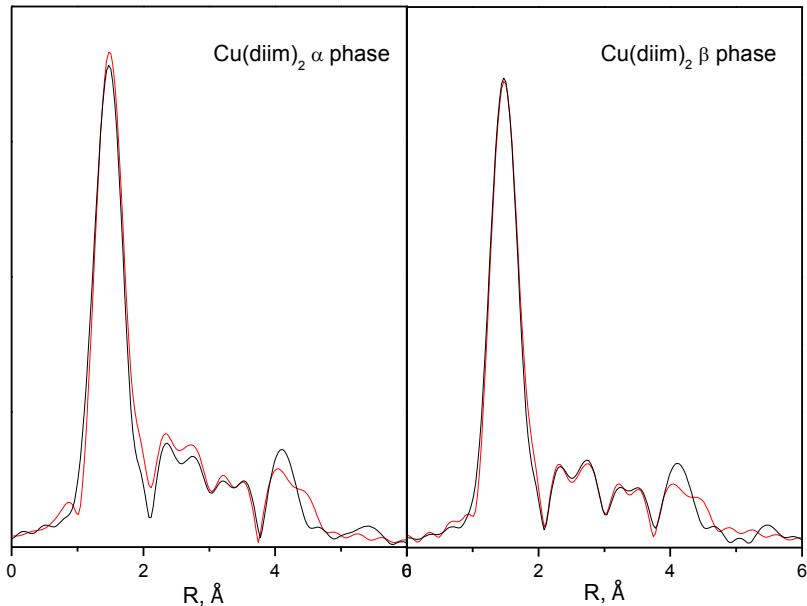


Рис.4.6. Фурье-трансформанты экспериментальных и подогнанных EXAFS-спектров для дииминатных комплексов меди Cu(diim)<sub>2</sub>. Черным цветом показаны Фурье-трансформанты экспериментальных спектров, красным — Фурье-трансформанты модельных спектров.

Таким образом, методом рентгеноабсорбционной спектроскопии EXAFS определены радиусы и факторы Дебая-Уоллера ближайших к металлоцентру координационных сфер для серии комплексов, сходных по геометрии локального атомного окружения металла. Данные полученные методом EXAFS сравнены с известными рентгеноструктурными данными. Радиусы координационных сфер, определенные методом EXAFS, находятся в согласии с рентгеноструктурными данными, и относительная величина их отклонения составляет 2-3%, с наибольшей точностью метод EXAFS позволяет определять радиус ближайшей координационной сферы. Однако, данный подход, реализованный в программе Iffefit, не дает возможности получить информацию о трехмерной структуре исследуемых образцов. Например, данный подход

не позволяет различить конфигурации дииминатного комплекса в полиморфах, и установить отклонения геометрии молекулы от строгой планарности. В следующем параграфе представлены результаты обработки экспериментальных данных программой GNXAS, в которой используется методика, позволяющая получать информацию не только о радиусах координационных сфер, но и о некоторых валентных углах. Сопоставление и обсуждение результатов, полученных в результате подгонки EXAFS спектров в рамках этих двух программ, будет дано в параграфе 4.4.

### ***4.3. Обработка экспериментальных спектров EXAFS программой GNXAS***

Подход к подгонке экспериментальных спектров, реализованный в программе GNXAS, был применен для уточнения структурных параметров металлоцентров в серии комплексов МТРР-МОЕР и двух полиморфов диимината меди  $\text{Cu}(\text{diim})_2$   $\alpha$  и  $\beta$ . Вклады путей рассеяния рассчитывались на основе известных кристаллографических параметров. Далее проводился анализ значимости различных вкладов, а теоретический спектр EXAFS представлялся как их сумма. Подгонка теоретического спектра проводилась непосредственно к экспериментальному спектру без какой либо предварительной обработки (вычитание фона, нормализация, Фурье-фильтрация и т.д.). Полученные структурные параметры сравнены с кристаллографическими данными. Точность определения угловых параметров по данной процедуре была оценена по характерным изменениям R-фактора при варьировании данного параметра в определенных пределах.

#### ***4.3.1. Результаты подгонки EXAFS спектров кристаллических комплексов порфиринатов 3d-металлов программой GNXAS***

Как было сказано в параграфе 2.2.6, в программе GNXAS весь кластер атомов представляется в виде 2-, 3-, 4-атомных группировок, и для каждой такой группировки рассчитываются индивидуальные вклады в EXAFS спектр. Абсолютно строгое исчерпывающее описание строение порфиринатного фрагмента требует рассмотрения очень большого количества путей рассеяния фотоэлектрона различной кратности, поэтому для оптимизации процедуры расчета на первом этапе необходимо выделить те из них, которые вносят наиболее существенный вклад в суммарный спектр EXAFS, и на их основе задать составные атомные группировки необходимые и достаточные для корректного описания спектра.

Анализируя вклады различных групп атомов в спектр EXAFS, можно выделить три независимых молекулярных фрагмента, дающих наибольший вклад в осцилирующую часть рентгеновского спектра: Ni, N, C<sub>a</sub>, C<sub>b</sub>; Ni, C<sub>m</sub>, C<sub>p</sub>; Ni, N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub>. При этом в процессе подгонки варьируются расстояния между соседними атомами и некоторые валентные углы. Соответствующие фрагменты и связанные с ними структурные параметры показаны на Рис.4.7. Преимущество задания геометрии путей рассеяния на основе таких мини-кластеров состоит в том, что длины всех путей рассеяния определяются согласованно единым набором структурных параметров. При этом возможно задание математических связей между структурными параметрами для получения достоверной информации о длинах химических связей, которые не определяются непосредственно в процессе подгонки, например C<sub>b</sub>-C<sub>b</sub>.

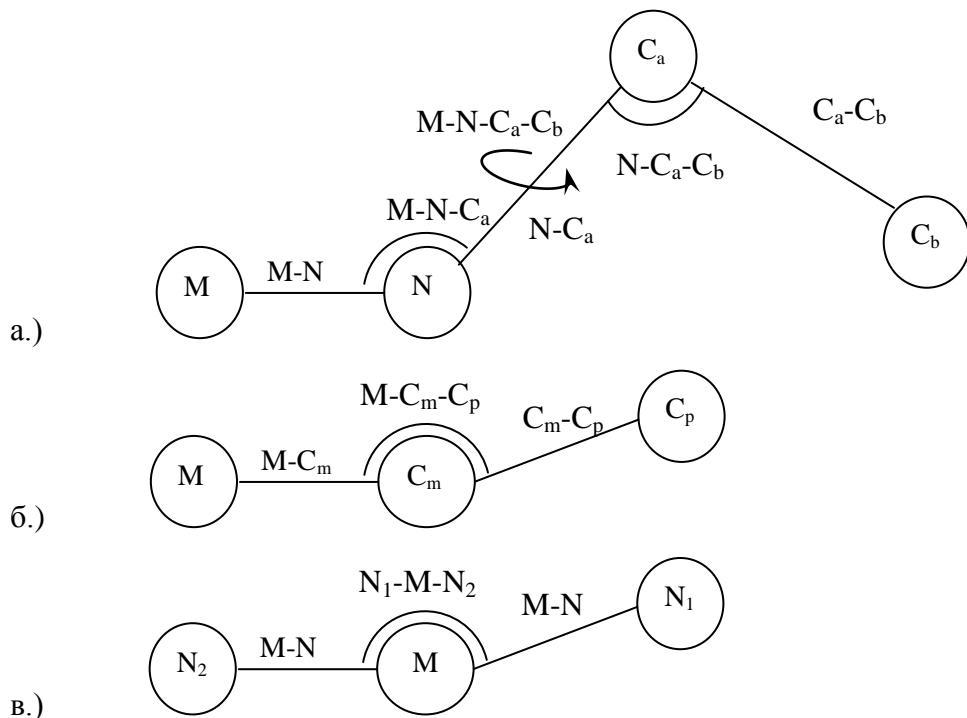


Рис.4.7. Молекулярные фрагменты, дающие значимые вклады в EXAFS спектр. Также показаны обозначения атомов и подгоняемых параметров: а.) длины химических связей M-N, N-C<sub>a</sub>, C<sub>a</sub>-C<sub>b</sub>, углы между химическими связями M-N-C<sub>a</sub>, N-C<sub>a</sub>-C<sub>b</sub>, а также двугранный угол M-N-C<sub>a</sub>-C<sub>b</sub>, определяющий отклонение атома C<sub>b</sub> от плоскости атомов M, N, C<sub>a</sub> для структуры; б.) длины химических связей M-C<sub>m</sub>, C<sub>p</sub>-C<sub>m</sub> и угол M-C<sub>p</sub>-C<sub>m</sub> для группы атомов M, C<sub>m</sub>, C<sub>p</sub>; в.) для группы атомов M, N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub> показана длина связи M-N и угол искажения ближайшего атомного окружения атома металла, определяющегося углом N<sub>1</sub>-M-N<sub>2</sub>.

Для определения двухатомного кластера необходимо и достаточно задать расстояние между атомами  $r$  и среднеквадратичное отклонение  $\sigma_{12}^2$  этого расстояния, т.е. учет однократных путей рассеяния позволяет определить только расстояния между поглощающим и рассеивающим атомами. Многократные пути рассеяния зависят не только от межатомных расстояний, но и от валентных углов. При наличии многократных путей большой интенсивности, соизмеримой с интенсивностями однократных путей, появляется возможность определять углы между химическими связями, а при учете путей рассеяния кратности 4 возможно определить трехмерную конфигурацию кластера атомов, состоящего из 4 атомов. Точность определения угловых параметров напрямую зависит от величины вклада определенных многократных путей в суммарную кривую EXAFS спектра. На рис.4.8. показаны расчетные интенсивности всех путей (многократные пути рассеяния схематично показаны на Рис.4.3), интенсивности которых вносят значимый вклад в результирующий EXAFS спектр. Интенсивность большинства представленных многократных путей соизмерима с интенсивностями однократных, поэтому данный подход позволяет достаточно точно определять угловые параметры.

Таким образом, порфириновое кольцо молекулы разбито на 8 несвязанных между собой цепочек атомов  $M-N-C_a-C_b$ . Для получения достоверной структурной информации необходимо ввести связи между этими структурными составляющими. С этой целью были введены дополнительные параметры, характеризующие расстояния между атомами углерода в эквивалентных позициях:  $C_a-C_a$  и  $C_b-C_b$ , а также параметр равный синусу разности углов  $M-N-C_a$  и  $N-C_a-C_b$ . На основе этих параметров, а также параметров расстояний  $M-N$ ,  $M-N-C_a$  (углы задавались в градусах) с использованием разложения в ряд Тейлора определялись недостающие длины связей и углы для задания цепочки  $M-N-C_a-C_b$ :

$$N - C_a = 6.086514 * \frac{C_a - C_a}{2} - 0.092577 * M - N - C_a * \frac{C_b - C_b}{2} + \\ + 0.000429224 * M - N - C_a^2 * \frac{C_b - C_b}{2},$$

$$C_a - C_b = \frac{C_b - C_b}{2\sin(M - N - C_a - N - C_a - C_b)} - \frac{C_a - C_a}{2\sin(M - N - C_a - N - C_a - C_b)},$$

$$N - C_a - C_b = M - N - C_a + 0.51708 - 59.913724 * \sin(M - N - C_a - N - C_a - C_b).$$

В процессе минимизации невязки экспериментальная кривая-расчет варьируемыми параметрами также являются расстояния  $C_a-C_a$ ,  $C_b-C_b$ , и на их основе вычисляются длины химических связей  $N-C_a$ ,  $C_a-C_b$  и угол  $N-C_a-C_b$ . Данные параметры обладают большой жесткостью и поэтому слабо меняются при переходе от одного комплекса к другому. В

таблице 4.3 показаны результаты для определения межатомного расстояния  $C_b$ - $C_b$ . Как видно, данная методика обработки экспериментальных данных позволяет определять даже те межатомные расстояния, которые непосредственно не входят в определение путей рассеяния.

Помимо структурных параметров в процессе подгонки варьировались неструктурные параметры определяющие положение края поглощения  $E_0$ , вероятность строго одноэлектронных процессов  $S_0$ , а также параметры, определяющие послекраевой фон. Для большинства спектров послекраевой фон аппроксимировался сплайном порядка 6, 6, 4, определенным в точках 60, 270, 450 и 620 эВ за краем поглощения (с небольшими вариациями от спектра к спектру). В процессе подгонки координационные числа были зафиксированы. Качество подгонки определяется R-фактором, определенным в параграфе 2.2.6, его характерные значения не превышают  $2 \cdot 10^{-6}$ .

В таблице 4.4. представлены результаты подгонки EXAFS спектров для серии порфиринатов металлов. Также на рис.4.9 представлены экспериментальные и подогнанные спектры в импульсном пространстве и их Фурье-трансформанты.

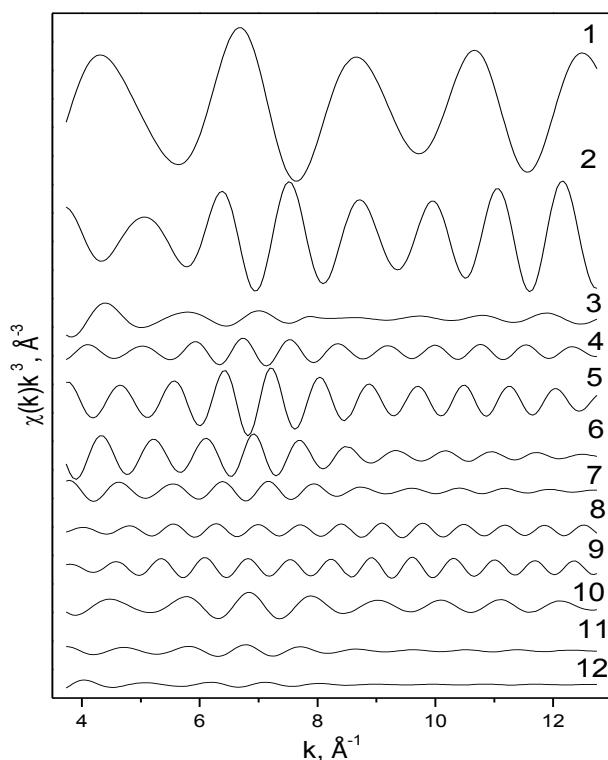


Рис.4.8. Вклады путей рассеяния (1 – Ni-N; 2 – Ni- $C_a$ -Ni; 3 – Ni-N- $C_a$ -Ni; 4 – Ni- $C_b$ -Ni; 5 – Ni-N- $C_b$ -Ni; 6 – Ni-N- $C_a$ - $C_b$ -Ni; 7 – Ni- $C_a$ - $C_b$ -Ni; 8 – Ni- $C_m$ - $C_p$ -Ni; 9 – Ni- $C_m$ - $C_p$ - $C_m$ -Ni; 10 – Ni- $C_m$ -Ni; 11 – Ni- $N_1$ - $N_2$ -Ni; 12 – Ni- $N_1$ -Ni-Ni- $N_2$ -Ni), учет которых необходим и достаточен для воспроизведения экспериментального спектра.

Таблица 4.4. Оптимизированные по спектрам EXAFS значения структурных параметров для серии кристаллических порфиринатов и их сопоставление с рентгеноструктурными данными.

|                                    |       | CoOEP | CoTPP | NiOEP | NiTPP | CuOEP | CuTPP |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| M-N                                | EXAFS | 2.00  | 1.93  | 1.94  | 1.92  | 2.04  | 1.99  |
|                                    | XRD   | 1.97  | 1.95  | 1.93  | 1.93  | 2.00  | 1.98  |
| M-C <sub>a</sub>                   | EXAFS | 3.08  | 3.03  | 3.04  | 3.02  | 3.10  | 3.06  |
|                                    | XRD   | 3.01  | 3.00  | 2.98  | 2.97  | 3.04  | 3.01  |
| M-N-C <sub>a</sub>                 | EXAFS | 129   | 129   | 129   | 129   | 128   | 129   |
|                                    | XRD   | 127   | 127   | 127   | 127   | 126   | 126   |
| N-C <sub>a</sub>                   | EXAFS | 1.39  | 1.42  | 1.41  | 1.41  | 1.40  | 1.40  |
|                                    | XRD   | 1.37  | 1.38  | 1.39  | 1.38  | 1.39  | 1.39  |
| M-C <sub>b</sub>                   | EXAFS | 4.37  | 4.27  | 4.30  | 4.25  | 4.40  | 4.27  |
|                                    | XRD   | 4.25  | 4.22  | 4.22  | 4.19  | 4.28  | 4.22  |
| N-C <sub>a</sub> -C <sub>b</sub>   | EXAFS | 113   | 112   | 114   | 111   | 111   | 112   |
|                                    | XRD   | 111   | 110   | 111   | 110   | 109   | 108   |
| M-N-C <sub>a</sub> -C <sub>b</sub> | EXAFS | 180   | 163   | 180   | 180   | 179   | 171   |
|                                    | XRD   | 177   | 177   | 178   | 177   | 178   | 174   |
| C <sub>a</sub> -C <sub>b</sub>     | EXAFS | 1.49  | 1.47  | 1.47  | 1.46  | 1.52  | 1.43  |
|                                    | XRD   | 1.45  | 1.44  | 1.45  | 1.43  | 1.46  | 1.44  |
| M-C <sub>m</sub>                   | EXAFS | 3.30  | 3.29  | 3.33  | 3.28  | 3.27  | 3.31  |
|                                    | XRD   | 3.39  | 3.40  | 3.36  | 3.38  | 3.39  | 3.40  |
| C <sub>m</sub> -C <sub>p</sub>     | EXAFS | -     | 1.69  | -     | 1.60  | -     | 1.64  |
|                                    | XRD   | -     | 1.50  | -     | 1.49  | -     | 1.49  |
| M-C <sub>m</sub> -C <sub>p</sub>   | EXAFS | -     | 173   | -     | 177   | -     | 180   |
|                                    | XRD   | -     | 174   | -     | 174   | -     | 174   |
| N <sub>1</sub> -M-N <sub>2</sub>   | EXAFS | 180   | 180   | 180   | 180   | 180   | 171   |
|                                    | XRD   | 180   | 179   | 180   | 179   | 180   | 177   |
| C <sub>b</sub> -C <sub>b</sub>     | EXAFS | 1.35  | 1.36  | 1.38  | 1.32  | 1.35  | 1.31  |
|                                    | XRD   | 1.36  | 1.35  | 1.33  | 1.34  | 1.34  | 1.34  |

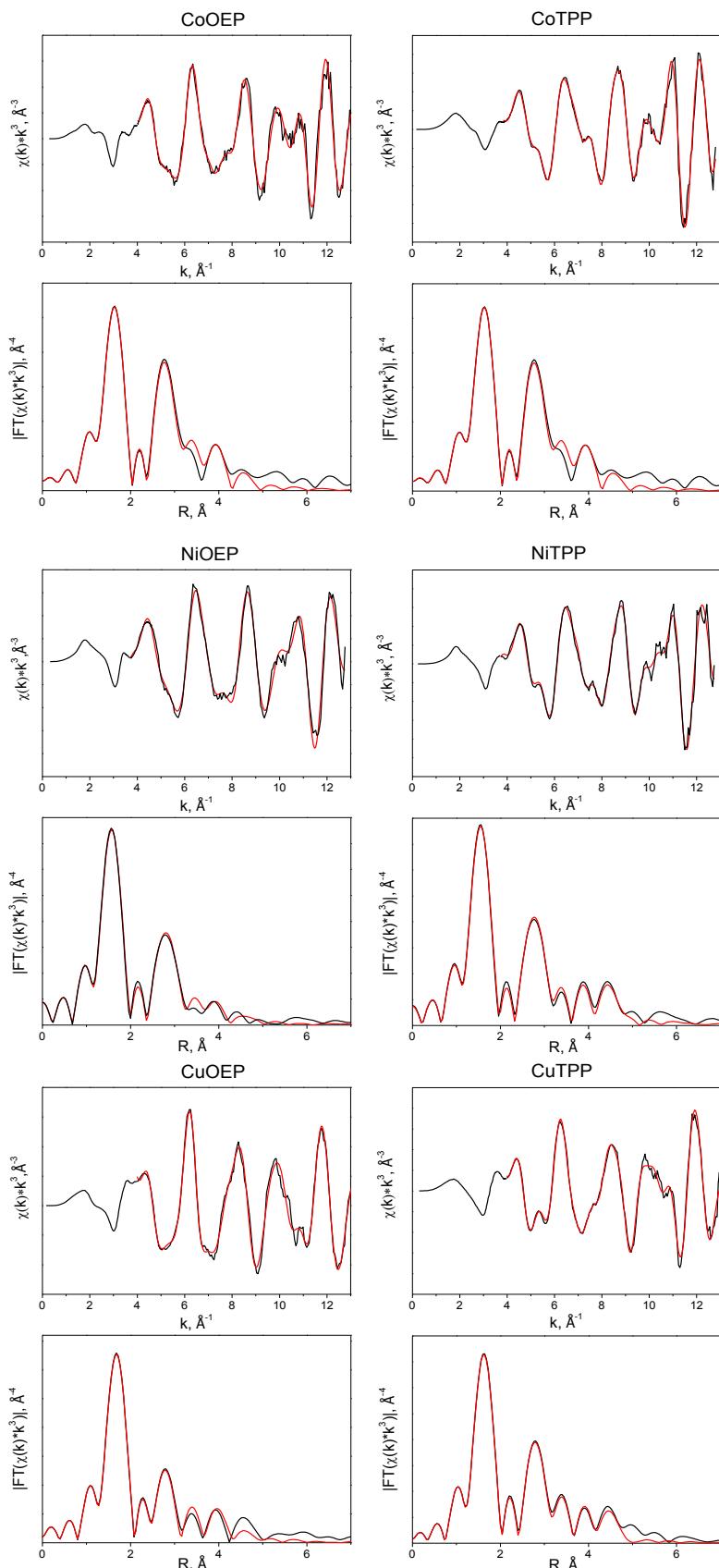


Рис.4.9. Сравнение осциллирующих частей экспериментальных и оптимизированных спектров и их Фурье-преобразований для серии кристаллических комплексов МОЕР и МТТРР.

Важным методическим вопросом использования спектров EXAFS для анализа молекулярной геометрии комплексов является оценка точности определения параметров. Очевидно, что вид модельного спектра EXAFS по-разному меняется при варьировании того или иного структурного параметра. Мы предполагаем, что чем сильнее расчетный спектр изменяется при небольшой вариации структурного параметра, тем с более высокой точностью можно найти его оптимально значение. Анализ влияния варьируемых параметров на EXAFS спектр проводился следующим образом: все параметры фиксировались на оптимальных значениях, при этом рассчитывались значения R-факторов при систематическом варьировании одного из параметров. Угловые параметры варьировались таким образом, чтобы сохранялись значения межатомных расстояний. Было принято, что статистически значимым является повышение R-фактора на 20%.

Результаты некоторых подобных расчетов показаны на рис.4.10. На рис.4.10а показана зависимость Фурье-трансформанты спектра EXAFS от валентного угла Ni-N-C<sub>a</sub> при атоме азота. Оптимальное значение, соответствующее минимуму R-фактора, равно 128°. При изменении угла Ni-N-C<sub>a</sub> значимо изменяются пики Фурье-трансформанты на 2.8 Å и 3.9 Å. Пик на 2.8 Å формируется суперпозицией вкладов однократного пути Ni-C<sub>a</sub> и двукратного пути Ni-N-C<sub>a</sub>, а интенсивность вклада многократного рассеяния зависит от валентного угла. Пик при R=3.9 Å соответствует многократному пути рассеяния Ni-C<sub>a</sub>-C<sub>b</sub>-Ni, который также зависит от угла Ni-N-C<sub>a</sub>. Аналогичная ситуация наблюдается с углом Ni-C<sub>p</sub>-C<sub>m</sub>, только изменениям подвержен пик с координатой 4.5 Å.

Наш анализ подтверждает известный факт, что интенсивность путей многократного рассеяния максимальна, когда рассеивающие атомы образуют коллинеарный или почти коллинеарный фрагмент. Тем не менее, даже для более общего случая неколлинеарного фрагмента модельные спектры EXAFS «чувствуют» вариации угловых параметров. Статистически значимое ухудшение R-фактора наблюдается при отклонении угла Ni-N-C<sub>a</sub> от оптимального значения на ±2°, что может быть принято за номинальную точность определения данного параметра.

