

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики твердого тела имени Ю. А. Осипяна
Российской академии наук

На правах рукописи

Можчиль Раис Николаевич

**Особенности электронной и локальной атомной структуры
металлоорганических соединений на основе редкоземельных
элементов**

Специальность 1.3.8. — «Физика конденсированного состояния» (физико-
математические науки, технические науки)

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-
математических наук

Научный руководитель

д.ф.-м.н., профессор

Менушенков А.П.

Научный консультант

д.ф.-м.н., профессор

Ионов А.М.

Черноголовка, 2022

Содержание

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ	6
ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1. ПОРФИРИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ	17
1.1. Порфирины – молекулярные комплексы для современных технологий	17
1.2. Природные порфириновые соединения	19
1.3. Физико-химические свойства порфиринов	22
1.4. Металлопорфирины на основе редкоземельных элементов.....	25
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ И ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ВЕЩЕСТВА	29
2.1. Методы электронной спектроскопии.....	29
2.1.1. Электронная спектроскопия с применением синхротронного излучения.....	30
2.2. Фотоэлектронная спектроскопия.....	31
2.2.1. Принципы фотоэмиссии	32
2.2.2. Рентгеновская и ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия.....	34
2.2.3. Обработка экспериментальных данных РФЭС и УФЭС спектров.....	36
2.3. РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ XAS	46
2.3.1. Тонкая структура рентгеновских спектров поглощения XAFS	48
2.3.2. Околопороговая тонкая структура рентгеновская спектроскопия поглощения XANES.....	50
2.3.3. Протяжённая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения EXAFS	51

2.3.4. Извлечение структурной информации из EXAFS спектров при помощи программного пакета IFFEFIT	53
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТ: ОБРАЗЦЫ И ОБОРУДОВАНИЕ	58
3.1. МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И СТРУКТУР.....	58
3.1.1. Синтез РЗМ порфиринов и ацетилацетонатных солей и их физико-химические свойства.....	58
3.1.2. Приготовление образцов для РФЭС	64
3.1.3 Приготовление образцов для исследования методом спектроскопии поглощения (EXAFS).....	68
3.2 ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ.....	68
3.2.1 Электронный спектрометр «Kratos AXIS Ultra DLD».	69
3.2.2. Электронный спектрометр «Mustang» BESSYII	70
3.2.3 EXAFS- спектрометр на станции «Структурное материаловедение» НИЦ «Курчатовский институт».....	71
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.....	74
4.1. ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И АНАЛИЗ ОБЗОРНЫХ СПЕКТРОВ.....	75
4.1.1. Энергетическая структура обзорных спектров родственных соединений.....	75
4.1.2. Энергетическая структура обзорных спектров порфиринов и металлопорфиринов.....	78
4.2 ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ОСТОВНЫХ УРОВНЕЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ПОРФИРИНОВ	81
4.2.1. Электронная структура основного уровня $N1s$ редкоземельных порфиринов.....	82
4.2.2. Электронная структура основного уровня $C1s$ редкоземельных порфиринов.....	86

4.2.3. Электронная структура $4d$ линии металла в редкоземельных порфиринах.....	89
4.2.4. Электронная структура основного уровня $O1s$ редкоземельных порфиринов.....	96
4.2.5. Электронная структура основного уровня $Br3d$ редкоземельных порфиринов.....	99
4.3. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЫ ПОРФИРИНОВ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ.....	101
4.3.1. Квантово-механические расчеты валентной зоны для редкоземельных комплексов.....	101
4.3.2. Фотоэлектронные спектры валентной зоны металлокомплексов.....	105
4.3.3. Резонансная фотоэмиссия валентной зоны металлопорфирина.....	108
4.4. ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ПОРФИРИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ.....	109
4.4.1. Исследование стабильности редкоземельного комплекса при термическом воздействии в сверхвысоком вакууме методом РФЭС.....	111
4.4.2. Исследование стабильности порфириновых комплексов методом термогравиметрии.....	114
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4.....	116
ГЛАВА 5. РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ПОРФИРИНОВ.....	118
5.1. ОКОЛОПороГОВАЯ ТОНКАЯ СТРУКТУРА РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ (XANES) РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ПОРФИРИНОВ.....	119
5.2. ПротЯЖённая ТОНКАЯ СТРУКТУРА РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ (EXAFS) РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ПОРФИРИНОВ.....	121

<i>5.2.1 Геометрическая оптимизация структур методом квантово-механических расчетов.....</i>	<i>122</i>
<i>5.2.2. Анализ EXAFS спектров редкоземельных порфиринов.....</i>	<i>124</i>
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5	128
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	129
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	137
ПРИЛОЖЕНИЕ №1	149

Список используемых сокращений

РЗМ – редкоземельный металл

РЗ (RE) - редкоземельный

ФЭС - фотоэлектронная спектроскопия

РФЭС (XPS) - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

УФЭС (UPS) - ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия

ОЭС - оже-электронная спектроскопия

СХПЭ - спектроскопия характеристических потерь энергии электронов

XAS - рентгеновская спектроскопия поглощения

XAFS - тонкая структура рентгеновских спектров поглощения

EXAFS - протяжённая тонкая структура рентгеновских спектров поглощения

XANES - околопороговая тонкая структура рентгеновских спектров поглощения

ТФП (TPP) - тетрафенилпорфирин

асас - ацетилацетонат

TPPBr₈ – октабромтетрафенилпорфирина

Pc - фталоцианин

ИК - инфракрасный

СИ - синхротронное излучение

OLEDs - органический светодиодный дисплей

PDP – плазменная дисплейная панель

LCD - жидкокристаллический дисплей

PLED – дисплей на полимерных светодиодах

СПАВ – синтетические поверхностно-активные вещества

«*ex-situ*» - вне экспериментального оборудования

«*in-situ*» - непосредственно в процессе эксперимента

HOMO - наивысший занятый молекулярный уровень

LUMO – низший свободный молекулярный уровень

ЭС – энергетический сдвиг, "химический сдвиг.

FWHM – полная ширина на уровне половины амплитуды

LDA – local density approximation,

DFT – density functional theory (теория функционала плотности)

GGA – generalized gradient approximation

ГО – геометрическая оптимизация

ФЛ - фотолюминесценция

ИФТТ РАН - Институт физики твердого тела имени Ю. А. Осипьяна

Российской академии наук

НИЯУ "МИФИ" - Национальный исследовательский ядерный университет
"МИФИ"

ЛСПП - Лаборатория спектроскопии поверхности полупроводников

РТУ МИРЭА – МИРЭА Российский технологический университет

НИЦ КИ - Национальный исследовательский центр «Курчатовский
институт»

Введение

Диссертационная работа посвящена исследованию электронной и локальной атомной структуры металлоорганических соединений на основе порфиринов редкоземельных элементов, таких как иттербий, эрбий и лютеций.

Название порфин, порфирин (замещенный порфин) происходит от греческого слова, обозначающего «пурпур» [1]. В древности его добывали из моллюсков и использовали как чрезвычайно стойкий краситель.

В настоящее время этот класс соединений вызывает огромный интерес у химиков, биологов и физиков благодаря своим многообразным физико-химическим и биологическим свойствам, а также возможным применением в качестве активных компонентов современных электронных и оптоэлектронных устройств [2, 3].

Такой интерес к данным соединениям обусловлен особенностями электронной и атомной структуры этих комплексов. Нелинейно-оптические свойства делают металлопорфирины и родственные им фталоцианины перспективными для применения в качестве активных сред оптических коммуникаций [4, 5], хранения информации [6], обработки оптических и электрических сигналов [7]. Некоторые порфирины представляют интерес в качестве низкоразмерных проводников [8, 9] и люминесцентных материалов [10], перспективны для создания элементов и устройств на основе отдельных макромолекул, чувствительных к воздействию электрических, магнитных и электромагнитных полей [5-7]. Структуры на основе порфиринов, такие как полимеры, олигомеры и органические макроциклы, могут использоваться для создания тонкопленочных объектов, супрамолекулярных комплексов и наноструктур для современной и будущей наноэлектроники [11].

Кроме того, порфириновые макрокомплексы широко распространены в природе. Например, хлорофилл, отвечающий за процесс фотосинтеза в зелёных растениях, является магниевым комплексом замещенного протопорфирина; гемоглобин, ответственный за связывание и перенос кислорода в живых организмах - не что иное, как порфириновый комплекс железа. И именно

металлопорфирины отвечают за зелёный цвет растений и красный цвет крови у человека.

Благодаря химической активности этих соединений и способности к связыванию некоторых молекул газов (кислорода, оксида азота и углерода, аммиака и др.), возможно их применение в качестве катализаторов [12, 13], химических сенсоров [14, 15], систем искусственного фотосинтеза [16]. Однако, наиболее массовым использованием материалов на основе порфиринов в настоящее время остаётся производство красителей [17].

Несмотря на применение редкоземельных (РЗМ) металлопорфиринов в различных областях науки и медицины, их физико-химические свойства недостаточно изучены, в силу сложности синтеза и относительной неустойчивости. В тоже время, в литературе отмечается, что металлопорфирины на основе иттербия, эрбия и лютеция могут быть устойчивы [18] при умеренных температурах и в вакууме.

Физико-химические свойства РЗМ порфиринов, в первую очередь, определяются электронной структурой соединения, которая, в свою очередь, зависит от химического состояния металла и атомов азотной группы, а также от пространственной симметрии структуры соединения, которая активно реагирует на изменение конфигурации соединения, типов атомов металла и лигандов.

Спектроскопические исследования электронной структуры порфиринов могут и должны обеспечить более глубокое понимание важнейших свойств этих соединений, находящих применение во многих областях современной науки.

Методы электронной спектроскопии дают информацию о химическом состоянии атомов в соединении и в адсорбированных слоях и сегрегациях, а также о характеристиках химических связей и структуре атомов и молекул на поверхности. Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию РФЭС (в международной символике XPS) применяют для определения энергии связи, что позволяет определить химическое состояние атомов в соединении посредством изучения структуры и энергетического положения основных уровней и валентной зоны (ВЗ) в РЗМ макроциклах. Основное применение

ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии УФЭС (UPS) состоит в определении электронной структуры поверхности, изучении процессов адсорбции, катализа, вызывающих изменение электронной структуры ВЗ.

Метод рентгеновской спектроскопии поглощения XAS даёт информацию о плотности состояний свободных электронных уровней над уровнем Ферми и о локальном структурном атомном окружении селективно выделенного в сложном веществе элемента. Комбинированный анализ экспериментальных данных рентгеновской спектроскопии поглощения (EXAFS и XANES) с привлечением квантово-механических расчётов позволяет получить ценную информацию о геометрической и электронной структуре металлоцентров.

Объекты исследования. В данной работе исследовались редкоземельные комплексы с тетрафенилпорфирином (Yb ацетилацетонат тетрафенилпорфирин - Yb(acac)TPP, Yb ацетилацетонат октабромтетрафенилпорфирина - Yb(acac)TPPBr₈, Er(acac)TPP, Er(acac)TPPBr₈, Lu(acac)TPP); комплексы замещённого TPP (Yb(acac) 5,10,15,20 тетра (4метиоксикарбонилфенил) порфирин) и комплексы асимметрично замещённого TPP (Yb(acac) 5 (4пиридил) 10,15,20 трис (4метиоксикарбонилфенил) порфирин, Yb(acac) 5 (3пиридил) 10,15,20 трис (4метиоксикарбонилфенил) порфирин). Для сравнительного анализа были также исследованы свободные, родственные (не содержащие металл) тетрафенилпорфирины и тетрапиридилпорфирин (TPP, TPPBr₈, TPY3P), соли исходных ацетилацетонатов редкоземельных металлов (Yb(acac)₃, Yb₂(acac)₃OH, Er(acac)₃) чистые металлы Yb, Er, Lu и их оксиды Yb₂O₃, Er₂O₃ и Lu₂O₃. Комплексы редкоземельных порфиринов и их соли были синтезированы к.х.н. Румянцевой В.Д. (РТУ МИРЭА)

Цель работы. Исследование особенностей электронной и локальной атомной структуры комплексов порфириновых макроциклов с редкоземельными металлами.

В качестве основных экспериментальных методов были выбраны фотоэлектронная спектроскопия, в том числе с применением синхротронного излучения, и рентгеновская спектроскопия поглощения.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

Определение энергий связи и химсдвига вспомогательных, прекурсорных соединений, а именно редкоземельных металлов, их оксидов и солей, а также свободных порфиринов методами фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС).

Определение энергии связи для элементов в комплексах редкоземельных металлопорфиринов методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Анализ спектров, определение положения и формы спектральных линий, определение химического сдвига и энергетической структуры валентной зоны.

Проведение количественного анализа спектров с помощью математического разложения спектральных линий элементов редкоземельных металлопорфиринов комплексов и вспомогательных соединений на составляющие компоненты с использованием программных пакетов *Unifit* [19, 20], *MagicPlotStudent* [21], *XPSPEAK* [22] параметров разложения спектров вспомогательных соединений и литературных данных.

Исследование стабильности металлопорфиринов в сверхвысоком вакууме при термическом и рентгеновском воздействии методами РФЭС и термогравиметрии с целью определения принципиальной возможности создания тонкоплёночных структур металлопорфириновых макроциклов при конгруэнтном испарении в вакууме.

Моделирование и оптимизация геометрии атомной структуры и расчёт электронной плотности РЗМ порфиринов проводилось методом квантово-механических расчётов в приближении теория функционала плотности.

Проведение исследований локальной атомной и электронной структуры соединений методами EXAFS и XANES и анализ экспериментальных данных с учётом вкладов многократного рассеивания для определения параметров трёхмерной пространственной геометрии металлоцентра в порфириновых комплексах. Сопоставление экспериментальных данных с расчётными параметрами методом DFT.

Научная новизна.

Впервые исследованы электронная и локальная атомная структуры редкоземельных металлопорфиринов (иттербиевых, эрбиевых, лютециевых комплексов тетрафенилпорфиринов) и их прекурсорных соединений методами РФЭС, рентгеновской спектроскопии поглощения и квантово-механических расчётов электронной и атомной структуры.

Выявлен характер изменения электронного состояния порфиринов после введения редкоземельного металла в центральную полость молекулы. Установлено трехвалентное состояние иттербия, эрбия и лютеция в металлопорфинах РЗМ.

Установлено, что валентная зона металлопорфиринов образована π -, $\pi+\sigma$ - и σ -состояниями порфириновых макроциклов и 4f состояниями редкоземельного атома.

Впервые методом резонансной фотоэлектронной спектроскопии определено положение 4f уровней иттербия в валентной зоне иттербиевых металлопорфиринов с энергией связи 12,1 и 8,2 эВ.

Впервые показано, что бромирование приводит к смещению положения «белой линии» в XANES спектрах металлокомплексов РЗМ. На основе совместного анализа экспериментальных EXAFS спектров и квантово-механических расчётов определены характерные параметры изменения структуры порфиринового кольца. Установлен различный характер влияния бромирования на структуру эрбиевых и иттербиевых комплексов.

Научная и практическая ценность. Результаты работы, представляют интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

Исследования электронной и атомарной структуры металлокомплексов вносят вклад в понимание пространственного распределения электронной плотности и закономерностей её изменения при введении различных замещающих лигандов в *мезо*- и/или β -положениях макроцикла. Это помогает глубже понимать механизмы процессов, происходящих в природе, включая фотосинтез в растениях и перенос кислорода в живых организмах.

Редкоземельные комплексы порфиринов являются эффективными маркерами для люминесцентной диагностики опухолей [3]. Так иттербиевые комплексы порфиринов преимущественно накапливаются в злокачественных опухолях и обладают узкой и достаточно интенсивной линией люминесценции в ИК-диапазоне, где собственная люминесценция биотканей практически отсутствует.

Поскольку в последнее время металлопорфирины получили широкое применение в современной электронике, например, в органических светодиодах дисплеях и сенсорах, возможность формирования тонких плёнок, металлизированных тетрафенилпорфиринов перспективна для современной электроники. Причем несомненный интерес вызывают не только условия формирования тонкоплёночных структур, но и их стабильность.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

Результаты анализа экспериментальных спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии редкоземельных металлопорфиринов и свободных тетрафенилпорфиринов в исходном состоянии и при термическом отжиге.

Перераспределение электронной плотности азота в порфириновых комплексах, вызванного внедрением редкоземельного атома в азотную полость порфиринового комплекса и формированием связи азот – металл.

Установлено трёхвалентного состояния металла в комплексах порфиринов с редкоземельными элементами.

Установлено потери стабильности соединений при термическом воздействии в результате присоединения брома в β -положениях макроцикла.

Исследована электронная структура валентной зоны: π -, $\pi^+\sigma$ - и σ - состояний порфиринового макроцикла и 4f линий РЗМ.

Установлен характер изменений атомной структуры металлопорфиринов при бромировании, на основе данных рентгеновской спектроскопии поглощения и квантово-механических расчётов.

Достоверность научных результатов обусловлена применением современных научно обоснованных и взаимодополняющих методов исследований и диагностики материалов, комплексным анализом полученных данных, хорошим согласием экспериментальных, литературных и расчётных данных и подтверждается хорошей повторяемостью (воспроизводимостью) результатов при большой выборке исследуемых образцов.

Апробация результатов работы. Основные результаты были доложены на национальных и международных конференциях: Объединённая конференция «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике» (2021, Черногловка), XVII Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (2020, Краснодар), «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» XXIII Всероссийская конференция с международным участием (2019, Воронеж), XVI Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (2019, Туапсе), International Conference «MTPR-016» (2016, Каир), V International Conference Nanotechnology «Aligarh Nano» (2016, Алигарх), Научная сессия НИЯУ МИФИ-2015 (2015, Москва), XV International Scientific Conference «High-Tech in Chemical Engineering-2014» (2014, Москва), Научная сессия НИЯУ МИФИ-2014 (2014, Москва), 12 Курчатовская молодежная научная школа (2014, Москва), 11 Курчатовская молодежная научная школа (2013, Москва), IV Международная научная конференция «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» NANSYS-2013 (2013, Киев), X Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (2013, Туапсе), 10 Курчатовская молодежная научная школа (2012, Москва), International Student Conference in Saint-Petersburg State University (2011, Санкт-Петербург), 15-я Международная телекоммуникационная конференция молодых ученых и студентов «Молодежь и наука» (2011, Москва).

Публикации. Результаты диссертации опубликованы в 9-и печатных работах, в том числе, в 8-х статьях в журналах, индексируемых базами данных

Web of Science и/или Scopus и входящих в перечень ведущих периодических изданий ВАК.

Личный вклад автора. Все результаты, представленные в работе, получены соискателем лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии.

Экспериментальные данные по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии всех исследуемых порфириновых комплексов и прекурсорных соединений получены автором лично на фотоэлектронном спектрометре KRATOS AXIS ULTRA DLD центра коллективного пользования ИФТТ РАН г. Черноголовка под руководством д.ф.-м.н. А.М. Ионова (ЛСПИ ИФТТ РАН).

Часть РФЭС исследований иттербиевых комплексов, таких как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия валентной зоны, проводились на электронном спектрометре «Mustang» на Российско-Германской линии синхротронного центра BESSY-II (Berlin) д.ф.-м.н. А.М. Ионовым.

Обработка и анализ экспериментальных РФЭС данных выполнялись соискателем лично.

Измерение спектров рентгеновской спектроскопии поглощения для РЗМ комплексов выполнялось на станции «Структурное материаловедение» НИЦ «Курчатовский институт» к.ф.-м.н. А.Л. Тригубом при участии автора. Анализ EXAFS спектров производился автором совместно с А.Л. Тригубом.

Квантово-механические расчёты для структур порфириновых макроциклов проведены непосредственно автором работы.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, приложения и списка сокращений и обозначений, изложена на 160 листах машинописного текста, содержит 90 рисунков и 32 таблицы; список литературы включает 120 наименований.

В первой главе изложено краткое описание известных к настоящему времени данных экспериментальных и теоретических работ, посвящённых исследованиям металлокомплексов методами ФЭС, EXAFS и XANES. Анализируются преимущества и недостатки этих методов.

Основные методики эксперимента - фотоэлектронная спектроскопия, в том числе с применением синхротронного излучения, и рентгеновская спектроскопия поглощения в сочетании с вычислительными методами обработки данных и квантово-механическими расчётами порфириновых комплексов, описываются во второй главе.

Третья глава посвящена описанию методики приготовления образцов для исследований и экспериментального оборудования, на котором проводились исследования редкоземельных соединений.

В четвёртой главе представлены основные результаты измерений РФЭС спектров и их анализа, включая описание процедуры математического разложения и особенностей основных уровней согласно экспериментальным и литературным данным, приведены результаты расчёта электронной структуры валентной зоны, обсуждены особенности электронной структуры валентной зоны на основе совместного анализа экспериментальных и расчётных данных. Обсуждены результаты исследования стабильности порфириновых соединений при термическом воздействии в сверхвысоком вакууме при контроле методом РФЭС.

Пятая глава посвящена результатам исследований экспериментальных XANES и EXAFS спектров, исследуемых порфиринов и их анализу. Продемонстрированы результаты расчётов геометрической оптимизации атомной структуры методом ТФП и проведено сопоставление экспериментальных EXAFS спектров и расчётных данных.

В заключении сформулированы выводы и основные результаты работы, а также приведён список публикаций автора по материалам диссертации и список используемой литературы.

Глава 1. Порфириновые комплексы редкоземельных металлов

1.1. Порфирины – молекулярные комплексы для современных технологий

Физико-химические свойства семейства порфиринов весьма привлекательны для применения в современной био- и нанотехнологии [2]. Молекулы порфирина обладают макроциклической сопряженной системой с большим числом π - электронов, характерной особенностью которой является наличие разветвлений и гетероатомов в цепях сопряжения; в них возможна высокая симметрия равновесной конфигурации молекулы [3, 26].

Порфирины и металлопорфирины перспективны для применения в современных технологиях [27, 28], основанных на чувствительности физико-химических свойств металлопорфиринов к воздействию электрических, магнитных и электромагнитных полей. Порфириновые лиганды могут служить базовыми молекулярными блоками, на основе которых можно конструировать молекулярные комплексы для использования в оптоэлектронике [29]. Помимо чувствительности к воздействию электромагнитных полей, металлопорфирины могут реагировать с химическими агентами, изменяя свои физико-химические характеристики, что интересно с точки зрения создания новых сенсоров [30, 31].

Также металлопорфирины могут выступать в роли катализаторов. И здесь значительный интерес вызывают их структурные отклонения от планарной геометрии [32, 33]. Металлопорфирины могут подвергаться обратимым окислительно-восстановительным реакциям, в которых центр переноса электронов может располагаться как на порфириновом кольце, так и на центральном ионе металла. Оба типа реакций играют большую роль в процессах, происходящих в природе.

Важность исследования семейства порфиринов заключается также в ценности получаемых сведений об их возможном применении в традиционных областях, связанных с различными биохимическими процессами и, в первую очередь, с процессом фотосинтеза [26].

Порфирины представляют собой циклические амины, содержащие многоконтурную сопряженную систему, в основе которой лежит 16-членный макроцикл, включающий от 4 до 8 атомов азота (рис.1.1).

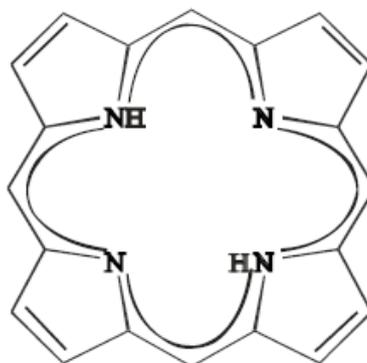


Рис.1.1 Структурная формула порфиринового кольца

Благодаря непрерывному сопряжению электронов по всему большому кольцу, макроцикл порфиринов имеет плоскую ароматическую структуру, характерную для всех ароматических веществ (соединений, структур).

Родоначальником ряда порфиринов является порфин, молекула которого содержит четыре пиррольных кольца, объединенных метинными мостиками в общую систему сопряжения. Согласно квантово-химическим данным - это 16-ти членный азаполиен у металлопорфирина и 18-ти членный азаполиен – у порфиринов (рис.1.2) [3].

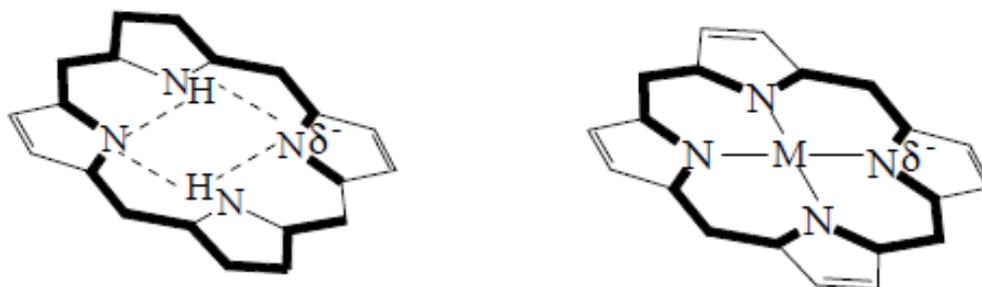


Рис.1.2 18-ти и 16-ти членные контуры сопряжения порфиринов и металлопорфиринов

1.2. Природные порфириновые соединения

Порфириновые соединения в природе широко распространены, они участвуют в важных жизненных процессах в организме человека, животных и растений. В живых организмах встречаются комплексы, в которых некоторые атомы водорода в порфине замещены на метильные и винильные остатки пропионовой кислоты (протопорфины). Известны 15 возможных изомерных структур. Однако основной каркас этой сложной молекулы сохраняется во многих веществах: гемоглобине, цитохромах, витамине В₁₂ и хлорофилле. Ион металла замещает два атома водорода в двух пиррольных кольцах и одновременно связывается координационными связями с типичными атомами азота двух других пиррольных колец. Поэтому все атомы азота лежат в одной плоскости и могут рассматриваться как эквивалентные.