Аналогичная оценка для угла Ni-C<sub>p</sub>-C<sub>m</sub> с оптимальным значением 180° дает (рис.4.10б) номинальную точность ±5°. Подобная процедура оценки номинальной точности по зависимости R-фактора была применена к широкому набору структурных параметров, включая межатомные расстояния M-N и N-C<sub>a</sub>, а также углы N<sub>1</sub>-Ni-N<sub>2</sub>, Ni-N-C<sub>a</sub>-C<sub>b</sub>. Было получено, что повышение R-фактора на 20% достигается при отклонении длин связей Ni-N и N-C<sub>a</sub> на ±0.01 Å для угла N<sub>1</sub>-Ni-N<sub>2</sub> ±15°, а для угла M-N-C<sub>a</sub>-C<sub>b</sub> на ±20°.

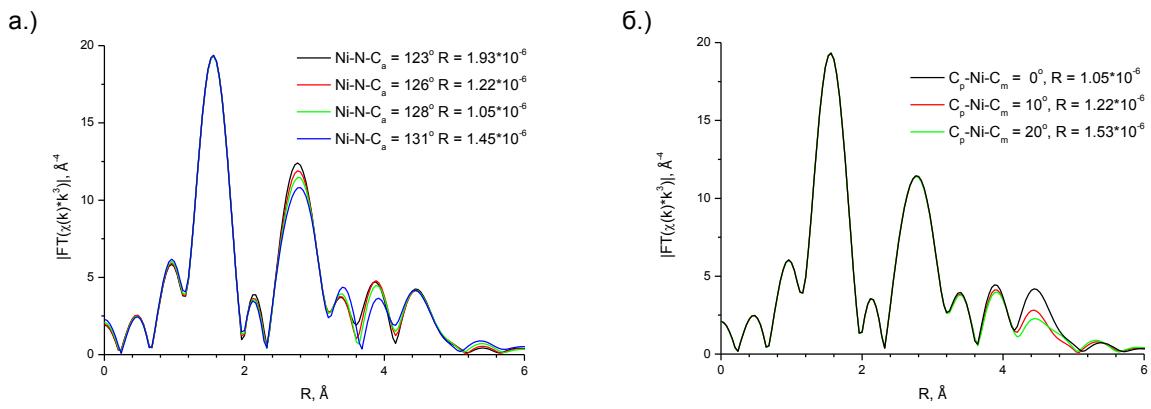


Рис.4.10. Анализ зависимости расчетных Фурье-трансформант от угловых параметров: а.) Ni-N-C<sub>a</sub>; б.) Ni-C<sub>p</sub>-C<sub>m</sub>.

#### 4.3.2. Обработка EXAFS спектров для дииминатных комплексов меди в программе GNXAS

Как показывает опыт обработки рентгеновских спектров EXAFS для порфиринатных комплексов, для корректного описания экспериментальных данных абсолютно необходимо учитывать многократные пути рассеяния [37]. Наличие большого количества значимых путей рассеяния требует задания с целью оптимизации большого числа параметров. Однако учет математических связей между геометрическими параметрами разных координационных сфер и высокая точечная симметрия молекулы позволяют существенно сократить число варьируемых параметров. Алгоритм подгонки модельной кривой EXAFS спектра к экспериментальному, отработанный на кристаллических комплексах, был применен и для определения структурных параметров двух полиморфов диимината меди, в которых атом меди имеет приблизительно плоскоквадратное окружение CuN<sub>4</sub>, как и в порфиринатах. Непосредственно для тех же образцов, которые использовались для измерения спектров EXAFS, были измерены и порошковые дифрактограммы, и для них был проведен полнопрофильный анализ по методу Ритвельда. Цель данного этапа работы состояла в анализе граничных возможностей EXAFS спектроскопии в определении параметров трехмерной геометрии комплексов, поскольку исследованные образцы имели строго одинаковый химический состав, при этом кристаллические структуры полиморфов различались существенно за счет значительной перестройки топологии межмолекулярных взаимодействий, а вот различия в молекулярной геометрии были относительно малыми.

На Рис.4.5. показан скелет молекулы диимината меди(II). Молекула обладает точечной симметрией C<sub>i</sub>. В центре находится атом меди, ближайшее окружение которого

состоит из четырех атомов азота в вершинах искаженного квадрата. Было показано, что помимо однократных путей рассеяния существенный вклад в формирование EXAFS сигнала вносят также многократные пути Cu-N-C<sub>1</sub>-Cu, Cu-C<sub>2</sub>-F-Cu, а также совокупность многократных путей, включающих атомы Cu, N, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>.

В процессе подгонки использовалось минимальное необходимое, но достаточное количество параметров для задания геометрии молекулы. Например, определение геометрии миникластера Cu-C<sub>1</sub>-N однозначно определяет следующие вклады в кривую EXAFS: Cu-C<sub>1</sub>-Cu, Cu-N-C<sub>1</sub>-Cu. Межатомное расстояние Cu-C<sub>2</sub> определялось на основе параметров Cu-N, N-C<sub>1</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, Cu-N-C<sub>1</sub>, N-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, Cu-N-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>. На Рис.4.11 представлены вклады путей рассеяния, включенные в уточняемую структурную модель полиморфной модификации  $\alpha_1$ : однократных Cu-N-Cu, Cu-C<sub>1</sub>-Cu, Cu-C<sub>2</sub>-Cu, Cu-C<sub>3</sub>-Cu и многократных Cu-N-C<sub>1</sub>-Cu, Cu-N-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Cu и Cu-N-N-Cu. Из представленных данных видно, что вклад многократных путей рассеяния вполне сопоставим с вкладом однократных для того же интервала межатомных расстояний. Т.е. для подгонки спектров EXAFS существенны многократные пути рассеяния. Кроме того, высокая относительная интенсивность многократных путей рассеяния позволяет рассчитывать на высокую точность определения угловых параметров. В уточняемую модель были также включены однократные пути рассеяния, соответствующие межмолекулярным взаимодействиям.

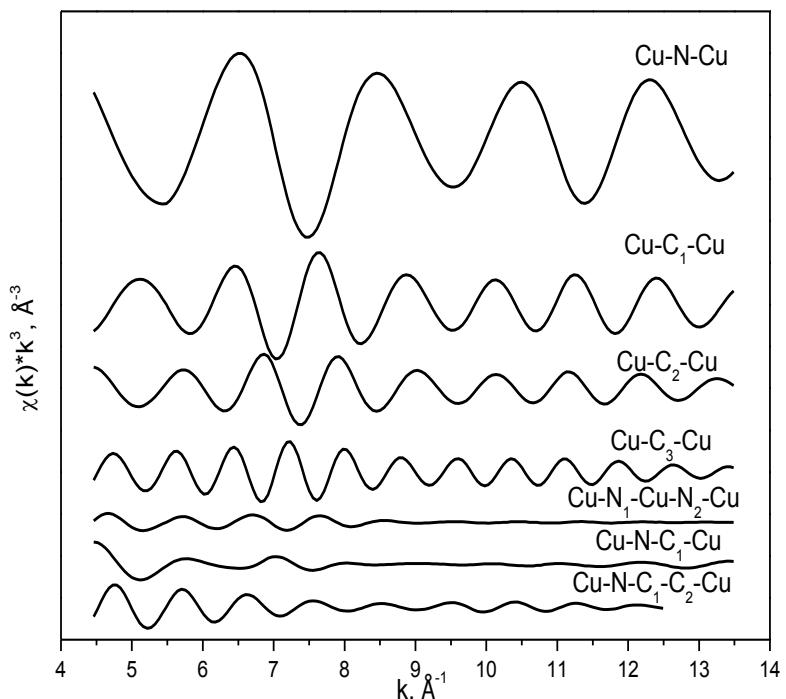


Рис.4.11. Интенсивности путей рассеяния, учет которых необходим для подгонки модельного спектра EXAFS к экспериментальному спектру.

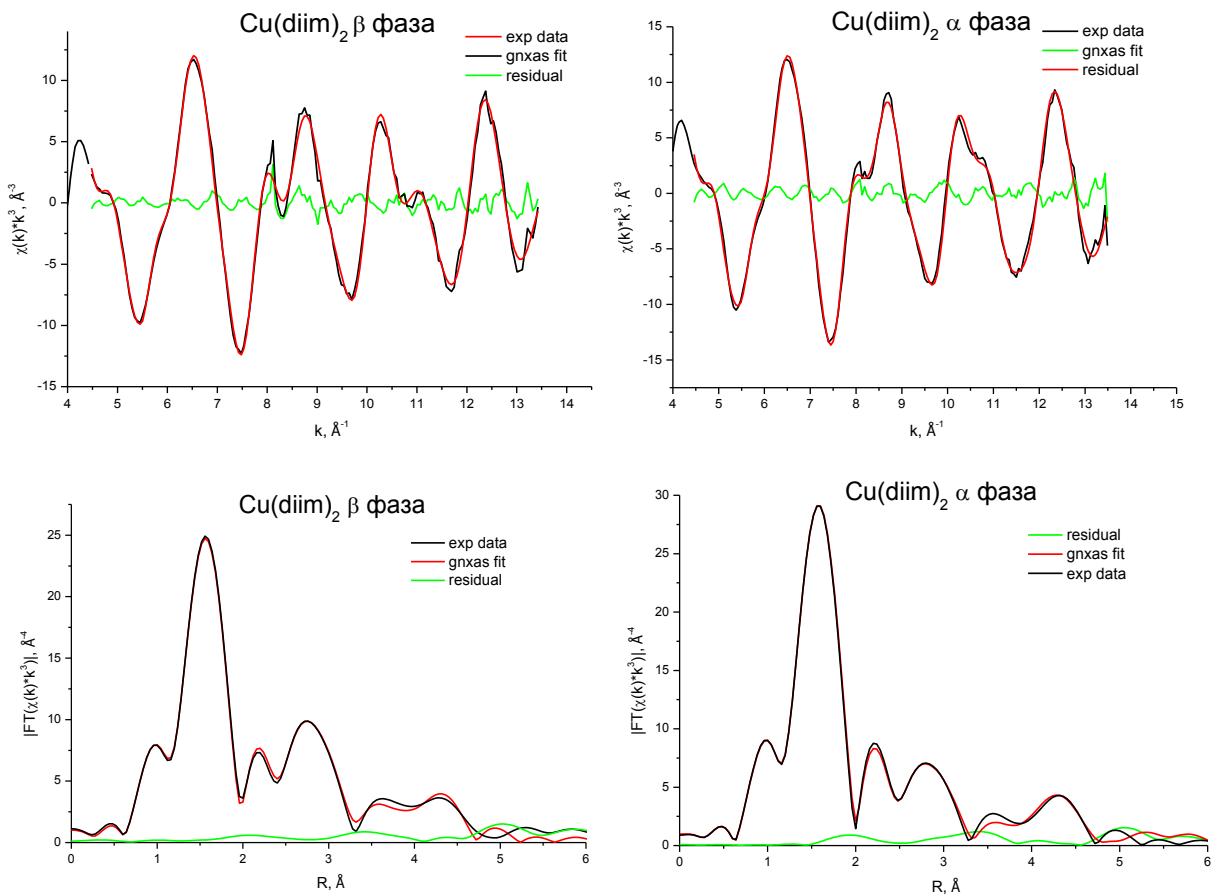


Рис.4.12. Экспериментальные и оптимизированные теоретические EXAFS спектры в импульсном пространстве и их Фурье-преобразования для двух полиморфов диимината меди.

Таблица 4.5. Сравнение структурных параметров из EXAFS и литературных рентгеноструктурных данных.

| параметр                            | $\alpha$ фаза |           | $\beta$ фаза |           |
|-------------------------------------|---------------|-----------|--------------|-----------|
|                                     | EXAFS         | PCA [234] | EXAFS        | PCA [234] |
| Cu-N                                | 1.94          | 1.955     | 1.94         | 1.938     |
| Cu-C <sub>1</sub>                   | 2.95          | 2.95      | 2.94         | 2.935     |
| Cu-C <sub>2</sub>                   | 3.25          | 3.32      | 3.25         | 3.30      |
| Cu-C <sub>3</sub>                   | 4.40          | 4.34      | 4.40         | 4.31      |
| Cu-F                                | 4.82          | 4.68      | 4.87         | 4.67      |
| N-C <sub>1</sub>                    | 1.30          | 1.309     | 1.30         | 1.303     |
| C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>      | 1.42          | 1.390     | 1.411        | 1.38      |
| Cu-N-C <sub>1</sub>                 | 130.6         | 128       | 129.3        | 128.5     |
| N-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>    | 118.9         | 123.7     | 120.1        | 123.7     |
| Cu-C <sub>2</sub> -F <sub>1</sub>   | 177           | 173       | 179.6        | 180       |
| Cu-N-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> | 8.7           | 5.0       | 3.1          | 2.6       |
| N-Cu-N                              | 179.7         | 180.0     | 161.4        | 165       |

Экспериментальные и модельные осциллирующие части EXAFS спектров, а также их Фурье-преобразования показаны на Рис. 4.12. EXAFS спектры удалось подогнать с R-факторами  $R=4.1*10^{-7}$  и  $R=2.0*10^{-7}$  для полиморфов  $\alpha$  и  $\beta$  соответственно. Наиболее важные структурные параметры, полученные в результате обработки EXAFS спектров, представлены в Таблице 4.5.

Особого внимания заслуживают результаты по определению параметров искажения плоской структуры димиината меди, в данном, случае это углы N-Cu-N. Как показано в Табл. 4.5, результаты EXAFS вполне согласуются с рентгеноструктурными данными, что позволяет заключить, что метод EXAFS позволяет определять не только межатомные расстояния, но и некоторые параметры пространственной трехмерной геометрии металлоцентра.

#### ***4.4. Обсуждение результатов***

В целом, процедура обработки спектров EXAFS с корректным учетом вкладов путей многократного рассеяния была применена для 8 разных порфириновых комплексов известной структуры. Систематическое сопоставление результатов с рентгеноструктурными данными позволяет констатировать, что точность определения межатомных расстояний из EXAFS составляет примерно 1%, а точность определения угловых параметров варьирует в интервале  $2^\circ$ - $20^\circ$ . Неодинаковая номинальная точность определения разных геометрических параметров связана с их неэквивалентным влиянием на спектры EXAFS. Эта чувствительность спектров в геометрическим параметрам может быть количественно оценена по изменению фактора невязки при отклонении значения данного структурного параметра от оптимального значения на фиксированную величину. Максимальная чувствительность EXAFS наблюдается для радиуса первой координационной сферы, то есть расстояния металл-азот, минимальная – для торсионных углов, определяющих четырехатомные кластеры и искажения плоскоквадратного локального окружения атома металла. Повысить чувствительности EXAFS к некоторым ключевым параметрам геометрии металлоцентра, таким как угол N-M-N, можно путем совместного использования независимых источников информации из EXAFS и XANES.

## ***Глава 5. Возможности XANES спектроскопии в анализе геометрии комплексов 3d-металлов***

Целью данной главы является оптимизация методов расчета XANES спектров для кристаллических комплексов с известной структурой для расширения возможностей и повышения точности получаемой структурной информации.

Входными данными для теоретических расчетов XANES спектров в программе FEFF являются координаты атомов. В программе FDMNES помимо координат атомов существует возможность также задавать и зарядовые состояния атомов. Использование в качестве входной модели структурных параметров только из EXAFS не позволяет однозначно и с достаточной точностью описать трехмерную структуру. Поэтому в качестве входных параметров для расчетов XANES спектров мы использовали геометрию на основе кристаллографических параметров, после частичной оптимизации методом DFT с наложенными ограничениями на значения параметров, наиболее точно определяемых из EXAFS спектроскопии. Оптимизация методики теоретического расчета спектров подразумевала всесторонний анализ влияния на расчетный спектр неструктурных параметров, и подбор их оптимальных значений. Уточнение некоторых структурных параметров может проводиться методом многомерной интерполяции, реализованным, например, в программе FitIt. Также в данной главе на основе опыта использования EXAFS и XANES для получения параметров геометрии металлоцентра в порфиринатных комплексах с известной кристаллической структурой, предложен алгоритм совместного анализа EXAFS и XANES спектров с привлечением квантово-механических расчетов.

### ***5.1. Квантово-механические расчеты для комплексов МТРР и МОЕР в рамках теории функционала плотности***

С целью уточнения геометрической структуры и получения информации об электронной структуре исследуемых комплексов проведена оптимизация геометрии молекул методом DFT. В некоторых случаях необходимость проведения квантово-механических расчетов продиктована обязательностью определения координат атомов водорода, т.к. в некоторых публикациях с рентгеновскими структурами координаты атомов водорода не приводятся.

Квантово-механические расчеты выполнены программой Firefly [185]. Расчеты проводились в молекулярном приближении с учетом обменно-корреляционного потенциала в форме B3LYP с набором базисных функций cc-pvtz. Такой выбор близок к оптимальному в соответствии с проведенным анализом литературы (параграф 2.1.6.), кроме того он позволяет получать маллигеновские заряды атомов [235], необходимые для расчета XANES спектров. В Таблице 5.1 проведен сравнительный анализ структурных

Таблица 5.1. Сравнение геометрических параметров порфириновых комплексов кобальта, никеля и меди из DFT-оптимизации, из EXAFS и данных рентгеноструктурного анализа. Значения расстояний даны в Å, значения углов даны в градусах.

|                                    |       | CoTPP | CoOEP | NiTPP | NiOEP | CuTPP | CuOEP |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| M-N                                | DFT   | 1.969 | 1.992 | 1.959 | 1.95  | 2.006 | 2.023 |
|                                    | EXAFS | 1.93  | 2.00  | 1.92  | 1.94  | 1.99  | 2.04  |
|                                    | PCA   | 1.948 | 1.975 | 1.931 | 1.93  | 1.98  | 1.97  |
| N-C <sub>a</sub>                   | DFT   | 1.375 | 1.371 | 1.372 | 1.37  | 1.372 | 1.367 |
|                                    | EXAFS | 1.39  | 1.42  | 1.41  | 1.41  | 1.40  | 1.40  |
|                                    | PCA   | 1.387 | 1.372 | 1.377 | 1.387 | 1.386 | 1.369 |
| M-N-C <sub>a</sub>                 | DFT   | 127.0 | 127.5 | 127.5 | 127.1 | 126.5 | 126.8 |
|                                    | EXAFS | 129   | 129   | 129   | 129   | 129   | 128   |
|                                    | PCA   | 127.6 | 127.4 | 127.7 | 127.5 | 126.1 | 127.7 |
| C <sub>a</sub> -C <sub>b</sub>     | DFT   | 1.438 | 1.447 | 1.436 | 1.447 | 1.441 | 1.45  |
|                                    | EXAFS | 1.47  | 1.49  | 1.46  | 1.46  | 1.43  | 1.52  |
|                                    | PCA   | 1.427 | 1.445 | 1.424 | 1.443 | 1.436 | 1.442 |
| M-C <sub>m</sub>                   | DFT   | 3.406 | 3.399 | 3.415 | 3.362 | 3.423 | 3.409 |
|                                    | EXAFS | 3.29  | 3.30  | 3.28  | 3.33  | 3.27  | 3.31  |
|                                    | PCA   | 3.404 | 3.386 | 3.384 | 3.355 | 3.403 | 1.387 |
| N <sub>1</sub> -M-N <sub>2</sub>   | DFT   | 179.8 | 178.1 | 180.0 | 179.7 | 179.6 | 179.5 |
|                                    | EXAFS | 180   | 180   | 180   | 180   | 180   | 171   |
|                                    | PCA   | 178.6 | 180   | 179.2 | 179.7 | 177.5 | 180   |
| C <sub>m1</sub> -M-C <sub>m2</sub> | DFT   | 166.0 | 179.8 | 180.0 | 163.7 | 167.9 | 179.9 |
|                                    | PCA   | 165.7 | 180   | 164.5 | 162   | 165.8 | 180   |
| M-N-C <sub>a</sub> -C <sub>b</sub> | DFT   | 3.3   | 2.9   | 0.0   | 0.5   | 5.1   | 0.3   |
|                                    | EXAFS | 17    | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 9.0   | 1.0   |
|                                    | PCA   | 4.8   | 0.0   | 5.1   | 0.2   | 5.6   | 3.2   |
| Пиррольный<br>угол                 | DFT   | 28.4  | 0.0   | 0.0   | 35    | 25.1  | 0.0   |
|                                    | PCA   | 28.3  | 0.0   | 30    | 35    | 28.1  | 0.0   |

Таблица 5.2. Маллиkenовские заряды атомов в металлопорфириновом фрагменте (обозначения атомов соответствуют Рис. 4.3).

|       | M    | N     | C <sub>a</sub> | C <sub>m</sub> |
|-------|------|-------|----------------|----------------|
| NiTPP | 1.11 | -0.51 | 0.16           | -0.14          |
| NiOEP | 1.13 | -0.51 | 0.09           | -0.01          |
| CoTPP | 1.04 | -0.47 | 0.15           | -0.15          |
| CoOEP | 1.07 | -0.47 | 0.06           | 0.02           |
| CuTPP | 0.90 | -0.50 | 0.20           | -0.25          |
| CuOEP | 0.93 | -0.47 | 0.14           | -0.1           |

параметров кристаллических комплексов по результатам DFT-оптимизации, подгонки EXAFS-спектров и литературным данным рентгеноструктурного анализа.

В целом, полученные нами параметры оптимизированной геометрии металлопорфириновых комплексов неплохо согласуются с литературными результатами DFT-расчетов [236,77,237], а также с рентгеноструктурными данными. Наиболее существенные различия наблюдаются для расстояний металл-азот. Наибольшая расходимость DFT результатов и данными PCA наблюдается для длины химической связи M-N и составляет 0.02-0.05 Å. В то же время для комплексов CoOEP и CuOEP, образующих триклинные кристаллические структуры, различие межатомных расстояний не превышает стандартную точность определения межатомных расстояний из EXAFS, то есть 0.01-0.02 Å. Данное расхождение результатов DFT и EXAFS можно отнести к ограниченным возможностям молекулярного приближения, в котором проводилась оптимизация геометрии. Как было сказано в параграфе 1.1.2, переход от триклинной решетки к тетрагональной сопровождается укорочением длины связи M-N и искажением плоской геометрии порфиринового кольца, что является проявлением сильных межмолекулярных взаимодействий. Поэтому для точного определения расстояния M-N необходимо применять методы, в которых корректно описывается межмолекулярный потенциал. Кроме того, известно, что методы квантовой механики обычно переоценивают длину связи металл-лиганд в комплексах вследствие релятивистских эффектов. Следуя работе [238], эффективная релятивистская поправка вводится по формуле:

$$\Delta R = 17.6 \times 10^{-4} Z^2 \text{ пм}, \quad (4.1)$$

что соответствует величинам 1-2 пм для 3d-металлов.

DFT-анализ выявляет ряд закономерностей в изменении маллиkenовских зарядов при переходе от комплексов никеля к меди, а также от тетрафенилпорфиринатов к октаэтилпорфиринатам. Так, например, максимальный перенос заряда с атома металла на

лиганд характерен для комплексов никеля. Детально зарядовые состояния атомов и их влияние на спектры XANES будут обсуждаться в параграфе 5.4.

## 5.2. Экспериментальные спектры XANES

На рис.5.1 показаны экспериментальные спектры XANES на К-краях 3d-металлов для пар комплексов МОЕР-МТРР. Каждый спектр характеризуется наличием пяти особенностей: А, В, С, Д, Е, которые формируются переходами электрона с 1s уровня атома металла на свободные молекулярные уровни при поглощении фотона. В данном случае хорошо работает дипольное приближение, при котором можно рассматривать переходы только на 4p состояния металла, которые расщепляются при взаимодействии с кристаллическим полем.