Возможность молекул металлопорфиринов выступать в биологических процессах в качестве биокатализаторов (ферментов) значительно расширяется благодаря особенностям в строении порфиринов и их комплексов, своеобразием их свойств и большому структурному многообразию [34]. Структурное многообразие связано с многочисленными путями химической модификации молекул порфирина за счёт замещения атомов водорода и центрального атома.

Известно большое число биологических систем, в структуре которых металлопорфирины выполняют функции инициатора того или иного биологического процесса. Большое число исследований посвящено изучению гемоглобина, гему крови и процессам обратимой фиксации атмосферного кислорода на биологических и модельных системах. Также известно большое количество работ по исследованию процесса фотосинтеза, центром которого является хлорофилл (рис.1.3) [35, 36].

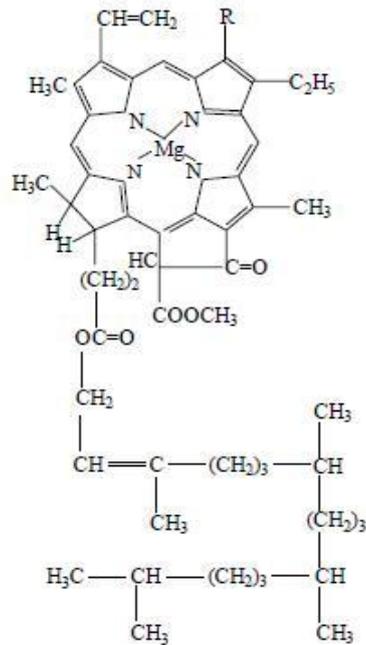


Рис. 1.3. Структурная формула хлорофилла "a"+"b"

Процесс фотосинтеза в настоящее время привлекает все большее внимание специалистов разных направлений: биологов, биохимиков, химиков и физиков. Кроме очевидного познавательного значения, которое будет иметь установление механизма фотосинтеза для биологии, в перспективе оно может привести к результатам большой практической важности. Искусственно проводимый фотосинтез позволит использовать огромные количества солнечной энергии, посылаемые на Землю Солнцем. Такое промышленное моделирование процесса фотосинтеза, если оно будет осуществлено, сможет революционизировать энергетику и химическую промышленность.

Первым актом фотосинтеза в растениях является поглощение кванта света π -электронами молекулы хлорофилла. Хлорофиллы содержатся в зеленых листьях, семенах многих растений, морских водорослях. Известно около 10 разновидностей природных хлорофиллов [35]. Поэтому систематические исследования электронной структуры молекул всего класса производных порфина, к которому принадлежит хлорофилл, различными спектроскопическими методами представляются необходимыми для глубокого понимания процессов оптического возбуждения при фотосинтезе и дальнейшего преобразования

поглощенной световой энергии. В особенности это относится к спектроскопии, имеющей дело непосредственно с возбужденными электронными состояниями молекул.

Не менее важно исследование производных порфирина, играющих важную роль в жизненных процессах человека. Такие представители порфиринов как гемоглобин и миоглобин являются комплексами железа, в которых группа ферропротопорфирина (гем А) содержит Fe(II) (рис.1.4а) [37]. Эти соединения интересны с точки зрения создания объектов для транспорта лекарств и фотоиндикации, находящих применение во многих областях медицины. Большой практический интерес так же представляет функционирование металлопорфиринов в ферментных системах цитрохромов [38].

Витамин В₁₂, центральной структурой которого является порфириноподобная корриновая кольцевая система, в которой пара пиррольных колец связана между собой непосредственно, а не через =СН-. Кобальт (II) находится в геме и заменяет железо (II). Выявлено большое число производных витамина В₁₂ (рис.1.4б). Витамин В₁₂ необходим для образования эритроцитов. Подобные соединения синтезированы и хорошо известны [39].

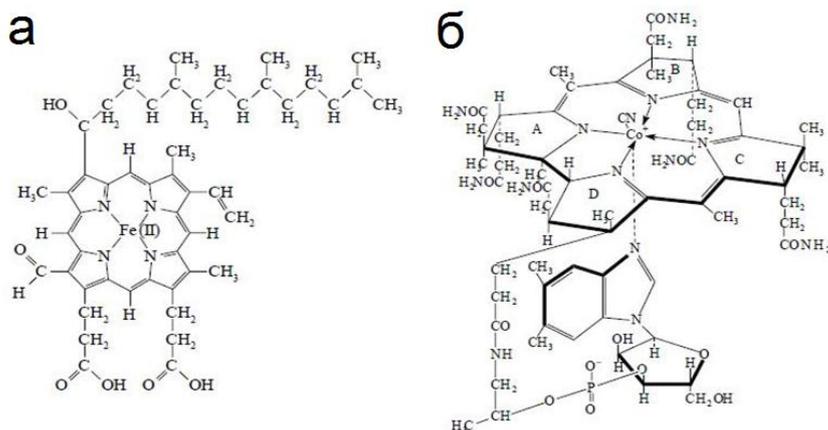


Рис. 1.4. Структурная формула: а) гемоглобина (гем А); б) витамина В₁₂.

1.3. Физико-химические свойства порфиринов

Класс порфиринов можно разделить на собственно порфирины (рис.1.2), дигидропорфирины (хлорины) и тетрагидропорфирины (бактериохлорины и изобактериохлорины). Собственно, порфирины отличаются от порфинов только наличием боковых заместителей во внешних положениях пиррольных колец или на метинных мостиках и не отличаются строением сопряженной системы связей.

Существующая терминология не совсем удачна, поскольку слово «порфирин» может иметь два значения: общее и частное. Как правило, термин «порфирин» используется для обозначения негидрированного производного порфина. Можно выделить как отдельные типы соединений, так и азапорфирины, бензопорфирины. В молекулах азапорфиринов одна или несколько групп СН метинных мостиков замещены третичными атомами азота. Легко видеть, что при этом замещении чередование простых и двойных связей не нарушается; однако геометрия молекулы, по-видимому, несколько изменяется, поскольку угол, образуемый σ -связями азота, заметно отличается от угла между σ -связями углерода (теоретические значения 90° и 120° , соответственно).

Наиболее известный представитель семейства порфиринов – тетрафенилпорфирин (ТФП/TPP) (рис. 1.5). В молекулах ТФП к атомам углерода, соединяющим пиррольные кольца, присоединены бензольные кольца. Благодаря единственной связи бензольного кольца с макроциклом, кольцо может вращаться вдоль этой связи, тем самым приводя тетрафенилпорфирин в движение, что способствует формированию островков из ТФП на различных поверхностях [40].

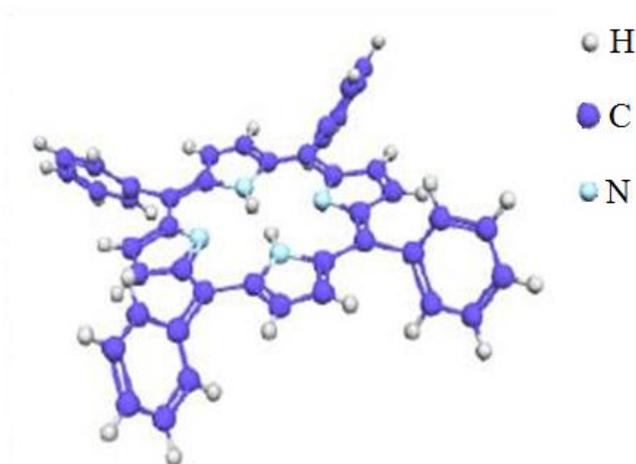


Рис.1.5 Тетрафенилпорфирин

В молекулах бензопорфиринов к пиррольным кольцам присоединены бензольные кольца, которые, по-видимому, включаются в общую систему сопряжения. Тетрабензотетразапорфин называется фталоцианином [41] (рис.1.6). Фталоцианин и множество его металлопроизводных находят широкое применение в промышленности как очень прочные красители.

Порфирины, имеющие карбоксильные группы, обладают кислотными свойствами и растворимы в воде. Эти группы могут быть легко этерифицированы, причем получающиеся сложные эфиры порфиринов нерастворимы в воде. Сложные эфиры порфиринов, не имеющие карбоксильных групп, обладают слабыми основными свойствами, в связи, с чем их часто называют "свободными основаниями".

Важнейшим свойством порфиринов является наличие в молекуле координационной полости, ограниченной четырьмя атомами азота, имеющей радиус около 2 \AA и способной чрезвычайно прочно координировать ионы металлов любой степени окисления [42]. В результате комплексообразования, или координации, образуются комплексные соединения порфиринов, так называемые металлопорфирины, обладающие многообразными структурными и химическими особенностями, высокой биологической и каталитической активностью (рис.1.6).

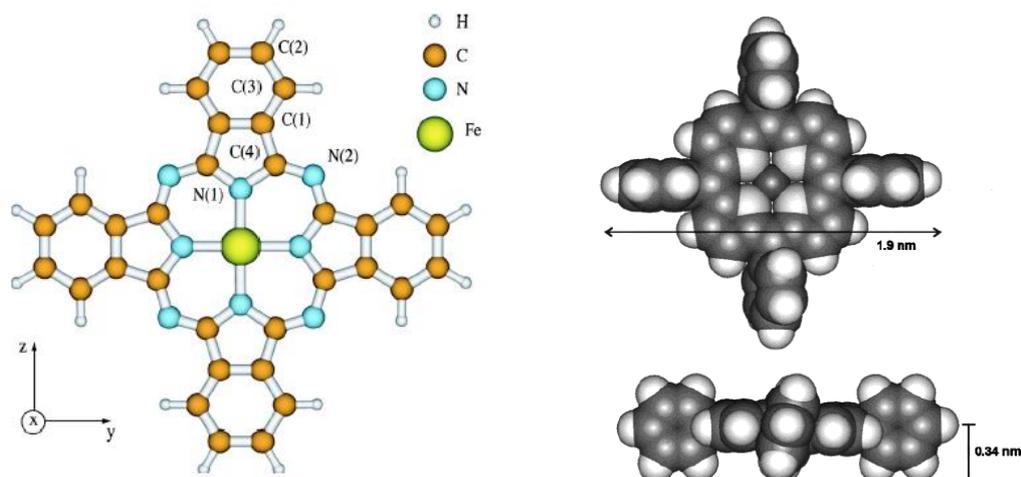


Рис.1.6 Металлокомплексы порфиринов: слева – фталоцианин железа FePc вид сверху; справа Me^{2+} TPP вид сбоку и сверху с характерными размерами.

Такая активность главным образом обусловлена способностью металлокомплексов к экстраординации – дополнительной координации лигандов в пятую или в шестую позицию во внутренней координационной сфере иона металла, которые располагаются над и под плоскостью исходного комплекса. Таким образом, если говорить о катализе, экстраординация представляет собой не что иное, как адсорбционное взаимодействие реагентов и компонентов реакционной среды с активным центром катализатора. Именно благодаря экстраординации осуществляется процесс фотосинтеза в хлорофилле.

Следует отметить и способность металлопорфиринов координировать диоксигород. В природных комплексах биологических переносчиков кислорода, содержащих в своем составе гем, железный комплекс протопорфирина IX, диоксигород является лигандом железа.

Возникновение связи центрального иона металлопорфирина с диоксигородом становится возможным при наличии у центрального иона частично заполненной d-оболочки и особенно характерно для 3d-элементов с переменными степенями окисления (Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Известно большое число каталитических процессов окисления, происходящих с участием металлопорфиринов [42 - 45].

Таким образом, принципиально возможно проведение на поверхности катализатора таких реакций, которые в обычных условиях в воздушной среде не протекают, как например, реакции окисления аммиака кислородом воздуха [46, 47].

Хотя многие металлопорфирины (особенно синтетические, например, комплексы тетрафенилпорфирина) обладают хорошей термической устойчивостью, не подвергаются распаду в протонодонорных средах и способны конгруэнтно возгоняться (тетрафенилпорфирин при $t = 250 - 350$ °C), это далеко не всегда справедливо для редкоземельных порфиринов. В основной своей массе редкоземельные тетрафенилпорфирины неустойчивы и разлагаются при сравнительно низких температурах и при воздействии светом. Вместе с тем из литературы известно предположение об устойчивости металлопорфиринов на основе иттербия [18,48].

1.4. Металлопорфирины на основе редкоземельных элементов

Молекулы порфиринов образуют с РЗМ стабильные комплексы, которые обладают интенсивным поглощением в ближней ИК-области спектра [49]. Введение различных заместителей в *мезо*- и/или β - положения макроцикла позволяет изменять физико-химические свойства металлопорфиринов, что играет важную роль при использовании их в медицине и фотохимии [50].

Впервые было показано, что иттербиевые комплексы порфиринов могут быть эффективными маркерами для люминесцентной диагностики опухолей в ИК-диапазоне [23]. Повышенный интерес к изучению люминесценции ионов лантанидов в ближней ИК-области спектра (900–1500 нм) обусловлен возможностью использования этого диапазона для создания контрастных агентов с целью получения магнитно-резонансных изображений [51]. Отличительной особенностью Yb-комплексов порфиринов является характерная узкая и достаточно интенсивная линия люминесценции, расположенная в ИК-диапазоне при 975–985 нм, где собственная люминесценция биотканей практически

отсутствует [24, 25]. Также было показано, что иттербиевые комплексы порфиринов преимущественно накапливаются в злокачественных опухолях в количествах, примерно в 10–45 раз выше, чем в прилегающих здоровых тканях [52]. Эти уникальные свойства металлопорфиринов указывают на перспективность этих соединений в лечении и диагностике злокачественных новообразований.

Были проведены также исследования люминесцентных характеристик лантаноидных (Yb^{3+} , Er^{3+} , Nd^{3+}) комплексов с другими лигандами, включая производные тексафирина [53]. Проведен синтез лантанидных комплексов ($\text{Ln} = \text{Ho}$, Er , Yb , Lu) на основе ацетилацетонатов и 5,10,15,20-тетра (*пара*-(4-фторбензолокси)-*мета*-этилокси) фенилпорфирина [54].

Первые работы по синтезу Yb -комплексов производных тетрафенилпорфирина (ТФП) (рис. 1.7) появились в 1974 г. [55]. В 1999 году были синтезированы первые лантанидные комплексы с ацетилацетоном и несимметричным *мезо*-замещенным порфиринном – 5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпор-фирином и была предложена следующая структура комплексов (рис.1.7) [56].

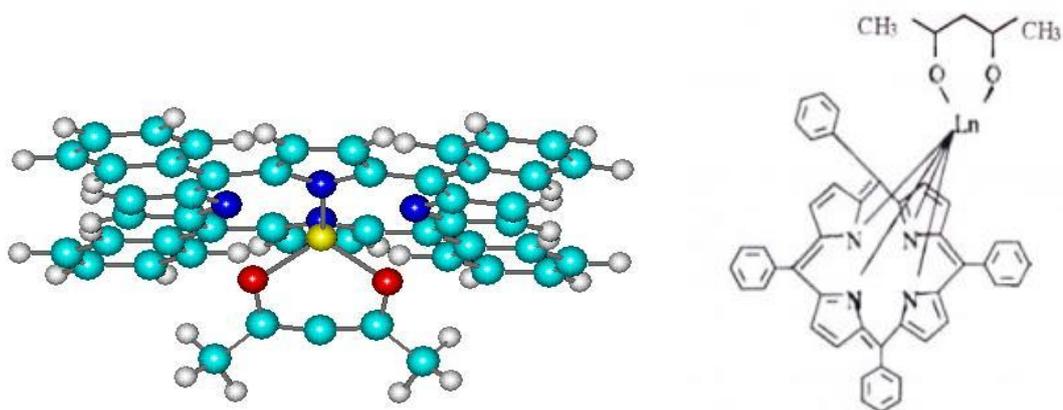


Рис.1.7 Металлокомплексы тетрафенилпорфирина: слева $\text{Yb}(\text{acac})$ тетрафенилпорфирина, вид сбоку, справа структура $\text{Ln}(\text{acac})$ -5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина.

Выполнен ряд исследований по созданию с использованием РЗМ органических светодиодов (OLEDs) и дисплеев на их основе, обладающих рядом

преимуществ по сравнению с плазменными (PDP) и жидкокристаллическими (LCD) дисплеями [57, 58]. Органические светодиоды в ближней ИК-области на основе конъюгатов полимеров с лантанидными комплексами порфиринов нашли применение в ряде областей, включая телекоммуникации, биомедицину и создание сенсоров.

В 2001 году появились первые публикации о получении безводных комплексов ТФП с лантанидами (Yb, Tm, Er, Ho), используемых в качестве полимерных светодиодов (PLED) в ближней ИК-области [59, 60].

В связи с этим в последнее время активно проводятся исследования электронной структуры семейства редкоземельных порфиринов. Помимо исследований электронной структуры базовых соединений тетрафенилпорфиринов, активно ведутся исследования по изучению прямого введения атомов металлов в макроциклы «*in-situ*» в сверхвысоком вакууме. Впервые возможность прямого металлирования порфирина была продемонстрирована в работе M. Gottfried [61] на системе Co-TPP. При прямом металлировании порфиринов наблюдалось смещение уровня НОМО (наивысший занятый электронный уровень молекулы) к уровню Ферми данного соединения [62].

Комбинация металлопорфирин-фуллерен была исследована в работах G. Polzonetti [63, 64] на примере комплексов Zn-TPP/C₇₀ и Zn-TPP/C₆₀. Металлирование (введение ионов металла) исследовалось в работе N. Nishimura et al [65] на примере Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II). Также изучение металлопорфиринов с ионами Co(II) и Ni(II) было проведено в работах L. Scudiero [32, 33].

Несмотря на большое число проведённых исследований редкоземельных порфиринов, электронная структура данных соединений практически не изучена: не выяснено, как взаимосвязаны особенности локальной атомной, электронной структуры, геометрического строения, оптических и термостабильных свойств молекул.

Принимая во внимание, изложенное выше, была сформулирована

Цель диссертационной работы: выявление особенностей электронной и локальной атомной структуры комплексов порфириновых макроциклов с редкоземельными металлами.

Для достижения поставленной цели в качестве основных экспериментальных методов были выбраны фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС и УФС) и рентгеновская спектроскопия поглощения (EXAFS и XANES), дополненные проведением квантово-механических расчетов в DFT приближении и сформулирован ряд основных задач:

Определение энергии связи, химсдвига и формы спектральных линий различных элементов вспомогательных, прекурсорных соединений методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Установление положения и формы спектральных линий элементов в комплексах редкоземельных металлопорфиринов методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с определением химического сдвига и энергетической структуры валентной зоны.

Исследование стабильности металлокомплексов в сверхвысоком вакууме при термическом воздействии методами РФЭС и термогравиметрии с целью определения принципиальной возможности создания тонкоплёночных структур.

Математическое моделирование и геометрическая оптимизация атомной структуры и расчёт электронной плотности РЗМ порфиринов проводился методом квантово-механических расчётов в приближении теории функционала плотности.

Исследование локальной атомной и электронной структуры РЗМ порфиринов методами EXAFS и XANES для определения параметров трёхмерной пространственной геометрии металлоцентра в порфириновых комплексах.

Глава 2. Методы исследования электронной и локальной атомной структуры вещества

После открытия рентгеновского излучения в 1895 года Рентгеном В.К. [66] рентгеновские лучи использовались для получения информации о структуре вещества. Рентгеновское излучение — это электромагнитное излучение с энергией от 100 эВ до 100 кэВ, что соответствует длинам волн в диапазоне от 100 до 0,1 ангстрема. При взаимодействии рентгеновских фотонов с веществом происходят два типа основных процессов: фотоэлектронное поглощение и рассеяние (упругое и неупругое) [67]. Методы рентгеновской спектроскопии основаны на поглощении рентгеновских фотонов. Ниже дано краткое описание методов рентгеновской спектроскопии, используемых в данной работе.

Все методы рентгеновской спектроскопии в физике конденсированного состояния вещества и материаловедении основаны на измерении эффекта возбуждения атомов исследуемого вещества внешним источником рентгеновских квантов. В свою очередь, спектральные методы классифицируются по физическим процессам, которые происходят при поглощении фотона атомами вещества. Следует выделить два наиболее информативных метода рентгеновской электронной спектроскопии: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) [68, 69] и рентгеновская спектроскопия поглощения (XAS) [70].

2.1. Методы электронной спектроскопии

В настоящем разделе обсуждаются основные методы электронной спектроскопии, применяющиеся для изучения электронной и атомно-кристаллической структуры и электрон-электронных возбуждений соединений использованные в диссертационной работе.

Среди методов электронной спектроскопии для изучения поверхности можно выделить следующие две группы методов. К первой относятся методы, в которых электронная структура твердого тела возбуждается монохроматическим оптическим (ультрафиолетовым) или рентгеновским излучением

(ультрафиолетовая и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия). Также к первой группе можно отнести метод рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS), так как метод основан на анализе осциллирующей структуры в энергетической зависимости коэффициента поглощения рентгеновского излучения веществом, возникающей выше K , или L_3 - краев поглощения атома-поглотителя вследствие отражения возбужденной фотоэлектронной волны от ближайших атомов окружения.

Ко второй группе относятся методы, основанные на рентгеновском и электронном возбуждении электронной структуры - оже-электронная спектроскопия (ОЭС), спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭ), дифракция медленных электронов (ДМЭ).

Рассмотрим кратко принципы, особенности и экспериментальную базу этих методов.

2.1.1. Электронная спектроскопия с применением синхротронного излучения

В последнее время все более широкое применение в качестве источников фотонов непрерывного спектра в фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения находит синхротронное излучение (СИ) ускорителей заряженных частиц. Эти интенсивные, сверхяркие источники с перестраиваемой энергией дают спектр от мягкого ультрафиолета до жесткого рентгеновского излучения.

Синхротронное излучение возникает, когда пучки заряженных частиц (обычно электроны или позитроны, которые разгоняются до скорости, близкой к скорости света) двигаются с ускорением по круговой орбите под влиянием сильных магнитных полей в специальных накопительных кольцах.

Скорость ультрарелятивистских заряженных частиц близка к скорости света, и на участках поворота траектории генерируется фотонное излучение в узком конусе с углом расходимости $1/(1-v^2/c^2)^{-1/2}$, где v - скорость частиц. Излучение

направлено по касательной к траектории частицы, отклоняемой магнитным полем поворотного магнита.

Испускаемое излучение по форме похоже на веер и сильно поляризовано в плоскости накопительного кольца. В синхротронных источниках третьего поколения кроме поворотных магнитов используются встроенные магнитные системы (вигглеры и ондуляторы), устанавливаемые в прямолинейных промежутках накопительных колец. Каждое такое устройство состоит из набора магнитов чередующейся полярности.

Спектральная яркость излучения является одним из наиболее важных параметров синхротронного источника. Экспериментальные исследования с синхротронным излучением, как правило, предполагают получение определенного высокого (и даже сверхвысокого) разрешения по энергии, поэтому яркость и интенсивность пучка играют важную роль.

Излучение проходит систему коллиматоров, монохроматизируется и попадает на исследуемый образец.

2.2. Фотоэлектронная спектроскопия

Исследования электронной структуры, а также электрон-электронных возбуждений на поверхности твердого тела, проводятся методами фотоэлектронной спектроскопии, позволяющей получать физическую и химическую информацию об электронной структуре валентной зоны и основных уровней, а также об электронных свойствах поверхности и приповерхностных слоев. Подробная информация о методе содержится в монографиях и обзорах [71,72,73].

В фотоэлектронной спектроскопии, которая основана на принципе фотоэмиссии, исследуемый объект облучается потоком фотонов с постоянной энергией, а информацию о структуре и свойствах получают из анализа распределения вылетевших электронов по кинетической энергии. Принципиальная схема эксперимента по фотоэлектронной спектроскопии показана на рисунке 2.1.

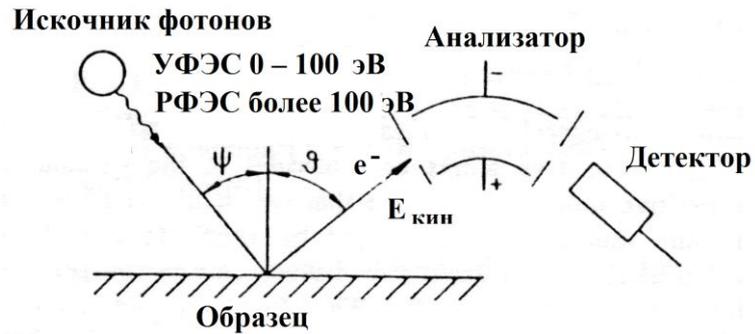


Рис.2.1. Принципиальная схема эксперимента по фотоэлектронной спектроскопии.