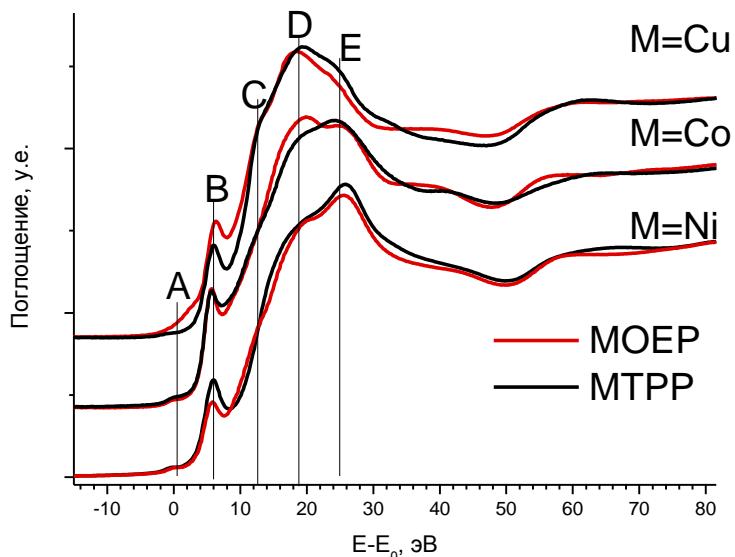


Рис.5.1. Экспериментальные XANES спектры серии комплексов МОЕР-МТРР( $M=Co, Ni, Cu$ ) в совмещенной шкале энергий. Начало отсчета энергетической шкалы совпадает с К-краем поглощения 3d-металлов.

Анализ литературных данных [239], а также наши собственные исследования поляризационной зависимости XANES спектров для текстурированных образцов и расчеты дают следующую интерпретацию спектральных особенностей:

1. предкраевая особенность А соответствует квадрупольному переходу  $1s \rightarrow 3d$ ;
2. особенности В и С сразу за краем поглощения являются результатами перехода  $1s \rightarrow 4p_z$ ;

3. основной край поглощения расщепляется на компоненты D и E, соответствующие переходам  $1s \rightarrow 4p_x + 4p_y$ .

В данной интерпретации подразумевается, что ось z направлена перпендикулярно плоскости порфиринового кольца, а оси x и y лежат в этой плоскости.

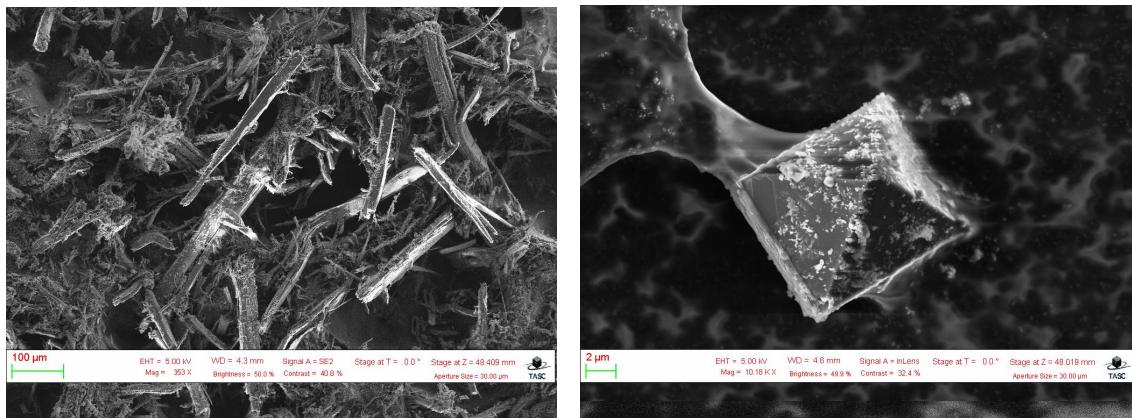


Рис.5.2. Изображения сканирующей электронной микроскопии кристаллических комплексов CuOEP(слева) и CuTPP(справа).

Исследование кристаллических комплексов меди методом сканирующей электронной микроскопии (Рис. 5.2) показало, что образцы состоят из кристаллитов размера 10-100 мкм. Кристаллиты CuOEP представляют собой стержни длиной около ~100 мкм, поэтому при приготовлении образца в виде тонкого слоя на липкой ленте, можно задать предпочтительную ориентацию кристаллитов. Т.к. вектор поляризации синхротронного излучения лежит в плоскости орбиты электронов в накопительном кольце, то возможно измерять рентгеновские спектры поглощения в зависимости от различной ориентации кристаллитов образца относительно вектора поляризации падающего излучения.

На Рис. 5.3 показаны нормализованные XANES спектры комплекса NiOEP при таких измерениях. При нормальном падении излучения к плоскости образца вектор поляризации лежит в плоскости молекулы (плоскость  $xy$ ), при этом наблюдается возрастание интенсивности особенностей D и E, при скользящем падении излучения (плоскость образца составляет угол ~10°) происходит возрастание интенсивностей B и C. Таким образом, наши эксперименты подтверждают начальные предположения о расщеплении  $4p$  уровней атома металла в поле лигандов.

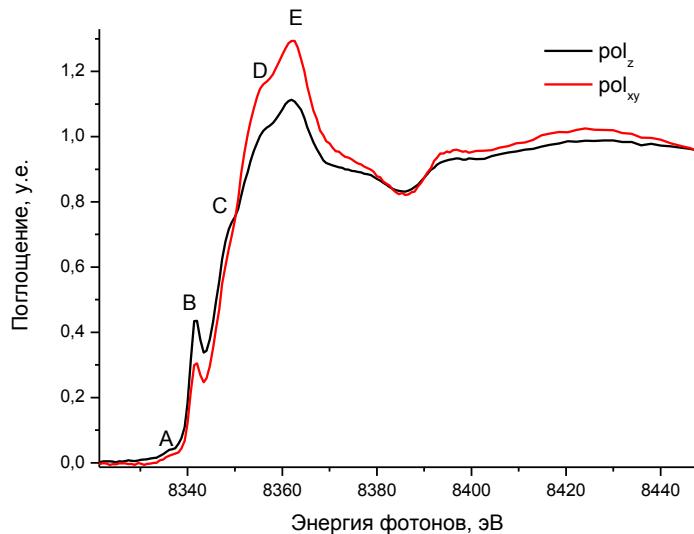


Рис. 5.3. Зависимость спектров поглощения от взаимной ориентации текстурированного образца и вектора поляризации падающего излучения.  $\text{pol}_z$  – вектор поляризации составляет  $\approx 85^\circ$  с поверхностью образца и  $\text{pol}_{xy}$  – вектор поляризации лежит в плоскости образца.

### 5.3. Оптимизация методики модельных расчетов XANES спектров

Наиболее распространенными методами расчета XANES спектров являются метод конечных разностей (FDM) и метод полного учета многократного рассеяния (FMS). Для теоретического расчета XANES спектров по атомным моделям применялись программы FDMNES [196] и FEFF [240]. На рис.5.4 сравниены экспериментальный спектр и теоретические спектры, рассчитанные с использованием программ FEFF и FDMNES для случая комплекса NiTPP. Плохое совпадение теоретического спектра FEFF с экспериментальным показывает, что приближение МТ является очень грубым особенно для данного случая молекулярных кристаллов, построенных из анизометрических молекул порфиринатных комплексов. В то же время метод конечных разностей FDMNES дает существенно более качественное сходство. Поэтому все дальнейшие расчеты XANES спектров выполнялись методом FDM в программе FDMNES, несмотря на существенно более высокие требования к вычислительным мощностям, предъявляемые программой FDMNES к вычислительным ресурсам.

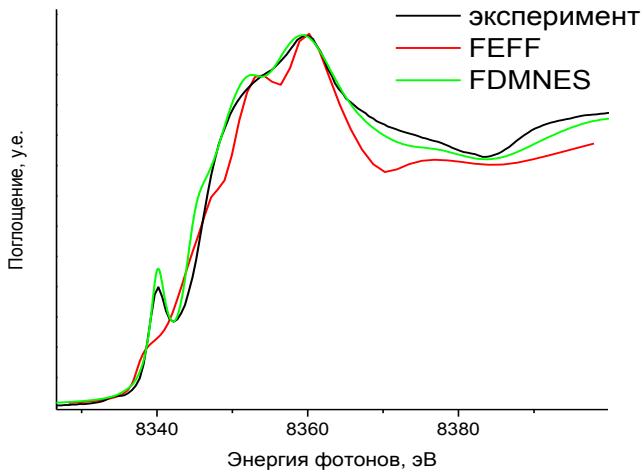


Рис.5.4. Сравнение экспериментального спектра XANES для NiTPP с теоретическими спектрами, рассчитанными программами FEFF и FDMNES.

Входными данными для программы FDMNES служат геометрия молекулы, параметры, определяющие электронную структуру, и набор параметров неструктурного характера: радиус кластера; характеризующий степень экранировки оставной дырки; уширения полос поглощения в расчетном спектре вследствие конечного энергетического разрешения экспериментального спектра и конечного времени жизни возбужденного состояния (естественной ширины уровня).

**Координаты атомов.** Для расчета теоретического спектра XANES могут использоваться либо литературные рентгеноструктурные данные, либо координаты атомов, полученные методами DFT оптимизации. Чем точнее будут заданы начальные координаты атомов, тем более однозначно и достоверно можно будет трактовать XANES спектры. Т.е. для построения геометрии необходимо учитывать всю имеющуюся информацию, полученную другими экспериментальными методами. В данном случае такую информацию может предоставить спектроскопия EXAFS. Как было показано в предыдущей главе, тщательный анализ EXAFS спектров способен дать информацию о трехмерной структуре исследуемых комплексов. Однако только радиус первой координационной сферы определяется с достаточной точностью. Поэтому в данной работе в качестве координат атомов использовались кристаллографические координаты, оптимизированные методами DFT, с корректировкой длины связи M-N на данные EXAFS (с сохранением всех остальных длин связей). Основной целью DFT оптимизации является уточнение координат атомов водорода, координаты которых недостаточно точно определяются дифракционными методами. Различий в расстояниях C-C и C-N

определенных по методу DFT и по кристаллографическим данным, фактически не наблюдается.

**Радиус кластера.** Для спектрального моделирования очень важно задать размер кластера атомов, по которому будет проводиться расчет, т.к. вычислительное время очень сильно зависит от количества атомов в кластере. Вычислительное время быстро возрастает с увеличением количества атомом в модели, следовательно необходимо определить наименьший радиус кластера, достаточный для воспроизведения всех ключевых характеристик экспериментального спектра, для оптимизации затрат вычислительного времени.

Изменение теоретических спектров XANES для молекулы NiTPP при последовательном увеличении количества атомов в модели приведено на Рис. 5.5а. Как видно, кластера  $\text{NiN}_4\text{C}_{32}\text{H}_{16}$  вполне достаточно для количественного воспроизведения всех особенностей в экспериментальном спектре. Данному кластеру соответствует учет всех атомов порфиринового кольца и ближайших к нему атомов заместителей, что соответствует радиусу сферы  $R = 6.0 \text{ \AA}$  вокруг центрального атома металла.

Дальнейшее увеличение радиуса атомного кластера приводить невозможно по техническим причинам. Поэтому все обсужденные ниже расчеты (если это не оговорено особо) были проведены с использованием радиуса кластера  $R = 6.0 \text{ \AA}$ .

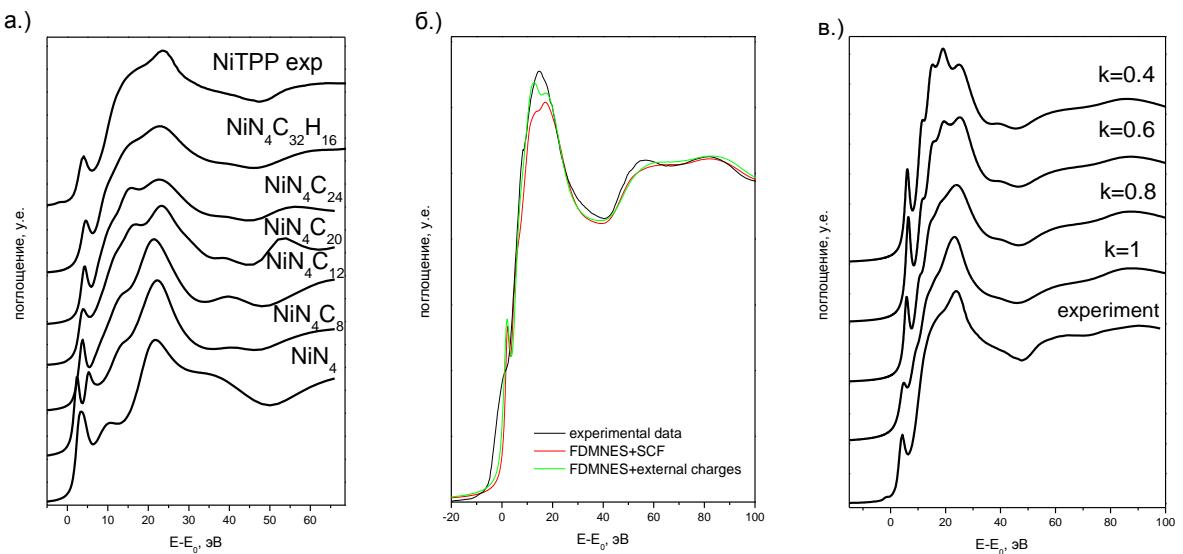


Рис. 5.5. Зависимость расчетных XANES спектров от а.) размера молекулярного фрагмента NiTPP; б.) электронных конфигураций атомов; в.) эффективной степени экранировки оставной дырки.

**Заряды атомов.** Как было сказано выше, входными параметрами для программы FDMNES кроме координат атомов являются заряды атомов, точнее, заселенности отдельных электронных оболочек атомов электронами. В программе реализовано два способа задания электронной конфигурации атомов:

- 1.) задание фиксированных зарядов атомов вручную;
- 2.) самосогласованный расчет электронных конфигураций атомов методом DFT в приближении локальной плотности (LDA).

Первая опция позволяет разделить влияние геометрических и электронных эффектов в расчетные спектры XANES. Оказалось, что влияние зарядовых состояний атомов и геометрических параметров молекулы на теоретические спектры XANES достаточно схоже. Более подробное обсуждение корреляций между структурными и зарядовыми переменными дано в параграфе 5.4. Тем не менее, для повышения информативности анализа именно геометрических параметров, необходимо использовать обоснованные атомные заряды.

Нами был проведен ряд DFT расчетов в программе FIREFLY с различными наборами базисных функций и обменно-корреляционными потенциалами, и полученные маллигеновские заряды были использованы в программе FDMNES для моделирования спектров XANES. Наилучшее совпадение с экспериментальными данными наблюдалось при использовании обменно-корреляционного потенциала в форме B3LYP с набором базисных функций cc-pvtz.

Кроме того, заряды атомов были рассчитаны и в приближении локальной плотности LDA, реализованной в программе FDMNES.

На Рис.5.5б сопоставлены теоретические спектры XANES для комплекса CuTPP на основе зарядовых состояний атомов, рассчитанных программой FIREFLY методом DFT с потенциалом B3LYP и непосредственно встроенной процедурой FDMNES в приближении LDA. Комбинированное использование программ FIREFLY (для оценки зарядов) и FDMNES (для расчета спектра) дает существенно более качественное совпадение с экспериментальным спектром, что подтверждает преимущества потенциала B3LYP по сравнению с потенциалами в приближении LDA при описании молекулярных потенциалов с сильными градиентами. Значимое различие наблюдается в форме спектральных полос в непосредственной близости от края поглощения, а при энергиях выше 30 эВ за краем поглощения оба подхода к заданию электронной конфигурации атомов дают идентичные результаты.

**Экранировка оставной дырки.** При поглощении атомом рентгеновского фотона достаточной энергии происходит возбуждение 1s электрона в континуум (фотоионизация атома, формирование расходящейся фотоэлектронной волны), в результате чего возникает дырочное состояние на оставном уровне. Удаление оставного электрона резко изменяет характер электро-статического взаимодействия между электронными оболочками, что приводит к перестройке электронной структуры фотоионизированного атома – динамической экранировке оставной дырки. Учет влияния оставной дырки на электронную структуру является одним из центральных нерешенных вопросов в теоретическом описании рентгеновских спектров.

Нами было проанализировано формальное влияние (без рассмотрения физики явления) степени экранирования оставной дырки на вид теоретических XANES. Для этого в программе FDMNES заселенность оставного 1s состояния атома металла задавалась вручную в виде фиксированного параметра, принимающего значения от  $k=0$  (нулевое экранирование) до 1 (полное экранирование). На Рис. 5.5в приведены результаты этих расчетов для комплекса NiTPP. Из сравнения с экспериментальным спектром следует, что наилучшее согласие наблюдается при полной эффективной экранировке оставной дырки.

**Учет межмолекулярных взаимодействий.** В большинстве известных работ, как и в данной диссертации, в расчетах XANES спектров используется молекулярное приближение. Это приближение подразумевает, что расчет проводится для изолированной молекулы в вакууме. Мы проанализировали применимость данного приближения для расчета спектров XANES металлопорфириновых комплексов. Для этого были выполнены расчеты для изолированной молекулы NiTPP, а также для кластера, состоящего из 5 молекул, образующих ближайшее молекулярное окружение в кристалле. Пятимолекулярный кластер состоит из центральной молекулы и еще 4 дополнительных молекул, расположенных в вершинах тетраэдра (см. Рис. 1.5в). Результаты расчетов представлены на Рис. 5.6. Как следует из визуального сравнения расчетных спектров, расширение модельного кластера с одной до пяти молекул не вносит существенных изменений в расчетные спектры. Различие наблюдается лишь в интенсивности первого околограевого резонанса В. Это неудивительно, поскольку данный резонанс соответствует переходу 1s электрона на 4p<sub>z</sub>-состояния никеля, участвующие в межмолекулярном взаимодействии. Следует отметить, что расчет спектра с корректным учетом межмолекулярного окружения требует знания точной кристаллической структуры.

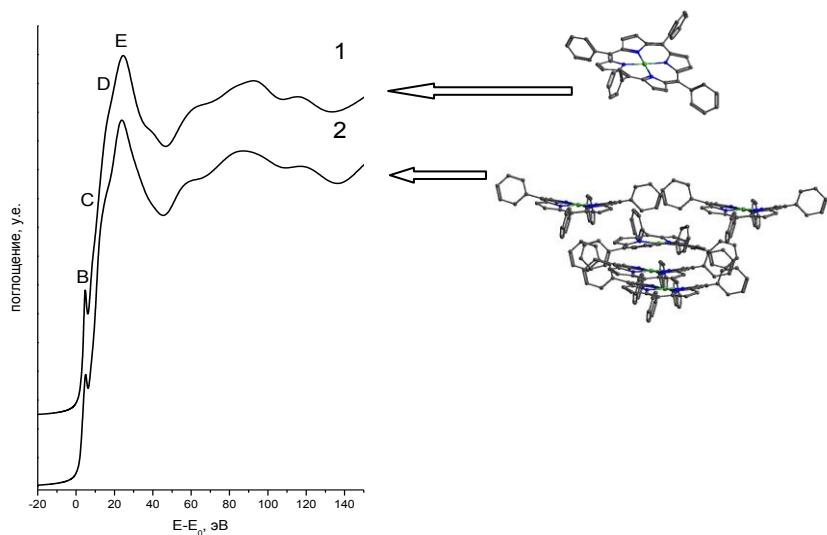


Рис.5.6. Расчетные спектры для изолированной молекулы NiTPP (1) и для кластера из 5 молекул NiTPP – фрагмента кристаллической структуры (2).

А это лишает смысла процедуру спектрального моделирования как инструмент исследования образцов с неизвестной кристаллической структурой.

Как было сказано в параграфе 2.2.4, при построении потенциала в программе FDMNES, молекулярный кластер погружается в однородный внешний потенциал  $V_0$ . По умолчанию он равен 0, что верно для полностью изолированной молекулы в вакууме. Варьирование этого значения может использоваться для приблизительного учета межмолекулярного взаимодействия. Нами было проведено несколько расчетов XANES спектров для изолированной молекулы NiTPP с варьированием величины однородного внешнего потенциала. Были выбраны значения 0, 3 и 5 В. Результаты этих расчетов представлены на Рис. 5.7. Рост абсолютной величины внешнего потенциала в расчете спектра изолированной молекулы приводит к уменьшению интенсивности спектрального максимума В, который, как было сказано выше, является косвенным индикатором величины межмолекулярного взаимодействия. Оказалось, чтобы воспроизвести уменьшение интенсивности спектральной особенности В в той же степени, что наблюдается в расчетных спектрах при переходе от изолированной молекулы к 5-молекулярному кластеру, необходимо задать потенциал  $V=5$  В.

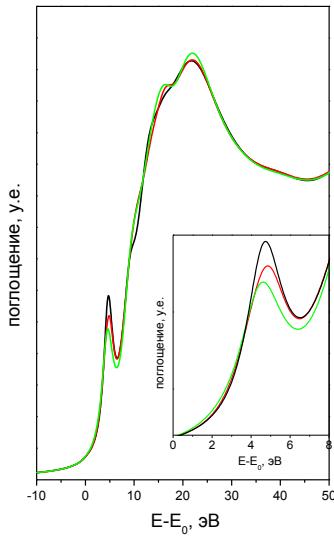


Рис.5.7. Теоретические XANES спектры для изолированной молекулы NiTPP с различными значениями внешнего потенциала: спектр для  $V_0 = 0$  В показан черной линией, для  $V_0 = 3$  В красной линией, для  $V_0 = 5$  В зеленой линией. На врезке в увеличенном масштабе показана область пика B.

**Размытие теоретического спектра.** В качестве результата расчета программа FDMNES выдает плотность состояний, по которой далее вычисляется коэффициент поглощения на основе «золотого правила» Ферми. Результат такого вычисления представляет собой набор пиков. Для сравнения полученного таким образом теоретического спектра с экспериментальным необходимо задать эффективное уширение компонент вследствие как конечной разрешающей способности экспериментальной установки (монохроматора и т.п.), так и конечного времени жизни оставной дырки и возбужденного состояния фотоэлектрона (естественной ширины уровня). Введение поправки на уширение задается сверткой спектральной функции и функции Гаусса. Причем зависимость ширины функции Гаусса  $\Gamma$  от энергии падающих фотонов  $E$  определяется арктангенсойдой:

$$\Gamma = \Gamma_{hole} + \Gamma_m \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \left( \frac{\pi}{3} \frac{\Gamma_m}{E_{larg}} \left( e - \frac{1}{e^2} \right) \right) \right),$$

где  $e = \frac{E - E_F}{E_{cent}}$ ,  $\Gamma_{hole}$  – постоянная часть спектрального уширения вследствие конечного времени жизни возбужденного состояния и разрешающей способности спектрометра;  $\Gamma_m$  – максимальное уширение;  $E_{cent}$  – центр арктангенсойды;  $E_{larg}$  – полуширина

арктангенсоиды. На Рис.5.8 показана данная функция и основные параметры. Эти параметры подбирались для оптимального соответствия между расчетной и экспериментальной кривыми.

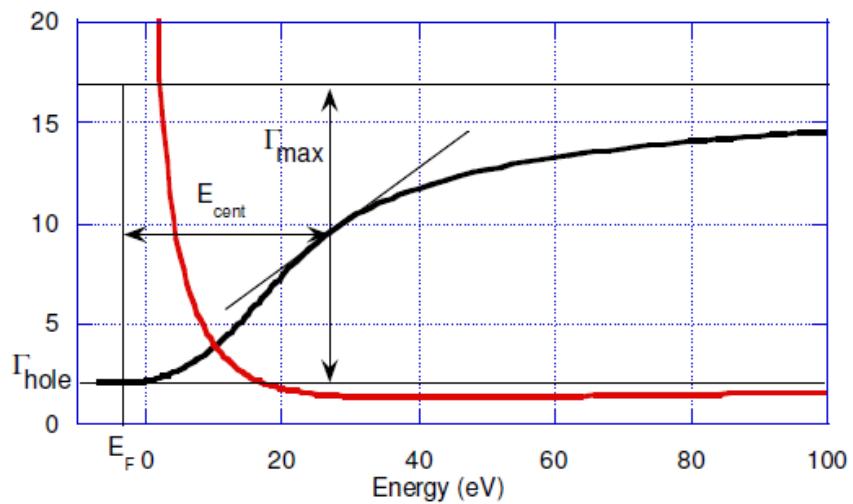


Рис.5.8. Красная кривая – длина свободного пробега фотоэлектрона, черная кривая – уширение спектральных линий как функция кинетической энергии фотоэлектрона.

#### 5.4. XANES спектр как источник информации об электронном и геометрическом строении комплексов

В данном параграфе представлены результаты анализа чувствительности теоретических спектров XANES к изменению структурных и зарядовых параметров, определяющих конфигурацию исследуемых комплексов порфиринов и 3d-металла. Также продемонстрированы возможности применения процедуры теоретического моделирования XANES спектров для определения этих параметров.

Наблюдаемые особенности в спектрах XANES формируются переходами из начального 1s состояния в незаполненные 4p состояния, разрешенные по дипольным правилам отбора. На Рис. 5.9 показан расчет рентгеновского спектра для молекулы NiOEP и плотность состояний атома металла с орбитальным моментом  $l = 1$  в энергетической шкале относительно уровня Ферми. Как следует из представленного графика, можно считать, что спектр XANES является прямым отражением плотности незанятых электронных состояний выше уровня Ферми. На Рис. 5.9 показаны плотности электронных состояний с различными проекциями орбитального момента на ось  $Oz$ , состояниям  $m = 0$  соответствуют состояния  $p_z$ , ориентированные перпендикулярно плоскости молекулы, состояниям с  $m = \pm 1$  соответствуют состояния  $p_{x,y}$ , лежащие в

плоскости молекулы. Т.к. симметрия рассматриваемой молекулы включает повороты 4го порядка, то состояния  $p_{x,y}$  оказываются симметрийно эквивалентными. Расщепление 4p состояний происходит вследствие образования химической связи между атомом металла и атомами локального окружения, при этом 4p состояния расщепляются на  $4p_z$  и  $4p_{x,y}$ , что формально соответствует образованию атомом металла  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей с лигандом . Таким образом, расчеты подтверждают отнесение особенностей B, C, D, E в спектрах XANES для порфириновых комплексов к особенностям в спектре электронных состояний.

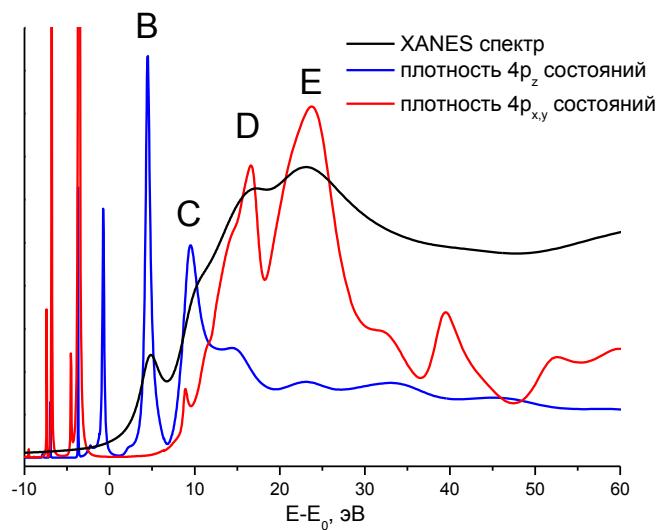


Рис.5.9. Взаимосвязь между спектром XANES и плотностью электронных состояний  $4p_z$ ,  $4p_{x,y}$ .

Далее мы проанализировали, как относительные интенсивности особенностей в теоретических спектрах зависят от зарядовых состояний атомов и геометрических параметров.

**Заряды атомов.** Нами были выполнены модельные расчеты с различными зарядовыми состояниями атомов из ближайшего окружения атома металла. На Рис. 5.10 представлена зависимость расчетных рентгеновских спектров от формальных зарядов атомов в ближайшем окружении металла для плоской молекулы NiOEP (за ноль шкалы энергий принят уровень Ферми). На левом графике показаны изменения в спектрах XANES при варьировании распределения заряда внутри фрагмента  $\text{NiN}_4$  (суммарный заряд данного фрагмента считался равным -1.27e). Видно, что при возрастании степени переноса заряда от атома металла к атому азота наблюдается увеличение интенсивности

особенностей С и D, при этом величина энергетического расщепления между особенностями в спектре не изменяется.

Проверка чувствительности теоретического спектра к суммарному заряду фрагмента  $\text{NiN}_4$  проводилась путем варьирования заселенности 3d-состояний металла и 2p-состояний азота. Соответствующие графики показаны на Рис. 5.10 в центре и справа. При возрастании заряда атома металла происходит уменьшение особенностей С и D, но при этом также происходит изменение энергетического зазора между спектральными особенностями В и Е, что не наблюдается при сохранении суммарного заряда фрагмента  $\text{NiN}_4$ . Возрастание энергетического расщепления при увеличении суммарного заряда фрагмента  $\text{NiN}_4$  объясняется более сильным электростатическим отталкиванием между фотоэлектроном и электронами валентных уровней.

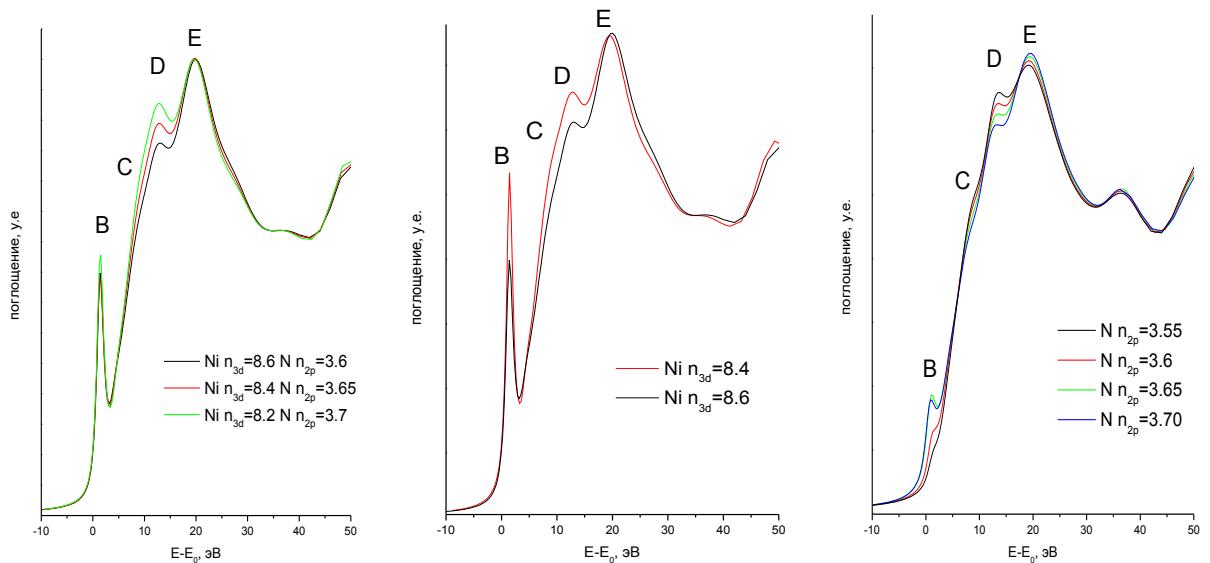


Рис.5.10. Модельные спектры XANES при варьировании зарядов атомов. Слева: изменение степени переноса заряда от металла к азоту при постоянном полном заряде. В центре: варьирование заселенности 3d-состояний металла. Справа: варьирование заселенности 2p-состояний азота.

Аналогично проанализировано влияние на теоретический спектр XANES зарядов на атомах углерода  $\text{C}_a$  и  $\text{C}_m$ . Результаты этих расчетов показаны на Рис. 5.11. При изменении заселенности 2p уровня атома углерода в позиции  $\text{C}_m$  интенсивности особенностей С, D, Е остаются без изменений, как и энергетическое расстояние между ними. Значительные изменения происходят только с высотой пика В. С увеличением зарядового состояния атома углерода в позиции  $\text{C}_a$  так же не наблюдается значительных изменений в интенсивностях и энергетических положениях линий С, D, Е, но

наблюдаются значимые изменения интенсивности пика B. С ростом заселенности 2p уровня атома C<sub>a</sub> происходит уменьшение интенсивности пика B, что, скорее всего, связано с уменьшением плотности незанятых электронных состояний на атоме металла, так что наблюдаемые изменения аналогичны по природе приведенным на Рис. 5.10, центральная панель.

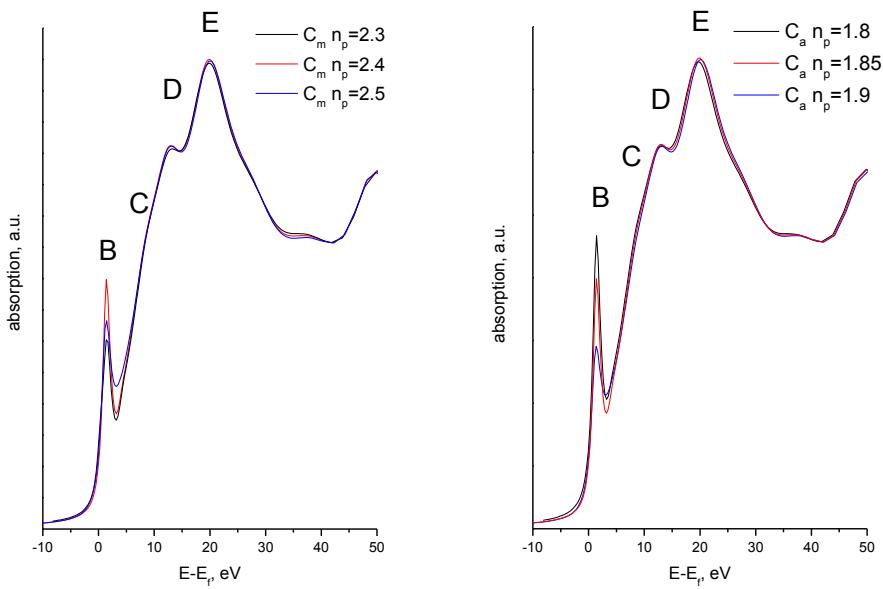


Рис.5.11. Модельные XANES спектры, рассчитанные для комплексов с различными зарядовыми состояниями атомов C<sub>m</sub>, C<sub>a</sub>.

Из приведенных результатов спектрального моделирования можно сделать следующие выводы:

- соотношение интенсивностей спектральных особенностей D и E зависит от заряда фрагмента MN<sub>4</sub>, а также от распределения зарядов между атомами металла и азота;
- изменение зарядов атомов C<sub>m</sub> и C<sub>a</sub> не влияет на интенсивности D и E;
- высота предпика B уменьшается с ростом заселенности 3d-оболочки металла, а также ростом отрицательного заряда периферийных атомов углерода.

Найденные закономерности могут быть использованы для получения из спектров XANES информации о степени переноса заряда металл-лиганд в комплексах 3d металлов с известной геометрией. Для иллюстрации такого подхода была проведена оптимизация зарядовых состояний молекулы NiTPP при фиксированных геометрических параметрах, взятых из результатов рентгеноструктурного исследования. Результат теоретического расчета с оптимальным набором зарядов и экспериментальный спектр показаны на

Рис.5.12. Таким образом, продемонстрирована принципиальная возможность достижения согласия между теоретическим спектром и экспериментальным путем варьирования зарядовых состояний атомов без изменения геометрии молекулы.

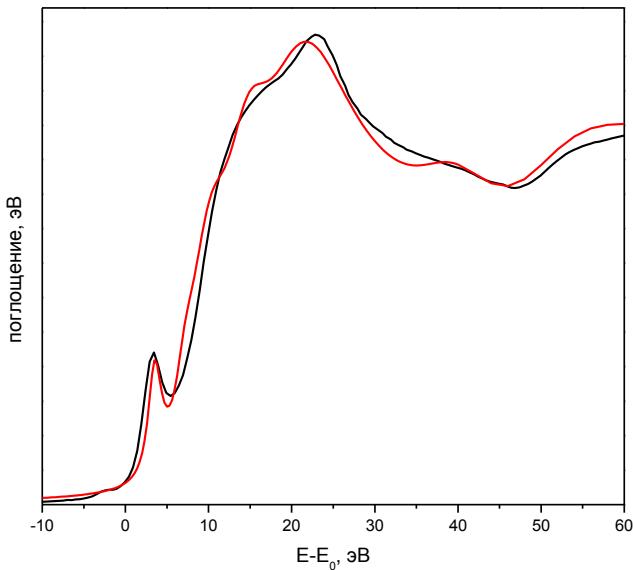


Рис.5.12. Экспериментальный спектр (показан чёрным цветом) и теоретический спектр (показан красным цветом), рассчитанный для оптимального набора зарядовых параметров с фиксированными геометрическими параметрами.

**Геометрические параметры.** Геометрические параметры, изменение которых может вносить вклад в изменения спектра XANES, можно разделить на две группы: не изменяющие плоскую конфигурацию молекулы и искажающие плоскую геометрию. На Рис.5.13 схематически показаны геометрические параметры, которые варьировались с целью анализа чувствительности спектра XANES к пространственной конфигурации порфиринового кольца. XANES спектры серии комплексов МТРР рассчитывались для исходной геометрии, определенной по оптимизации методами DFT и для геометрических структур с учетом изменения одного из варьируемых параметров.

На Рис.5.14 показаны XANES спектры, рассчитанные для комплекса NiTPP при варьировании геометрический параметров, сохраняющих плоскую геометрию порфиринового кольца, т.е. длин связей Ni-N, N-C<sub>a</sub> и угла Ni-N-C<sub>a</sub>. Как видно из представленных результатов, энергетическое расстояние между спектральными особенностями изменяется при изменении длин химических связей, а при изменении угла

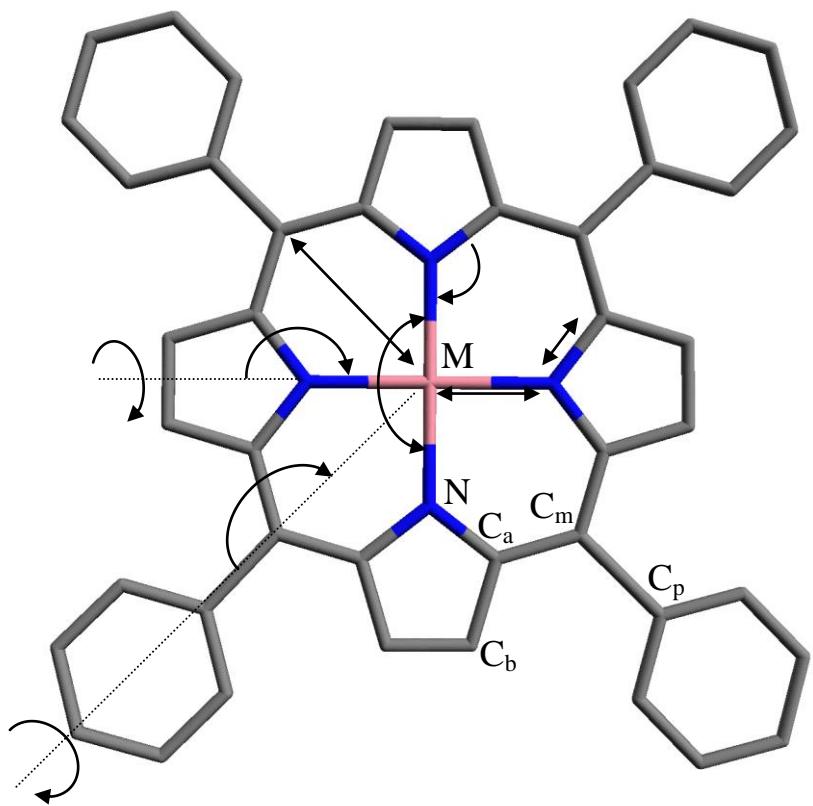


Рис. 5.13. Варьируемые геометрические параметры.

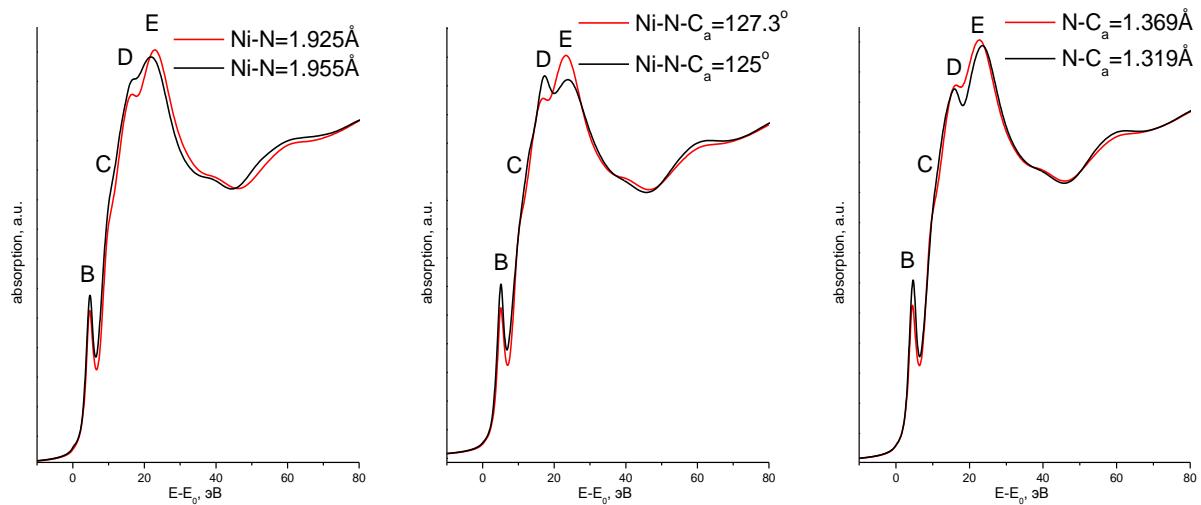


Рис. 5.14. Изменение XANES спектров при варьировании геометрических параметров ближайшего атомного окружения атома металла, сохраняющих плоскую структуру порфиринового кольца.

$\text{Ni-N-C}_a$  наблюдается изменение относительных интенсивностей спектральных вкладов D и E. При укорочении химической связи  $\text{Ni-N}$  наблюдается как сдвиг спектральных

особенностей из-за более сильного перекрывания атомных волновых функций металла и азота, так и рост пика E, аналогичный эффекту увеличения эффективного заряда металлоцентра  $MN_4$ . Следует особо выделить высокую чувствительность XANES спектра к длине химической связи Ni-N и углу Ni-N-C<sub>a</sub>.

Далее на Рис.5.15 представлены расчетные XANES спектры при варьировании структурных параметров, искажающих плоскую структуру. Варьировались: угол N-Ni-N (расчеты проводились для искаженных конфигураций с точечной симметрией  $S_4$  и  $C_4$ ), отклонение пирирольного кольца от плоскости молекулы при сохранении плоскоквадратной геометрии металлоцентра  $MN_4$  (определяется двугранным углом), угол вращения пирирольного кольца относительно оси Ni-N (определяется двугранным углом Ni-N-C<sub>b</sub>-C<sub>b1</sub>). При изменении угла N-Ni-N возможны две конфигурации молекулы, с симметриями  $C_4$  и  $S_4$ . В случае искажения с симметрией  $C_4$  наблюдается перестройка теоретического спектра: сглаживается основной максимум спектрального поглощения, а предпик B уменьшается по интенсивности и смещается в сторону меньших энергий. В случае симметрии  $S_4$  вблизи максимума поглощения происходит изменение относительных интенсивностей пиков D и E, а также наблюдается расщепление предпика B, что может считаться классифицирующим признаком искажения плоской структуры молекулы с симметрией  $C_4$ . При изменении двугранного угла Ni-N-C<sub>a</sub>-C<sub>b</sub> не наблюдается каких-либо существенных изменений в спектре, поэтому данный параметр не учитывался далее при подгонке XANES спектров.

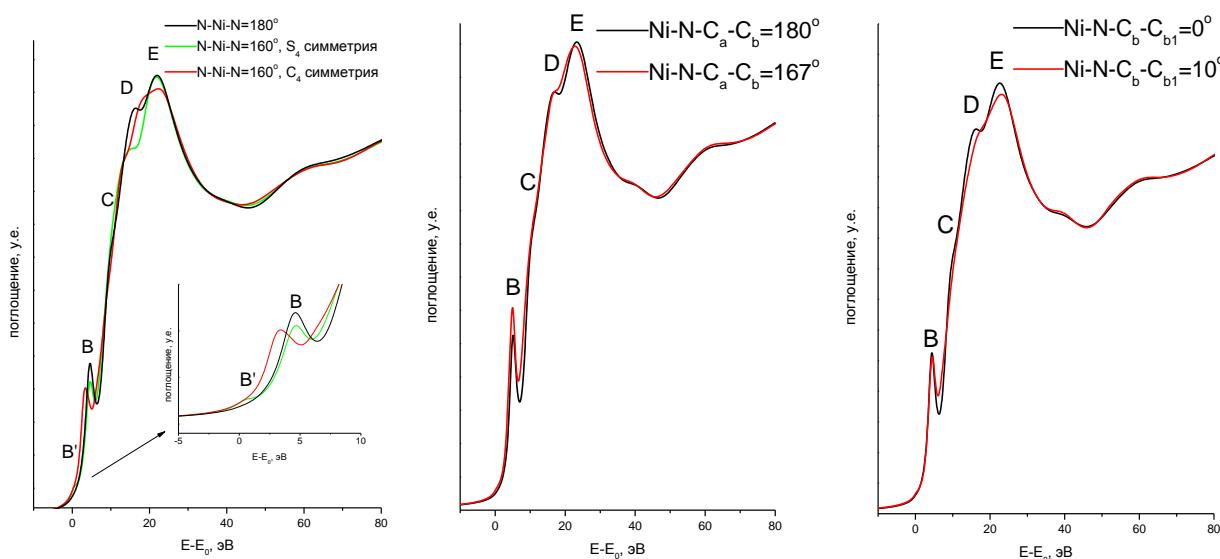


Рис. 5.15. Изменение XANES спектров при варьировании структурных параметров, приводящих к искажению плоской геометрии порфиринового кольца.

При вращении пиррольного кольца относительно связи Ni-N наблюдается сглаживание основного максимума, но характер предпика B при этом не изменяется.

Далее мы проанализировали влияние на XANES спектр ориентацию фенильного заместителя и атома углерода в позиции  $C_m$ . В данном случае варьировались расстояние от атома металла до атома углерода  $C_m$ , вращение бензольного кольца относительно оси Ni- $C_m$  (параметр phe\_ax), а также отклонение бензольного кольца Ph от плоскости молекулы (параметр phe\_out). Результаты проведенных расчетов представлены на Рис. 5.16. Как следует из представленных результатов, значительные изменения происходят лишь при изменении межатомного расстояния Ni- $C_m$ , при изменении ориентации бензольного кольца относительно плоскости молекулы существенных изменений в спектрах не происходит.

Таким образом, было проанализировано влияние различных геометрических параметров на расчетные XANES спектры для молекулы тетрафенилпорфирина никеля. Следует выделить вклад параметров, определяющих геометрию металлоцентра, а также ближайшего атомного окружения, которое состоит из атомов  $C_a$  и  $C_m$ . Также установлено, что на спектр XANES влияют не только длины химических связей, но и тип искажений плоскости порфиринового кольца, обладающих разной симметрией при сохранении длин связей. Чувствительность спектроскопии XANES к таким искажениям является важным преимуществом, дополняющим возможности EXAFS.

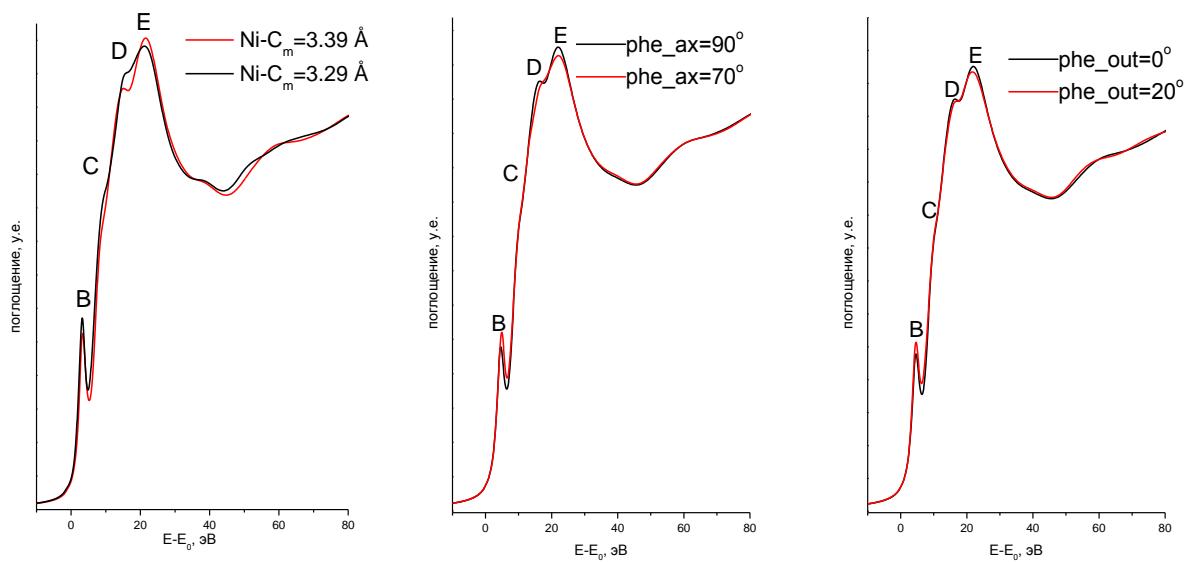


Рис.5.16. Зависимость расчетных XANES спектров от взаимного расположения плоскости молекулы порфирина и фенильной группы.