2.2.1. Принципы фотоэмиссии

В феноменологическом квазиклассическом представлении процесс фотоэмиссии можно представить в виде трехстадийного процесса [74], включающего: 1) оптическое возбуждение из исходного состояния с энергией ε_i в конечное состояние с энергией ε_f , 2) перенос электрона к поверхности, 3) выход электрона из твердого тела. Ясно, что процесс возбуждения содержит важную спектроскопическую информацию, но не менее важны и факторы, влияющие на перенос и выход электрона с поверхности, - электрон-электронное и электрон-фононное рассеяние. При малой длине свободного пробега электронов электрон-электронное рассеяние приводит к уменьшению энергии вылетающих электронов на несколько электрон-вольт, что позволяет достаточно легко отделить электроны, вылетающие без потерь энергии, от электронов, испытавших электрон-электронные столкновения.

Можно выделить два основных типа фотоэмиссионных экспериментов [74]. В экспериментах первого типа измеряется число испускаемых электронов как функция энергии фотона $h\nu$ (кривая фотовыхода). В экспериментах второго типа энергия возбуждающих фотонов фиксирована и измеряется число фотоэлектронов $N(\varepsilon)$, энергия которых лежит в интервале от ε_f до $\varepsilon_f + \Delta\varepsilon$. В этом случае получают кривые распределения интенсивности электронов по энергиям. Для получения

информации о зонной структуре второй тип экспериментов дает более полную и полезную информацию.

Подробнее общие аспекты теории фотоэмиссии обсуждены, например, в работе [74]. Фотоэмиссия играет особую роль в спектроскопии, так как в ней сочетаются как оптические, так и собственно электронно-спектроскопические методы.

Энергия квантов является самым важным параметром в фотоэлектронной спектроскопии, а анализ распределения энергии электронов был и остается основным способом измерения. Изменяясь в диапазоне от нескольких электрон-вольт до нескольких килоэлектрон-вольт, этот параметр разграничивает такие виды фотоэлектронной спектроскопии, как рентгеновская фотоэлектронная, ультрафиолетовая фотоэлектронная, пороговая фотоэмиссионная и фотоэмиссионная спектроскопия.

Как правило, для анализа используются те вылетевшие электроны, которые не потеряли энергию на своем пути в результате многократных неупругих столкновений. Такие электроны принято называть характеристическими [75], так как их энергия характерна для данного материала.

Электроны, возбужденные на достаточно большой глубине от поверхности в результате многократных неупругих столкновений, теряют всю свою энергию и останутся в твердом теле. Часть электронов, также испытавших многократные потери энергии, выходит в вакуум с различными потерями энергии ΔE , и дает вклад в бесструктурный фон в спектре вторичных электронов. Характеристическими, очевидно, будут только те электроны, которые были возбуждены на глубине, меньшей средней длины свободного пробега электронов в твердом теле λ . Таким образом, глубина анализируемого слоя определяется величиной λ возбужденных фотоэлектронов.

Результаты экспериментов указывают на то, что средняя длина свободного пробега имеет минимум, расположенный вблизи 50 эВ (рис.2.2) [71, 72, 73, 75], и, до некоторой степени, не зависит от вещества, в котором движутся электроны.

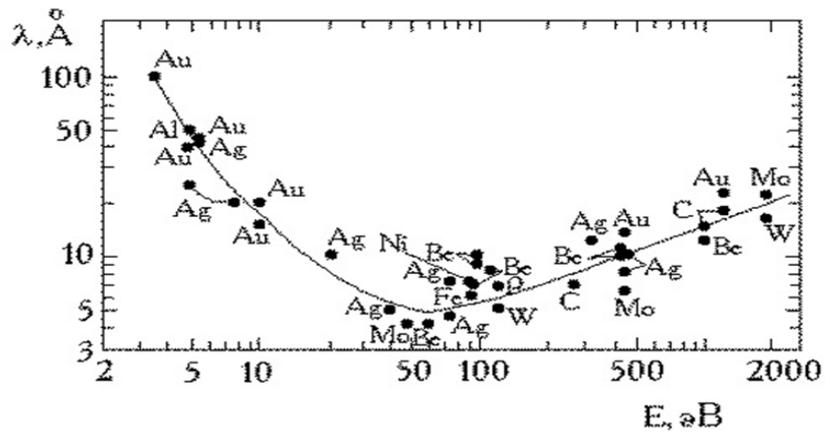


Рис.2.2. Универсальная кривая зависимости длины свободного пробега электронов от энергии.

Высокая чувствительность методов электронной спектроскопии к состоянию поверхности обусловлена малой средней длиной пробега электронов с малой энергией. Глубина выхода электронов определяется потерями энергии в основном при электрон-электронных столкновениях.

В настоящее время строгой теории, позволяющей точно рассчитывать $\lambda(E)$, не существует, что связано с трудностями учета одночастичных и коллективных возбуждений, а также зависимостью λ от структуры валентной зоны. Поэтому глубину выхода определяют обычно экспериментально. Экспериментальные данные такого рода приведены, например, в [72,75,76,77].

2.2.2. Рентгеновская и ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) использует для возбуждения кванты рентгеновского излучения с энергией выше 100 эВ, а в ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) с энергией до 100 эВ [74]. В методе РФЭС в процесс вовлекаются две группы электронов, - электроны внутренних оболочек атомов и валентные электроны, а в УФЭС только валентные электроны. Энергетическая структура, то есть система дискретных уровней электронов внутренних оболочек, не испытывает существенных изменений при

объединении атомов и молекул в твердое тело, тогда как состояние валентных электронов в твердом теле существенно изменяется, образуя валентную зону.

Исследования в области рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии могут проводиться как на источниках синхротронного излучения, так и на лабораторных источниках рентгеновского излучения. Наиболее часто для РФЭС в качестве лабораторных источников рентгеновского диапазона используются рентгеновские трубки с Al и Mg анодами ($K_{\alpha 3,4}$ линии алюминия -1486,6 эВ, магния -1253,6 эВ). В то время как для УФЭС используются вакуумные газоразрядные источники на основе инертных газов: в гелиевых лампах, например, две основные линии соответствуют фотонам с энергиями 21.2 и 40.8 эВ.

Спектр внутренних оболочек дискретен, и каждая линия связана с возбуждением электронов определенной оболочки. Кинетическая энергия $E_{кин}$ электронов, возникающих в результате ионизации оболочки (отсчитываемая от энергетического уровня вакуума) определяется уравнением 2.1:

$$E_{кин} = h\nu - \varepsilon_{Вn}^v = h\nu - \varepsilon_{Вn}^F - \phi \quad (2.1)$$

где $\varepsilon_{Вn}^v$ - энергия связи электрона на n-ой оболочке относительно уровня вакуума, $\varepsilon_{Вn}^F$ - энергия, связи относительно уровня Ферми, ϕ - работа выхода из материала.

При заполнении образованной рентгеновским квантом вакансии на внутренних оболочках происходят процессы рентгеновской флуоресценции и эмиссии оже-электронов. С ростом атомного номера вероятность возбуждения за счет оже-процесса падает, вероятность рентгеновской флуоресценции растет.

При воздействии рентгеновского излучения возбуждаются все валентные электроны, структура фотоэлектронного спектра отражает распределение плотности электронных состояний валентной зоны, с ростом энергии кванта $h\nu$ структура спектра изменяется незначительно. Поэтому в УФЭС полученные данные используют для определения распределения плотности состояний в валентной зоне, а в РФЭС для определения химического состояния элементов

присутствующих в образце, получении информации об их химическом окружении и концентрации данных элементов.

Эффективная глубина выхода фотоэлектронов определяет толщину приповерхностного слоя, изучаемого с помощью РФЭС. Глубина проникновения рентгеновских квантов (следовательно, толщина слоя, в котором возбуждаются электроны) зависит от $h\nu$, при $h\nu=1.2 - 1.5$ кэВ, $d\sim 10^5$ нм. Однако возбужденные электроны, двигаясь в твердом теле, теряют энергию в результате неупругих взаимодействий. Без потерь энергии выходят фотоэлектроны из слоя с толщиной, равной средней длине свободного пробега электрона. В РФЭС значение глубины выхода фотоэлектронов составляет $\lambda = 2 - 3$ нм при энергиях $E \sim 1 - 2$ кэВ (рис.2.2.).

В последнее время при изучении электронной и атомной структуры поверхности и адсорбированных слоев на монокристаллах, в РФЭС и УФЭС анализируют угловые зависимости фотоэлектронных спектров (спектроскопия с разрешением по углу), что дает дополнительную полезную информацию. Весьма перспективным является применение в спектроскопии с угловым разрешением синхротронного излучения, характеризующегося высокой стабильностью, линейной поляризацией и возможностью широкого изменения энергии квантов.

2.2.3. Обработка экспериментальных данных РФЭС и УФЭС спектров.

РФЭС применяют для измерения энергии связи электронов, химического состава, анализа адсорбированных слоев и сегрегаций, определения химических сдвигов и других характеристик атомов и молекул на поверхности.

Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФЭС) [74] отличается от РФЭС тем, что энергия квантов возбуждения не превышает 50-100 эВ при применении источника с переменной энергией, такого как СИ или гелиевые лампы: 21.2 эВ (HeI) и 40.8 эВ (HeII), следовательно, в УФЭС возбуждаются

только валентные электроны и полуостовные уровни (при наличии таких). Электрон при поглощении кванта света может совершить как прямой межзонный переход, при котором его квазиволновой вектор K не изменится, так и непрямой переход.

Анализ спектра УФЭС позволяет выявить электронные спектры начальных и конечных состояний электронов в твердом теле, то есть изучать зонную структуру твердого тела. При определенных условиях фотовозбуждение в твердом теле может происходить и путем непрямых межзонных переходов, что может быть обусловлено поверхностными плазмонами, фононами, поверхностными состояниями. Так как в УФЭС глубина анализа составляет несколько атомных слоев, этот метод весьма чувствителен к состоянию поверхности, кроме того, УФЭС имеет более высокое энергетическое разрешение, чем РФЭС.

Однако УФЭС нельзя использовать для определения элементного состава поверхности, поскольку однозначно идентифицировать атомы элементов на поверхности по фотоэлектронным спектрам практически невозможно. Основное применение УФЭС состоит в определении электронной структуры поверхности, изучении процессов адсорбции, катализа, вызывающих изменение электронной структуры.

Регистрация аналитических пиков фотоэмиссии с остовных уровней проводится в узком спектральном диапазоне. Аналитические пики выбираются из простых предпосылок, таких как наибольшая интенсивность, а также отсутствие перекрытия с другими пиками. В ряде случаев, например, когда важно разрешить различные энергетические состояния, привлекательно использовать пики с малой энергией связи, так как они имеют меньшую энергетическую ширину в силу большего времени жизни остовной дырки.

Химическое окружение атома влияет на энергию связи остовных пиков; зачастую при увеличении степени окисления энергия связи увеличивается.

Для синглетных пиков имеют значение следующие параметры: энергетическое положение пика, ширина на полувысоте и параметры формы пика,

а именно соотношение гауссовской и лоренцевской компонент пика при математическом моделировании его формы и параметр асимметрии [83]. Атомная концентрация анализируемого элемента пропорциональна интегральной интенсивности пика, определяемой по его площади. Для дублета расстояние между положением компонент дублета на шкале энергий также является важным параметром и называется спин-орбитальным расщеплением.

Для идентификации элементов используется энергия связи (положение пика), при этом выбираются пики наиболее интенсивные. Кроме того, при анализе многокомпонентных систем при выборе характеристических пиков желательно, чтобы характеристические пики для различных компонент находились на расстоянии друг от друга по шкале энергии связи. Атомные концентрации анализируемых элементов пропорциональны интенсивности пика, определяемой по его площади или сумме площадей в случае дублета.

Дублеты возникают благодаря спин-орбитальному расщеплению (j - j связи). При значении орбитального квантового числа $l > 0$ возможны два состояния, различающиеся квантовым числом j ($j=l\pm s$), поэтому уровень с s симметрией не может быть дублетом, а представлен синглетным пиком. Разность энергий этих двух состояний ΔE_j в дублете соответствует “параллельному” и “антипараллельному” расположению векторов спина и орбитального углового момента электрона. Величина этого энергетического расщепления может составлять несколько электрон-вольт [79]. Относительная интенсивность пиков в дублете определяется отношением их степени вырождения $(2j+1)$, для p орбитали оно составляет 1:2, для d орбитали - 2:3, а для f состояний 3:4.

Ширина пика (FWHM), которая определяется как полная ширина на половине высоты ΔE , является сверткой нескольких компонент, дающих вклад в полную ширину

$$\Delta E = (\Delta E_n^2 + \Delta E_p^2 + \Delta E_a^2)^{1/2} \quad (2.2)$$

где ΔE_n – естественная или собственная ширина основного уровня, ΔE_p – ширина источника фотонов (рентгеновской линии) и ΔE_a – разрешение анализатора (полные ширины на половине высоты).

Химический сдвиг остовных уровней

Сделанное на заре развития РФЭС открытие, заключающееся в том, что неэквивалентные атомы одного и того же элемента в твердом теле дают пики внутренних уровней с измеряемой разностью энергий связи, оказало стимулирующее влияние на прогресс в этой области. Этой разности энергии связи было дано название «химический сдвиг». Неэквивалентность атомов может обуславливаться несколькими причинами: различием формальной степени окисления, различием в молекулярном окружении, различием местоположения в решетке и т. д. Физическая причина химического сдвига иллюстрируется относительно простой моделью, которая достаточно успешно используется (в соответствующих случаях) для интерпретации данных по химическим сдвигам, а именно моделью зарядового потенциала [80]:

$$E_i = E_i^0 + kq_i + \sum_{i \neq j} \frac{q_i}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

где E_i – энергия связи данного остовного уровня атома i , E_i^0 – невозмущенная энергия, q_i – заряд на атоме i , в последнем члене уравнения (2.3) вычисляется суммарный потенциал на атоме i , обусловленный "точечными зарядами" на окружающих атомах j . Если принимать атом за полую сферу, на которой расположены валентные заряды q_i , то классический потенциал внутри этой сферы будет одним и тем же во всех точках и равен q_i/r_v , где r_v – средний радиус валентной орбитали. Изменение заряда (плотности) валентных электронов на q_i приводит к изменению потенциала внутри сферы на $\Delta q_i/r_v$. Таким образом, энергии связей всех остовных уровней будут изменяться на эту величину. Более того, с увеличением r_v сдвиг энергии связи при данном Δq_i будет уменьшаться. Экспериментально было показано, что во всех случаях, когда взаимодействие остов – валентная оболочка мало, наблюдаемое положение остовных уровней данного атома подвержено аналогичному сдвигу энергий связи, и что сдвиги

энергий связи между эквивалентными соединениями уменьшаются, если спускаться по столбцу периодической системы.

Рисунок 2.3. иллюстрирует эффект химического сдвига для трех различных типов химического окружения атомов азота в спектре N 1s одного из соединений. В этом случае относительные сдвиги легко измерить, однако для измерения абсолютных энергий связи N 1s требуется привлекать некоторую процедуру калибровки. Четкая тенденция в рассматриваемом примере заключается в том, что энергия связи N 1s увеличивается с увеличением степени окисления атома азота.

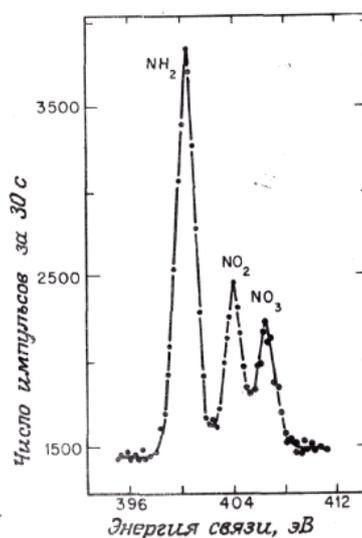


Рис. 2.3. 1s-спектр азота из $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ [81].

Очевидно, возникают многочисленные случаи, в которых различные химические состояния приводят к появлению фотоэлектронных пиков, относительные химические сдвиги которых достаточно малы, и эти пики значительно перекрываются; хотя такие сдвиги можно было бы в принципе измерить, если они не превышают - 0,2 эВ. Это становится невозможным, когда перекрывающиеся пики имеют типичную ширину 1 - 2 эВ. Однако, если контур этих пиков известен, то можно пытаться осуществить разложение суммарного пика на составляющие с помощью математической обработки.

Валентная зона

Валентная зона формируется из уровней, которые находятся в области энергии связи (0 – 20 эВ) и электронов, которые участвуют в образовании

делокализованных или связывающих орбиталей. Спектр в этой области состоит из многих близко расположенных уровней, образующих зонную структуру. Можно выделить два случая (рис. 2.4), а именно диэлектрики (полупроводники) и металлы. На рис. 2.4 показана плотность электронных состояний (на единичный интервал энергии в единице объема) в этих двух случаях. В случае диэлектриков заполненная валентная зона отделена от пустой зоны проводимости, в то время как в случае металлов эти зоны перекрываются, а самое верхнее занятое состояние называется уровнем Ферми (E_F). Отметим, что E_F не является истинным нулем шкалы энергии, хотя значения энергии связи часто отсчитываются от этой точки. Истинным нулевым уровнем является уровень вакуума (E_v), и в первом приближении $E_F - E_v = \Phi$, где Φ — работа выхода материала.

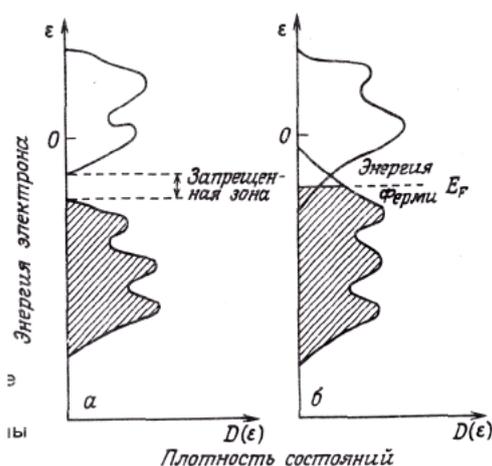


Рис.2.4. Схематическое изображение плотности состояний для диэлектрика (а) и металла (б). Штриховкой отмечены занятые энергетические уровни [20].

Из рисунка 2.4 видно, что электронная плотность свободных и занятых состояний вблизи уровня Ферми обладает структурой. В результате, если фотоэлектроны, испускаемые из заполненных уровней, имеют кинетическую энергию, которая совпадает с этой структурной областью, наблюдаемая интенсивность будет определяться сверткой плотности заполненных и свободных состояний совместно с матрицей вероятностей переходов. Такая ситуация наблюдается в ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС), и она приводит к сильной зависимости спектра валентных уровней от энергии фотонов.

В случае РФЭС кинетическая энергия валентных фотоэлектронов такова, что конечные состояния лишены структуры; таким образом, наблюдаемая плотность состояний точно соответствует начальной плотности заполненных состояний. Сечение фотоэлектронной эмиссии валентных уровней значительно меньше, чем в случае остовных уровней, что, как правило, приводит к низким интенсивностям. Тем не менее, спектры валентных уровней представляют ценность с точки зрения возможности проведения анализа.

Обработка данных в программном пакете

Обработка РФЭС спектров, при её необходимости, подразумевает использование специализированных программ для вычитания фона, описания дублетов, разложения пика на компоненты для дальнейшего анализа. На данный момент существует множество таких программ, как например, *Unifit* [19, 20], *MagicPlot Student* [21], *XPSPEAK* [22]. В данной работе использовался программный пакет *Unifit*.

Unifit предоставляет возможность проводить полный анализ экспериментальных фотоэлектронных спектров. В первую очередь для обработки экспериментальных данных производится выделение аналитических линий из измеренного спектра. Для этого выполняются такие шаги:

- **Калибровка по энергии.** Калибровка электронных спектров осуществляется по эталонным линиям металлического серебра, золота и меди. Для непроводящих образцов РФЭС спектры могут быть смещены по энергетической шкале из-за зарядки, поэтому для спектров высокоомных образцов необходимо компенсировать зарядку исходя из положения эталонных аналитических линий (серебра, золота или линии углерода, которая присутствует на большинстве образцов).
- **Определение энергетического диапазона.** Необходимо выбрать удобный диапазон энергии, при этом нельзя исключить из рабочей области полезную информацию, такую как линии от неэквивалентных состояний или мультиплетное расщепление. Иногда может происходить наложение аналитических линий одного элемента (анализ которого производится) с не

аналитическими линиями другого, поэтому необходимо определить энергетический диапазон исследования, таким образом, чтобы можно было вычленить вклад неаналитической линии в суммарный спектр.

- **Сглаживание спектра.** Часто для улучшения соотношения полезный сигнал/шум в экспериментальных данных применяется метод сглаживания экспериментальных спектров. Сглаживание обычно приводит к потерям информации, но облегчает задачу по обработке сигнала.
- **Дифференцирование.** В сложных спектрах, состоящих из двух и более компонент, которые не разрешены, экспериментальную кривую можно подвергнуть двойному дифференцированию. Благодаря данной процедуре можно определить положение перегибов экспериментальной кривой, которое, зачастую коррелирует с положением максимумов, составляющих компонент.
- **Вычитание фона.** Вычитание фоновой составляющей спектра является важным этапом обработки спектров, так как при его неправильном проведении данные могут быть сильно искажены.
- **Разложение спектра.** Программа *Unifit* применяет итерационный метод в подгонке расчетного спектра, параметры компонентов которого подбираются пошагово так, чтобы минимизировать отклонения их огибающей от экспериментального спектра. Пользователь может фиксировать некоторые параметры для придания физического смысла составляющим расчётного спектра.
- **Описание пиков состояний элемента.** На этом, заключительном, этапе анализа определяется характер и природа того или иного пика, согласно литературным данным или эталонным данным и оценивается процентное составляющее элемента в определённом состоянии в веществе.

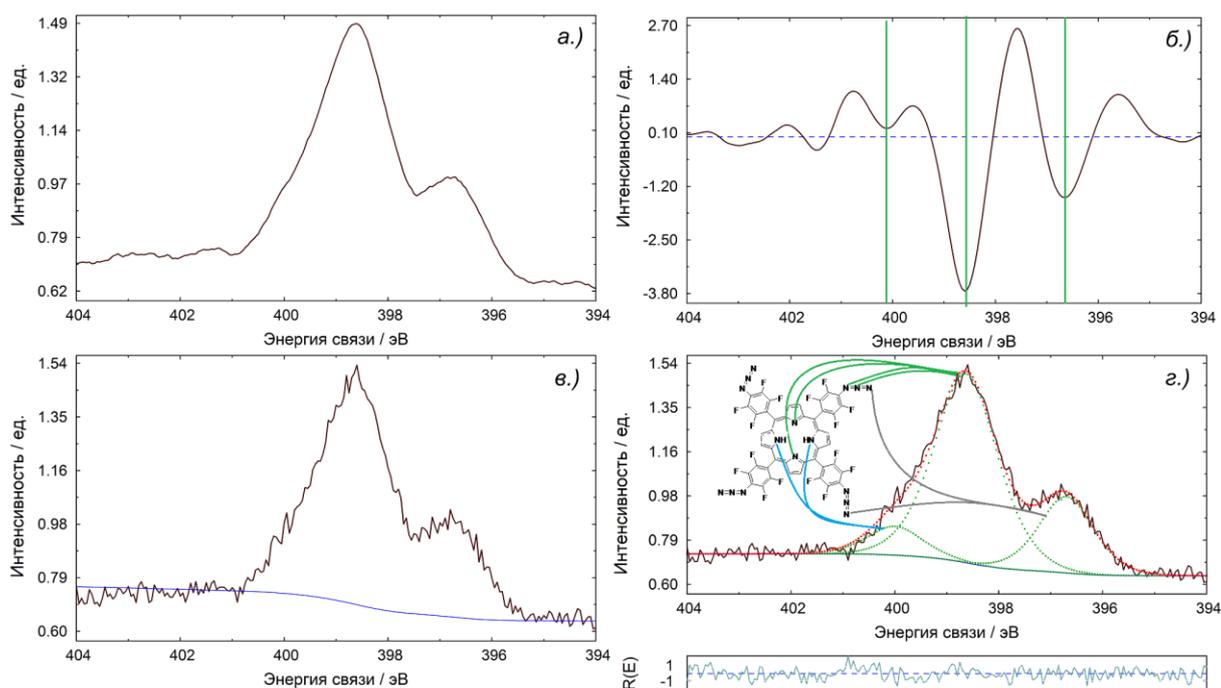


Рис.2.5. Поэтапная обработка экспериментальных РФЭС спектров на примере азапорфирина 5,10,15,20-тетракис(4'-азидотетрафторфенил)порфирин. а.) экспериментальный спектр после сглаживания; б.) сглаженный и дважды продифференцированный спектр; в.) спектр без сглаживания (для сохранения исходных данных) с описанным фоном по Ширли; г.) разложенный спектр на компоненты с описанием пиков.

Вычитание фона

Правильное описание фона зависит от состава образца и распределения составляющих по глубине, поэтому функция фона носит очень сложный характер. Следует отметить, что форма фона определяется процессами неупругого рассеяния, вторичными электронами и наличием интенсивных близлежащих пиков. Для вычитания фона можно использовать линейные или нелинейные функции, первые из которых позволяют произвести лишь грубое устранение фона. Среди нелинейных методов следует отметить вычитание полиномиального фона, использование методов Ширли и Тугарда.