Таким образом, показано, что варьирование зарядов атомов и геометрических параметров (длин связей и валентных углов) в модельном кластере приводит к однотипным изменениям в расчетных спектрах, что не позволяет определять и те, и другие параметры без наложения каких-либо априорных ограничений. Для устранения данной «конкуренции» между геометрическими и зарядовыми переменными нами предложен специальный алгоритм совместного применения методов DFT, EXAFS и XANES.

### 5.5. Подгонка XANES спектров методом многомерной интерполяции

На первом этапе для модельного кластера проводилась оптимизация геометрии молекул методом DFT с обменно-корреляционным потенциалом в приближении B3LYP и набором базисных функций cc-pvtz. Модельная геометрическая структура строилась на основе оптимизированной геометрии с поправкой длины химической связи M-N (определенной в DFT расчете с большой погрешностью) на значение, определенное по данным EXAFS. Далее, на основе полученных координат атомов и маллигеновских заселенностей атомных орбиталей были проведены расчеты спектров XANES методом конечных разностей программой FDMNES. На Рис. 5.17

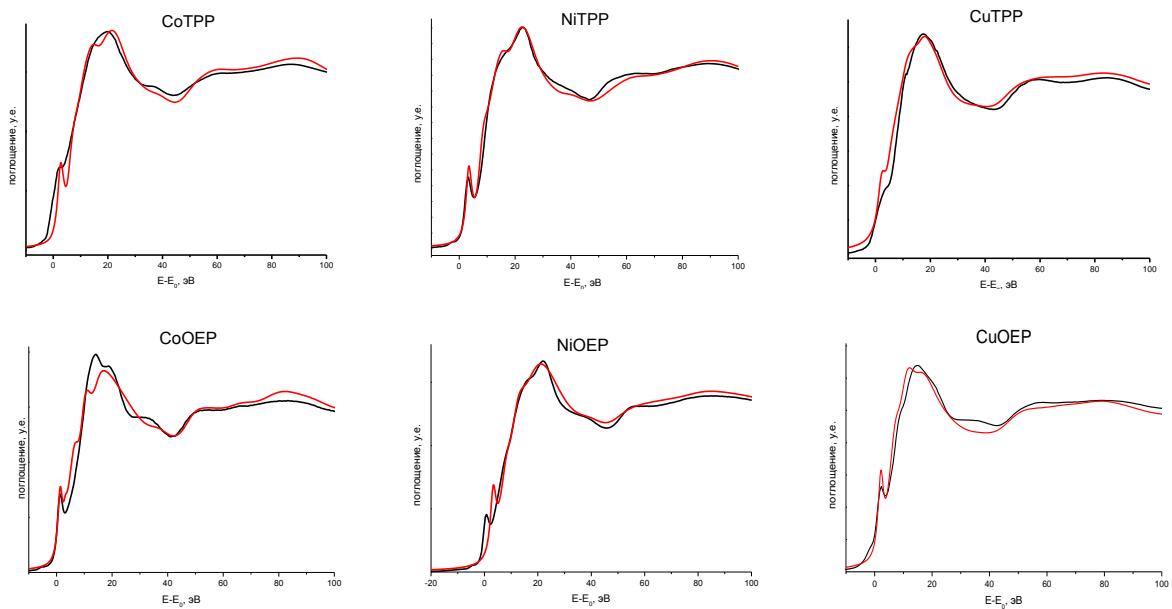


Рис.5.17. Сравнение экспериментальных спектров и модельных спектров для порфириновых комплексов с фиксированной геометрией и зарядами, оптимизированными методами DFT. Черным цветом показаны экспериментальные спектры, красным цветом показаны теоретические спектры.

приведено сравнение экспериментальных спектров для серии порфириновых комплексов и теоретических, при этом энергетическая шкала рассчитанных спектров умножена на поправочный коэффициент 1.05 (см. далее). Во всех случаях кроме CoOEP, теоретический спектр корректно описывает экспериментальные данные, т.е. положение и относительные интенсивности особенностей в спектрах.

На следующем этапе проводилась оптимизация геометрических параметров с целью минимизации функционала невязки расчет-экспериментальная кривая. Многообещающим методом определения геометрических параметров из XANES является метод многомерной интерполяции, который реализован в программе FitIt [116,115]. Для каждого спектра были рассчитаны спектры XANES для начального приближения - геометрии, оптимизированной методами DFT, и для модельных структур, в которых реализованы пошаговые изменения определенных геометрических параметров. При этом зарядовые состояния фиксировались на значениях, определенных для неискаженной геометрии. На Рис.5.18 представлено сравнение экспериментальных, рассчитанных для оптимизированных геометрий молекул, и спектры подогнанные к экспериментальным методом многомерной интерполяции. При этом для лучшего согласия расчетных спектров с экспериментальными, энергетическая шкала теоретического расчета умножалась на коэффициент 1.05. Этот коэффициент определялся полуэмпирически, исходя из наилучшего согласия между расчетом для кристаллического комплекса NiTPP с учетом

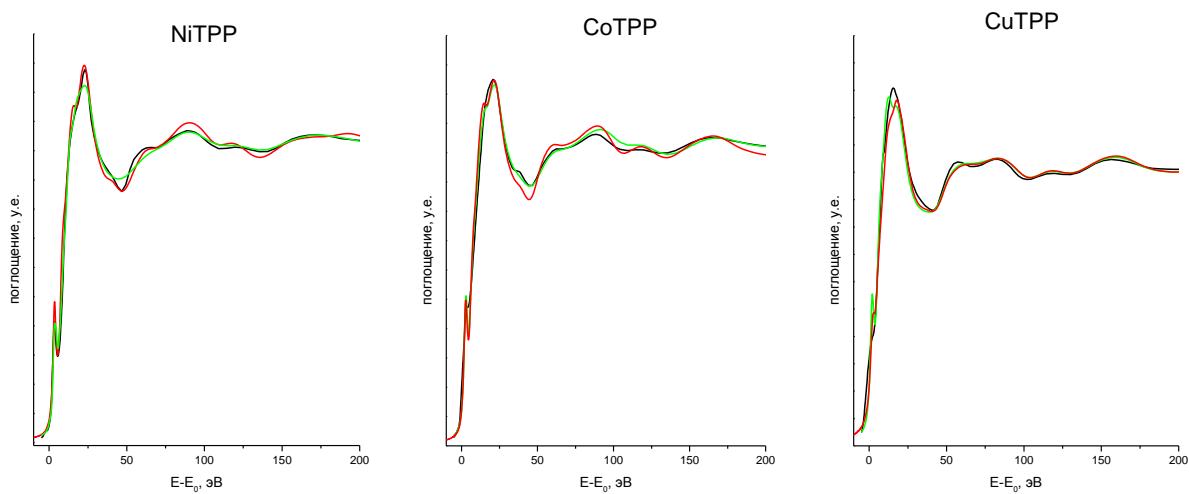


Рис.5.18. Сопоставление экспериментальных и оптимизированных XANES спектров методом многомерной интерполяции. Черным цветом показаны экспериментальные данные, красным цветом показаны расчеты без оптимизации геометрии и зеленым цветом показаны оптимизированные спектры.

геометрических параметров, определенных методом EXAFS, и экспериментальным спектром. Умножение энергетической шкалы на постоянный множитель достаточно широко используется в спектроскопии, и может быть связано с некорректным учетом эффекта влияния оставной дырки. R-факторы представленных подгонок находятся на уровне 2%, что является свидетельством хорошего согласия расчетных спектров с экспериментальными. Для лучшего совпадения расчетов и экспериментальных данных, необходимо иметь более точные методы учета взаимодействия возбужденного дырочного состояния и фотоэлектрона. Результаты определения длины химической связи методом подгонки XANES спектров и сравнение результатов с подгонкой EXAFS спектров показаны в Таблице 5.3. Как оказалось, наилучшее согласие расчетных и экспериментальных кривых наблюдается при значении межатомного расстояния M-N, в точности соответствующем значению, полученному из EXAFS.

Таблица 5.3. Сравнение межатомных расстояний M-N, определенных из подгонок EXAFS и XANES спектров.

|       | M-N   |       |
|-------|-------|-------|
|       | EXAFS | XANES |
| CoTPP | 1.93  | 1.93  |
| NiTPP | 1.92  | 1.93  |
| CuTPP | 1.99  | 2.00  |

Как следует из представленных результатов, введение поправочного множителя 1.05 приводит к корректному определению длины связи M-N при подгонке XANES спектров. Также анализ XANES спектров показал отсутствие дополнительных искажений молекул, что согласуется с результатами EXAFS спектроскопии и рентгеновской дифракции XRD.

На основании выполненных расчетов можно сделать некоторые качественные выводы о различиях в электронной и геометрической структуре тетрафенилпорфириновых и октаэтилпорфириновых комплексов металлов Co, Ni и Cu. При переходе от CuTPP к CuOEP (см. Рис. 5.1) наиболее значимое изменение спектра XANES выражается в уменьшении интенсивности максимума E. Данный эффект может быть связан с уменьшением заряда фрагмента CuN<sub>4</sub> (что воспроизводится в DFT-расчете: -1.1e у CuTPP и -0.95e у CuOEP) или уменьшением угла Cu-N-C<sub>a</sub> на 1°. Расщепление предпика B, скорее всего, связано с понижением симметрии молекулы от S<sub>4</sub> до C<sub>i</sub>. У комплексов с центральным атомом кобальта наблюдается обратная тенденция: при

переходе от комплекса СоTPP к СоOEP происходит возрастание особенности D в спектре, которое, скорее всего, связано со значительным удлинением межатомного расстояния Со-N. Между NiOEP и NiTPP значимых отличий в спектрах не наблюдается, из этого можно сделать вывод о том, что заметной перестройки геометрии и перераспределения зарядов не происходит.

В данном разделе проведена проверка предложенной методики согласованного использования методов EXAFS, XANES и DFT на примере серии кристаллических комплексов МТРР. Показана применимость данного алгоритма к исследованию геометрической 3D структуры.

### ***5.6. Алгоритм получения информации о структуре металлоцентра из экспериментальных спектров EXAFS и XANES***

Используя опыт, полученный при исследовании геометрической структуры комплексов порфиринов методами EXAFS, XANES и DFT, предложен алгоритм совместного использования упомянутых методов для более полного и корректного анализа геометрии металлокомплексов.

На первом этапе строится начальное приближение модели металлоцентра на основе кристаллографических данных для схожих комплексов или на основе квантово-механических расчетов. Далее проводится количественный анализ спектров EXAFS с учетом многократных путей рассеяния. По результатам анализа EXAFS выбирается набор структурных параметров, определяемых наиболее достоверно. В этот набор, в частности, всегда входит радиус первой координационной сферы (M-N). Определенные достоверно параметры фиксируются и в дальнейшем не варьируются. На основе оптимизированной методом DFT геометрии и структурных параметров, определенных методом EXAFS, строится уточненная структурная модель. Для уточненной структурной модели рассчитываются маллиkenовские заряды атомов методом DFT.

На основе уточненной геометрической модели и зарядовых состояниях атомов проводится расчет спектров XANES и их подгонка к экспериментальному методом многомерной интерполяции, как это реализовано в программе FitIt. Это обеспечивает самосогласованность набора структурных параметров, определяемых независимо из данных EXAFS, XANES и квантово-механических DFT-расчетов. Предложенный алгоритм схематично представлен на Рис. 5.17.

В следующем параграфе проводится проверка применимости данного метода на примере серии кристаллических комплексов МТРР и МОЕР.

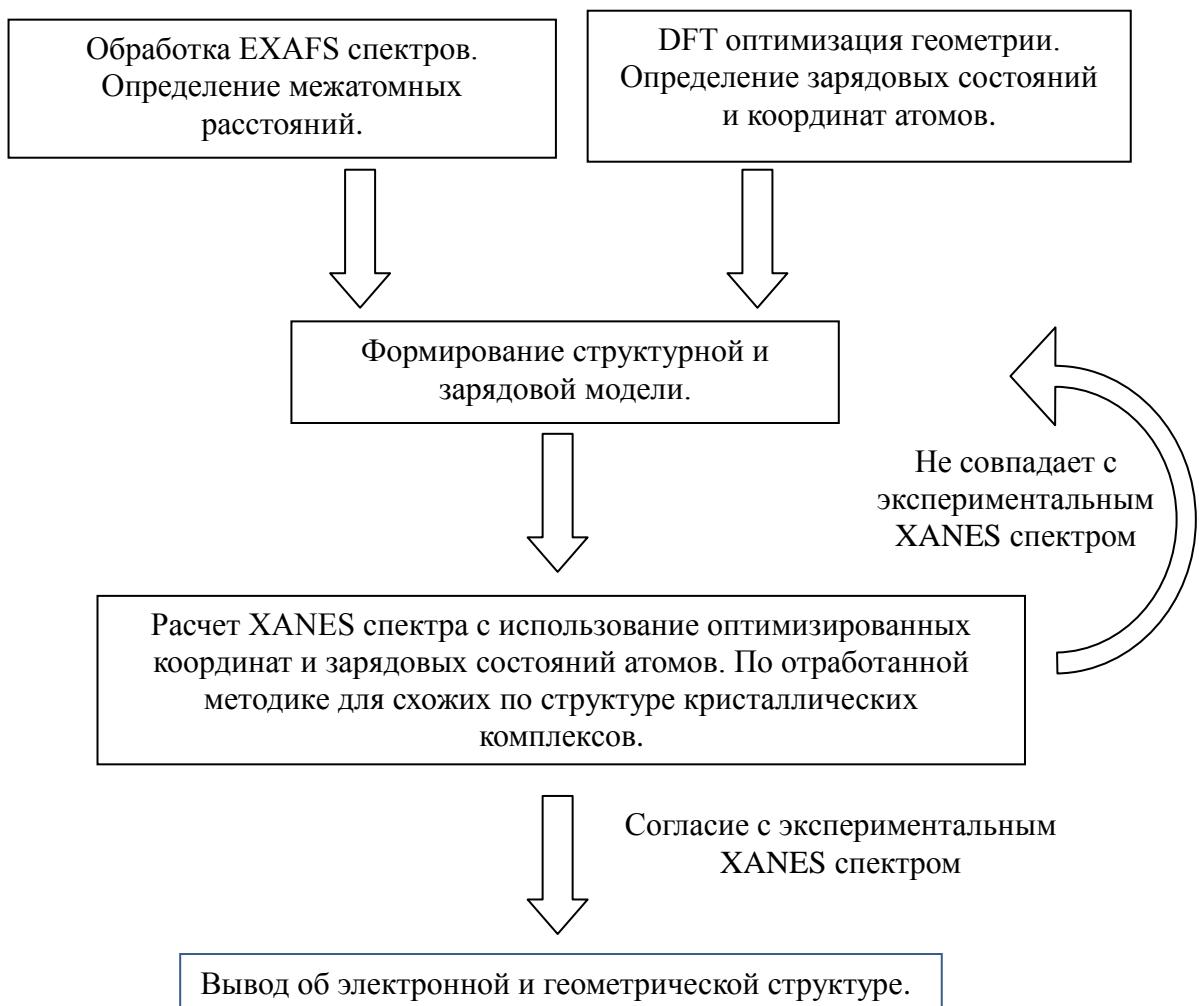


Рис.5.19. Итерационная схема получения согласованных структурных параметров из данных EXAFS, XANES и квантово-механических расчетов.

### 5.7. Проверка применимости предложенной методики расчета рентгеновских спектров поглощения на мягких краях

Измерение рентгеновских спектров поглощения в мягкой области, включающей L-край 3d-металлов и К-край 2p-элементов (C, N), позволяет получить дополнительную информацию об электронном состоянии атома металла и входящих в состав комплексов атомов азота и углерода. Важной методической особенностью рентгеноабсорбционной спектроскопии в мягкой области является высокая поверхностная чувствительность, позволяющая, в частности, исследовать пленки толщиной в несколько молекулярных

слоев. Поэтому развитие методов интерпретации и расчетов NEXAFS спектров является важной составляющей частью прикладных исследований в данной области.

В рамках данной работы нами проведены расчеты NEXAFS спектра, измеренного на К-крае азота кристаллического комплекса CuTPP<sup>1</sup>. На Рис. 5.20. представлено сравнение экспериментального спектра и модельного спектра. Расчет выполнен программой FDMNES в соответствии с описанной выше схемой: использовано молекулярное приближение; дырочное состояние считается полностью экранированным; маллигеновские заряды атомов оптимизируются в DFT-расчете.

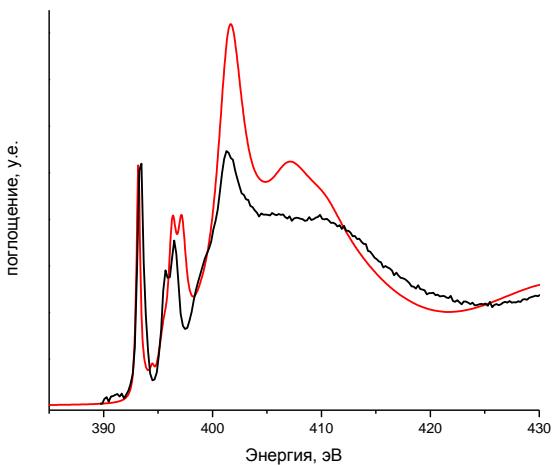


Рис.5.20. Сравнение экспериментального спектра (черная кривая) и теоретического расчета NEXAFS спектра на К-крае азота (красная кривая) для комплекса CuTPP.

Как следует из представленного сравнения экспериментального спектра и теоретического расчета, предложенная в данной работе методика расчетов рентгеновских спектров поглощения позволяет воспроизводить все основные особенности в NEXAFS спектрах. Таким образом, еще раз подтверждена применимость расчета рентгеновского спектра методом конечных разностей при задании зарядовых состояний атомов в виде маллигеновских зарядов, полученных в рамках DFT с обменно-корреляционным потенциалом B3LYP.

<sup>1</sup> Экспериментальные спектры измерены на Российско-немецком канале RGBL синхротронного источника BESSY II (Берлин, Германия) Александром Гудой и Михаилом Солдатовым (Южный Федеральный университет, Ростов-на-Дону).

## Глава 6. Анализ геометрии металлоцентра в некристаллических порфиринах 3d-металлов по данным рентгеноабсорбционной спектроскопии XANES и EXAFS

Алгоритм совместного уточнения спектров EXAFS с корректным учетом вкладов многократного рассеяния и моделирования XANES с наложением ограничений на геометрические параметры из EXAFS и заряды из DFT-расчетов был применен для исследования молекулярной структуры ряда некристаллических комплексов 3d-металлов с краун-замещенными порфиринаами (серия образцов MTPPL).

### 6.1. Результаты структурного исследования комплексов MTPPL комбинацией методов EXAFS, XANES и DFT

Молекулярная структура комплексов MTPPL, предложенная химиками-синтетиками, представлена на рисунке 1.2. По данным порошковой рентгеновской дифракции (Рис. 6.1), исследуемые комплексы рентгеноаморфны. В дифрактограмме комплекса NiTPPL проявляются пики низкой интенсивности на фоне аморфного гало, однако идентифицировать фазу, соответствующую данным пикам не удалось. В данном случае, когда структурную информацию невозможно получить исходя из дифракционных

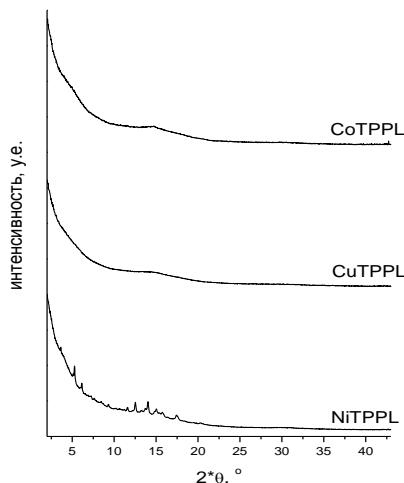


Рис.6.1. Порошковые дифрактограммы серии комплексов MTPPL.

данных, в исследованиях геометрии металлоцентров наиболее информативными становятся методы рентгеноабсорбционной спектроскопии.

Исходя из предположения, что порфириновое кольцо не испытывает существенных геометрических искажений при введении функционального заместителя, содержащего

двойную связь N=N и краун-эфирный фрагмент, начальная структурная модель для последующего уточнения по экспериментальным спектрам EXAFS была составлена на основе рентгеноструктурных данных для комплексов MTPP. На Рис. 6.2. показаны теоретические и экспериментальные кривые EXAFS в  $k$ -пространстве, а также их Фурье-трансформанты. В Табл. 6.1. приведены геометрические параметры комплексов CoTPPL, NiTPPL, CuTPPL по результатам оптимизации. Сравнение полученных результаты со структурными результатами для кристаллических комплексов демонстрирует, что геометрия металлоцентров в молекулах MTPP и MTPPL действительно близки. Наиболее заметными изменениями при введении заместителя являются удлинение химической связи M-N на 0.02-0.04 Å и переход к практически плоской конфигурации, о чем свидетельствуют значения углов M-N-C<sub>a</sub>-C<sub>b</sub> для комплексов CoTPPL и CuTPPL. В соответствии с описанной выше процедурой, удлинение химической связи в первой координационной сфере для замещенных некристаллических комплексов считается надежно установленным.

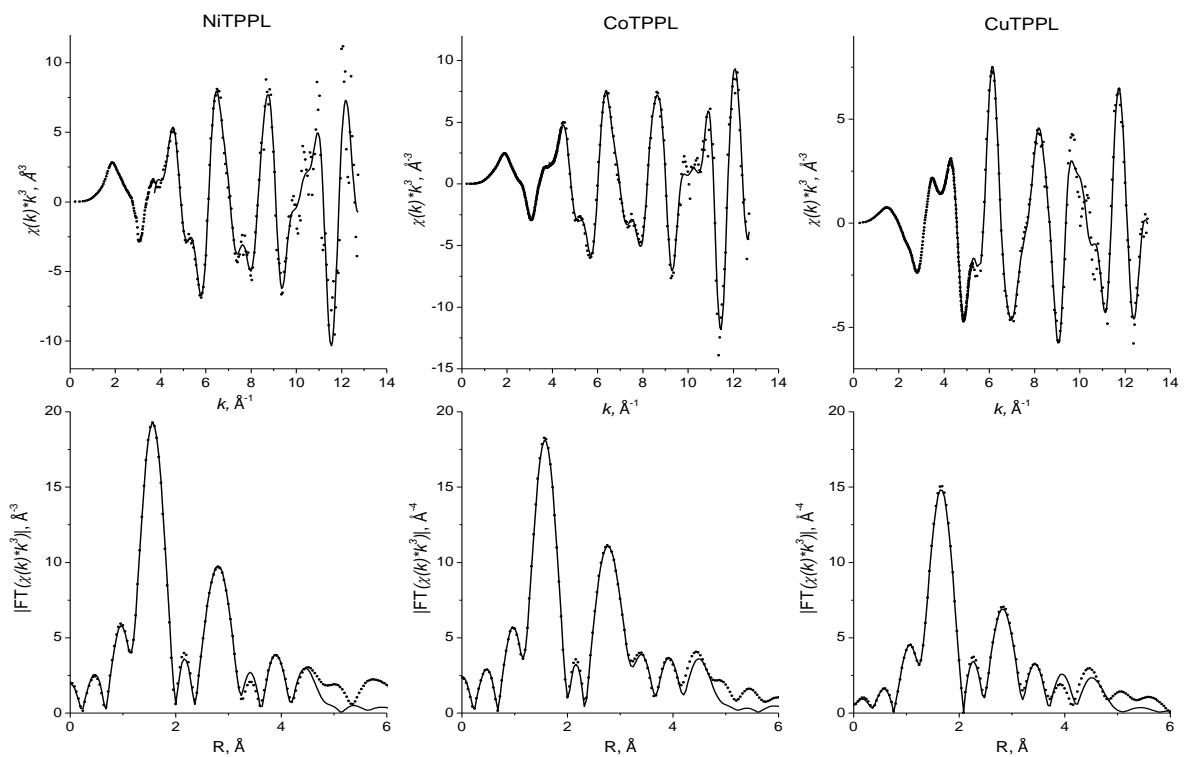


Рис.6.2. Экспериментальные и теоретические спектры EXAFS серии образцов NiTPPL, CoTPPL и CuTPPL: расчетные (—) и экспериментальные (····) кривые.