Отметим, что современные программы, такие как Unifit, для математической обработки данных РФЭС также позволяют описывать фон комплексной функцией, которая включает в себя все составляющие: константу, линейную

составляющую, полином, функцию Ширли и функцию Тугарда. Выбор конкретной функции зависит от задачи, решаемой исследователем. Так, для интенсивных линий в спектрах органических соединений (например, C 1s) часто используется простая линейная функция.

Следует отметить, что для корректного вычитания фона, особенно в случае спектров высокого разрешения и анализа тонких эффектов в спектрах, параметры фона должны оптимизироваться одновременно с параметрами пика. Некоторые современные программы для математической обработки спектров (например, Unifit) предлагают соответствующую возможность.

Математическое разложение спектра и анализ пиков состояний элемента

При снятии спектра, после корректного вычитания фона элемента, можно приступить к описанию пиков состояний элементов. Для этого, используя данные из дифференцированного спектра, необходимо определить положение наиболее интенсивных пиков, положение окисленных, восстановленных и других состояний. Для элементов и их наиболее распространённых соединений, таких как оксиды, карбонаты и некоторые соли и основания существуют базы данных [82], которые позволяют каждому расчётному пику присвоить определённое значение полной ширины на полу высоте (FWHM — full width at half maximum), энергию связи и лоренцевскую компоненту, которые соответствуют предполагаемому состоянию элемента.

Затем необходимо выполнить уточнение параметров, которое может возникнуть из-за различий при проведении исследования на различных приборах, в том числе при определении табличных значений, и повторить процедуру, вводя коррективы до тех пор, пока не будет получен удовлетворительный результат. Во многих программах по обработке РФЭС спектров есть возможность фиксации того или параметра пика, предоставляя технике подбирать остальные параметры для достижения наибольшего сходства моделированного спектра с экспериментальным. Чередую фиксирование различных параметров разложения,

можно добиться минимального отклонения расчётного спектра от экспериментального.

В данной работе при разложении РФЭС спектров на составляющие пики в первую очередь определялось положение максимума, далее фиксировалось значение FWHM и лоренцевской компоненты, после чего программа Unifit применяя итерационный метод, подбирала значение интенсивности и положения линии. На следующем этапе происходила фиксация значения лоренцевской компоненты и энергии связи каждого пика (в случае дублета вводились незначительные поправки с учётом энергетического расщепления), предоставляя программе корректировать значения интенсивности и производить незначительные изменения в ширине на полувысоте. На третьем этапе фиксировалось значение FWHM и интенсивности (в случае дублета вводились поправки согласно расщеплению), через несколько итераций, при достижении необходимой сходимости, программа представляла окончательные значения остальных параметров. На заключительном этапе описания спектра согласно параметрам, полученным из разложения и табличным значениям для различных состояний, каждому расчётному пику приписывалось определённое зарядовое состояние элемента. По вкладу каждого пика различного состояния элемента оценивалось процентное содержание каждого состояния элемента в исследуемом образце.

2.3. Рентгеновская спектроскопия поглощения XAS

Метод спектроскопии XAS основан на анализе спектра коэффициента поглощения рентгеновского излучения веществом от энергии фотона. Когда энергия рентгеновского излучения, а именно энергия фотона достигает достаточного значения для возбуждения электронов атома, происходит резкое увеличение поглощения фотонов, что приводит к скачку коэффициента поглощения. При этом процессе электроны производят дипольные и, возможно, квадрупольные переходы в состояния выше уровня Ферми. Процесс возбуждения

электрона является наиболее вероятным при поглощении высокоэнергетического рентгеновского фотона. Избыточная энергия фотона после поглощения переходит в кинетическую энергию электрона, который уже можно назвать фотоэлектроном. Резкие изменения коэффициента рентгеновского поглощения разделяются по уровням, с которых происходит фотоэмиссия электрона. Например, выбивание электрона рентгеновским фотоном с уровней $1s$, $2s$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ соответствует возбуждению электронов с K , L_I , L_{II} , L_{III} -уровней. Релаксация атома в основное происходит по двум вариантам:

- Рентгеновская флуоресценция, излучение рентгеновского фотона из-за скатывание электрона с соседнего (более высокого) основного уровня на уровень с дыркой.
- Оже процесс - многоэлектронный процесс с испусканием оже-электрона без излучения фотона.
- При применении рентгеновского излучения высоких энергий рентгеновская флуоресценция является наиболее вероятным процессом релаксации. Оже-процесс наблюдается чаще при возбуждении более мягким рентгеновским излучением, применяется для изучения более лёгких элементов.

Поскольку на сегодняшний день основные состояния основных уровней известны, спектроскопия поглощения позволяет исследовать незанятые электронные состояния. Поскольку симметрия возбуждённых состояний возбуждённого электрона, определяется характером локального атомного окружения, симметрии исходного состояния электрона и диктуется правилами отбора с учётом поляризации возбуждающего рентгеновского излучения. В одноэлектронном приближении [83] вероятность возбуждения электрона можно определить золотым правилом Ферми [77]. Так же структурой и типом локального атомарного окружения определяется плотность электронных состояний выше уровня Ферми, что позволяет извлекать информацию о структуре вещества, используя различные методы обработки экспериментальных данных.

2.3.1. Тонкая структура рентгеновских спектров поглощения XAFS

Как упоминалось выше, спектроскопия поглощения рентгеновского излучения (XAS) основывается на изучении изменения коэффициента поглощения μ около края поглощения E_0 и за ним, то есть в анализе функции $\mu(E)$. Энергии рентгеновского фотона, при которых происходят резкие изменения μ , называются краями поглощения и соответствуют возбуждению остовных электронов. Стоит заметить, что энергия краёв поглощения возрастает при росте заряда ядра атома Z . Экспериментально положение края можно определить с помощью производной функции $\mu(E)$, где максимум совпадает с положением края. Так же энергию положения края поглощения можно определить по энергии испускаемого фотоэлектрона: $E_k = E - E_0$, где E_k кинетической энергией фотоэлектрона, E_0 энергия положения края поглощения и E энергия фотона.

Тонкая структура рентгеновского спектра поглощения XAFS представляет собой осциллирующие структуры μ (коэффициента поглощения) выше соответствующего края поглощения. Спектр XAFS можно условно разделить на две части: окологороговая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения (XANES) и дальняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения (EXAFS). На рисунке 2.6 показан рентгеновский спектр и области XANES и EXAFS.

Выделение двух частей XANES и EXAFS связано с зависимостью кинетической энергии фотоэлектрона от его длины свободного пробега и проводится по следующим причинам:

В области энергий EXAFS фотоэлектрон имеет длину свободного пробега соизмеримую с несколькими межатомными расстояниями. Поэтому осцилляции в EXAFS можно описать, как суперпозицию различных путей однократного рассеяния.

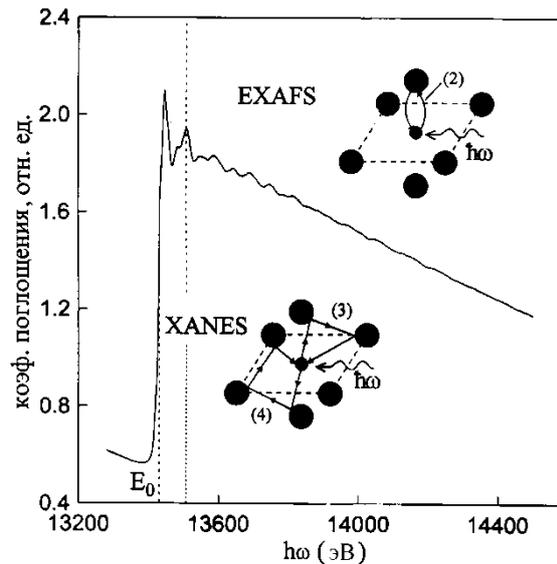


Рис. 2.6. Условное разделение XAFS на две части: околопороговая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения (XANES) и дальняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения (EXAFS) [78].

В области XANES фотоэлектрон с низкой кинетической энергией и большой длиной свободного пробега, может претерпевать многократные рассеяния, что вызывает значительные трудности при описании процесса возникновения осциллирующей структуры.

Приближение, достаточно точно описывающее спектры EXAFS хорошо работает для фотоэлектронов с высокой энергией, может привести к ошибкам при описании рассеяния электронов с малой энергией, которые формируют XANES область.

Эффект влияния основной дырки на фотоэлектрон в XANES спектре значительнее чем EXAFS.

Эффекты, незначительные для расчёта EXAFS вносят существенный вклад в расчеты спектров XANES.

По всем приведённым причинам анализ спектров EXAFS проводится на основе достаточно точного теоретического описания с помощью фурье-преобразования начиная с 1970-х, в то время как описание XANES спектров

затруднен отсутствием общепринятой теории и проводится, в основном с помощью численного моделирования.

2.3.2. Околопороговая тонкая структура рентгеновская спектроскопия поглощения XANES

Область XANES состоит из области скачка поглощения, предкраевой и околокраевой область до и после края поглощения. Можно сказать, XANES включает спектр поглощения в диапазоне от ~ 10 эВ до края и до ~ 75 эВ после края. Данная область содержит информацию о зарядовом состоянии атома и локальном атомарном окружении.

Особенности предкраевой области в основном определяют электронные переходы из основного состояния в частично заполненное. В этой области можно наблюдать малые пики перед основным краем поглощения, как показано на рис.2.7. Геометрия локального атомного окружения поглощающего атома определяет положение пиков. При энергии рентгеновского фотона достаточной для переноса электронов в область непрерывного спектра незаполненных состояний происходит резкое возрастание коэффициента поглощения, что наблюдается на крае поглощения. Энергия положение края поглощения зависит от химического состояния элемента и может перемещаться на несколько эВ. Чаще всего спектр край поглощения представлен «белой линией», высота которой зависит от электронной структуры и от геометрической конфигурации с наличием вакантных состояний около уровня Ферми. Для К-краев поглощения - это переходы из $1s$ состояний в гибридные np и nd состояния [84].

Околокраевая часть спектра XANES (до 50 - 100 эВ выше края поглощения), отвечает за переходы из основных электронных состояний в состояния выше уровня Ферми (рис.2.7). Данная область спектра формируется за счёт многократного рассеяния низкоэнергетического фотоэлектрона на соседних атомах первой и второй координационной сферы.

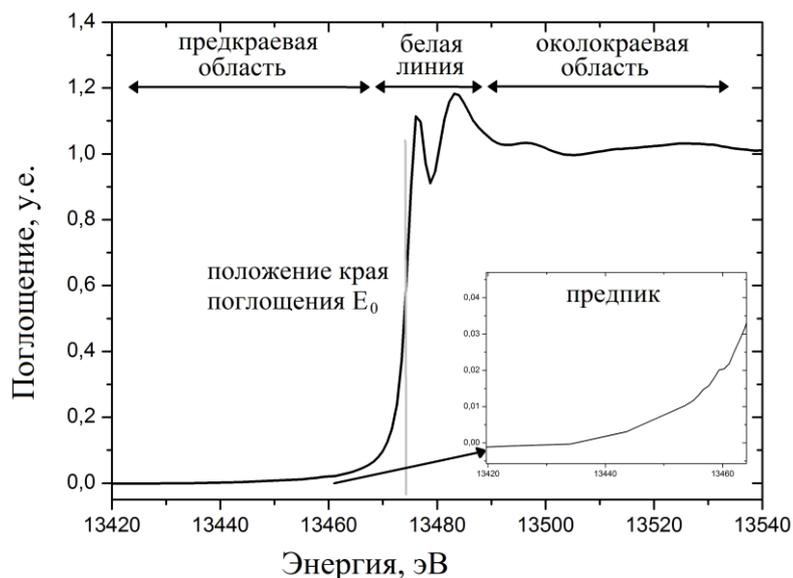


Рис.2.7. Детальная структура спектра XANES.

Особенности спектров XANES можно использовать в качестве визитной карточки различных атомных конфигураций. Таким образом атомная структура может быть определена путем сравнения экспериментальных данных с литературными и табличными спектрами известных соединений.

2.3.3. Протяжённая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения EXAFS

Исследования метод EXAFS спектроскопии заключается в анализе спектра XAS в широком диапазоне от 50 до ~ 1000 эВ выше края поглощения. Спектр формируется благодаря рассеянию фотоэлектрона, испущенного исследуемым атомом, на ближайшем атомном окружения и имеет осциллирующий характер. Анализ EXAFS позволяет получить информацию о локальном окружении поглощающего атома и предоставляет следующие параметры: координационные числа, радиусы координационных сфер, а также факторы Дебая-Валлера межатомных связей.

Коэффициент поглощения $\mu(E)$ для EXAFS можно представить в виде:

$$\mu(E) = \mu_0(E)[1 + \chi(E)] \quad (2.4)$$

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}, \quad (2.5)$$

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

Осцилляция EXAFS определяется интерференцией между фотоэлектронной волной, исходящей от исследуемого атома, и фотоэлектронной волной, рассеянной на атомном потенциале испускающего атома, что делает EXAFS чувствительным к взаимному расположению и химическому состояниям соседних атомов.

В первом приближении, EXAFS спектр формируется в виде суммы вкладов однократных путей рассеяния. Вклад от каждого атома N_j каждой координационной сферы радиуса R_j , приближенно представляется в виде затухающей синусоиды модулированной амплитудой. Суммируя все вклады по всем однократным путям рассеяния, получаем выражение для EXAFS-функции $\chi(k)$ [85]:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2(k)}{k R_j^2} |f_j^{eff}(k)| \exp(-2k^2 \sigma_j^2) \exp\left(-\frac{2R_j}{\lambda(k)}\right) \sin(2kR_j + \phi_{ij}(k)) \quad (2.6)$$

N_j - число атомов в j -ой координационной сфере.

R_j - расстояние от i -го поглощающего атома до координационной сферы j .

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

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

σ_j^2 - фактор Дебая-Валлера: среднеквадратичное отклонение от расстояния между атомами (из-за теплового движения и пр.) в координационной сфере j .

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

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

Интенсивность EXAFS спектра (амплитуда осцилляций) пропорциональна количеству рассеивающих атомов, а фаза рассеянной фотоэлектронной волны зависит от расстояния до поглощающего атома. Так как фотоэлектронная волна распространяется от исследуемого атома до рассеивающего атома и обратно,

частота каждой синусоиды в EXAFS спектре соответствует координационной сфере с определенным радиусом. Стоит обратить внимание, что высокие частоты осцилляции EXAFS соответствуют большим радиусам координационных сфер, а низкие частоты соответствуют малым.

Амплитуда EXAFS осцилляций также зависит от свойств рассеивающих атомов. С ростом заряда ядра Z растет амплитуда обратного рассеяния. Так же, максимальная вероятность рассеяния наблюдается для разных значений волновых чисел фотоэлектрона, в зависимости от Z . Для легких рассеивающих 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 перемещается в сторону больших значений волнового вектора.

2.3.4. Извлечение структурной информации из EXAFS спектров при помощи программного пакета IFFEFIT

Обработка спектров EXAFS для извлечения структурных данных предполагает использование специализированных программ. На данный момент существует большое количество таких программ, как например: IFFEFIT [86], EXAFSPAK [87] и GNXAS [88]. В данной работе использовался программный пакет IFFEFIT.

В IFFEFIT входят программы, предоставляющие возможность проводить полный анализ экспериментальных XAS спектров. В первую очередь для обработки экспериментальных данных производится выделение EXAFS осцилляций [84] из спектра. Для этого выполняются следующие процедуры:

- **Удаление глитчей.** Из-за сбоя в работе электроники или монохроматора XAFS спектры могут содержать отдельные точки (выбросы), которые выпадают из спектральной кривой, они называются глитчами. Их необходимо удалить интерполировать рентгеновский спектр в области удалённой точки;

- **Усреднение.** Для улучшения соотношения полезный сигнал / шум в экспериментальных данных применяется метод усреднения статистически накопленных экспериментальных спектров
- **Калибровка по энергии.** Положение края поглощения E_0 определяется по максимуму производной спектра от энергии. Предварительно перед измерением откалибровав монохроматор, измерением рентгеновского спектра эталона, для которого положение края поглощения определено точно.
- **Вычитание фона.** Данный шаг является первой и важнейшей частью в выделении осциллирующей части рентгеновского спектра. Он необходим для минимизации вкладов от нижележащих краев поглощения данного элемента и краев поглощения других элементов.
- **Нормализация на скачок поглощения.** Данная процедура состоит в делении спектра на скачок поглощения. Скачок поглощения вычисляется как дельта интенсивности полиномов до и после края поглощения, используемых в вычитании фона. В результате получаем нормализационный множитель $\Delta\mu_0(E_0)$. Данная процедура необходима для сравнения с литературными данными и теоретическими расчетами.
- **Выделение осциллирующей части.** Применяет итерационный метод выделения осциллирующей части спектра EXAFS, данный подход основан на алгоритме Autobk [89].
- **Фурье-преобразование.** Фурье-преобразование EXAFS-функции $\chi(k)$ позволяет определить распределение электронной плотности в реальном пространстве.

$$F(R): F(R) = \frac{1}{2\pi} \int_{k_{min}}^{k_{max}} k^n W(k) \chi(k) e^{2ikR} dk, \quad (2.8)$$

где k_{min} , k_{max} – крайние значения модуля волнового вектора фотоэлектрона, их подбирают так, чтобы минимизировать искажение Фурье-образа из-за «шума». Функция окна $W(k)$ ($W(k) \rightarrow 0$ при $k \rightarrow \pm\infty$) позволяет растянуть пределы интегрирования по волновому вектору, для корректного вычисления

фурье-преобразования. Чаще всего, применяются несколько типов функций окна $W(k)$: прямоугольное, Хемминга, Гаусса и Кайзера-Бесселя [90].

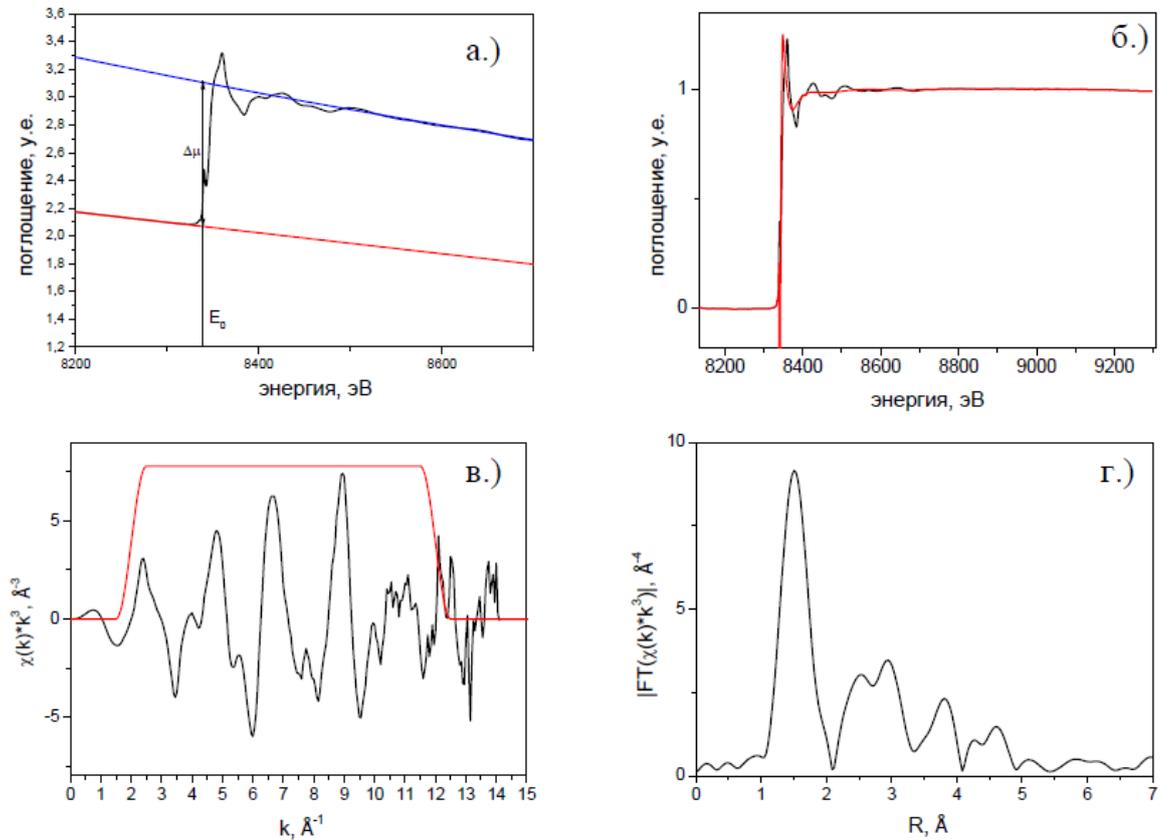


Рис.2.8. Поэтапная обработка экспериментальных EXAFS спектров.

- а.) экспериментальный спектр, определение скачка поглощения и края поглощения; б.) нормализованная кривая рентгеновского спектра поглощения, а также неструктурная составляющая спектра; в.) осциллирующая часть спектра и функция окна; г.) абсолютная величина фурье-преобразования осциллирующей части спектра [15].

Во избежание неверной трактовки полная интерпретация Фурье-образа возможна только на основе моделирования. Поскольку Фурье-образ EXAFS-сигнала схож с парной функцией радиального распределения атомов. Положения пиков не соответствуют реальным межатомным расстояниям, так как Фурье-образ содержит информацию о парных и о многоатомных функциях распределения [91]; из-за наличия сдвига фаз $\phi_{ij}(k)$. Стоит так же сказать, что и форма пиков сильно

искажена, так как амплитуда рассеяния зависит сложным образом от волнового вектора.

Для получения структурной информации из EXAFS спектра применялась программа Artemis пакета IFEFFIT [86]. При этом исследователю необходимо предложить исходную геометрическую модель, которая в последующем этапе будет уточнена по экспериментальному спектру. Для получения этой информации можно обратиться к литературным данным по похожим соединениям или квантово-химической оптимизации. Теоретическая кривая EXAFS осцилляций может быть рассчитана из предварительной геометрической модели. Для обоснованного описания EXAFS спектра необходим учет нескольких координационных сфер. Сдвиги фаз и амплитуды рассеяния каждого пути рассеяния вычисляются программой FEFF. Значения других переменных (радиус координационной сферы R_j , координационные числа N_j , факторы Дебая-Валлера σ_j^2 и химический сдвиг ΔE_0) подбираются итерационным методом при минимизации отклонения теории от эксперимента.

Линейная зависимость EXAFS спектр от координационного числа N_j , и нелинейная от расстояния R_j и параметров Дебая-Валлера σ_j^2 , приводит к большому количеству локальных минимумов, подгонка которых становится нелинейной задачей. Для её решения минимизируется суммарный квадрат отклонения для всех точек фурье-преобразования:

Данный метод позволяет для каждой координационной сферы уточнить радиус координационной сферы, координационное число и фактор Дебая-Валлера.

Подгон расчётного спектра к экспериментальному спектру начинается с первой координационной сферы, с уточнением её параметров. При увеличении диапазона Δr , возрастает количество путей рассеяния, и, следовательно, количество варьируемых параметров. Подгонки считается удовлетворительной при R-факторе (среднеквадратичном отклонении) меньше 0.05, который определяется следующей формулой:

$$R = \sum_i \frac{[\text{Im}(F_{\text{exp}}(R_i) - F_{\text{the}}(R_i))]^2 + [\text{Re}(F_{\text{exp}}(R_i) - F_{\text{the}}(R_i))]^2}{[\text{Im}(F_{\text{exp}}(R_i))]^2 + [\text{Re}(F_{\text{exp}}(R_i))]^2} \quad (2.7)$$

Ниже приведены точность и ограничения в исследовании локальной структуры:

$\Delta R/R \approx 1\%$ точность определения радиуса координационных сфер

$\Delta N/N \geq 10\%$ точность определение координационных чисел

$\Delta \sigma/\sigma \geq 20\%$ точность определения факторов Дебая-Валлера;

В качестве преимуществами программного пакета IFFEFIT можно выделить простота в использовании и широкий выбор режимов обработки спектра. Как показали результаты исследования комплексов 3d-переходных металлов, геометрические параметры, определенные по методу EXAFS очень близки к кристаллографическим данным [15]. Основным трудностями при работе с программой являются в анализе многократных путей рассеяния.

Глава 3. Эксперимент: образцы и оборудование

3.1. Методика приготовления образцов и структур.

Рассмотрим подробнее особенности приготовления образцов для исследования, так как методики, используемые в данной работе, накладывают ограничения, связанные с высокой поверхностной чувствительностью метода фотоэлектронной спектроскопии.

3.1.1. Синтез РЗМ порфиринов и ацетилацетонатных солей и их физико-химические свойства.

Исследуемые порфириновые комплексы и ацетилацетонатные соли эрбия, иттербия и лютеция были синтезированы к.х.н. Румянцевой В.Д. в лаборатории РТУ МИРЭА.

Ацетилацетонат иттербия. Нитрат иттербия растворяли в дистиллированной воде, к нему при перемешивании добавляли ацетилацетонат и затем медленно прикапывали разбавленный раствор аммиака до достижения pH 6-6.5. Выпавший белый осадок отделяли центрифугированием, трижды промывали дистиллированной водой и сушили в вакуум-эксикаторе.



Ацетилацетонат эрбия. Хлорид эрбия растворяли в дистиллированной воде, добавляли ацетилацетонат и к этому раствору медленно добавляли разбавленный раствор аммиака пока pH не достигнет 6.5. Выпавший бледно розовый осадок осаждали центрифугированием, трижды промывали дистиллированной водой и сушили в вакуум-эксикаторе.



Тетрафенилпорфирин получали в пропионовой кислоте исходя из пиррола и бензальдегида с помощью микроволнового облучения по методу, описанному в [97] (рис.3.1).

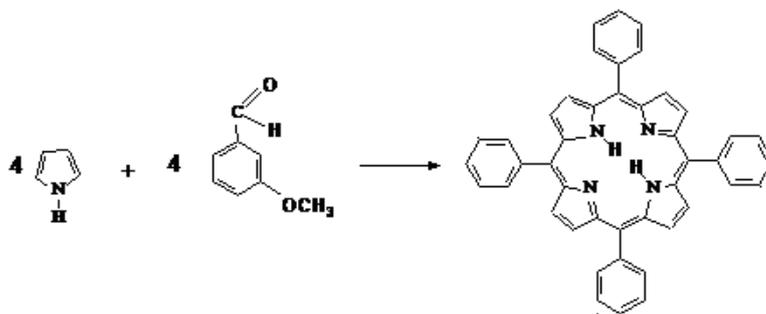


Рис. 3.1. Схема синтеза тетрафенилпорфирина

Соединения иттербия, эрбия и лютеция тетрафенилпорфирина были синтезированы известным методом, описанным в [92]. Получены при кипении 5-10 кратного избытка иттербия $(\text{асас})_3$, тетрафенилпорфирина и 1,2,4-трихлорбензола в азотной атмосфере в течении 4-7 часов в зависимости от порфирина (рис.3.2). Растворители упаривали в вакууме, остаток перекристаллизовывали из смеси хлороформ-метанол.

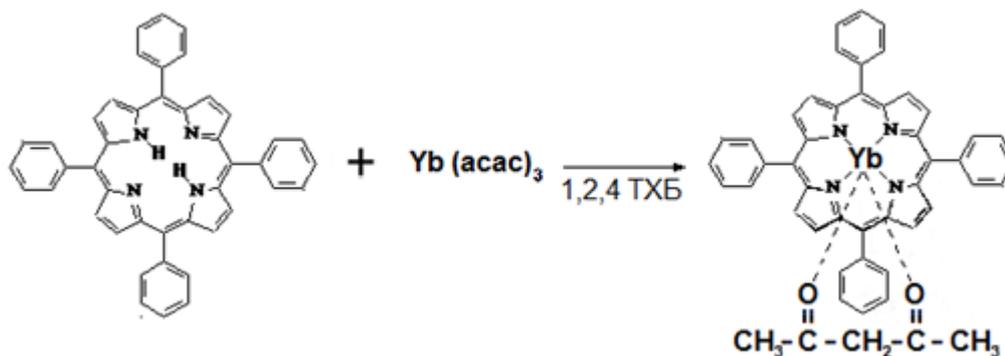


Рис. 3.2. Схема синтеза иттербиевого тетрафенилпорфирина

Иттербиевый комплекс октабромтетрафенилпорфирина.

Октабромтетрафенилпорфирин растворяли в 1,2,4-трихлорбензоле, добавляли ацетилацетонат иттербия (рис. 3.3), кипятили в токе инертного газа в течение 2 ч. Растворитель упаривали, металлокомплекс очищали колоночной хроматографией на силикагеле 60 в системе $\text{CHCl}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (9:1).

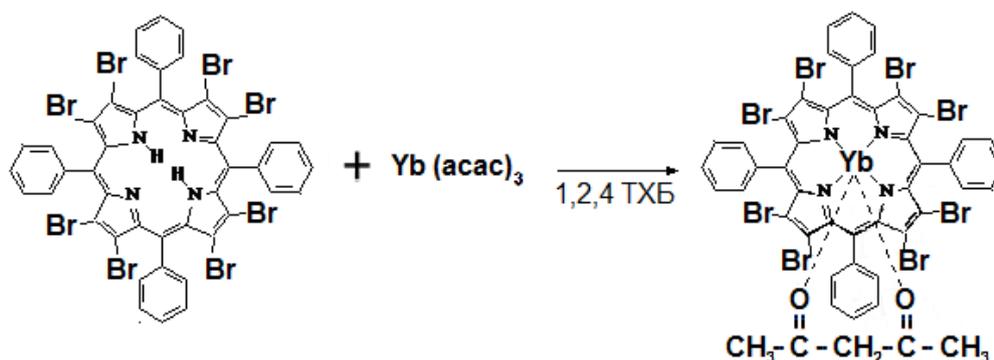


Рис. 3.3. Схема синтеза иттербиевого октабромтетрафенилпорфирина

Эрбиевый комплекс октабромтетрафенилпорфирина. Реакцию проводили аналогично иттербиевому комплексу.

Иттербиевый комплекс 5,10,15,20-тетракис(3-метоксифенил) порфирина. Порфирин растворяли в 1,2-дихлорбензоле, добавляли диметилформамид, ацетилацетоната иттербия (3) и хлорид лития (рис. 3.4). Выдерживали 15 мин. при температуре 145 °С и мощности 650 ватт в СВЧ печи. Комплекс порфирина очищали с помощью препаративной хроматографии на пластинках с силикагелем в хлороформе.

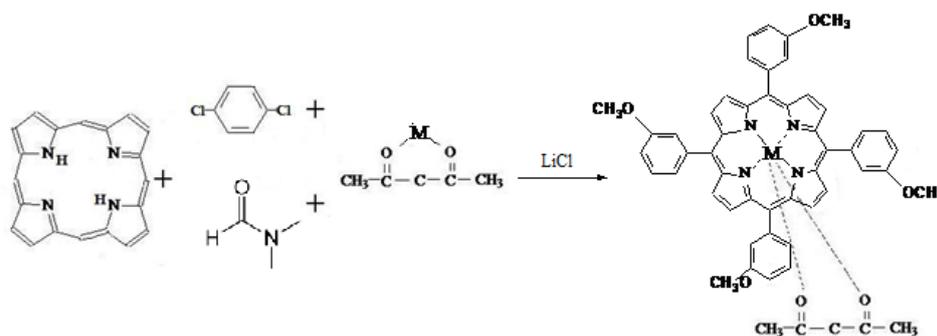


Рис. 3.4. Схема синтеза иттербиевого 5,10,15,20-тетракис(3-метоксифенил) порфирина

Эрбиевый комплекс 5,10,15,20-тетракис(3-метоксифенил) порфирина. Реакцию проводили аналогично иттербиевому комплексу

Как было сказано выше, ТРР редкоземельных элементов обладают любопытными люминесцентными свойствами, поэтому были проведены

спектроскопические исследования некоторых комплексов, таких как TPP, Yb(acac)TPP, Yb(acac)TPPBr₈, Er(acac)TPP, Er(acac)TPPBr₈, Lu(acac)TPP (рис .3.6-3.8), которые демонстрируют линии люминесценции в интервале длин волн 650-760 нм.

Внедрение в центральную азотную полость атомов металла, таких как иттербий, эрбий и лютеций, приводит не только к изменению электронной структуры соединения, но и к изменению их физических свойств, например, люминесценции.

Проведение спектроскопических исследований комплексов редкоземельных порфиринов осуществлялось на установке, принципиальная схема которой приведена на рис. 3.5. В качестве источников света использовался полупроводниковый лазер с длиной волны 405 нм и мощностью 10 мВ. В работе использовался монохроматор МДР-23, с решеткой 1200 шт./мм. Дисперсия монохроматора 1,3 нм/мм. Регистрация свечения осуществлялась фотоприёмником ФПУ ВД (область спектральной чувствительности от 190 до 1100 нм) и «lock-in» нановольтметром 232В. Полученные данные записывались с помощью ПК. Сканирование по длинам волн осуществлялось с помощью шаговых двигателей, управляемых также с помощью ПК. Спектры люминесценции изучались, чаще всего, в интервале длин волн 600-800 нм. В этой спектральной области наблюдаются наиболее интенсивные полосы люминесценции. В некоторых случаях свечение исследовалось в областях 450-800 нм.

Для тетрафенилпорфирина (прекурсор всех исследованных соединений) спектр люминесценции демонстрирует, что в диапазоне с 500 до 800 нм линии люминесценции отсутствуют, в то время как металлизирование РЗМ металлом приводит к появлению линий люминесценции, что более подробно показано на рис. 3.6.

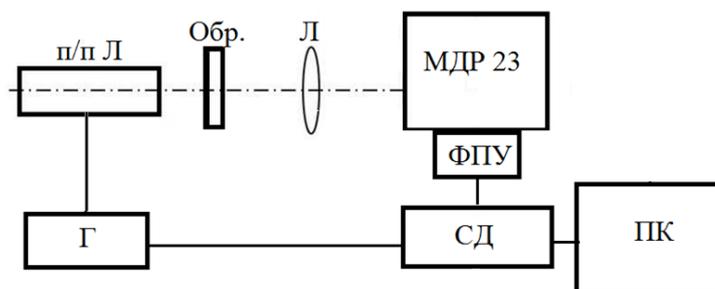


Рисунок 3.5. Схема установки для измерения спектров ФЛ: п/п Л – полупроводниковый лазер для возбуждения ФЛ, Обр. - образец, Л – линза, МДР 23 - монохроматор дифракционный решетчатый 23, ФПУ – фотоприёмное устройство с кремневым фотодиодом, СД – синхродетектор «Lock-in», Г – генератор, ПК - компьютерная управляющая система.

Исследование иттербиевых соединений, как без лигандов брома, так и с лигандами брома (рис.3.6.) обнаружило линии люминесценции с длиной волны 719 и 656 нм для $\text{Yb}(\text{асас})\text{ТРР}$, 707 и 647 нм для $\text{Yb}(\text{асас})\text{ТРРBr}_8$.

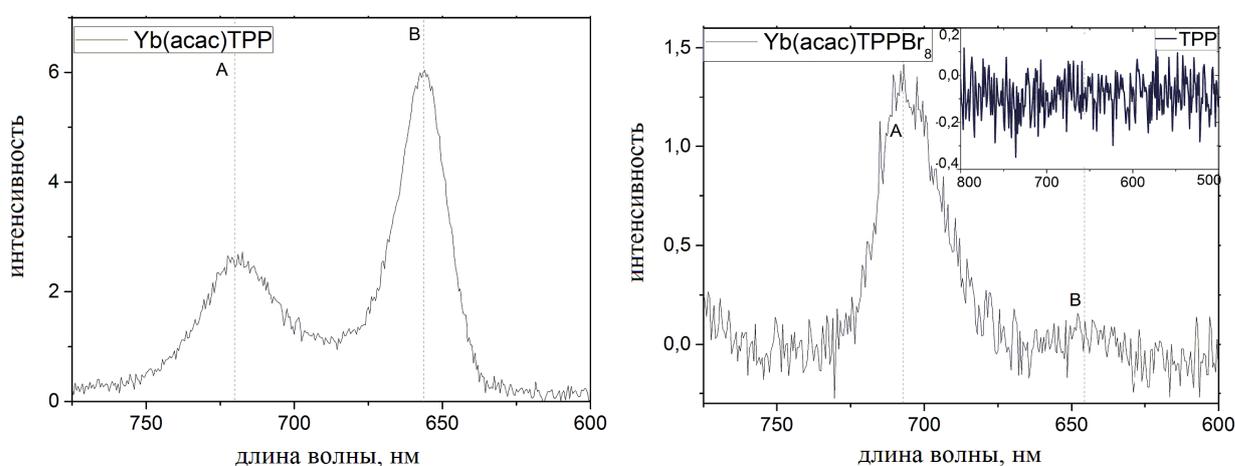


Рис 3.6. Люминесцентный спектр $\text{Yb}(\text{асас})\text{ТРР}$, $\text{Yb}(\text{асас})\text{ТРРBr}_8$ и ТРР [64].

Дальнейшее исследование РЗМ комплексов на основе эрбия показало похожие результаты для небромированного и бромированного соединения (рис 3.7.). На рисунке 3.7. наблюдаются линии с длинами волн, 717 и 651 нм для $\text{Er}(\text{асас})\text{ТРР}$ и 719, 659и 519 нм для $\text{Er}(\text{асас})\text{ТРРBr}_8$.

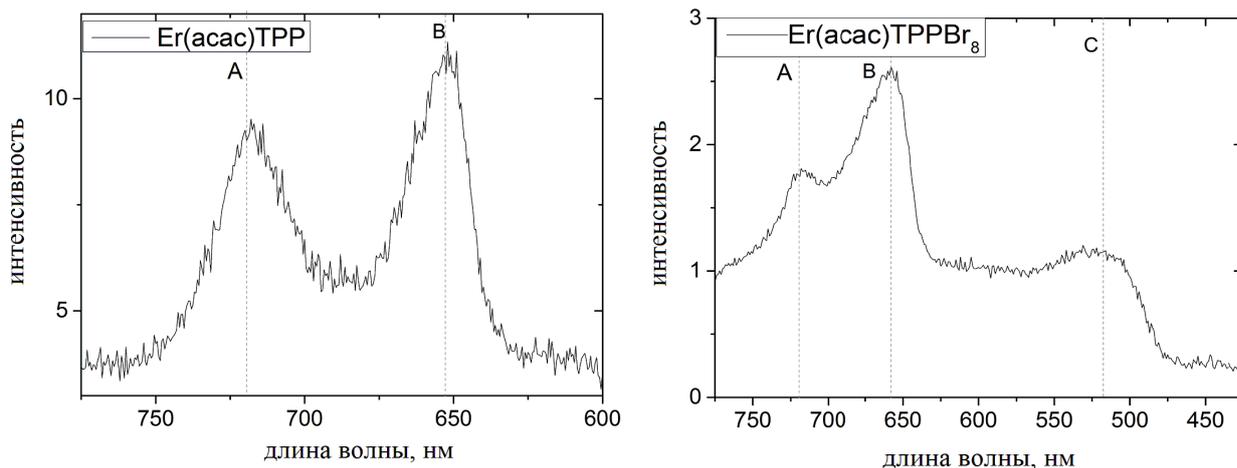


Рис 3.7. Спектр люминесценции соединений $\text{Er}(\text{acac})\text{TPP}$ и $\text{Er}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$.

Замещение иттербия на лутеций и его исследование показало результаты схожие с иттербиевым комплексом. На спектре люминесценции $\text{Lu}(\text{acac})\text{TPP}$, как и у $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPP}$ выделяются две линии с длинами волн, 719 и 654 нм (рис 3.8).

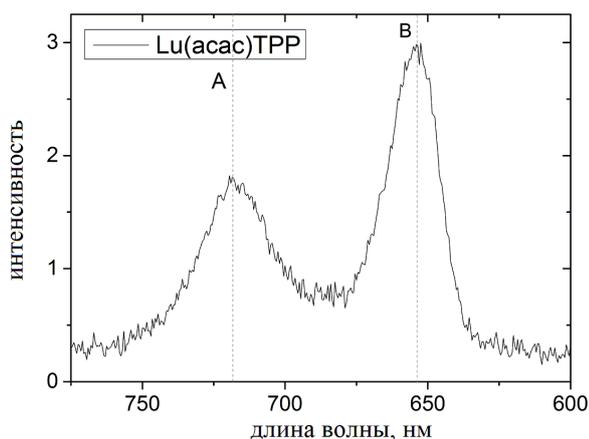


Рис 3.8 Люминесцентный спектр соединения $\text{Lu}(\text{acac})\text{TPP}$.

Из вышесказанного можно сделать вывод о малых изменениях оптических (люминесцентных) свойств РЗМ порфиринов: видимо, замещение РЗМ элемента не приводит к значительным изменениям в ФЛ спектре, в то время как введение лигандов с бромом приводит к значительному изменению как интенсивности спектра, так и смещению линий к более коротким длинам волн.

3.1.2. Приготовление образцов для РФЭС

Приготовление образцов порфириновых соединений для изучения электронной структуры методом фотоэлектронной спектроскопии может осуществляться методами химического осаждения из раствора на подложки, методом испарения («*ex-situ*» и «*in-situ*» в вакууме) и механического впрессовывания мелкодисперсных порошков в металлические подложки (индий) или наклеивание на двухсторонний скотч или проводящий клей.

Подготовка образцов порфириновых соединений для исследования методом РФЭС содержит также ряд особенностей, связанных с тем, что порфириновые комплексы представляют собой поликристаллические мелкодисперсные структуры, для исследования которых необходимо закрепление на специальном держателе, чтобы при внесении и манипуляции с образцом в вакууме образец сохранил свою компактность и не распылялся при откачке.

Следует отметить, что образцы редкоземельных порфиринов - высокоомные соединения, поэтому при эмиссии фотоэлектронов поверхность образца заряжается положительно, что приводит к стационарной и нестационарной зарядке, появлению зарядовых пятен, которые затрудняют исследования. Для минимизации зарядки предпринимались специальные методы, описанные ниже.

Для этой цели обычно используется нанесение тонкого слоя порошка на двухсторонний электропроводящий скотч, что плохо подходит для исследования органических соединений, так как клей, содержащий углерод, может вносить паразитный сигнал в РФЭС спектр. Использование клея на основе коллоидного серебра может частично решать эту проблему. Однако данный клей содержит органические растворители, и для их удаления образец нуждается в длительном прогреве до 150 °С, что может приводить к разрушению порфириновых соединений.

Учитывая вышесказанное, образцы для исследований методом РФЭС приготавливались следующими методами: химическим осаждением растворов металлопорфиринов в CHCl_3 и CCl_4 на подложки Ag и механическим

впрессовыванием в подложку In. Это позволило минимизировать толщину слоя нанесенного образца и избежать большой зарядки, которая не всегда могла быть компенсирована использованием нейтрализатора зарядки.

Химическое осаждение из раствора порфирина и CHCl_3 приводило к созданию неоднородных плёнок, поверхность которых покрыта трещинами. В результате чего материал подложки мог вносить дополнительные линии в спектр исследуемого образца, что затрудняло его интерпретацию. Этот эффект хорошо виден на примере химически осаждённой плёнки TRPVr_8 на рисунке 3.9, на котором отчётливо видны островки из TRPVr_8 хаотично распределенные по поверхности подложки.

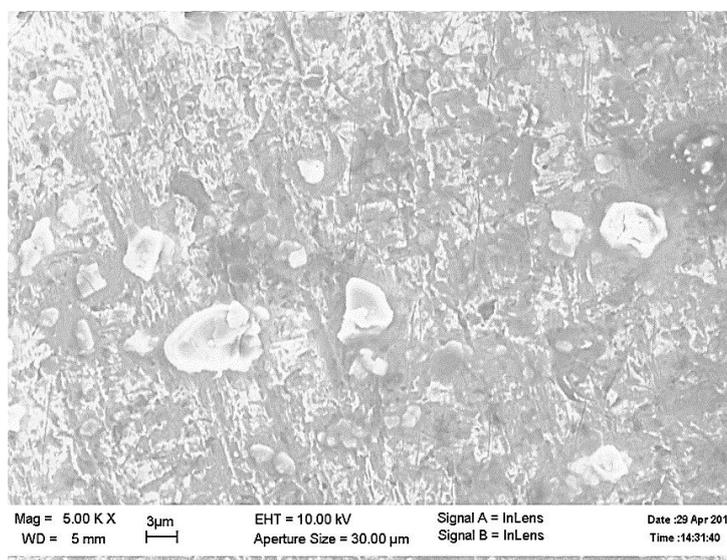


Рисунок 3.9. Изображение химически осаждённой плёнки TRPVr_8 полученное с помощью электронного микроскопа.

Однако, при химическом осаждении $\text{Yb}(\text{acac})\text{TRP}$ получены и более толстые сплошные плёнки (рис. 3.10.). Отметим, что толстые плёнки $\text{Yb}(\text{acac})\text{TRP}$ растрескиваются, причем трещины могут проникать на всю толщину плёнки. При уменьшении концентрации раствора для уменьшения толщины плёнки наблюдался эффект схожий с TRPVr_8 : формировалась островковая структура.

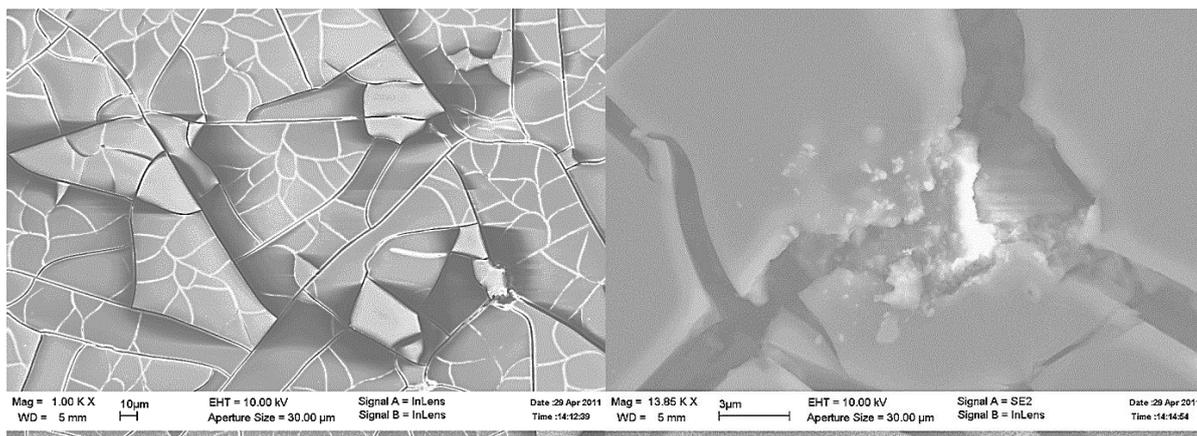


Рисунок 3.10. Электронно-микроскопическое изображение химически осаждённой плёнки YbTPP.

Из вышесказанного можно отметить, что создание тонких плёнок порфириновых комплексов для РФЭС с контролируемыми параметрами методом химического осаждения является нетривиальной задачей и часто приводит к неудовлетворительным результатам, таким как наличие зарядки или наличие вклада сигнала от подложки в исследуемом спектре.

Наиболее перспективным методом нанесения порфиринов на подложку является термоосаждение соединений в вакууме. Поэтому были предприняты эксперименты по нанесению плёнок порфириновых комплексов на подложку методом термического осаждения. В работе в качестве материалов подложек использовались монокристаллические пластины кремния с ориентацией (111), слюда «мусковит», на которые напылялись: тетрафенилпорфирин, Yb(acac)TPP и Yb(acac)TPPBr₈. Поверхность подложки промывалась раствором синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) в целях удаления органических неполярных веществ, затем проводилась ультразвуковая очистка в воде от остатков СПАВ и в изопропиловом спирте. Подложку из слюды получали путем расслаивания пластины слюды в вакууме. Напыление производилось на свежий скол. Для получения монослойных покрытий тетрафенилпорфирина и РЗМ порфиринов использовалось напыление в высоком вакууме.

Напыление порфирина проводилось на вакуумном универсальном poste ВУП-5. Давление в камере контролировалась термопарным и ионизационным манометром (типичное давление в камере $4-5 \cdot 10^{-6}$ торр).

Порфирины распылялись из испарителя (кварцевый тигель) с резистивным нагревом. Расстояние от тигля до подложки равно 10 см. Скорость напыления порфирина контролировалась по показаниям кварцевого толщиномера. Нагрев проводился до достижения нужной скорости распыления, а затем температура поддерживалась на постоянном уровне в течение 5 минут для удаления легко летучих компонентов. После чего подложку перемещали в область напыления и производили напыление порфирина. По истечению времени экспозиции подложку перемещали из области напыления и выключали подогрев. Контроль температуры испарителя производился хромель-алюмелевой термопарой.

Контроль топографии и структуры нанесённых плёнок производился непосредственно методами атомно-силовой микроскопии и РФЭС, которые показали, что возможно напыление тонких плёнок безметалльных порфиринов (ТРР и ТРур) (рис 3.12), в то время как при напылении редкоземельных порфиринов изменялся состав и происходило разрушение соединений.

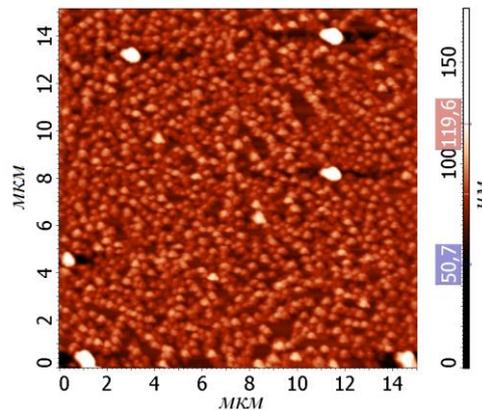


Рисунок 3.12. АСМ изображение плёнки ТФП на слюде: островковая структура.

Как будет показано ниже, метод осаждения тонких плёнок РЗМ комплексов методом термического осаждения в вакууме для некоторых соединений

трудноосуществим (исследования показали, что РЗМ комплексы разлагаются при нагреве более 150 °С).