Таблица 6.1. Параметры локального окружения металла в некристаллических комплексах MTPPL и их аналогах MTPP по данным EXAFS-уточнения.

|                                    | CoTPPL | CoTPP | NiTPPL | NiTPP | CuTPPL | CuTPP |
|------------------------------------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| M-N                                | 1.96   | 1.93  | 1.94   | 1.92  | 2.03   | 1.99  |
| M-C <sub>a</sub>                   | 3.05   | 3.03  | 3.03   | 3.02  | 3.10   | 3.06  |
| M-N-C <sub>a</sub>                 | 129    | 129   | 128    | 129   | 129    | 129   |
| N-C <sub>a</sub>                   | 1.42   | 1.42  | 1.42   | 1.41  | 1.41   | 1.40  |
| M-C <sub>b</sub>                   | 4.30   | 4.27  | 4.27   | 4.25  | 4.40   | 4.27  |
| N-C <sub>a</sub> -C <sub>b</sub>   | 112    | 112   | 111    | 111   | 112    | 112   |
| M-N-C <sub>a</sub> -C <sub>b</sub> | 180    | 163   | 179    | 180   | 180    | 171   |
| C <sub>a</sub> -C <sub>b</sub>     | 1.46   | 1.47  | 1.46   | 1.46  | 1.43   | 1.43  |
| M-C <sub>m</sub>                   | 3.31   | 3.29  | 3.32   | 3.28  | 3.35   | 3.31  |
| C <sub>m</sub> -C <sub>p</sub>     | 1.65   | 1.69  | 1.65   | 1.60  | 1.66   | 1.64  |
| M-C <sub>m</sub> -C <sub>p</sub>   | 178    | 173   | 174    | 177   | 180    | 180   |
| N <sub>1</sub> -M-N <sub>2</sub>   | 180    | 180   | 173    | 180   | 180    | 171   |
| C <sub>b</sub> -C <sub>b</sub>     | 1.36   | 1.36  | 1.36   | 1.32  | 1.35   | 1.31  |

Далее было проведено моделирование и анализ XANES спектров. На Рис.6.3. сопоставлены экспериментальные спектры некристаллических комплексов MTPPL с краун-замещенными тетрафенилпорфирином и их кристаллических аналогов MTPP. Как видно из представленных спектров, введение заместителя вносит небольшие изменения в форму спектров.

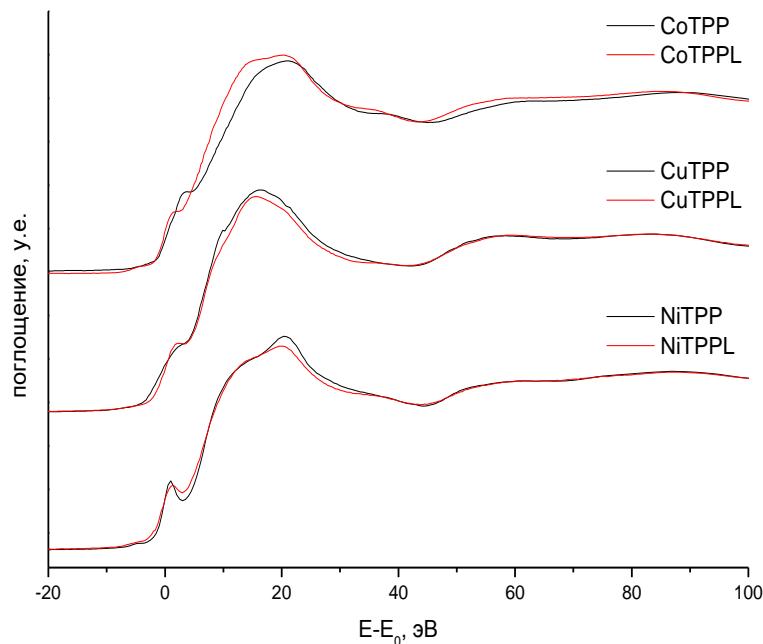


Рис. 6.3. Сравнение XANES спектров для серии некристаллических комплексов MTPPL и их кристаллических аналогов MTPP.

Как было показано в главе 5, XANES спектры более чувствительны к пространственным искажениям формы молекулы, чем EXAFS. Начальным приближением в изучении геометрии некристаллических комплексов принималась геометрия молекул тетрафенилпорфиринатов соответствующих металлов. Для моделирования спектров сначала была проведена частичная оптимизация геометрии комплексов методом DFT с наложенными ограничениями: длина связи M-N фиксировалась на значениях, полученных из EXAFS. Для оптимизированной геометрии кластера методом DFT рассчитывались заряды атомов. Затем набор координат атомов и маллигеновских зарядов использовался для моделирования спектров XANES. После этого была проведена оптимизация нескольких структурных параметров (см. Рис. 5.13) для улучшения совпадения между экспериментальным и расчетным спектрами. Результаты такой оптимизационной процедуры показаны на Рис. 6.4., а в Таблице 6.2 приведены уточненные значения варьируемых параметров, которые вносят значимый вклад в изменения XANES спектров.

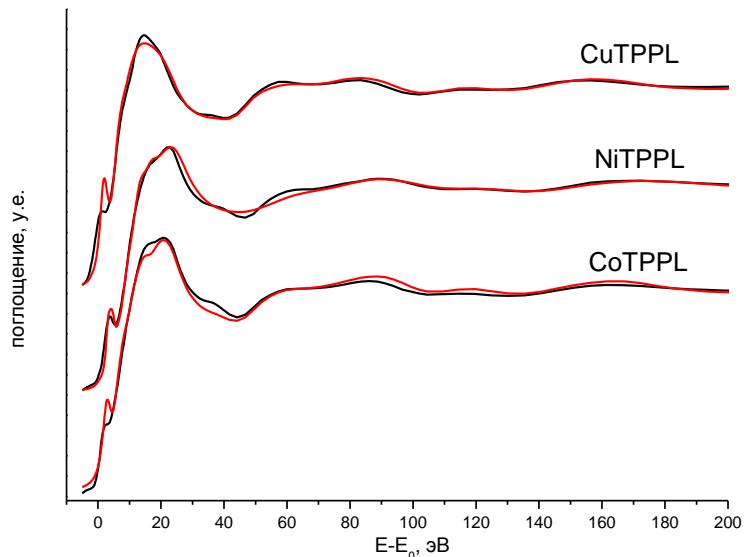


Рис.6.4. Сравнение экспериментальных (черного цвета) и расчетных спектров (красного цвета) XANES, оптимизированных программой FitIt, для серии комплексов MTPPL (M=Co, Ni, Cu).

Таблица.6.2. Значения структурных параметров для некристаллических комплексов MTPPL, полученные многомерной интерполяцией экспериментальных XANES спектров.

|                                    | CoTPPL | NiTPPL | CuTPPL |
|------------------------------------|--------|--------|--------|
| M-N-C <sub>a</sub>                 | 128    | 129    | 128    |
| M-N-C <sub>a</sub> -C <sub>b</sub> | 175    | 180    | 180    |
| M-C <sub>m</sub>                   | 3.39   | 3.39   | 3.40   |
| N <sub>1</sub> -M-N <sub>2</sub>   | 179    | 165    | 180    |

Таким образом, анализ спектров XANES дополняет результаты EXAFS. При переходе от кристаллического комплекса 3d-металла с тетрафенилпорфирином к некристаллическим комплексам 3d-металла с краун-замещенным тетрафенилпорфирином наблюдаются следующие незначительные изменения в геометрии:

- 1.) комплекс с никелем испытывает минимальные искажения при переходе к замещенному порфириновому лиганду;
- 2.) в случае замещенного комплекса меди порфириновый скелет приближается к плоской геометрии, что приводит и к удлинению связи металл-азот;
- 3.) в комплексе кобальта геометрия замещенного порфиринового лиганда также приближается к плоской, однако без существенного изменения межатомных расстояний.

Данные изменения в геометрии следует связать со снятием влияния кристаллического поля на молекулярную геометрию в аморфном материале, а также, ростом стерической напряженности молекулы в связи с появлением объемного заместителя.

## ***Основные результаты и выводы:***

- 1.) Для порфириновых комплексов впервые продемонстрирована возможность объективного определения не только межатомных расстояний металл-азот и металл-углерод первых координационных сфер, но и расстояний азот-углерод, углерод-углерод, некоторых валентных и торсионных углов из экспериментальных спектров EXAFS при условии корректного учета вкладов многократного рассеяния.
- 2.) Впервые показано, что геометрические искажения металлоцентра и перераспределение зарядов между атомами металла и лиганда приводят к близким изменениям в теоретических спектрах XANES. Данный факт значительно усложняет исследование электронной и геометрической структуры комплексов 3d-металлов.
- 3.) Предложена схема разделения данных вкладов с наложением ограничений на допустимые значения параметров из независимых источников информации (атомные заряды из DFT-расчетов, структурные параметры из EXAFS). Также показана применимость данной схемы к расчету спектров NEXAFS на К-краях азота.
- 4.) Показано, что совместный анализ спектров XANES и EXAFS с привлечением теории функционала плотности (DFT) способен дать информацию о 3D структуре локального атомного окружения.
- 5.) С использованием разработанной процедуры согласованного анализа экспериментальных данных рентгеноабсорбционной спектроскопии EXAFS и XANES с привлечением квантово-механических расчетов впервые определены геометрические параметры металлоцентра для серии недавно синтезированных комплексов Co, Ni и Cu с 5-((4'-гидрокси-бензо-15-краун-5)-5'-ил)диазо)фенил)-10,15,20-трифенилпорфирином, для которых не удается вырастить кристаллы, и продемонстрировано сохранение основных структурных параметров металлоцентра комплекса при введении объемного функционального заместителя.

## ***Благодарности***

Автор выражает свою глубокую признательность Я.В. Зубавичусу за научное руководство, полезные обсуждения и огромную помощь в работе, В.Г.Станкевичу за неослабевающий интерес к работе, коллективу лаборатории структурных исследований некристаллических материалов за разностороннюю помощь и создание творческой и дружественной атмосферы.

Автор благодарит коллег за предоставление образцов и продуктивное обсуждение результатов – А.С.Виноградов (НИИ Физики им. В.А. Фока СПбГУ, Санкт-Петербург), А.Ю. Цивадзе, В.Е. Баулин, Я.Ф. Аль Ансари (ИФХЭ РАН им. Фрумкина, Москва), В.Г. Власенко (ЮФУ, Ростов-на-Дону), группу А.В. Солдатова (ЮФУ, Ростов-на-Дону).

## ***Список публикаций по теме диссертации:***

Статьи в реферируемых журналах:

1. Тригуб А.Л., Аль Ансари Я.Ф., Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Чернышов А.А. Структурное исследование некристаллических краун-замещенных порфиринатов переходных и постпереходных металлов в рамках дизайна супрамолекулярных устройств // Известия ВУЗов. Физика. 2010. Т. 53. № 3/2. С. 187-192.
2. Евсюкова М.А., Кравцова А.Н., Щербаков И.Н., Попов Л.Д., Левченков С.И., Туполова Ю.П., Зубавичус Я.В., Тригуб А.Л., Солдатов А.В. Атомная структура комплекса бромида меди на основе 1'-фталазинилгидразон бензоина: анализ на основе теории функционала плотности и рентгеновской спектроскопии поглощения // Ж. структ. хим. 2010. Т. 51. № 6. С. 1114-1118.
3. Власенко В.Г., Зубавичус Я.В., Бурлов А.С., Ураев А.И., Мащенко С.А., Гарновский Д.А., Коршунова Е.В., Тригуб А.Л. Исследование локального атомного окружения Cu, Ni и Co в металлокомплексах аминометиленовых производных пиразол-5-она методом рентгеновской спектроскопии поглощения // Ж. структ. хим. 2011. Т. 52. № Приложение. С. S189-S194.
4. Брылева М.А., Кравцова А.Н., Щербаков И.Н., Левченков С.И., Попов Л.Д., Коган В.А., Туполова Ю.П., Зубавичус Я.В., Тригуб А.Л., Солдатов А.В. Анализ атомной структуры комплексов меди(II) с 1'-фталазинилгидразоном диацетилмонооксима методами рентгеновской спектроскопии поглощения и магнетохимии. // Ж. структ. хим. 2012. Т. 53. № 2. С. 297-306.
5. Авакян Л.А., Манукян А.С., Мизарханян А.А., Шароян Е.Г., Зубавичус Я.В., Тригуб А.Л., Колпачева Н.А., Бугаев Л.А. Атомная структура фталоцианина никеля по данным рентгеновской спектроскопии поглощения и моделирования методом функционала плотности // Опт. Спектроск. 2013. Т. 114. № 3. С. 383-389.
6. Тригуб А.Л., Аль Ансари Я.Ф., Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Чернышов А.А., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Исследование координационной геометрии ионов 3d переходных металлов в комплексах краун-замещенных порфиринов методом EXAFS спектроскопии с учетом многократного рассеяния // Поверхность. 2014. №1. С. 24-31.

Тезисы докладов на конференциях:

7. Тригуб А.Л., Аль Ансари Я.Ф., Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Чернышов А.А. Структурное исследование некристаллических краун-замещенных порфиринатов переходных металлов в рамках дизайна супрамолекулярных устройств // II Всероссийская конференция «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях», 27-29 мая 2009 г., Москва, Сборник тезисов докладов, с. 411.
8. Тригуб А.Л., Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В. Изучение электронной структуры порфиринатов никеля методом спектроскопии XANES // VII Национальная конференция «Рентгеновское, синхротронное излучение, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов» РСНЭ НБИК 2009, Москва, 16-21 ноября 2009, Тезисы докладов, стр. 107.
9. Власенко В.Г., Зубавичус Я.В., Бурлов А.С., Ураев А.И., Мащенко С.А., Гарновский Д.А., Васильченко И.С., Тригуб А.Л., Гарновский А.Д. Исследование локального атомного окружения Cu, Ni, Co и Zn в металлокомплексах пиразольных азометинов методом XAFS // XX Всероссийская конференция «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь», Новосибирск, 24-27 мая 2010 года, СД-3-5, стр. 139.
10. Тригуб А.Л., Аль Ансари Я.Ф., Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Чернышов А.А. Исследование порфиринатов переходных 3d-металлов методами XAFS-спектроскопии // XX Всероссийская конференция «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь», Новосибирск, 24-27 мая 2010 года, СД-3-23, стр. 157.
11. Тригуб А.Л., Баулин В.Е., Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Курочкина Н.М., Цебрикова Г.С., Цивадзе А.Ю., Чернышов А.А. Исследование фталоцианинатов редкоземельных металлов методами XAFS-спектроскопии // XVIII Международная конференция по использованию синхротронного излучения СИ-2010, 19 – 22 июля, 2010, Новосибирск, Книга тезисов, стр. 90.
12. Тригуб А.Л., Баулин В.Е., Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Курочкина Н.М., Цебрикова Г.С., Цивадзе А.Ю., Чернышов А.А. Исследование фталоцианинатов редкоземельных металлов методом XAFS-спектроскопии // II Международная молодежная школа-конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов, 6-11 сентября 2010 г., Туапсе, Сборник тезисов, стр.76.
13. Аль Ансари Я.Ф., Тригуб А.Л., Зубавичус Я.В., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Комплексы железа и марганца с 5-(4-(((4'-гидрокси-бензо-15-краун-5)-5'-ил)азо)фенил)-

10,15,20-трифенилпорфирином // XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии, 6-11 июня 2011, Сузdalь, Тезисы докладов, стр. 328-329.

14. *Авакян Л.А., Манукян А.С., Мирзаханян А.А., Шароян Э.Г., Зубавичус Я.В., Тригуб А.А., Власенко В.Г., Солдатов А.В., Колпачева Н.А., Козинкина Е.А., Бугаев Л.А.* Исследование фтоловицианина никеля допированного целочными металлами методами рентгеновской абсорбционной спектроскопии и функционала плотности // VIII Национальная конференция «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-био-Инфо-Когнитивные технологии», 14-18 ноября 2011 г., Москва, Тезисы докладов стр. 423.

15. *Авакян Л.А., Манукян А.С., Мизарханян А.А., Шароян Е.Г., Зубавичус Я.В., Тригуб А.Л., Колпачева Н.А., Бугаев Л.А.* Исследование структуры никель фтоловицианина методами рентгеновской абсорбционной спектроскопии и теории функционала плотности // XLVI Школа ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния, 12-17 марта 2012, Санкт-Петербург, Сборник тезисов, стр. 60.

16. *Trygub A.L., Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V.* XANES spectroscopy as a tool to investigate geometrical and electronic structure of metalloporphyrinates // International symposium “Modern trends in organometallic chemistry and catalysis”, Moscow, 3-7 June 2013, Collection of abstracts, p.95.

17. *Светогоров Р.Д., Кулик Э.С., Тригуб А.Л., Зубавичус Я.В., Хрусталев В.Н., Бушмаринов И.С., Курыкин М.А.* Рентгенодифракционное и рентгеноспектральное исследование термохромных фазовых переходов в дииминате меди (II)  $\text{Cu}[\text{CF}_3\text{C}(\text{NH})\text{CF}=\text{C}(\text{NH})\text{CF}_3]_2$  // VII Национальная кристаллохимическая конференция, Сузdalь, 17-21 июня 2013, Программа и тезисы, стр. 155.

## ***Список цитируемой литературы***

1. The United States Patent and Trademark Office [Online] // Электронный ресурс. URL: <http://www.uspto.gov/patents/>.
2. Rosa A., Ricciardi G., Baerends E.J., Zimin M., Rodgers M.A.J., Matsumoto S., Ono N., Chimica D., Sauro V.N. Structural , Optical , and Photophysical Properties of Nickel ( II ) Alkylthioporphyrins : Insights from Experimental and DFT / TDDFT Studies // Inorg. Chem. 2005. Vol. 44, № 19. P. 6609–6622.
3. Ray P.C., Leszczynski J. Nonlinear optical properties of highly conjugated push–pull porphyrin aggregates: Role of intermolecular interaction // Chem. Phys. Lett. 2006. Vol. 419, № 4. P. 578–583.
4. Li C., Ly J., Lei B., Fan W., Zhang D., Han J., Meyyappan M., Thompson M., Zhou C. Data Storage Studies on Nanowire Transistors with Self-Assembled Porphyrin Molecules // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108, № 28. P. 9646–9649.
5. Balzani V., Credi A., Venturi M. Processing energy and signals by molecular and supramolecular systems // Chem. Eur. J. 2008. Vol. 14, № 1. P. 26–39.
6. Lovett J.E., Hoffmann M., Cnossen A., Shutter A.T.J., Hogben H.J., Warren J.E., Pascu S.I., Kay C.W.M., Timmel C.R., Anderson H.L. Probing flexibility in porphyrin-based molecular wires using double electron electron resonance // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131, № 38. P. 13852–13859.
7. Sedghi G., Sawada K., Esdaile L.J., Hoffmann M., Anderson H.L., Bethell D., Haiss W., Higgins S.J., Nichols R.J. Single molecule conductance of porphyrin wires with ultralow attenuation // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130, № 27. P. 8582–8583.
8. Kan J., Wang H., Sun W., Cao W., Tao J., Jiang J. Sandwich-type mixed tetrapyrrole rare-earth triple-decker compounds. Effect of the coordination geometry on the single-molecule-magnet nature // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52, № 15. P. 8505–8510.
9. Demel J., Kubát P., Millange F., Marrot J., Císařová I., Lang K. Lanthanide-porphyrin hybrids: from layered structures to metal-organic frameworks with photophysical properties // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52, № 5. P. 2779–2786.
10. Kleifeld O., Rulek L., Bogin O., Frenkel A., Havlas Z.Z., Burstein Y., Sagi I., Rulíšek L. Higher metal-ligand coordination in the catalytic site of cobalt-substituted Thermoanaerobacter brockii alcohol dehydrogenase lowers the barrier for enzyme catalysis // Biochemistry. 2004. Vol. 43, № 22. P. 7151–7161.
11. Modak A., Mondal J., Bhaumik A. Porphyrin based porous organic polymer as bi-functional catalyst for selective oxidation and Knoevenagel condensation reactions // Appl. Catal., A. 2013. Vol. 459. P. 41–51.
12. Pal R., Ghonday A., Bhutia S.D., Sharma A., Dahal S. Spotting Biomarkers of Pulmonary Tuberculosis in Human Exhaled Breath Using Porphyrin Based Sensor Array // Int. J. Bioassays. 2013. Vol. 2, № 7. P. 1019–1023.
13. Gaudard A., Varlet-Marie E., Bressolle F., Audran M. Drugs for Increasing Oxygen Transport and Their Potential Use in Doping // Sports Med. 2003. Vol. 33, № 3. P. 187–212.
14. Frischmann P.D., Mahata K., Würthner F. Powering the future of molecular artificial photosynthesis with light-harvesting metallosupramolecular dye assemblies // Chem. Soc. Rev. 2013. Vol. 42, № 4. P. 1847–1870.
15. Ragoussi M.-E., de la Torre G., Torres T. Tuning the Electronic Properties of Porphyrin Dyes: Effects of meso Substitution on Their Optical and Electrochemical Behaviour // Eur. J. Org. Chem. 2013. Vol. 2013, № 14. P. 2832–2840.