3.1.3 Приготовление образцов для исследования методом спектроскопии поглощения (EXAFS)

Образец для исследования методом EXAFS должен быть однородным по толщине, поэтому исследуемый порошок тщательно измельчался и прессовался перед исследованием. Для оптимизации соотношения сигнал-шум подбиралась оптимальная толщина образца x , так чтобы скачок поглощения рентгеновского излучения при прохождении края был близок к оптимальному значению $\sim 1 < \mu x < 2$, где μ - коэффициент поглощения. Образцы, содержащие большие концентрации тяжелых элементов, можно разбавлять, что позволяет добиться однородности образца по толщине и получить оптимальное значение скачка поглощения, однако для РЗМ тетрафенилпорфиринов отсутствует необходимость данной процедуры, так как концентрация тяжёлого редкоземельного элемента мала.

В данной работе приготовление образцов для исследования методом XAS включало:

- размельчение образца в агатовой ступке до получения однородного порошка;
- засыпание порошка в кювету и формирование образца толщиной порядка 0.5 мм в каптоновой оболочке.

3.2 Электронные спектрометры

Основная часть экспериментальных исследований электронной структуры и спектров электронных возбуждений, элементного и химического состава, валентных состояний элементов проводились на фотоэлектронном спектрометре "KRATOS AXIS ULTRA DLD". На спектрометре «Mustang» синхротронного центра BESSYII проводилось исследование электронной структуры, стабильности

соединений при термическом воздействии и электронной структуры валентной зоны методом резонансной фотоэмиссии. Исследование плотности электронных состояний методом XAS и получение информации о структуре проводилось на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения НИЦ «Курчатовский институт»

3.2.1 Электронный спектрометр «Kratos AXIS Ultra DLD».

Рассмотрим наиболее важные аспекты спектрометров и методические разработки, применявшиеся в данном цикле исследований.

Спектрометр «Kratos AXIS Ultra DLD» представляет собой комбинированный прибор со сферическим секторным анализатором, с возможностью нагрева и охлаждения образцов и необходимыми для проведения электронно-спектроскопических экспериментов электронными и ионными пушками, ультрафиолетовыми и рентгеновскими источниками (рис.3.13).



Рис.3.13. Фотоэлектронный спектрометр «Kratos AXIS Ultra DLD».

Эксперименты по исследованию поверхностей проводились в вакууме $3 \cdot 10^{-9}$ - $5 \cdot 10^{-10}$ торр, что обеспечивало необходимую чистоту экспериментальных условий. Вакуум в электронном спектрометре «Kratos AXIS Ultra DLD» создаётся ионным, турбомолекулярным и титановым сублимационным насосами. Получение спектров ОЭС, РФЭС на электронном спектрометре "Kratos AXIS Ultra DLD"

осуществлялось в ручном и автоматическом режиме (с управлением компьютером).

Электронный спектрометр "Kratos AXIS Ultra DLD" это - трехкамерный сверхвысоковакуумный комплекс, включающий аналитическую камеру, камеру подготовки образцов и камеру быстрого ввода образцов. В аналитической камере установлены: полусферический анализатор, рентгеновский источник с двойным анодом (Al, Mg), Al монохроматор K α излучения, источник ультрафиолетового излучения, электронная пушка с электростатической оптикой, сканирующая ионная пушка, нагреватель образцов и прецизионный XYZ манипулятор, нейтрализатор зарядки поверхности исследуемых образцов.

Вышеописанный электронный спектрометр "Kratos AXIS Ultra DLD" [93] позволяет изучать атомно-кристаллическую структуру поверхности, исследовать элементный и химический состав поверхности и приповерхностного слоя, исследовать электронную структуру валентной зоны и основных уровней, получать информацию об электрон-электронных возбуждениях на поверхности.

3.2.2. Электронный спектрометр «Mustang» BESSYII

Часть экспериментальных исследований электронной структуры и спектров электронных возбуждений, элементного и химического состава, валентных состояний элементов проводились на электронном спектрометре «Mustang» Российско-Германской лаборатории синхротронного центра BESSYII. Оптическая схема Российско-Германской фотоэлектронной линии после дипольного магнита приведена на рис.3.14. Диапазон энергий фотонов 80-1200 эВ, типичное энергетическое разрешение в режиме измерения составляет 100-200 мэВ (электроны + фотоны).



Рисунок 3.14. Электронный спектрометр «Mustang» Российско-Германской лаборатории BESSY 1 - анализатор, 2 - аналитическая камера, 3 - камера подготовки образцов, 4 – прецизионный манипулятор, 5 – камера перегрузки образцов.

Электронный спектрометр «Mustang» представляет собой трехкамерный сверхвысоковакуумный комплекс, включающий аналитическую камеру, камеру подготовки образцов и камеру быстрого ввода образцов, где в аналитической камере установлены: сферический секторный анализатор энергии электронов, нагреватель образцов и прецизионный XYZ манипулятор. Калибровка спектрометров по энергии осуществлялась по эталонным объемным образцам золота и реперным покрытиям Au, наносимых «*in-situ*» на поверхность исследуемых соединений.

3.2.3 EXAFS- спектрометр на станции «Структурное материаловедение» НИЦ «Курчатовский институт»

Использованные в работе экспериментальные данные по XAS были получены на станции «Структурное материаловедение», расположенной на

канале 1.3б Курчатовского центра синхротронного излучения НИЦ «Курчатовский институт». Схема экспериментальной установки представлена на рис. 3.15 [94].

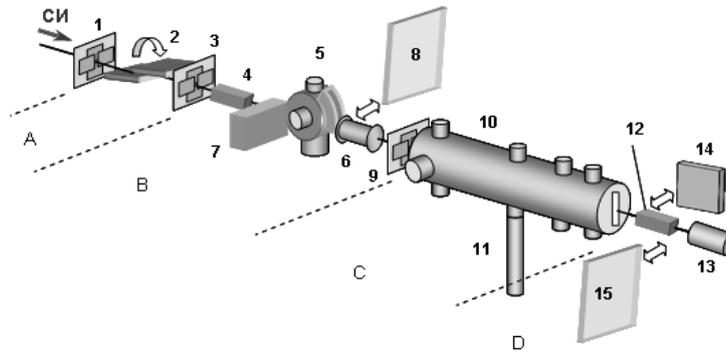


Рис. 3.15. принципиальная схема станции. Установка условно разделена на четыре зоны: А) Блок формирования пучка; В) блок камеры образца и XAFS-измерений; С) блок малоуглового рассеяния; D) блок детекторов.

1, 3, 9 – моторизованные коллиматоры; 2 – монохроматор-” бабочка”;
4 – мониторищая ионизационная камера (воздух); 5 – камера образца (газовая среда + температура); 6 – детектирующая ионизационная камера (Xe + Ar); 7 – детектор флуоресценции (Si лавинный фотодиод); 8, 15 – ImagingPlate; 10 – вакуумная камера малоуглового рассеяния; 11 – шлюз ввода образцов; 12 – ионизационная камера контроля образца; 14 – линейный координатный детектор [94].

Источником СИ на канале 1.3б служит поворотный магнит с полем 1.7 Тл накопительного кольца «Сибирь-2». Энергия электронного пучка составляет 2.5 ГэВ, средний ток 60-70 мА. При таких значениях магнитного поля и энергии электронов можно получать синхротронное излучение с критической энергией 7.3 кэВ, спектральным потоком $5 \cdot 10^{12}$ фот/сек*мрад вблизи максимума спектра и $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-4}$, расходимостью пучка 0.33 мрад при критической энергии [94]. На рис.3.16. показан энергетический спектр излучения, прошедшего через блок формирования пучка с размером пучка 10×10 мм².

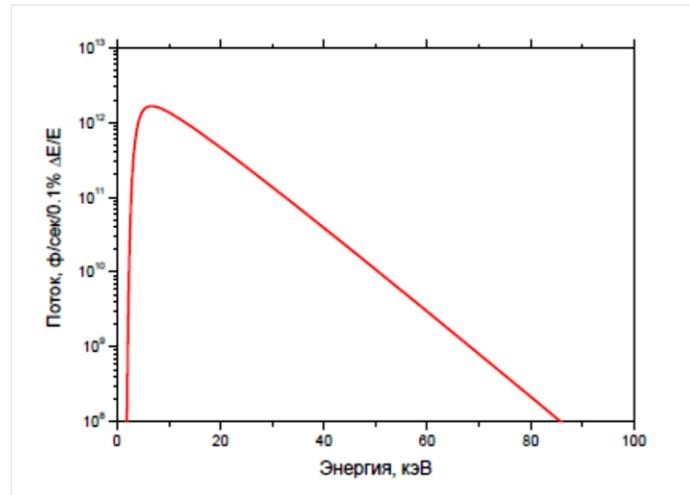


Рис. 3.16. зависимость потока рентгеновских квантов от энергии на входе в экспериментальную установку при ширине спектральной линии 0.1% [94].

Глава 4. Исследование электронной структуры редкоземельных металлоорганических соединений методом фотоэлектронной спектроскопии

Метод фотоэлектронной спектроскопии является методом анализа поверхности, глубина которого не превышает 1-3 нм. Поэтому метод РФЭС очень чувствителен к состоянию поверхности.

Образцы для исследований приготавливались методом химического осаждения растворов металлопорфиринов в CHCl_3 и CCl_4 на подложки Ag, а также механического впрессовывания в подложку In, что позволило минимизировать толщину нанесенного образца и, соответственно, процессы зарядки поверхности.

Так как образцы приготавливались «*ex-situ*», то они могли содержать загрязнения из атмосферы (адсорбция), такие как пары воды, углекислый газ и другие газы. Поэтому перед проведением исследований методом РФЭС поверхность образцов порфирина и металлопорфиринов дополнительно очищалась отжигом (0,5-1 часа) при $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ «*in-situ*» в сверхвысоком вакууме (10^{-9} торр) фотоэлектронного спектрометра. Также дополнительно для очистки поверхности образцов использовался метод ионного травления. Для контроля стабильности соединения до и после очистки поверхности снимались спектры РФЭС.

Исследования электронной структуры редкоземельных металлопорфиринов проводились на оборудовании центра коллективного пользования ИФТТ РАН г. Черноголовка, на электронном спектрометре со сферическим секторным анализатором "Kratos AXIS Ultra DLD" с использованием излучения $\text{AlK}_\alpha(\text{mono})$ (энергетическое разрешение 0,48 eV по линии Ag $3d_{5/2}$). Часть исследований проводилась на Российско-Германской линии синхротронного центра BESSY-II (Берлин) в диапазоне энергий фотонов 120-600 eV (энергетическое разрешение 0,12 eV, энергии связи калибровались по линии Au $4f_{7/2}$). Вакуум во время исследований поддерживался в диапазоне 5×10^{-10} - 3×10^{-9} торр.

4.1. Энергетическая структура и анализ обзорных спектров

Для проведения детальных исследований электронной структуры и элементного состава исследуемых образцов необходимо получить общую информацию о поверхности объекта исследования. Данную информацию можно получить из обзорного спектра поверхности образца.

Далее, как правило, необходима дополнительная настройка параметров электронного спектрометра для увеличения интенсивности аналитических линий и исключения или уменьшения сигнала от подложки. Анализ обзорных спектров позволяет оценить элементный и количественный состав исследуемых образцов.

4.1.1. Энергетическая структура обзорных спектров родственных соединений

Различие параметров электронных спектрометров, упомянутых в литературе, может приводить к разбросу литературных данных по интерпретации полученных спектров. Для большей достоверности нами были сняты и проанализированы РФЭС спектры родственных и дополнительных РЗМ соединений (в том числе и в различных валентных состояниях РЗМ). Для полного анализа исследуемых комплексов было проведено предварительное изучение особенностей РФЭС спектров эталонных РЗМ соединений, таких как оксиды иттербия и эрбия (где иттербий и эрбий трёхвалентны), металлических иттербия и эрбия (где иттербий двухвалентный) и ацетилацетонатных солей эрбия и иттербия. Типичные обзорные спектры данных соединений представлены на рисунках 4.1-4.4.

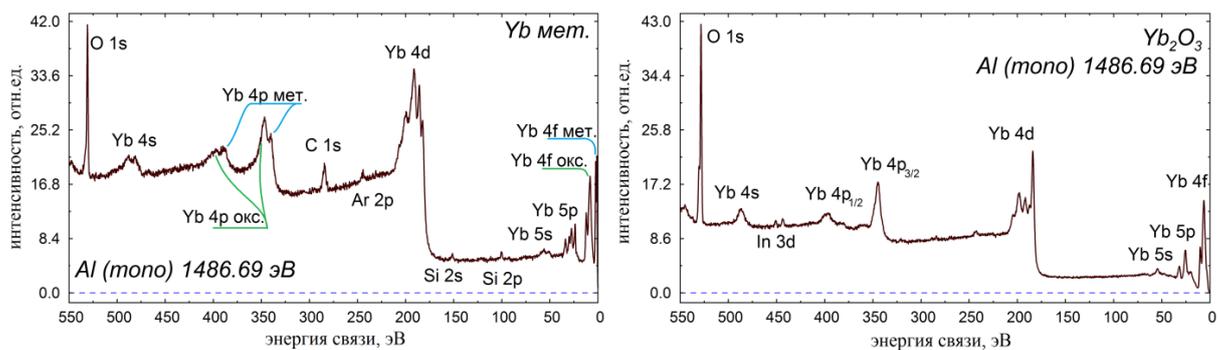


Рис. 4.1. Обзорные спектры металлического иттербия слева и оксида иттербия справа.

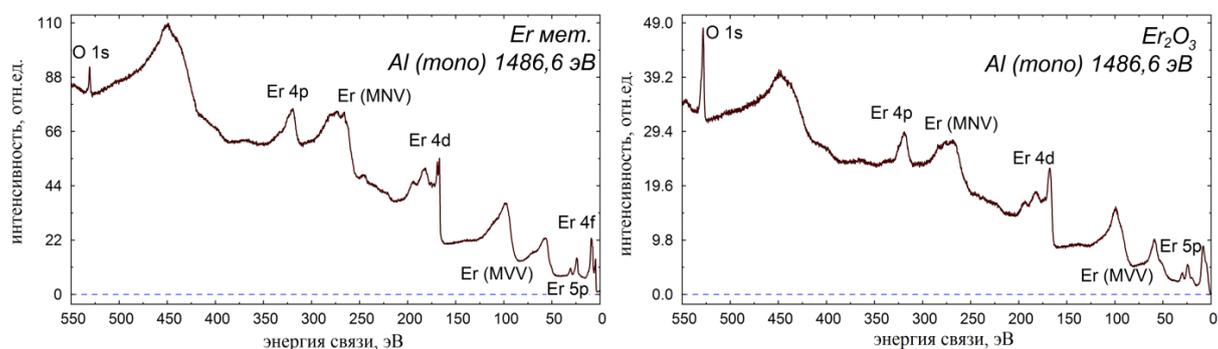


Рис. 4.2. Обзорные РФЭС спектры металлического эрбия слева и оксида эрбия справа.

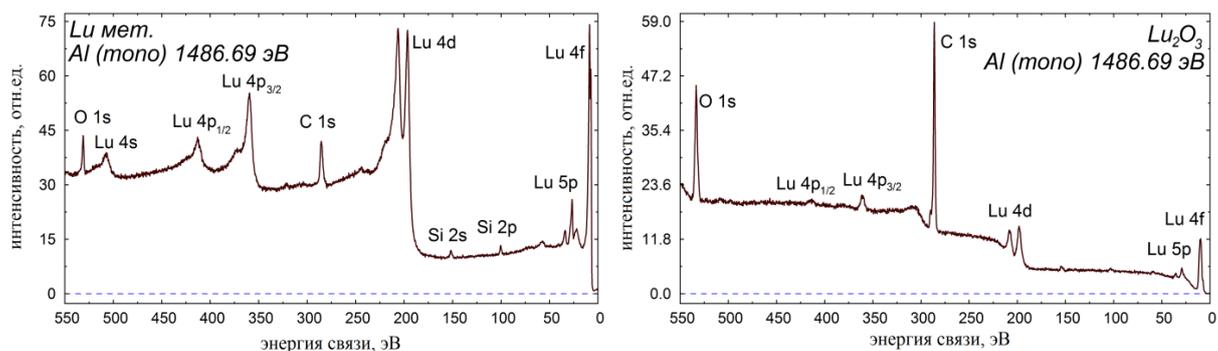


Рис. 4.3. Обзорные спектры металлического лютетия слева и оксида лютетия справа.

На рисунке 4.1. приведены обзорные РФЭС спектры Yb₂O₃ и металлического Yb (частично окисленного) после очистки поверхности методом ионного травления. На рисунке 4.2. приведены обзорные РФЭС спектры Er₂O₃ и металлического Er (частично окисленного) после очистки поверхности методом

ионного травления в течение 10 минут. Несмотря на величину удаленного слоя (200 нм) на поверхности эрбия и иттербия присутствует небольшое количество окисленной составляющей. На рисунке 4.3. приведены обзорные РФЭС спектры Lu_2O_3 и металлического Lu после очистки поверхности методом ионного травления в течение 5-10 минут.

На спектрах редкоземельных элементов в металлическом состоянии наблюдаются признаки окисленного состояния, что особенно хорошо видно на спектре металлического иттербия (рис. 4.1. после ионного травления). Наличие оксидного состояния РЗМ можно объяснить, во-первых, наличием неровностей, трещин и выступов на поверхности, которые препятствуют полной очистке поверхности от загрязнений, что подтверждается присутствием следов углерода, оставшихся после травления. Во-вторых, высокой активностью редкоземельных металлов, которая приводит к тому, что даже в условиях сверхвысокого вакуума происходит частичное окисление поверхности в течение времени записи (получения) спектра (10-20 минут).

Обзорные РФЭС спектры ацетилацетонатных солей эрбия и иттербия, показанные на рисунке 4.4, демонстрируют линии всех элементов, входящих в состав соли, таких как эрбий или иттербий, углерод и кислород.

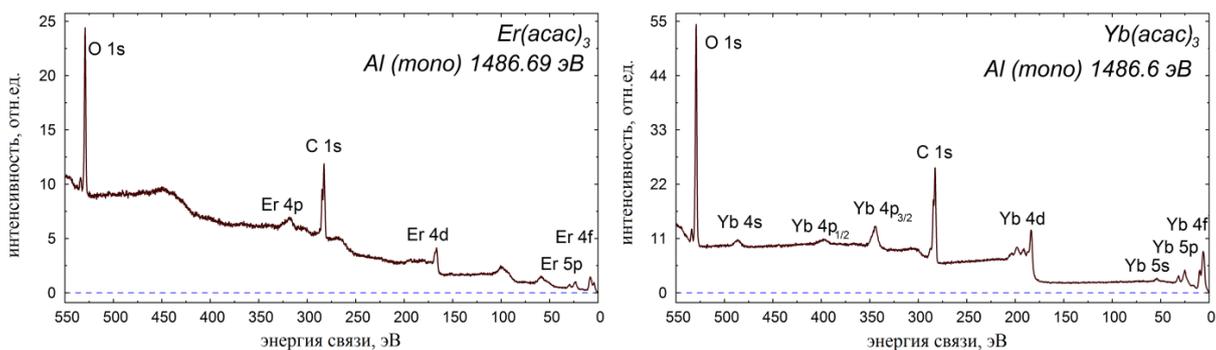


Рис. 4.4. Обзорные РФЭС спектры ацетилацетатных солей эрбия и иттербия: слева – $\text{Er}(\text{acac})_3$, справа - $\text{Yb}(\text{acac})_3$.

Стоит отметить, что уже на обзорных спектрах наблюдается трёхвалентное состояние эрбия и иттербия. Это видно по форме линии 4d, которая близка по форме к линиям в оксидах металлов (рис. 4.1 и 4.2)

4.1.2. Энергетическая структура обзорных спектров порфиринов и металлопорфиринов

Особое внимание было уделено исследованию электронной структуры прекурсорных, базовых соединений (безметалльные порфирины: фенил и пиридил-порфирины) (рис. 4.5, 4.6), на основе которых синтезировались редкоземельные металлопорфирины. Поскольку часть исследованных соединений является суперпозицией фенил- и пиридилпорфиринов, а именно к порфириновому остову присоединены бензольные кольца (фенил) и бензольное кольцо с одним замещённым углеродом на атом азота (пиридил), были сняты и проанализированы РФЭС спектры тетра(пиридил-3) порфирина ТРуЗР (рисунок 4.6).

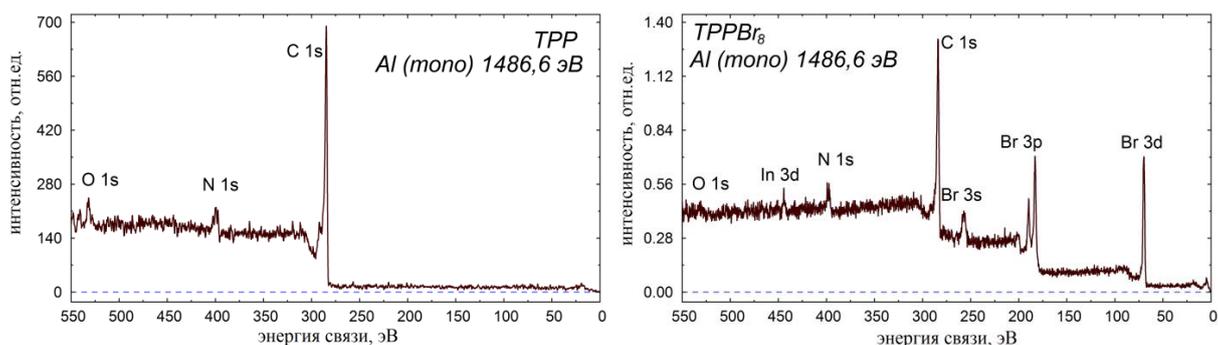


Рис. 4.5. Обзорные спектры безметалльных порфиринов: слева – тетрафенилпорфирин, справа – октобромтетрафенилпорфирин.

На обзорных РФЭС спектрах TPP и TPPBr₈ (рис. 4.5) присутствуют линии всех элементов, входящих в состав, такие как углерод, азот и бром для TPPBr₈. Видны небольшие поверхностные загрязнения кислородом и присутствие линии In 3d из-за «просвечивания» подложки на обзорных спектрах TPPBr₈ и РуЗР.

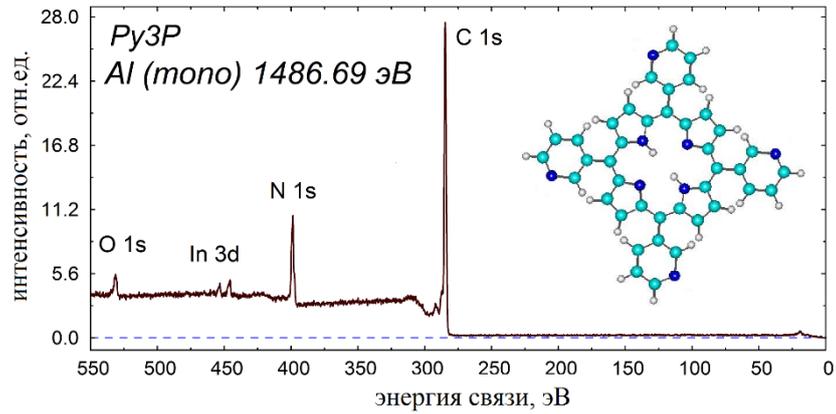


Рис. 4.6. Обзорный РФЭС спектр безметалльного тетрапиридилпорфирина TPP3P.

На рисунках 4.7-4.10 приведены обзорные фотоэлектронные спектры исследованных редкоземельных порфиринов. Анализ фотоэлектронных спектров показал наличие в спектрах всех элементов (C, N, O, Yb, Er, Lu, Br), входящих в состав соединений.

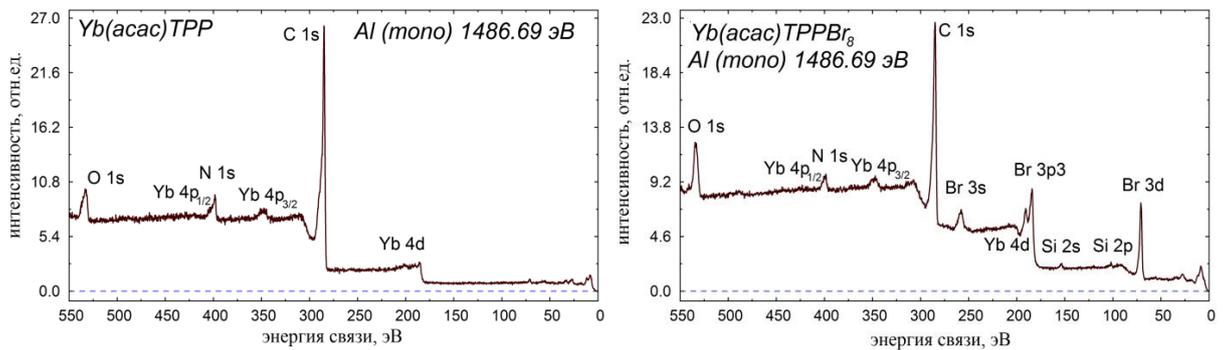


Рис. 4.7. Обзорные спектры иттербиевых порфиринов:

слева – Yb(acac) тетрафенилпорфирин,

справа - Yb(acac)октобромтетрафенилпорфирин.

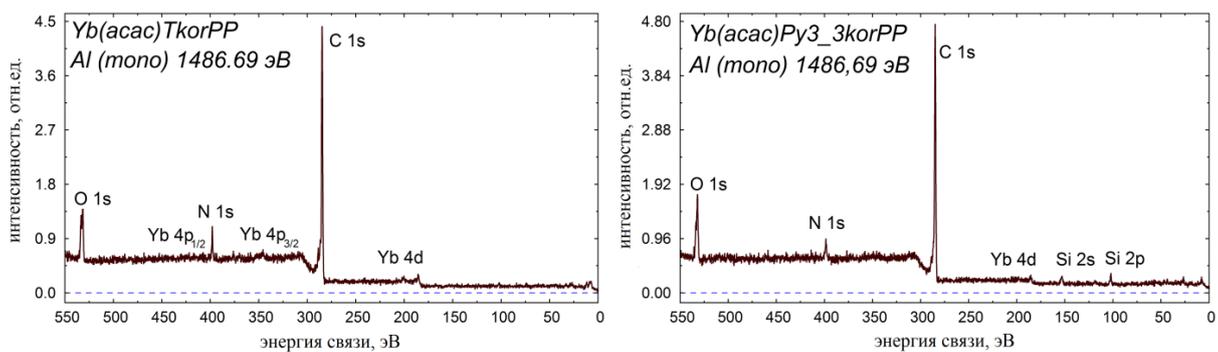


Рис. 4.8. Обзорные РФЭС спектры иттербиевых порфиринов: слева – $\text{Yb}(\text{acac})_5,10,15,20$ тетра(4метиоксикарбонилфенил) порфирин, справа - $\text{Yb}(\text{acac})_5(4\text{пиридил})_{10,15,20}$ трис(4метиоксикарбонилфенил) порфирин.

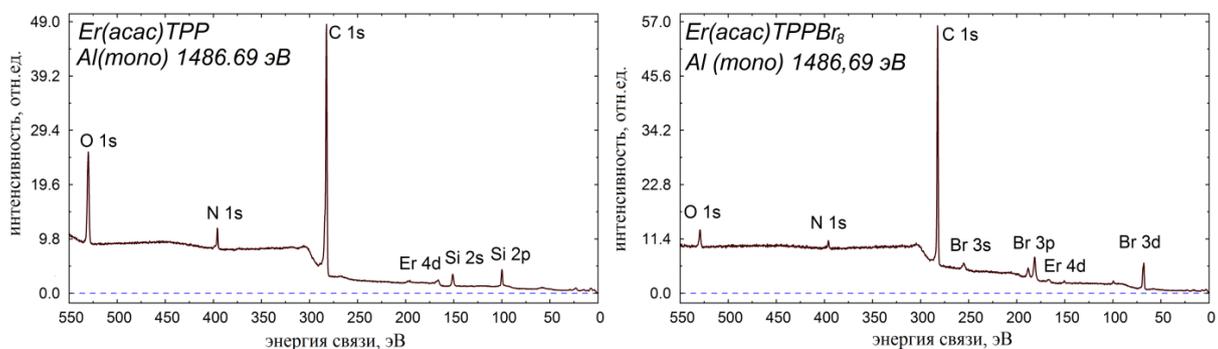


Рис. 4.9. Обзорные спектры эрбиевых порфиринов: слева – $\text{Er}(\text{acac})$ тетрафенилпорфирин, справа - $\text{Er}(\text{acac})$ октобромтетрафенилпорфирин.

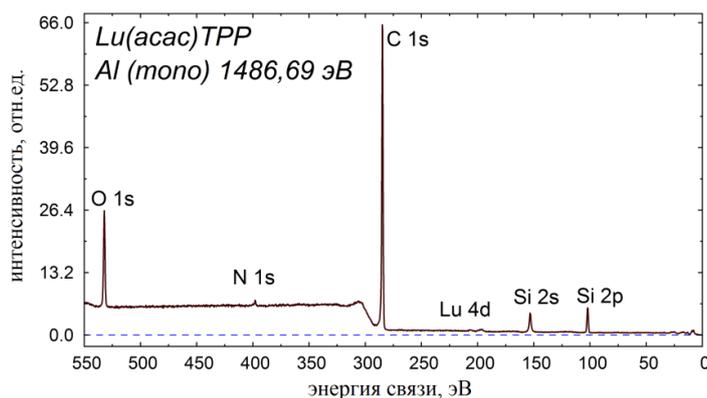


Рис. 4.10. Обзорный РФЭС спектр порфирина $\text{Lu}(\text{acac})$ тетрафенилпорфирин.

Стоит отметить, что на обзорных спектрах металлокомплексов интенсивность линий РЗ металлов не столь значительны как в оксидах и чистых металлах. Это объясняется тем фактом, что на один атом металла в среднем

приходится два атома кислорода, четыре азота и 49 атомов углерода. Анализ обзорных спектров, позволяет сделать вывод о трёхвалентном состоянии эрбия и иттербия, на что указывает форма 4d линии.

В связи с тем, что исследованные образцы являются непроводящими, при снятии РФЭС спектров наблюдалась зарядка поверхности, которая приводила к искажению линий или их смещению. Для борьбы с зарядкой использовался «нейтрализатор», в виде пучка медленных электронов, которые компенсируют заряд на поверхности образца, образующийся при выходе электронов с поверхности. Даже при использовании нейтрализатора зарядка частично сохраняется. Однако, если форма линий не искажена, то её можно компенсировать смещением спектра по энергетической шкале относительно реперной точки. В качестве такой точки принято использовать линию углерода C1s с энергией связи 284,7 эВ.

Следует отметить возможное присутствие загрязнения поверхности образцов кремнием и кислородом, входящим в оксид кремния, возникающего при подготовке образца. Вклад данного загрязнения незначителен, так как линии кремния не накладываются на аналитические линии элементов, входящих в состав РЗМ порфиринов, а вклад загрязнения кислородом незначителен и смещен относительно линий кислорода, входящего в состав соединения.

4.2 Электронная структура остовных уровней редкоземельных порфиринов

В спектрах (рис. 4.1-4.10) выделялись линии глубоких (остовных) уровней C1s, N1s, O1s, Yb4d, Er4d, Er4p, Lu4d, Br3d и Br3p. Присутствующие загрязнения поверхности металлокомплексов после очистки (нагрев до 100 °С в течение 0.5 - 1.5 часа) незначительны, за исключением следов кремния (линия Si2s при 150 эВ и Si2p при 100 эВ), вносимого в процессе синтеза образцов. Относительные концентрации элементов, соответствуют химическому составу молекулярных соединений.

Полученные спектры остовных уровней с высоким разрешением обрабатывались с помощью программного пакета UNIFIT с последующей математической обработкой. Наиболее важной частью математической обработки спектров является разложение экспериментального спектра (линии соответствующего элемента) на составляющие компоненты в соответствии с описанием, приведенным в параграфе 2.2.3.

Рассмотрим подробно анализ спектров остовных линий отдельных элементов, входящих в состав исследуемых комплексов.

4.2.1. Электронная структура остовного уровня N1s редкоземельных порфиринов

Особенностью порфиринов является наличие координационной полости, ограниченной четырьмя атомами азота. Следует отметить, что атомы азота в центральной полости неравноценны – два из них являются пиррольными (пирро sp^3) (имеют кислотный характер из-за соединения с водородом), а два других – пирролиновыми (аза sp^2) (имеют основной характер) (рис. 1.1) [95]. В РФЭС спектрах остовных уровней N1s состояний тетрафенилпорфирина и $TPPBr_8$ (рис.4.11) отчетливо наблюдается характерная двухпиковая структура с энергиями связи 399.4eV и 397.2 eV для TPP, 399.3 eV и 397.1 eV для $TPPBr_8$, отвечающая азоту в пирро-группе (конфигурация связи sp^3) и аза-группе (sp^2) соответственно. Это хорошо согласуется с результатами для тиолпорфиринов [65] и родственных им фталоцианиновых соединений [41].

Стоит обратить внимание, что наличие брома не приводит к значительным изменениям в электронной конфигурации атомов азота в соединении (рис.4.11).

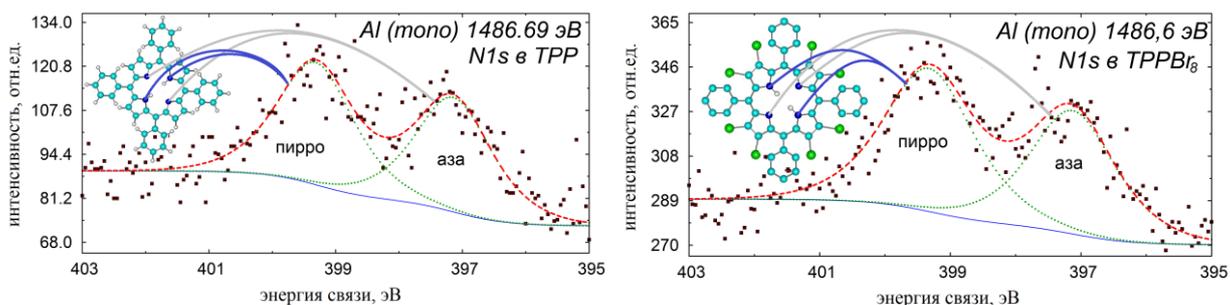


Рис. 4.11. Разложение спектральной линии N1s: слева в TPP, справа в TPPBr₈.

Поскольку в составе пиридилпорфирина (PyЗР) присутствует третье состояние азота, которое отсутствовало в ТФП, линия N1s была разложена на составляющие компоненты (рис 4.12), соответствующие трём состояниям азота с энергиями связи в 399,6 397,5 и 398,7 эВ, два из которых отвечают азоту в пирро-группе (sp³) и аза-группе (sp²), а третье состояние отвечает за азот в пиридиле (sp²), соответственно.

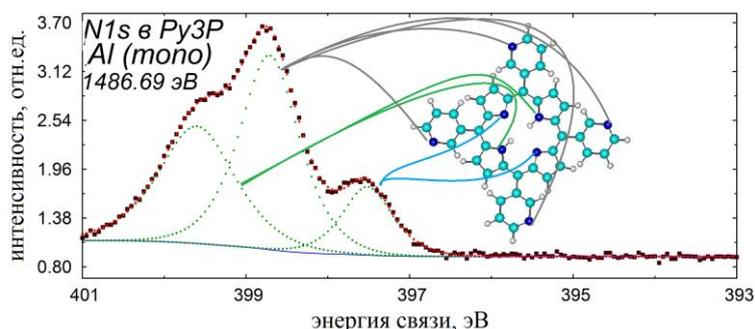


Рис. 4.12. Разложение спектральной линии N1s для TPPyЗР.

Наиболее важный параметр - химическое расщепление двух состояний азота сохраняется для двух соединений в пределах 2,0-2,1 эВ. Параметры разложения спектров TPP, TPPBr₈ и TPPyЗР приведены в таблице 4.1 в приложении №1.

В спектрах (рис. 4.13-4.16) исследованных металлопорфиринов наблюдается один уширенный пик N1s состояний (на который накладывается линия Yb4p, для иттербиевых порфиринов и присутствие линии азота от пиридилной группы для Yb(асас)5-(4пиридил)-10,15,20-трис-(4-метиоксикарбонилфенил)-порфирин), демонстрирующий выравнивание электронной плотности между пирро- и аза – N. Это находится в хорошем согласии с данными [65], полученными для

металлопорфиринов (Me = Fe, Co, Mn, Ni) и фталоцианинов Cu [96,97]. Для учёта вклада линии Yb4p_{1/2} в спектр уровня N1s дополнительно было разложено и учтено расщепление основного уровня Yb4p для оксида иттербия(III).

Внедрение иттербия в центральную координационную азотную полость порфиринового макроцикла не только привело к вырождению двух состояний азота, но и к уменьшению ширины азотной линии, что дополнительно указывает на единственное состояние азота. Вырожденный пик от азота находится между пирро и аза азотом по энергии связи, что указывает на более равномерное распределение электронной плотности между всеми 4-мя атомами.

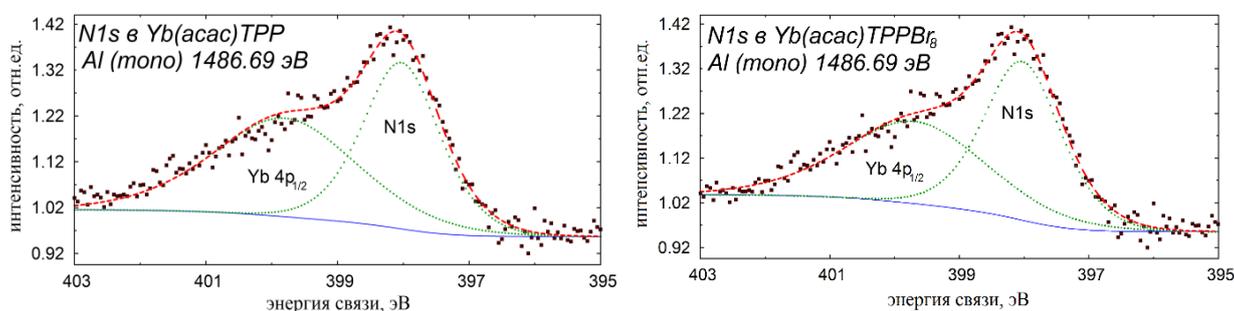


Рис. 4.13. Разложение спектральной линии N1s слева N1s в Yb(acac)TPP, справа N1s в Yb(acac)TPPBr₈.

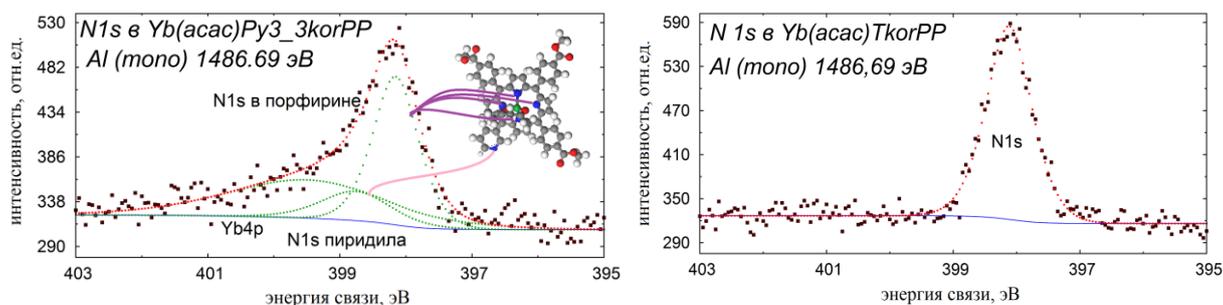


Рис. 4.14. Спектры линии N1s иттербиевых порфиринов после разложения: слева – Yb(acac) 5 (4пиридил) 10,15,20 трис (4метиоксикарбонилфенил) порфирин, справа - Yb(acac)5,10,15,20 тетра (4метиоксикарбонилфенил) порфирин.

РФЭС спектры области N1s металлопорфиринов на основе эрбия и лутеция показаны на рисунках 4.15 и 4.16.

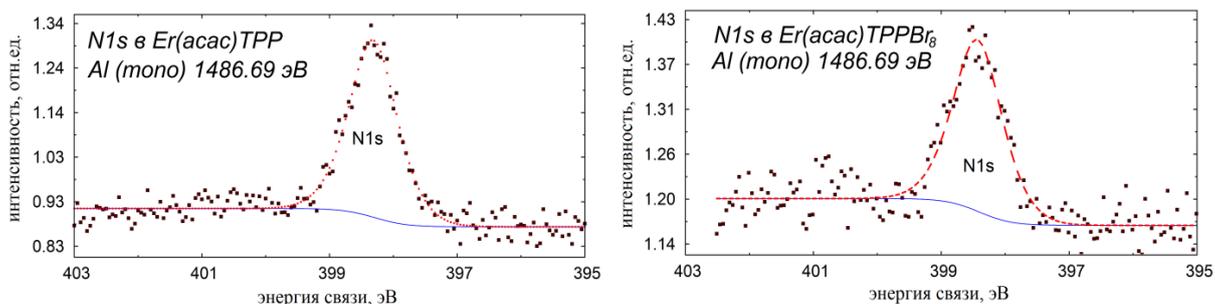


Рис. 4.15. Спектры линии N1s эрбиевых порфиринов после разложения:
слева— Er(acac) тетрафенилпорфирин, справа -
Er(acac)октобромтетрафенилпорфирин.

Введение центрального атома эрбия в макроциклах, Er(acac)TPP, Er(acac)TPPBr₈, как и для порфиринов с иттербием, приводит к формированию единственного пика с энергией связи 398,3 и 398,2 эВ соответственно, что указывает на близкое состояние 4-х атомов азота в данных комплексах.

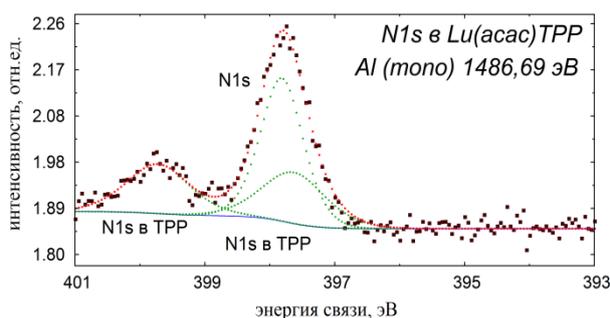


Рис. 4.16. Разложение линии N1s металлопорфирина лютеция
Lu(acac)тетрафенилпорфирин.

Аналогично Yb(acac)TPPBr₈ для металлопорфирина лютеция наблюдается расщепление линии азота в спектре Lu(acac)TPP, что указывает на частичное присутствие безметального порфирина, что можно объяснить особенностью синтеза. Стоит обратить внимание, что наиболее интенсивный пик N1s с энергией связи 397,8 эВ указывает на формирование единственного состояния азота в металлизированном порфирине.

Параметры разложения спектров области N1s для TPP, TPPBr₈, TPy3P Yb(acac)TPP, Yb(acac)TPPBr₈, Yb(acac)Py3PP, Yb(acac)TkorPP, Er(acac)TPP,

$\text{Er}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$ и $\text{Lu}(\text{acac})\text{TPP}$ приведены в таблицах 4.1, 4.2 и 4.3 в приложении №1.

Металлирование (введение металла в центр молекулы TPP) приводит к замещению двух атомов водорода металлом, который, в свою очередь равнозначно (одинаково) взаимодействует со всеми атомами азота в координационной полости, тем самым приводя к более равномерному перераспределению электронной плотности между атомами азота и появлению одного пика N1s уровня.

4.2.2. Электронная структура основного уровня C1s редкоземельных порфиринов

В РФЭС спектрах основного C1s уровня исследованных соединений наблюдается широкий пик, обусловленный фотоэмиссией различных состояний углерода, находящихся в неэквивалентных положениях в молекуле (ароматическое, пиро- и аза). Анализ неэквивалентных положений углерода в макроцикле приведен в приложении №1 в таблице 4.4-4.8. Аналогичные значения C1s состояний для различных порфиринов были получены ранее методом РФЭС и для родственных пиридил-порфиринов [98].

Для более строгого разложения тонкой структуры основного уровня C1s редкоземельных порфиринов изначально методом РФЭС был исследован спектр ацетилацетонатных редкоземельных солей и разложен на составляющие компоненты (рис. 4.17.). Из-за большого химического сдвига трёх различных состояний углерода в ацетилацетонате спектр углерода выглядит как дублет, но при разложении спектр раскладывается на 5 линий, две из которых связаны с загрязнением поверхности из атмосферы (CO , CO_2 и CN -, CH_3). Для определения параметров разложения спектра на составляющие компоненты использовались параметры разложения соединений, содержащих углерод в аналогичном состоянии [99].

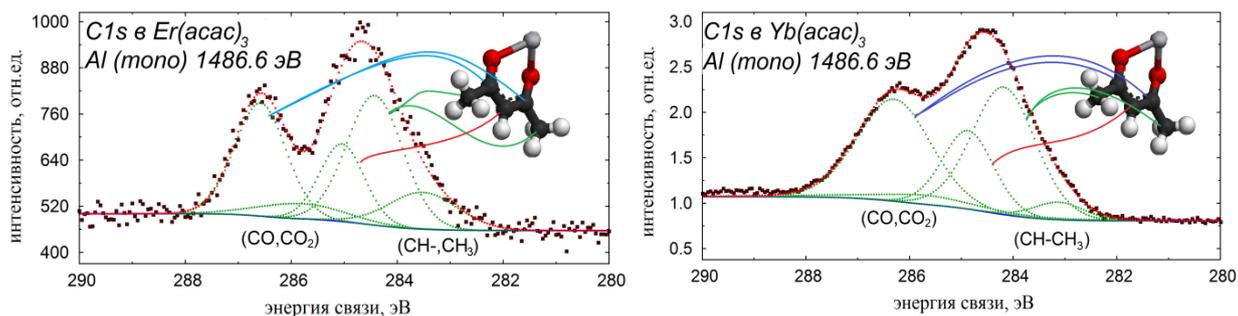


Рис. 4.17. Разложение спектра РФЭС C1s ацетилацетонатных редкоземельных солей: слева – $\text{Er}(\text{acac})_3$, справа - $\text{Yb}(\text{acac})_3$.

Поскольку фотоэлектронные спектры редкоземельных порфиринов можно представить, как суперпозицию спектров тетрафенилпорфирина и ацетилацетонатной группы, необходимо было исследовать методом РФЭС свободный тетрафенилпорфирин и разложить линию C1s на составляющие компоненты. На рисунке 4.18. показан спектр C1s TPP, параметры моделированных пиков которого соответствуют литературным данным для эквивалентных состояний углерода [99].

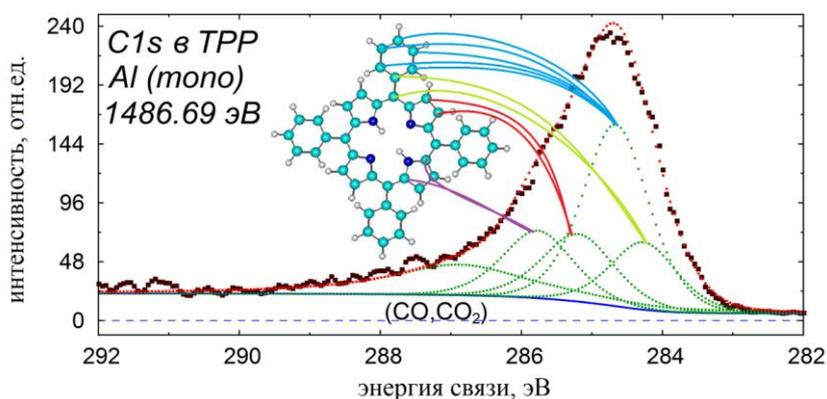


Рис. 4.18. Разложение РФЭС спектра линии C1s на составляющие компоненты для TPP.

Аналогично ТФП на рисунке 4.19 показано разложение РФЭС спектра линии C1s для TPуЗР, параметры которого соответствуют литературным данным для близких соединений углерода [99].

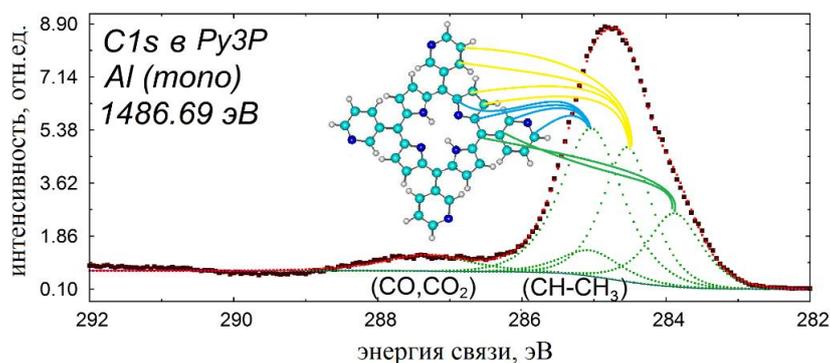


Рис. 4.19. Разложение РФЭС спектра линии C1s для TPzP.

На рис. 4.20 и 4.21 представлены фотоэлектронные спектры C1s образцов Yb(acac)TPPBr₈ и Yb(acac)TkorPP после механического прессования в подложку из In (микрористаллическая плёнка), и математическое разложение пика C1s на отдельные спектральные компоненты, согласно предварительному исследованию Yb(acac)₃ и TPP. Для большей наглядности возможные неэквивалентные положения атомов в молекулах Yb(acac)TPPBr₈ и Yb(acac)TkorPP представлены на спектрах с указанием линии, отвечающей за определённое неэквивалентное состояние атома углерода (рис 4.20 и 4.21). Расчетные параметры пиков, а именно энергия связи, ширина на полувысоте и отношение «Гаусс- Лоренц», согласовывались со спектрами родственных соединений (рис 4.17 – 4.19).

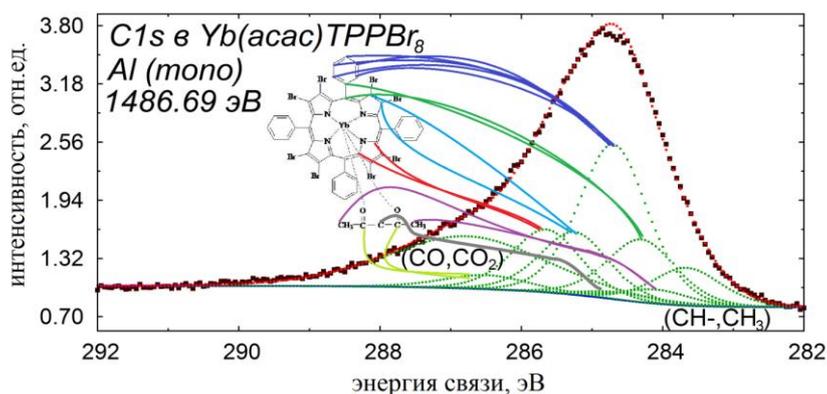


Рис. 4.20. Разложение линии C1s для Yb(acac)TPPBr₈.