16. Jentzen W., Turowska-Tyrk I., Scheidt W.R., Shelnutt J.A. Planar Solid-State and Solution Structures of (Porphinato)nickel(II) As Determined by X-ray Diffraction and Resonance Raman Spectroscopy // *Inorg. Chem.* 1996. Vol. 35, № 12. P. 3559–3567.
17. Цивадзе А.Ю. Супрамолекулярные металлокомплексные системы на основе краунзамещенных тетрапирролов // *Успехи химии.* 2004. Vol. 73, № 1. С. 6–25.
18. Fleischer E.B. Structure of porphyrins and metalloporphyrins // *Acc. Chem. Res.* 1970. Vol. 3, № 3. P. 105–112.
19. Liao M.-S., Scheiner S. Electronic structure and bonding in metal porphyrins, metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn // *J. Chem. Phys.* 2002. Vol. 117, № 1. P. 205–219.
20. Liao M.-S., Watts J.D., Huang M.-J. DFT study of unligated and ligated manganese(II) porphyrins and phthalocyanines // *Inorg. Chem.* 2005. Vol. 44, № 6. P. 1941–1949.
21. Song Y., Haddad R.E., Jia S., Hok S., Olmstead M.M., Nurco D.J., Schore N.E., Zhang J., Ma J.-G., Smith K.M., Gazeau S., Pécaut J., Marchon J.-C., Medforth C.J., Shelnutt J.A., Pe J. Energetics and structural consequences of axial ligand coordination in nonplanar nickel porphyrins // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127, № 4. P. 1179–1192.
22. Jia S.-L.S., Jentzen W., Shang M., Song X.-Z.X., Ma J.-G., Scheidt W.R., Shelnutt J.A. Axial Coordination and Conformational Heterogeneity of Nickel(II) Tetraphenylporphyrin Complexes with Nitrogenous Bases // *Inorg. Chem.* 1998. Vol. 37, № 17. P. 4402–4412.
23. Stoll L.K., Zgierski M.Z., Kozlowski P.M. Density Functional Theory Analysis of Nickel Octaethylporphyrin Ruffling // *J. Phys. Chem. A.* 2002. Vol. 106, № 1. P. 170–175.
24. Jentzen W., Simpson M.C., Hobbs J.D., Song X., Ema T., Nelson N.Y., Medforth C.J., Smith K.M., Veyrat M. Ruffling in a Series of Nickel(II) meso-Tetrasubstituted Porphyrins as a Model for the Conserved Ruffling of the Heme of Cytochromes c // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. Vol. 117, № 45. P. 11085–11097.
25. Byrn M.P., Curtis C.J., Hsiou Y., Khan S.I., Sawin P.A., Tendick S.K., Terzis A., Strouse C.E. Porphyrin sponges: conservative of host structure in over 200 porphyrin-based lattice clathrates // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. Vol. 115, № 21. P. 9480–9497.
26. Byrn M.P., Curtis C.J., Goldberg I., Hsiou Y., Khan S.I., Sawin P.A., Tendick S.K., Strouse C.E. Porphyrin sponges: structural systematics of the host lattice // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. Vol. 113, № 17. P. 6549–6557.
27. Zhang Y., Sun H., Oldfield E. Solid-state NMR fermi contact and dipolar shifts in organometallic complexes and metalloporphyrins // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127, № 11. P. 3652–3653.
28. Kano K., Minamizono H., Kitae T., Negi S. Self-Aggregation of Cationic Porphyrins in Water. Can  $\pi$  -  $\pi$  Stacking Interaction Overcome Electrostatic Repulsive Force ? // *J. Phys. Chem. A.* 1997. Vol. 5639, № 4. P. 6118–6124.
29. Brennan T.D., Scheidt W.R., Shelnutt J.A. New Crystalline Phase of (Octaethylporphinato)nickel (II). Effects of  $\pi$  -  $\pi$  Interactions on Molecular Structure and Resonance Raman Spectra // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. Vol. 43, № 1. P. 3919–3924.
30. Licoccia S., Paolesse R. Metal complexes of corroles and other corrinoids // *Met. Complexes with Tetrapyrrole Ligands III.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995. Vol. 84. P. 71–133.
31. Scheidt W.R., Dame N., Pak R. Structure of (2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphinato)copper(II) // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 1991. Vol. 47, № 2. P. 431–433.
32. Scheidt W.R., Mondal J.U., Eigenbrot C.W., Adler A., Radonovich L.J., Hoard J.L. Crystal and molecular structure of the silver (II) and zinc (II) derivatives of meso-tetraphenylporphyrin. An exploration of crystal-packing effects on bond distance // *Inorg. Chem.* 2002. Vol. 25, № 6. P. 795–799.

33. Scheidt W.R., Reed C.A. Stereochemistry of the toluene solvate of .alpha.,.beta.,.gamma.,.delta.-tetraphenylporphinatochromium(II) // Inorg. Chem. 1978. Vol. 17, № 3. P. 710–714.
34. Scheidt W.R., Kastner M.E., Hatano K. Stereochemistry of the toluene solvate of .alpha.,.beta.,.gamma.,.delta.-tetraphenylporphinatozinc(II) // Inorg. Chem. 1978. Vol. 17, № 3. P. 706–710.
35. Cullen D.L., Meyer E.F. Crystal and molecular structure of the triclinic form of 1,2,3,4,5,6,7,8-octaethylporphinatonickel(II). Comparison with the tetragonal form // J. Am. Chem. Soc. 1974. Vol. 96, № 7. P. 2095–2102.
36. Meyer Jnr E.F. The crystal and molecular structure of nickel(II)octaethylporphyrin // Acta Crystallogr. Sect. B: Struct Sci. 1972. Vol. 28, № 7. P. 2162–2167.
37. D'Angelo P., Lapi A., Migliorati V., Arcovito A., Benfatto M., Roscioni O.M., Meyer-Klaucke W., Della-Longa S. X-ray absorption spectroscopy of hemes and heme proteins in solution: multiple scattering analysis // Inorg. Chem. 2008. Vol. 47, № 21. P. 9905–9918.
38. Madura P., Scheidt W.R. Stereochemistry of low-spin cobaly porphyrins. tetraphenylporphirinatocobalt(II) // Inorg. Chem. 1976. Vol. 15, № 12. P. 3182–3184.
39. Sparks L.D., Medforth C.J., Park M.S., Chamberlain J.R., Ondrias M.R., Senge M.O., Smith K.M., Shelnutt J.A. Metal Dependence of the Nonplanar Distortion of Octaalkyltetraphenylporphyrins // J. Am. Chem. Soc. 1993. Vol. 115, № 2. P. 581–592.
40. Bruele F.J. Van Den, Elemans J.A.A.W., Rowan A.E., Enckevort W.J.P. Van, Vlieg E., van den Bruele F.J., van Enckevort W.J.P. Self-assembly of porphyrins on a single crystalline organic substrate // Langmuir. 2010. Vol. 26, № 1. P. 498–503.
41. Chmielewski M.J., Pawlicki M., Sprutta N., Szterenberg L., Latos-Grażyński L. Cadmium(II) and zinc(II) complexes of S-confused thiaporphyrin // Inorg. Chem. 2006. Vol. 45, № 21. P. 8664–8671.
42. Suslick K.S., Chen C.T., Meredith G.R., Cheng L.T. Push-pull porphyrins as nonlinear optical materials // J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol. 114, № 17. P. 6928–6930.
43. Maloney C., Byrne H., Dennis W.M., Blau W., Kelly J.M. Picosecond optical phase conjugation using conjugated organic molecules // Chem. Phys. 1988. Vol. 121, № 1. P. 21–39.
44. Blau W., Byrne H., Dennis W.M., Kelly J.M. Reverse saturable absorption in tetraphenylporphyrins // Opt. Commun. 1985. Vol. 56, № 1. P. 25–29.
45. Fleming G.R., Martin J.L., Breton J. Rates of primary electron transfer in photosynthetic reaction centres and their mechanistic implications // Nature. 1988. Vol. 333, № 6169. P. 190–192.
46. Wang F.-X., Liu Y.-Q., Wu H.-D., Xiao Y., Pan G.-B. One-step fabrication of an ultralong zinc octaethylporphyrin nanowire network with high-performance photoresponse // J. Mater. Chem. C. 2013. Vol. 1, № 3. P. 422.
47. O'Neil M.P., Niemczyk M.P., Svec W.A., Gosztola D., Gaines G.L., Wasielewski M.R. Picosecond optical switching based on biphotonic excitation of an electron donor-acceptor-donor molecule // Science. 1992. Vol. 257, № 5066. P. 63–65.
48. Plamont R., Kikkawa Y., Takahashi M., Kanesato M., Giorgi M., Chan Kam Shun A., Roussel C., Balaban T.S. Nanoscopic imaging of meso-tetraalkylporphyrins prepared in high yields enabled by Montmorillonite K10 and 3A molecular sieves // Chem. Eur. J. 2013. Vol. 19, № 34. P. 11293–11300.
49. Fallon G.D., Lee M.A.-P., Langford S.J., Nichols P.J. Metalloporphyrin Molecular Sieves Based on Tin(IV)porphyrin Phenolates // Org. Lett. 2002. Vol. 4, № 11. P. 1895–1898.
50. Tao S., Li G., Zhu H. Metalloporphyrins as sensing elements for the rapid detection of trace TNT vapor // J. Mater. Chem. 2006. Vol. 16, № 46. P. 4521–4528.

51. Pinto S.M.A., Lourenço M.A.O., Calvete M.J.F., Abreu A.R., Rosado M.T.S., Burrows H.D., Pereira M.M. Synthesis of new metalloporphyrin triads: efficient and versatile tripod optical sensor for the detection of amines // *Inorg. Chem.* 2011. Vol. 50, № 17. P. 7916–7918.
52. Morante J.R., Koudelka-Hep M., Lvova L., Paolesse R., Di Natale C., D'Amico A. Detection of alcohols in beverages: An application of porphyrin-based Electronic tongue // *Sens. Actuators, B.* 2006. Vol. 118, № 1. P. 439–447.
53. Verrelli G., Lvova L., Paolesse R., Di Natale C., D'Amico A. Metalloporphyrin - based Electronic Tongue: an Application for the Analysis of Italian White wines // *Sensors.* 2007. Vol. 7, № 11. P. 2750–2762.
54. Wöhrle D., Schnurpfeil G., Makarov S.G., Kazarin A., Suvorova O.N. Practical Applications of Phthalocyanines – from Dyes and Pigments to Materials for Optical, Electronic and Photo-electronic Devices // *Macrocycles.* 2012. Vol. 5, № 3. P. 191–202.
55. Moore P.B. The three-dimensional structure of the ribosome and its components // *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* 1998. Vol. 27. P. 35–58.
56. Berman H.M., Westbrook J., Feng Z., Gilliland G., Bhat T.N., Weissig H., Shindyalov I.N., Bourne P.E. The Protein Data Bank // *Nucleic Acids Res.* 2000. Vol. 28, № 1. P. 235–242.
57. Blow D.M., Steitz T.A. X-Ray Diffraction Studies of Enzymes // *Annu. Rev. Biochem.* 1970. Vol. 39, № 1. P. 63–100.
58. Dyson H.J., Wright P.E. Insights into protein folding from NMR // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1996. Vol. 47. P. 369–395.
59. Kay L.E. Protein dynamics from NMR // *Biochem. Cell Biol.* 1998. Vol. 76, № 2-3. P. 145–152.
60. Hutin M., Sprafke J.K., Odell B., Anderson H.L., Claridge T.D.W. A discrete three-layer stack aggregate of a linear porphyrin tetramer: solution-phase structure elucidation by NMR and X-ray scattering // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135, № 34. P. 12798–12807.
61. Subramaniam S., Milne J.L.S. Three-dimensional electron microscopy at molecular resolution // *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* 2004. Vol. 33. P. 141–155.
62. Ковалчук М.В., Кон В.Г. Рентгеновские стоячие волны — новый метод исследования структуры кристаллов // Успехи физических наук. 1986. Vol. 149, № 5. С. 69–103.
63. Seregin A.Y., D'yakova Y.A., Yakunin S.N., Makhotkin I.A., Alekseev A.S., Klechkovskaya V. V., Tereschenko E.Y., Tkachenko N. V., Lemmetyinen H., Feigin L.A., Kovalchuk M. V. Determination of preferential molecular orientation in porphyrin-fullerene dyad ZnDHD6ee monolayers by the X-ray standing-wave method and X-ray reflectometry // *Crystallography Reports.* 2013. Vol. 58, № 6. P. 934–938.
64. Putnam C.D., Hammel M., Hura G.L., Tainer J.A. X-ray solution scattering (SAXS) combined with crystallography and computation: defining accurate macromolecular structures, conformations and assemblies in solution // *Q. Rev. Biophys.* 2007. Vol. 40, № 03. P. 191–285.
65. Pollack L., Tate M.W., Darnton N.C., Knight J.B., Gruner S.M., Eaton W.A., Austin R.H. Compactness of the denatured state of a fast-folding protein measured by submillisecond small-angle x-ray scattering // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1999. Vol. 96, № 18. P. 10115–10117.
66. Moncoq K., Broutin I., Craescu C.T., Vachette P., Ducruix A., Durand D. SAXS Study of the PIR Domain from the Grb14 Molecular Adaptor: A Natively Unfolded Protein with a Transient Structure Primer? // *Biophys. J.* 2004. Vol. 87, № 6. P. 4056–4064.

67. Svergun D.I., Richard S., Koch M.H.J., Sayers Z., Kuprin S., Zaccai G. Protein hydration in solution: Experimental observation by x-ray and neutron scattering // Proc. Natl. Acad. Sci. USA 1998. Vol. 95, № 5. P. 2267–2272.
68. Eisenberg D. Three-Dimensional Structure of Membrane and Surface Proteins. // Annu. Rev. Biochem. 2003. Vol. 53. P. 595–623.
69. Glaeser R.M. Review: Electron Crystallography: Present Excitement, a Nod to the Past, Anticipating the Future // J. Struct. Biol. 1999. Vol. 128, № 1. P. 3–14.
70. Mahan J.E. A review of the geometrical fundamentals of reflection high-energy electron diffraction with application to silicon surfaces // J. Vac. Sci. Technol. A. 1990. Vol. 8, № 5. P. 3692–3700.
71. Fuhrhop J.-H. Porphyrin Assemblies and Their Scaffolds // Langmuir. 2013. Vol. 30, № 1. P. 1–12.
72. Kubori T. Supramolecular Structure of the *Salmonella typhimurium* Type III Protein Secretion System // Science. 1998. Vol. 280. № 5363. P. 602–605.
73. Betzig E., Patterson G.H., Sougrat R., Lindwasser O.W., Olenych S., Bonifacino J.S., Davidson M.W., Lippincott-Schwartz J., Hess H.F. Imaging intracellular fluorescent proteins at nanometer resolution // Science. 2006. Vol. 313, № 5793. P. 1642–1645.
74. Buchko C.J., Chen L.C., Shen Y., Martin D.C. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films // Polymer. 1999. Vol. 40, № 26. P. 7397–7407.
75. Amino Acids, Peptides and Proteins in Organic Chemistry / ed. Hughes A.B. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
76. Fisher T.E., Oberhauser A.F., Carrion-Vazquez M., Marszalek P.E., Fernandez J.M. The study of protein mechanics with the atomic force microscope // Trends Biochem. Sci. 1999. Vol. 24, № 10. P. 379–384.
77. Ślota R., Broda M. a, Dyrda G., Ejsmont K., Mele G. Structural and molecular characterization of meso-substituted zinc porphyrins: a DFT supported study // Molecules. 2011. Vol. 16, № 12. P. 9957–9971.
78. Weeks C.L., Levina A., Dillon C.T., Turner P., Fenton R.R., Lay P. a. Synthesis and characterization of a chromium(V) cis-dioxo bis(1,10-phenanthroline) complex and crystal and molecular structures of its chromium(III) precursor // Inorg. Chem. 2004. Vol. 43, № 24. P. 7844–7856.
79. Hähner G. Near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy as a tool to probe electronic and structural properties of thin organic films and liquids // Chem. Soc. Rev. 2006. Vol. 35, № 12. P. 1244–1255.
80. Stefan I.C., Mo Y., Ha S.Y., Kim S., Scherson D. a. In situ Fe K-edge X-ray absorption fine structure of a nitrosyl adduct of iron phthalocyanine irreversibly adsorbed on a high area carbon electrode in an acidic electrolyte // Inorg. Chem. 2003. Vol. 42, № 14. P. 4316–4321.
81. Jentzen W., Unger E., Karvounis G., Shelnutt J. a., Dreybrodt W., Schweitzer-Stenner R. Conformational Properties of Nickel(II) Octaethylporphyrin in Solution. 1. Resonance Excitation Profiles and Temperature Dependence of Structure-Sensitive Raman Lines // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100, № 33. P. 14184–14191.
82. Johnson C., Long B., Nguyen J.G., Day V.W., Borovik a. S., Subramaniam B., Guzman J. Correlation between Active Center Structure and Enhanced Dioxygen Binding in Co(salen) Nanoparticles: Characterization by In Situ Infrared, Raman, and X-ray Absorption Spectroscopies // J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112, № 32. P. 12272–12281.
83. Hazemann J.L., Proux O., Nassif V., Palancher H., Lahera E., Da Silva C., Braillard A., Testemale D., Diot M.A., Alliot I., Del Net W., Manceau A., Gélébart F., Morand M.,

- Dermigny Q., Shukla A. High-resolution spectroscopy on an X-ray absorption beamline // *J. Synchrotron Rad.* 2009. Vol. 16, № 2. P. 283–292.
84. Ray K., Petrenko T., Wieghardt K., Neese F. Joint spectroscopic and theoretical investigations of transition metal complexes involving non-innocent ligands // *Dalton Trans.* 2007. № 16. P. 1552–1566.
85. Choi B.H., Yoo H., Kim Y.B., Lee J.H. Effects of Al buffer layer on growth of highly vertically aligned carbon nanotube forests for in situ yarning // *Microelectron. Eng.* 2010. Vol. 87, № 5-8. P. 1500–1505.
86. Bare S.R., Kelly S.D., D.Vila F., Boldingh E., Karapetrova E., Kas J., Mickelson G.E., Modica F.S., Yang N., Rehr J.J. Experimental (XAS, STEM, TPR, and XPS) and Theoretical (DFT) Characterization of Supported Rhenium Catalysts // *J. Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115, № 13. P. 5740–5755.
87. Takagi S., Eguchi M., Tryk D., Inoue H. Porphyrin photochemistry in inorganic/organic hybrid materials: Clays, layered semiconductors, nanotubes, and mesoporous materials // *J. Photochem. Photobiol. C.* 2006. Vol. 7, № 2-3. P. 104–126.
88. Jentzen W., Song X., Shelnutt J. Structural characterization of synthetic and protein-bound porphyrins in terms of the lowest-frequency normal coordinates of the macrocycle // *J. Phys. Chem. B.* 1997. Vol. 5647, № 96. P. 1684–1699.
89. Cramer C.J., Truhlar D.G. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. Vol. 11, № 46. P. 10757–10816.
90. Danovich D., Shaik S., Hebrew T. Theoretical Toolkits for Inorganic and Bioinorganic Complexes : Their Applications and Insights // *Compr. Inorg. Chem. II.* 2013. Vol. 9. P. 1–57.
91. Neese F. Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory: From fundamental theory to exchange-coupling // *Coord. Chem. Rev.* 2009. Vol. 253, № 5-6. P. 526–563.
92. Schmidt N., Fink R., Hieringer W. Assignment of near-edge x-ray absorption fine structure spectra of metalloporphyrins by means of time-dependent density-functional calculations // *J. Chem. Phys.* 2010. Vol. 133, № 5. P. 054703.
93. Rosa A., Ricciardi G., Baerends E.J., van Gisbergen S.J.A. The Optical Spectra of NiP, NiPz, NiTBP, and NiPc: Electronic Effects of Meso -tetraaza Substitution and Tetrabenzo Annulation // *J. Phys. Chem. A.* 2001. Vol. 105, № 13. P. 3311–3327.
94. Mino L., Agostini G., Borfecchia E., Gianolio D., Piovano A., Gallo E., Lamberti C. Low-dimensional systems investigated by x-ray absorption spectroscopy: a selection of 2D, 1D and 0D cases // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013. Vol. 46, № 42. P. 423001.
95. Inabe T., Tajima H. Phthalocyanines-versatile components of molecular conductors // *Chem. Rev.* 2004. Vol. 104, № 11. P. 5503–5534.
96. Newton M. a., Dent A.J., Evans J. Bringing time resolution to EXAFS: recent developments and application to chemical systems // *Chem. Soc. Rev.* 2002. Vol. 31, № 2. P. 83–95.
97. Rosa A., Ricciardi G., Baerends E.J., Zimin M., Rodgers M. a J., Matsumoto S., Ono N. Structural, optical, and photophysical properties of nickel(II) alkylthioporphyrins: insights from experimental and DFT/TDDFT studies // *Inorg. Chem.* 2005. Vol. 44, № 19. P. 6609–6622.
98. Toma Š., Gálovský A., Hudeček M., Langfelderová Z. Substituent dependence of the d-d transition band in the electronic absorption spectra of arylferrocenes and the corresponding arylferricenium salts // *Monatsh. Chem. Chem. Mon.* 1985. Vol. 116, № 3. P. 357–364.

99. Jorge F.E., Autschbach J., Ziegler T. On the origin of the optical activity in the d-d transition region of tris-bidentate Co(III) and Rh(III) complexes // *Inorg. Chem.* 2003. Vol. 42, № 26. P. 8902–8910.
100. Ohnishi S., Lomnes S.J., Laurence R.G., Gogbashian A., Mariani G., Frangioni J. V. Organic alternatives to quantum dots for intraoperative near-infrared fluorescent sentinel lymph node mapping // *Mol. Imaging.* 2005. Vol. 4, № 3. P. 172–181.
101. Leitch I.J., Leitch A.R., Heslop-Harrison J.S. Physical mapping of plant DNA sequences by simultaneous *in situ* hybridization of two differently labelled fluorescent probes // *Genome.* 1991. Vol. 34, № 3. P. 329–333.
102. Levina A., Armstrong R.S., Lay P. a. Three-dimensional structure determination using multiple-scattering analysis of XAFS: applications to metalloproteins and coordination chemistry // *Coord. Chem. Rev.* 2005. Vol. 249, № 1-2. P. 141–160.
103. Koningsberger D., Mojet B. XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis // *Top. Catal.* 2000. Vol. 10. P. 143–155.
104. Delgado-Jaime M.U., Kennepohl P. Development and exploration of a new methodology for the fitting and analysis of XAS data // *J. Synchrotron Rad.* 2010. Vol. 17, № 1. P. 119–128.
105. Delgado-Jaime M.U., Mewis C.P., Kennepohl P. Blueprint XAS: a Matlab-based toolbox for the fitting and analysis of XAS spectra // *J. Synchrotron Rad.* 2010. Vol. 17, № 1. P. 132–137.
106. Champloy F., Gruber K., Jogl G., Kratky C. XAS spectroscopy reveals X-ray-induced photoreduction of free and protein-bound B12 cofactors // *J. Synchrotron Rad.* 2000. Vol. 7, № 4. P. 267–273.
107. Lansky D.E., Mandimutsira B., Ramdhanie B., Clausén M., Penner-Hahn J., Zvyagin S. a, Telser J., Krzystek J., Zhan R., Ou Z., Kadish K.M., Zakharov L., Rheingold A.L., Goldberg D.P., Clausn M., Clause M. Synthesis, characterization, and physicochemical properties of manganese(III) and manganese(V)-oxo corrolazines // *Inorg. Chem.* 2005. Vol. 44, № 13. P. 4485–4498.
108. D'Angelo P., Della Longa S., Arcovito A., Anselmi M., Di Nola A., Chillemi G. Dynamic investigation of protein metal active sites: interplay of XANES and molecular dynamics simulations // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132, № 42. P. 14901–14909.
109. Booth C.H.C., Bridges F. Improved self-absorption correction for fluorescence measurements of extended x-ray absorption fine-structure: Condensed Matter // *Phys. Scr.* 2005. Vol. T115, № 2005. P. 202–204.
110. Modrow H., Bucher S., Rehr J., Ankudinov a. Calculation and interpretation of K-shell x-ray absorption near-edge structure of transition metal oxides // *Phys. Rev. B.* 2003. Vol. 67, № 3. P. 035123.
111. Cabaret D., Gaudry E., Taillefumier M., Sainctavit P., Mauri F. XANES Calculation with an Efficient “ Non Muffin-Tin ” Method : Application to the Angular Dependence of the AI K-Edge in Corundum // *Phys. Scr.* 2005. Vol. T115. P. 131–133.
112. Chen L.X., Zhang X., Wasinger E.C., Lockard J. V., Stickrath A.B., Mara M.W., Attenkofer K., Jennings G., Smolentsev G., Soldatov A. X-ray snapshots for metalloporphyrin axial ligation // *Chem. Sci.* 2010. Vol. 1, № 5. P. 642.
113. Hayakawa K., Hatada K., D'Angelo P., Della Longa S., Natoli C.R., Benfatto M. Full quantitative multiple-scattering analysis of X-ray absorption spectra: application to potassium hexacyanoferrat(II) and -(III) complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126, № 47. P. 15618–15623.
114. Benfatto M., Della Longa S., Natoli C.R. The MXAN procedure: a new method for analysing the XANES spectra of metalloproteins to obtain structural quantitative information // *J. Synchrotron Rad.*, 2002. Vol. 10, № 1. P. 51–57.

115. Smolentsev G., Soldatov A. Quantitative local structure refinement from XANES: multi-dimensional interpolation approach // *J. Synchrotron Rad.* 2006. Vol. 13, № 1. P. 19–29.
116. Smolentsev G., Soldatov a. V. FitIt: New software to extract structural information on the basis of XANES fitting // *Comput. Mater. Sci.* 2007. Vol. 39, № 3. P. 569–574.
117. Ravel B., Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // *J. Synchrotron Rad.* 2005. Vol. 12, № 4. P. 537–541.
118. Santo G. Di, Castellarin-cudia C., Fanetti M., Taleatu B., Borghetti P., Sangaletti L., Floreano L., Magnano E., Bondino F., Goldoni A., Di Santo G. Conformational Adaptation and Electronic Structure of 2H-Tetraphenylporphyrin on Ag(111) during Fe Metalation // *J. Phys. Chem. C* 2011. Vol. 115, № 10. P. 4155–4162.
119. Röntgen W.C. On a New Kind of Rays // *Nature*. 1896. Vol. 53, № 1369. P. 274–276.
120. De Groot F.M.F. Ligand and metal X-ray absorption in transition metal complexes // *Inorg. Chim. Acta*. 2008. Vol. 361, № 4. P. 850–856.
121. Cheng F., Gamble L.J., Castner D.G. XPS, TOF-SIMS, NEXAFS, and SPR characterization of nitrilotriacetic acid-terminated self-assembled monolayers for controllable immobilization of proteins // *Anal. Chem.* 2008. Vol. 80, № 7. P. 2564–2573.
122. McArthur S.L. Applications of XPS in bioengineering // *Surf. Interface Anal.* 2006. Vol. 38, № 11. P. 1380–1385.
123. Rehr J.J., Kas J.J., Prange M.P., Sorini A.P., Takimoto Y., Vila F. Ab initio theory and calculations of X-ray spectra // *C. R. Physique*. 2009. Vol. 10, № 6. P. 548–559.
124. De Groot F. High-resolution X-ray emission and X-ray absorption spectroscopy // *Chem. Rev.* 2001. Vol. 101, № 6. P. 1779–1808.
125. Glatzel P., Bergmann U. High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes—electronic and structural information // *Coord. Chem. Rev.* 2005. Vol. 249, № 1-2. P. 65–95.
126. Rehr J.J., Ankudinov a. L. Progress in the theory and interpretation of XANES // *Coord. Chem. Rev.* 2005. Vol. 249, № 1-2. P. 131–140.
127. Rehr J.J., Ankudinov a. L. New developments in the theory and interpretation of X-ray spectra based on fast parallel calculations // *J. Synchrotron Rad.* 2002. Vol. 10, № 1. P. 43–45.
128. Rubensson J.-E. RIXS dynamics for beginners // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. 2000. Vol. 110. P. 135–151.
129. Kodituwakku C., Burns C., Said a., Sinn H., Wang X., Gog T., Casa D., Tuel M. Resonant inelastic x-ray scattering studies of the organic semiconductor copper phthalocyanine // *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 77, № 12. P. 125205.
130. Finkelstein L., Postnikov A., Kurmaev E., Matteucci M., Robert G., Schneider B., Neumann M., Bellitto C. Inelastic x-ray scattering measurements of iron organophosphonate // *Phys. Rev. B*. 2001. Vol. 63, № 7. P. 075113.
131. Carniato S., Dufour G., Luo Y., Ågren H. Ab initio study of the Cu 2p and 3s core-level XPS spectra of copper phthalocyanine // *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 66, № 4. P. 045105.
132. Kosugi N., Kondoh H., Tajima H., Kuroda H. Cu K-edge XANES of  $(La_{1-x}Sr_x)2CuO_4$ ,  $YBa_2Cu_3O_y$  and related Cu oxides. valence, structure and final-state effects on 1s-4p $\pi$  and 1s-4p $\sigma$  absorption // *Chem. Phys.* 1989. Vol. 135, № 1. P. 149–160.
133. Kövér L., Fadley C.S. X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. 2010. Vol. 178. P. 2–32.
134. Bushmarina N.A., Blanchet C.E., Vernier G., Forge V. Cofactor effects on the protein folding reaction: acceleration of alpha-lactalbumin refolding by metal ions. // *Protein Sci.* 2006. Vol. 15, № 4. P. 659–671.

135. Ascone I., Strange R. Biological X-ray absorption spectroscopy and metalloproteomics. // *J. Synchrotron Rad.* 2009. Vol. 16, № Pt 3. P. 413–421.
136. Strange R.W., Feiters M.C. Biological X-ray absorption spectroscopy (BioXAS): a valuable tool for the study of trace elements in the life sciences // *Curr. Opin. Struct. Biol.* 2008. Vol. 18, № 5. P. 609–616.
137. Strange R.W., Ellis M., Hasnain S.S. Atomic resolution crystallography and XAFS // *Coord. Chem. Rev.* 2005. Vol. 249, № 1-2. P. 197–208.
138. Penner-Hahn J.E. Characterization of “spectroscopically quiet” metals in biology // *Coord. Chem. Rev.* 2005. Vol. 249, № 1-2. P. 161–177.
139. D’Angelo P., Lapi A., Migliorati V., Arcovito A., Benfatto M., Roscioni O.M., Meyer-Klaucke W., Della-Longa S. X-ray absorption spectroscopy of hemes and hemeproteins in solution: multiple scattering analysis // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47, № 21. P. 9905–9918.
140. Filipponi A. EXAFS for liquids // *J. Phys. Condens. Matter.* 2001. Vol. 13, № 7. P. R23–R60.
141. Hasnain S.S., Strange R.W. Marriage of XAFS and crystallography for structure–function studies of metalloproteins // *J. Synchrotron Rad.* 2002. Vol. 10, № 1. P. 9–15.
142. Banci L., Bertini I., Mangani S. Integration of XAS and NMR techniques for the structure determination of metalloproteins. Examples from the study of copper transport proteins. // *J. Synchrotron Rad.* 2005. Vol. 12, № 1. P. 94–97.
143. Cramer S.P., Dawson J.H., Hodgson K.O., Hager L.P. Studies of the ferric forms of cytochrome P-450 and chloroperoxidase by extended x-ray absorption fine structure. Characterization of the iron-nitrogen and iron-sulfur distances // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. Vol. 100, № 23. P. 7282–7290.
144. Zhang H., Filipponi A. Multiple-Edge XAS Studies of Cyanide-Bridged Iron-Copper Molecular Assemblies Relevant to Cyanide-Inhibited Heme-Copper Oxidases Using Four-Body Multiple-Scattering Analysis // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. Vol. 119, № 10. P. 2470–2478.
145. Chen L.X., Zhang X., Wasinger E.C., Attenkofer K., Jennings G., Muresan A.Z., Lindsey J.S. Tracking electrons and atoms in a photoexcited metalloporphyrin by X-ray transient absorption spectroscopy. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129, № 31. P. 9616–9618.
146. Bae I.T., Tolmachev Y., Mo Y., Scherson D., Scheidt W.R., Ellison M.K., Cheng M.-C., Armstrong R.S., Lay P. a. In Situ Fe K-edge X-ray Absorption Spectroscopy of a Nitrosyl Iron(II) Porphyrin Adduct Adsorbed on a High-Area Carbon Electrode in Aqueous Electrolytes // *Inorg. Chem.* 2001. Vol. 40, № 14. P. 3256–3258.
147. Campbell L., Tanaka S., Mukamel S. Ligand effects on the X-ray absorption of a nickel porphyrin complex: a simulation study // *Chem. Phys.* 2004. Vol. 299, № 2-3. P. 225–231.
148. D’Angelo P., Benfatto M., Della Longa S., Pavel N. Combined XANES and EXAFS analysis of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$  aqueous solutions // *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 66, № 6. P. 064209.
149. Pin S., Huthwelker T., Brown M. a, Vogel F. Combined sulfur K-edge XANES-EXAFS study of the effect of protonation on the sulfate tetrahedron in solids and solutions // *J. Phys. Chem. A.* 2013. Vol. 117, № 35. P. 8368–8376.
150. Jensen F. *Introduction to Computational Chemistry*. 2nd ed. John Wiley & Sons, Ltd, 2007. P. 620.
151. Szabo A. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Courier Dover Publications, 1996. P. 466.
152. Schrödinger E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules // *Phys. Rev.* 1926. Vol. 28, № 6. P. 1049–1070.
153. Born M., Oppenheimer R. Zur Quantentheorie der Moleküle // *Ann. Phys.* 1927. Vol. 389, № 20. P. 457–484.

154. Worth G.A., Cederbaum L.S. Beyond Born-Oppenheimer: molecular dynamics through a conical intersection // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2004. Vol. 55. P. 127–158.
155. Pople J.A., Nesbet R.K. Self-Consistent Orbitals for Radicals // *J. Chem. Phys.* 1954. Vol. 22, № 3. P. 571.
156. Møller C., Plesset M.S. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems // *Phys. Rev.* 1934. Vol. 46, № 7. P. 618–622.
157. Sherrill C.D., Schaefer H.F. The Configurational Interaction Method: Advances in Highly Correlated Approaches // *Adv. Quantum Chem.* 1999. Vol. 34. P. 143–269.
158. Watts J.D., Bartlett R.J. Triple excitations in coupled-cluster theory: Energies and analytical derivatives // *Int. J. Quantum Chem.* 1993. Vol. 48, № S27. P. 51–66.
159. Hohenberg P. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev. B*. 1964. Vol. 136, № 3. P. 864–871.
160. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev. A*. 1965. Vol. 140, № 4. P. 1133–1138.
161. Baerends E.J., Gritsenko O. V. A Quantum Chemical View of Density Functional Theory // *J. Phys. Chem. A*. 1997. Vol. 101, № 30. P. 5383–5403.
162. Löwdin P.-O. Twenty-five years of Sanibel symposia: A brief historic and scientific survey // *Int. J. Quantum Chem.* 2009. Vol. 28, № S19. P. 19–37.
163. Slater J. A Simplification of the Hartree-Fock Method // *Phys. Rev.* 1951. Vol. 81, № 3. P. 385–390.
164. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Phys. Rev. A*. 1988. Vol. 38, № 6. P. 3098–3100.
165. Hedin L., Lundqvist B.I. Explicit local exchange-correlation potentials // *J. Phys. C Solid State Phys.* 1971. Vol. 4, № 14. P. 2064–2083.
166. Hedin L., I. Lundqvist B., Lundqvist S. Local exchange-correlation potentials // *Solid State Commun.* 1971. Vol. 9, № 9. P. 537–541.
167. Perdew J. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev. B*. 1986. Vol. 33, № 12. P. 8822–8824.
168. Perdew J.P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // *Phys. Rev. B*. 1992. Vol. 45, № 23. P. 13244–13249.
169. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing // *J. Chem. Phys.* 1996. Vol. 104, № 3. P. 1040.
170. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77, № 18. P. 3865–3868.
171. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B*. 1988. Vol. 37, № 2. P. 785–789.
172. Miehlich B., Savin A., Stoll H., Preuss H. Results obtained with the correlation energy density functionals of becke and Lee, Yang and Parr // *Chem. Phys. Lett.* 1989. Vol. 157, № 3. P. 200–206.
173. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98, № 7. P. 5648.
174. Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields // *J. Phys. Chem.* 1994. Vol. 98, № 45. P. 11623–11627.
175. Slater J. Atomic Shielding Constants // *Phys. Rev.* 1930. Vol. 36, № 1. P. 57–64.
176. Boys S.F. Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System // *R. Soc. Lond. Proc. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.* 1950. Vol. 200, № 1063. P. 542–554.

177. Dunning T.H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // *J. Chem. Phys.* 1989. Vol. 90, № 2. P. 1007.
178. Wilson A.K., van Mourik T., Dunning T.H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. VI. Sextuple zeta correlation consistent basis sets for boron through neon // *J. Mol. Struct.* 1996. Vol. 388. P. 339–349.
179. Billeter S.R., Curioni A., Andreoni W. Efficient linear scaling geometry optimization and transition-state search for direct wavefunction optimization schemes in density functional theory using a plane-wave basis // *Comput. Mater. Sci.* 2003. Vol. 27, № 4. P. 437–445.
180. Sheppard D., Terrell R., Henkelman G. Optimization methods for finding minimum energy paths. // *J. Chem. Phys.* 2008. Vol. 128, № 13. P. 134106.
181. Bauschlicher C.W. On correlation in the first row transition metal atoms // *J. Chem. Phys.* 1982. Vol. 76, № 2. P. 1033.
182. Hosteny R.P., Gilman R.R., Dunning T.H., Pipano A., Shavitt I. Comparison of slater and contracted gaussian basis sets in SCF and CI calculations on H<sub>2</sub>O // *Chem. Phys. Lett.* 1970. Vol. 7, № 3. P. 325–328.
183. Güell M., Luis J.M., Solà M., Swart M. Importance of the basis set for the spin-state energetics of iron complexes // *J. Phys. Chem. A.* 2008. Vol. 112, № 28. P. 6384–6391.
184. Sousa S.F., Fernandes P.A., Ramos M.J. General performance of density functionals // *J. Phys. Chem. A.* 2007. Vol. 111, № 42. P. 10439–10452.
185. Granovsky A.A. Firefly version 8.0.0. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
186. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* 1993. Vol. 14, № 11. P. 1347–1363.
187. Fricke. H. The K-Characteristic Absorption Frequencies for the Chemical Elements Magnesium to Chromium // *Phys. Rev.* 1920. Vol. 16, № 3. P. 202–215.
188. Hertz G. Über die Absorptionsgrenzen in der L-Serie // *Zeitschrift für Phys.* 1920. Vol. 3, № 1. P. 19–25.
189. Kossel W. Zum Bau der Röntgenspektren // *Zeitschrift für Phys.* 1920. Vol. 1, № 1. P. 119–134.
190. Kronig R. de L. Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren. II // *Zeitschrift für Phys.* 1932. Vol. 75, № 3-4. P. 191–210.
191. Kronig R. de L. Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren // *Zeitschrift für Phys.* 1931. Vol. 70, № 5-6. P. 317–323.
192. Sayers D., Stern E., Lytle F. New Technique for Investigating Noncrystalline Structures: Fourier Analysis of the Extended X-Ray—Absorption Fine Structure // *Phys. Rev. Lett.* 1971. Vol. 27, № 18. P. 1204–1207.
193. Rehr J.J., Conradson S.D., Ankudinov A.L. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure // *Phys. Rev. B.* 1998. Vol. 58, № 12. P. 7565–7576.
194. P. Sainctavit, D. Cabaret, V. Briois. Multiple scattering theory applied to X-ray absorption near-edge structure // *Neutron and X-ray Spectroscopy*. 2006. P. 67-101.
195. Koningsberger, D.C., Prins, R., Bianconi, A., Bunker, B.A., Cramer, S.P., Crozier E.D., Durham, P.J., Heald, S.M., Ingalls, R., Rehr, J.J., Sayers, D.E., Stern, E.A. & Stöhr J. X-ray Absorption: Principles Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES / ed. Koningsberger D.C., Prins R. John Wiley & Sons, 1988. P. 688.
196. Joly Y. X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 63, № 12. P. 125120.

197. Hedin L., Lundqvist B. Explicit local exchange-correlation potentials // *J. Phys. C Solid state Phys.* 1971. Vol. 4. P. 2064–2083.
198. Roy M., Gurman S.J. An investigation of the use of the Hedin-Lundqvist exchange and correlation potential in EXAFS data analysis // *J. Synchrotron Rad.* 2001. Vol. 8, № 4. P. 1095–1102.
199. Fonda L. Multiple-scattering theory of X-ray absorption: a review // *J. Phys. Condens. Matter.* 1992. Vol. 4, № 43. P. 8269–8302.
200. Bourke J.D.D., Chantler C.T.T., Witte C. Finite difference method calculations of X-ray absorption fine structure for copper // *Phys. Lett. A.* 2007. Vol. 360, № 6. P. 702–706.
201. Natoli C.R., Benfatto M., Della Longa S., Hatada K. X-ray absorption spectroscopy: state-of-the-art analysis // *J. Synchrotron Rad.* 2002. Vol. 10, № 1. P. 26–42.
202. Norman J.G. Non-empirical versus empirical choices for overlapping-sphere radii ratios in SCF-X $\alpha$ -SW calculations on ClO<sub>4</sub> - and SO<sub>2</sub> // *Mol. Phys.* 1976. Vol. 31, № 4. P. 1191–1198.
203. Hatada K., Hayakawa K., Benfatto M., Natoli C.R. Full-potential multiple scattering for x-ray spectroscopies // *Phys. Rev. B.* 2007. Vol. 76, № 6. P. 060102.
204. Natoli C.R., Hatada K., Hayakawa K., Benfatto M. Full-Potential Multiple Scattering Theory with Space-Filling Cells for bound and continuum states // *J. Phys. Condens. Matter.* 2010. Vol. 22, № 18. P. 104206.
205. Manuel D., Cabaret D., Brouder C., Sainctavit P., Bordage A., Trcera N. Experimental evidence of thermal fluctuations on the X-ray absorption near-edge structure at the aluminum K -edge // *Phys. Rev. B.* 2012. Vol. 85, № 22. P. 224108.
206. Oyanagi H., Tayagaki T., Tanaka K. Photo-induced phase transitions probed by X-ray absorption spectroscopy: Fe(II) spin crossover complex // *J. Phys. Chem. Solids.* 2004. Vol. 65, № 8-9. P. 1485–1489.
207. Kuzmin a, Evarestov R. a. Quantum mechanics-molecular dynamics approach to the interpretation of x-ray absorption spectra. // *J. Phys. Condens. Matter.* 2009. Vol. 21, № 5. P. 055401.
208. Kuzmin A., Efimov V., Efimova E., Sikolenko V., Pascarelli S., Troyanchuk I.O. Interpretation of the Co K-edge EXAFS in LaCoO<sub>3</sub> using molecular dynamics simulations // *Solid State Ionics.* 2011. Vol. 188, № 1. P. 21–24.
209. Kimball G., Shortley G. The Numerical Solution of Schrödinger's Equation // *Phys. Rev.* 1934. Vol. 45, № 11. P. 815–820.
210. Dill D. Electron-molecule scattering and molecular photoionization using the multiple-scattering method // *J. Chem. Phys.* 1974. Vol. 61, № 2. P. 692.
211. Pfalzer P., Urbach J.-P., Klemm M., Horn S., denBoer M., Frenkel A., Kirkland J. Elimination of self-absorption in fluorescence hard-x-ray absorption spectra // *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 60, № 13. P. 9335–9339.
212. Nesvizhskii a., Ankudinov a., Rehr J. Normalization and convergence of x-ray absorption sum rules // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 63, № 9. P. 094412.
213. Fujikawa T., Miyanaga T. Quantum Statistical Approach to Debye-Waller Factors in EXAFS, EELS and ARXPS. I. Anharmonic Contribution in Plane-Wave Approximation // *J. Phys. Soc. Japan.* 1993. Vol. 62, № 11. P. 4108–4122.
214. Newville M. EXAFS analysis using FEFF and FEFFIT // *J. Synchrotron Rad.* International Union of Crystallography, 2001. Vol. 8, № 2. P. 96–100.
215. Binsted N. EXCURV98: CCLRC Daresbury Laboratory computer program / Daresbury Lab. Warrington, UK. Warrington, 1998.
216. George G.N., Pickering I. EXAFSPACK. URL: <http://www-ssrl.slac.stanford.edu/exafspak.html>

217. Filippioni A., Cicco A.D.I. GNXAS : a softwear packega for advanced EXAFS miltiple-scattering calculations and data analysis // TASK Q. 2000. Vol. 4, P. 575–669.
218. Newville M., Līviņš P., Yacoby Y., Rehr J., Stern E. Near-edge x-ray-absorption fine structure of Pb: A comparison of theory and experiment // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 47, № 21. P. 14126–14131.
219. Aksenov V.L., Kuzmin A.Y., Purans J., Tyutyunnikov S.I. EXAFS Spectroscopy at Synchrotron-Radiation Beams // Physics of Particles and Nuclei. 2001. Vol. 32, № 6. P. 1–33.
220. Aksenov V.L., Koval'chuk M. V., Kuz'min a. Y., Purans Y., Tyutyunnikov S.I. Development of methods of EXAFS spectroscopy on synchrotron radiation beams: Review // Crystallogr. Reports. 2006. Vol. 51, № 6. P. 908–935.
221. Stern E. Number of relevant independent points in x-ray-absorption fine-structure spectra // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 48, № 13. P. 9825–9827.
222. Newville M., Ravel B., Haskel D., Rehr J.J., Stern E.A., Yacoby Y. Analysis of multiple-scattering XAFS data using theoretical standards // Phys. B. 1995. Vol. 208. P. 154–156.
223. Benfatto M., Natoli C., Filippioni A. Thermal and structural damping of the multiple-scattering contributions to the x-ray-absorption coefficient // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 40, № 14. P. 9626–9635.
224. Minuit home page [Online]. URL: <http://lcgapp.cern.ch/project/cls/work-packages/mathlibs/minuit/index.html>.
225. Sarangi R., Benfatto M., Hayakawa K., Bubacco L., Solomon E.I., Hodgson K.O., Hedman B. MXAN analysis of the XANES energy region of a mononuclear copper complex: applications to bioinorganic systems // Inorg. Chem. 2005. Vol. 44, № 26. P. 9652–9659.
226. Sarangi R., Hocking R.K., Neidig M.L., Benfatto M., Holman T.R., Solomon E.I., Hodgson K.O., Hedman B. Geometric Structure Determination of N694C Lipoxygenase : A Comparative Near-Edge X-Ray Absorption Spectroscopy and Extended X-Ray Absorption Fine Structure Study // Structure. 2008. Vol. 47, № 24. P. 11543–11550.
227. Smolentsev G., Soldatov A. V, Chen L.X. Three-dimensional local structure of photoexcited Cu diimine complex refined by quantitative XANES analysis // J. Phys. Chem. A. 2008. Vol. 112, № 24. P. 5363–5367.
228. Soldatov A. V., Smolentsev G., Kravtsova A., Yalovega G., Feiters M.C., Metselaar G. a., Joly Y. X-ray absorption near-edge spectroscopic study of nickel catalysts // Radiat. Phys. Chem. 2006. Vol. 75, № 11. P. 1866–1868.
229. Hammersley A.P., Svensson S.O., Hanfland M., Fitch A.N., Hausermann D. Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan // High Press. Res. 1996. Vol. 14, № 4-6. P. 235–248.
230. Wojdyl M. Fityk : a general-purpose peak fitting program // J. Appl. Crystallogr. 2010. Vol. 43, № 5. P. 1126–1128.
231. Siegrist T. Crystallographica - a software toolkit for crystallography // J. Appl. Crystallogr. 1997. Vol. 30, № 3. P. 418–419.
232. Fleischer E.B., Miller C.K., Webb L.E. Crystal and molecular structures of some metal tetraphenylporphines // J. Am. Chem. Soc. 1964. Vol. 86, № 12. P. 2342–2347.
233. Scheidt W.R., Turowska-Tyrk I. Crystal and Molecular Structure of (Octaethylporphinato) cobalt (11). Comparison of the Structures of Four-Coordinate M (TPP) and M (OEP) Derivatives ( M = Fe-Cu ), Use of Area Detector Data // Inorg. Chem. 1994. Vol. 33, № 7. P. 1314–1318.
234. Khrustalev V.N., Kostenko S.O., Buzin M.I., Korlyukov A. a, Zubavichus Y. V, Kurykin M. a, Antipin M.Y. Highly flexible molecule “Chameleon”: reversible thermochromism

- and phase transitions in solid copper(II) diiminate Cu[CF<sub>3</sub>-C(NH)-CF=C(NH)-CF<sub>3</sub>]<sub>2</sub> // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51, № 20. P. 10590–10602.
- 235. Mulliken R.S. Electronic Population Analysis on LCAO[Single Bond]MO Molecular Wave Functions. I // J. Chem. Phys. 1955. Vol. 23, № 10. P. 1833.
  - 236. Kozlowski P.M., Bingham J.R., Jarzecki A. a. Theoretical analysis of core size effect in metalloporphyrins // J. Phys. Chem. A. 2008. Vol. 112, № 50. P. 12781–12788.
  - 237. N4-Macrocyclic Metal Complexes / ed. Zagal J.H., Bedoui F., Dodelet J.-P. New York, NY: Springer New York, 2006. P. 828.
  - 238. Pyykko P. Relativistic effects in structural chemistry // Chem. Rev. 1988. Vol. 88, № 3. P. 563–594.
  - 239. Arcovito A., Ardiccioni C., Cianci M., Angelo P.D., Vallone B., Longa S. Della. Myoglobin Single Crystals // J. Phys. Chem. B. 2010. Vol. 114, № 41. P. 13223–13231.
  - 240. Ankudinov A.L., Ravel B., Rehr J.J., Conradson S.D. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 58, № 12. P. 7565–7576.