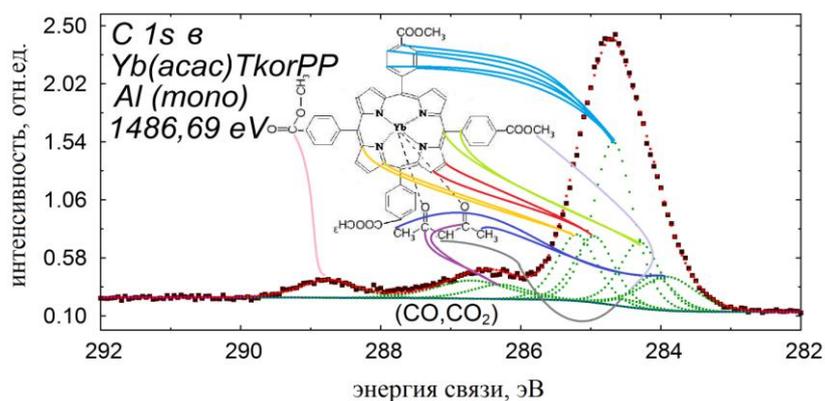


Рис. 4.21. Разложение РФЭС спектра области C1s для Yb(acac)TkorPP.

Уширение спектральной линии основного уровня C1s присутствует во всех исследуемых соединениях: TPP, TPPBr₈, Er(acac)TPP, Er(acac)TPPBr₈, Lu(acac)TPP, Yb(acac)Py₃_3korPP, Yb(acac)Py₄_3korPP, Yb(acac)TkorPP, Yb(acac)₃, Yb₂(acac)₃OH, Er(acac)₃. Природа уширения спектральной линии имеет схожие физические причины для всех исследованных образцов. Отношение количества атомов одного эквивалентного состояния углерода ко всему вкладу углерода оказалось близким к отношению площадей смоделированных пиков. Параметры спектрального разложения данных приведены в таблице 4.4-4.8 в приложении № 1.

4.2.3. Электронная структура 4d линии металла в редкоземельных порфиринах

Представляло несомненный интерес исследование валентного состояния редкоземельных металлов, входящих в состав редкоземельных металлопорфиринов. Для анализа Yb, Er и Lu в порфиринах была изучена электронная структура уровней 4d редкоземельных элементов.

Для иттербия возможны две конфигурации заполнения электронной оболочки: для Yb²⁺ (...4s²4p⁶4d¹⁰4f¹⁴5s²...) 4f оболочка заполнена полностью и 4d спектр представлен дублетом с отношением площадей под кривыми 3:2, в то время как для Yb³⁺(...4s²4p⁶4d¹⁰4f¹³5s²...) 4f оболочка не заполнена полностью,

и 4d спектр представлен в виде мультиплета [100]. Для корректного описания области и сравнения электронной конфигурации иттербия было проведено исследование оксида и металлического иттербия. Разложение спектров основного уровня Yb4d оксида иттербия (III) и металлического иттербия (II) (рис. 4.22) проводилось согласно литературным данным [100,101,102].

В ходе разложения спектра Yb4d металлического иттербия были встречены некоторые затруднения, связанные с тем, что на поверхности металлического иттербия частично присутствовал оксид иттербия, который не удалось полностью очистить с помощью ионного травления. Следы оксида иттербия на поверхности металла связаны как с высокой активностью иттербия, который, видимо, частично окисляется во время сканирования, так и с тем, что образец имеет сложную поверхность, которая препятствует полной очистке металла от оксида.

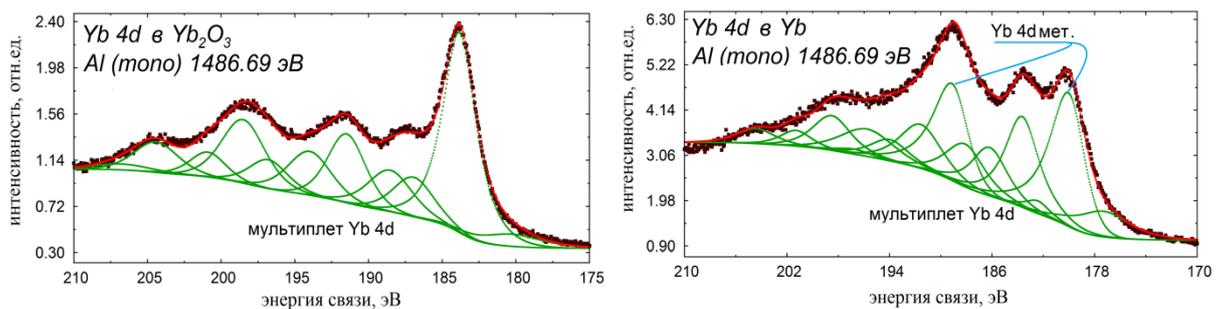


Рис. 4.22 Разложение РФЭС спектра линии Yb4d: слева - Yb4d в оксиде иттербия (Yb_2O_3), справа - Yb4d в металлическом иттербии.

Следует отметить, что параметры мультиплетного расщепления в РФЭС спектрах металлического иттербия соответствуют мультиплетному расщеплению в спектре оксида иттербия (III), а дублет, связанный с металлическим иттербием, представляет собой два пика с отношением площадей под кривыми 3:2, что указывает на корректное выполнение процедуры разложения. Аналогичное разложение для состояния Yb5p (рис 4.23) показало, что площадь под кривой, отвечающей за металлическое состояние иттербия, составляет 51% от общей площади, что согласуется с разложением линии Yb4d, где вклад металлического состояния в разложении составляет 47,5%.

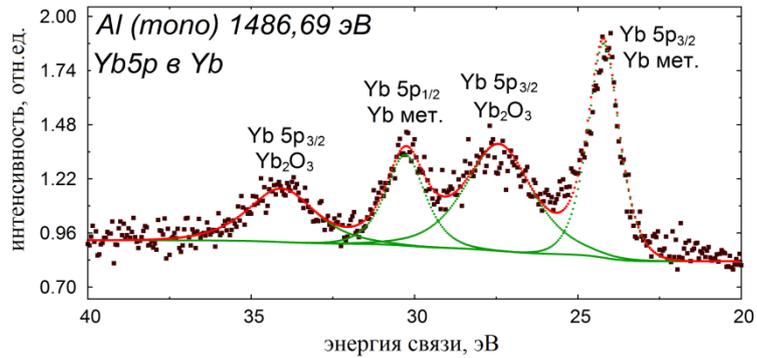


Рис. 4.23 Разложение РФЭС спектра линии Yb5p на частично окисленном Yb.

Используя параметры предварительного разложения основного уровня Yb4d оксида иттербия (III) и металлического иттербия (рис. 4.18.) мы провели разложение спектра состояний Yb4d для Yb(асас) и Yb(асас)ТкорPP, Yb(асас)ТРРBr₈ и Yb(асас)ТРР. После разложения спектров основного уровня Yb4d металлопорфиринов и ацетилацетонатной соли иттербия отчётливо наблюдается мультиплетное расщепление (рис 4.24, 4.25), что указывает на трёхвалентное состояние иттербия в соединениях.

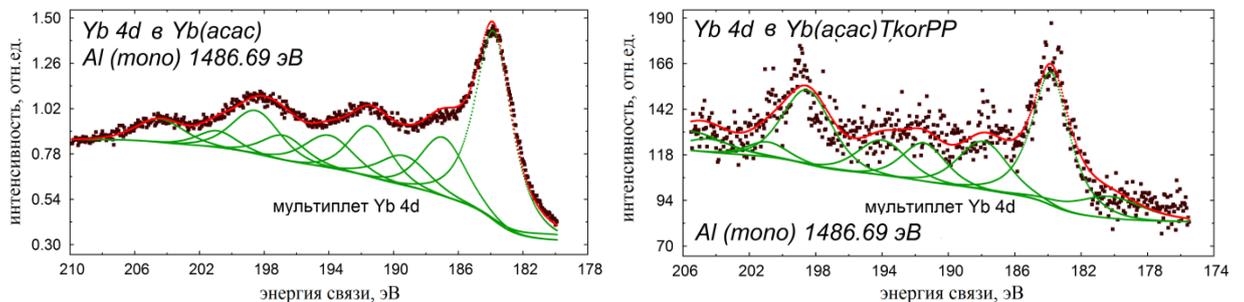


Рис. 4.24. Разложение РФЭС спектра области Yb4d слева в Yb(асас), справа в Yb(асас)ТкорPP.

В спектре уровней Yb4d Yb(асас)ТРРBr₈ наблюдалось наложение линий Yb4d и Br3р, поэтому для корректного разложения спектра предварительно был снят спектр основного (не аналитического) уровня Br3р в порфирине ТРРBr₈, который представляет собой дублет с отношением площадей 1:2. С использованием параметров разложения уровня Br3р в порфирине ТРРBr₈, а именно энергии связи, ширины на полувысоте, соотношения «Гаусс-Лоренц» и наиболее важного

соотношения интенсивностей линий $Br3p$ и $Br3d$, был корректно описан дублет $Br3p$ в спектре уровня $Yb4d$ $Yb(acac)TPPBr_8$.

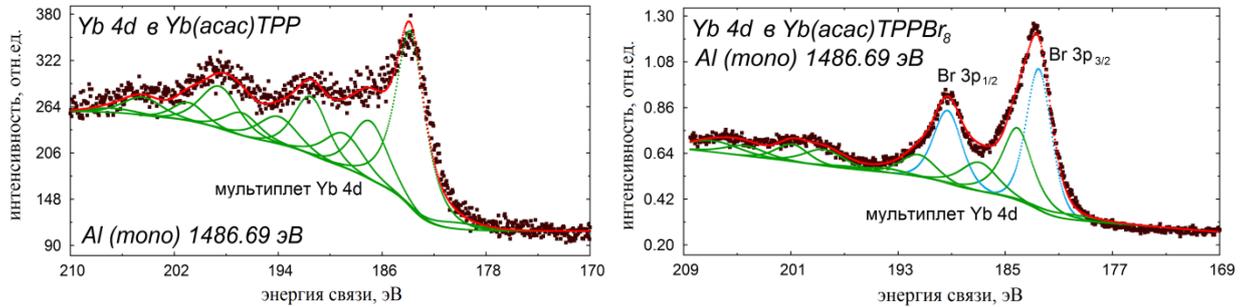


Рис. 4.25. Разложение спектральной линии $Yb4d$ слева в $Yb(acac)TPP$, справа в $Yb(acac)TPPBr_8$.

Параметры разложения спектров основного уровня $4d$ для Yb_2O_3 , Yb , $Yb(acac)$, $Yb(acac)TkoPP$, $Yb(acac)TPP$ и $Yb(acac)TPPBr_8$ указаны в таблицах 4.9-4.15 в приложении №1.

В эрбии, редкоземельном элементе с электронным состоянием Er^{3+} ($\dots 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{12} 5s^2 \dots$) $4f$ оболочка заполнена частично, и $4d$ спектр представлен мультиплетом [100]. Для обработки спектров основного уровня $Er4d$ металлопорфиринов предварительно были сняты спектры и проведено разложение сложных спектров уровня $Er4d$ оксида эрбия (Er_2O_3) и металлического эрбия (рис 4.26).

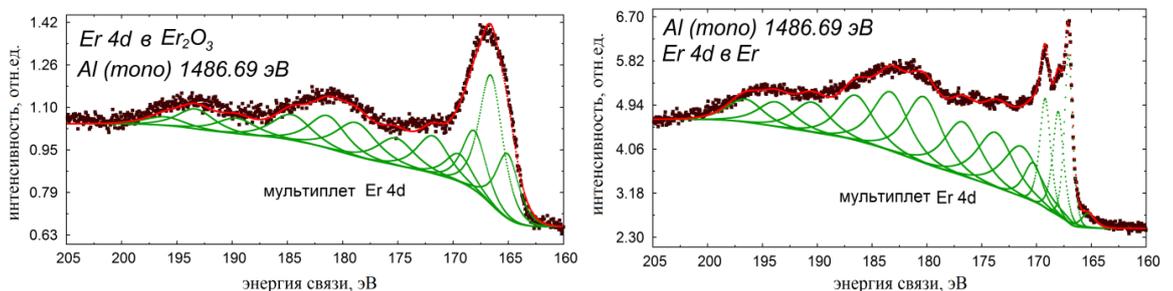


Рис. 4.26. Разложение РФЭС спектра линии $Er4d$: слева - $Er4d$ в оксиде эрбия (Er_2O_3), справа - $Er 4d$ в металлическом эрбии.

Следует отметить, что аналогично иттербию, эрбий металл с высокой химической активностью, который может достаточно быстро окисляться, что

и наблюдалось в изменении формы линии Er4d с течением времени. Установлено, что эрбий, в отличие от иттербия, находится в трёхвалентном состоянии и в оксиде, и в металле. Однако, характер мультиплетного расщепления линии Er4d у оксида эрбия и металлического эрбия отличается: для оксида эрбия характерно разложение мультиплетного расщепления на широкие компоненты, как при малых энергиях (166 эВ), так и при больших энергиях (196 эВ), в то время как для металлического эрбия характерны узкие линии при малых энергиях (166 эВ).

Используя параметры разложения основного уровня Er4d оксида эрбия (III) и металлического эрбия (рис. 4.26), был разложен спектр уровня Er4d для Er(асас), Er(асас)TPP и Er(асас)TPPBr₈ рисунок 4.27 и 4.28.

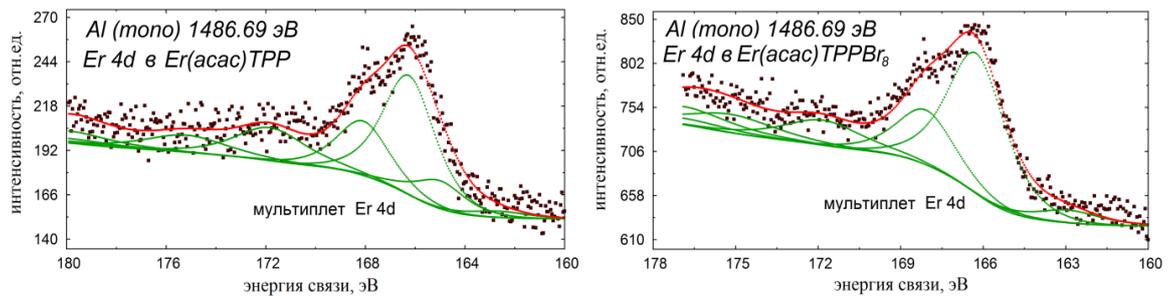


Рис. 4.27. Разложение спектральной линии Er4d слева - Er4d в Er(асас)TPP, справа Er4d в Er(асас)TPPBr₈.

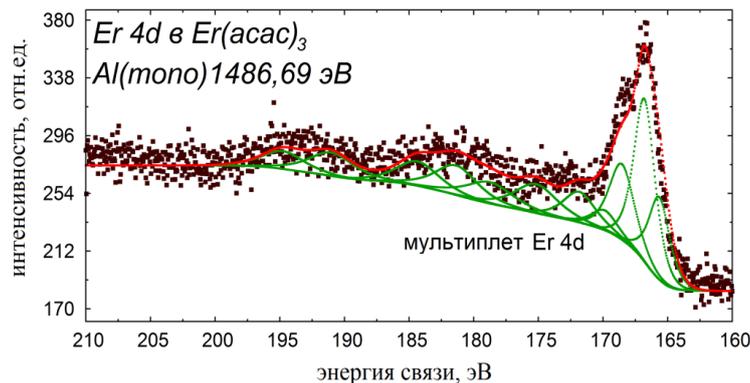


Рис. 4.28. Разложение спектральной линии Er4d в Er(асас).

При разложении спектров основного уровня Er4d металлопорфиринов и Er(асас) отчётливо наблюдается мультиплетное расщепление (рис.4.27 и 4.28), параметры которого близки к параметрам мультиплетного расщепления оксида эрбия. Данный факт указывает на то, что электронная структура эрбия

в макроциклах близка к электронной структуре эрбия (III). Параметры разложения спектров основного уровня Er4d для Er₂O₃, Er, Er(асас)ТРР и Er(асас)ТРРBr₈ указаны в таблицах 4.14-4.17 в приложении №1.

Лютеций - редкоземельный элемент, но в отличие от эрбия, в состоянии Lu³⁺ (...4s²4p⁶4d¹⁰4f¹⁴5s²...) 4f оболочка заполнена полностью, и 4d спектр представлен дублетом, который проявляется в виде двух пиков с отношением площадей 3:2 [100].

Для обработки спектров основного уровня Lu4d металлопорфирина предварительно были сняты спектры области Lu4d оксида лютеция (Lu₂O₃) и металлического лютеция, и проведено их разложение (рис.4.29). При разложении РФЭС спектров Lu отчётливо выделились особенности электронной структуры металлического лютеция.

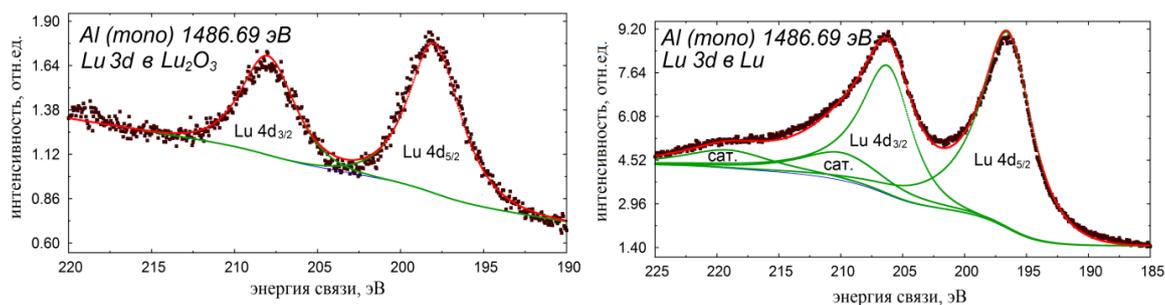


Рис. 4.29. Разложение РФЭС спектра линии Lu4d: слева - Lu4d в оксиде лютеция (Lu₂O₃), справа - Lu 4d в металлическом лютеции.

Прежде всего, стоит обратить внимание на химический сдвиг линии Lu4d оксида лютеция (Lu₂O₃) относительно металлического состояния, который составляет 2,3 эВ в сторону больших энергий связи. Вторым характерным отличием металла от оксида является наличие многоэлектронных сателлитов типа эффекта «встряски» (shake-up) в металлическом состоянии, что вызвано наличием в металлическом состоянии незаполненной валентной оболочки. Сателлит «встряски» - это многоэлектронный эффект, при котором возбуждение электрона с валентного уровня на более высокий уровень, сопровождается испусканием электрона с основного уровня. Так как лютеций при окислении отдаёт три

валентных электрона, в оксидном состоянии спектр лютеция не сопровождается присутствием сателлитов.

На линию Lu4d в тетрафенилпорфирине лютеция (рис. 4.30.) накладывается дублет хлора линии Cl2p, следы которого связаны с особенностями синтеза соединения. При разложении спектра лютеция в порфирине лютеция были использованы параметры разложения спектров лютеция в оксиде и в металле, и из-за наличия примеси хлора дополнительно были использованы параметры линии хлора из литературных данных [100].

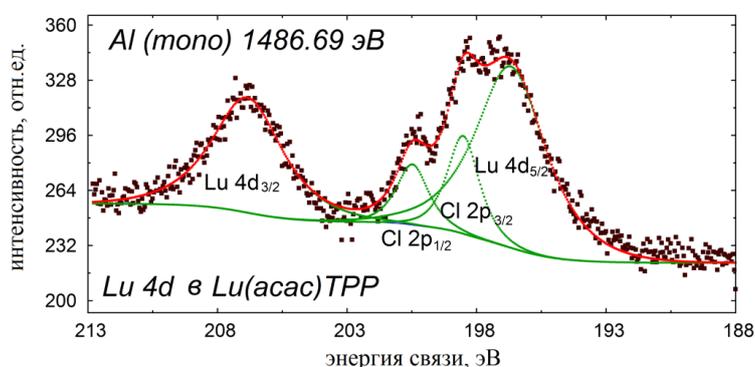


Рис. 4.30. Разложение РФЭС спектра линии Lu4d в Lu(acac)TPP

Параметры описанных пиков тетрафенилпорфирина лютеция близки по энергии связи к металлическому состоянию, а другие параметры, такие как ширина на полувысоте и вклад лоренциана в спектральную кривую, ближе к оксиду лютеция. Отсутствие сателлитов может указывать на валентную зону схожую с оксидом лютеция, из чего можно сделать предположение, что лютеций отдал электроны с внешних оболочек. Параметры разложения спектров основного уровня Lu4d для Lu₂O₃, Lu и Lu(acac)TPP указаны в таблице 4.20 приложения №1.

Аналогичные исследования 5d металлопорфиринов BiTPP и ReOTPP (рис.4.31) продемонстрировало дублетное расщепления линии Bi4d и Re4d. В отличие от иттербия и эрбия висмут и рений элементы с полностью заполненной 4f электронной оболочкой [103,104, 105], спектры области 4d не претерпевают мультиплетное расщепление.

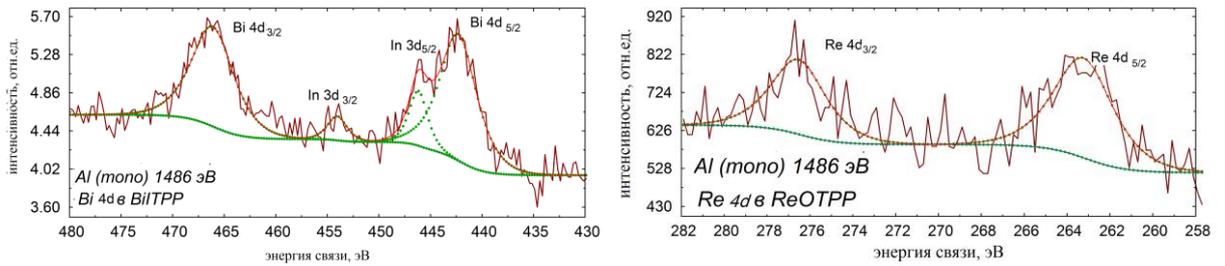


Рис. 4.31. Разложение РФЭС спектра линии Bi 4d и Re 4d в BiITPP и ReOTPP соответственно.

4.2.4. Электронная структура основного уровня O1s редкоземельных порфиринов

В РФЭС спектрах основного уровня O1s в $\text{Er}(\text{acac})_3$ и $\text{Yb}(\text{acac})_3$ (рис.4.32) наблюдается уширение пика, связанное с адсорбентами и ацетилацетонатом.

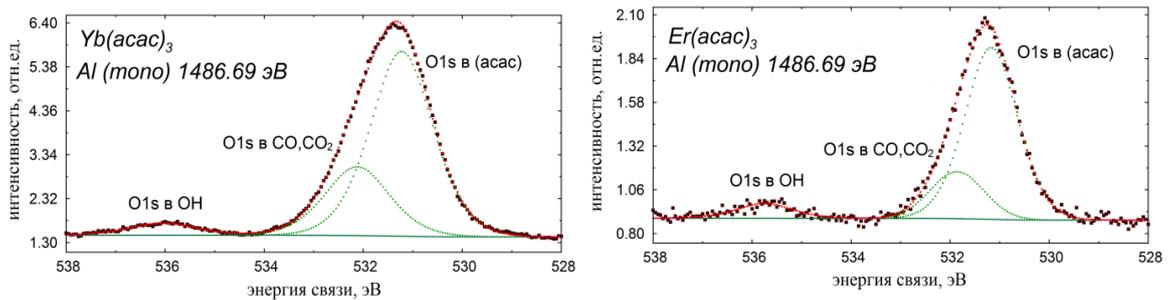


Рис. 4.32. Разложение РФЭС спектра области O1s слева - в $\text{Yb}(\text{acac})_3$, справа в $\text{Er}(\text{acac})_3$.

Разложение линий спектра ацетилацетонатных солей на составляющие компоненты выделило три состояния кислорода, два из которых, по-видимому, связаны с «поверхностными» загрязнениями адсорбированными газами и водой [100]. Загрязнения наблюдаются и после прогрева и ионного травления, что говорит о возможном распределении загрязнений по всей глубине порошкообразного образца, а не только на поверхности. Третий пик в разложенном спектре уровня O1s, который описывает кислород из ацетилацетоната - одинарный, что говорит о единственном состоянии кислорода в соединении. Подобное уширение наблюдается в соединениях

тетрафенилпорфирина, где кислород присутствует только в ацетилацетонатной группе, что подтверждается разложением линии O1s в спектрах Yb(acac)TPP, Yb(acac)TPPBr₈ (рис. 4.33), Er(acac)TPP, Er(acac)TPPBr₈ (рис. 4.34) и Lu(acac)TPP (рис. 4.35).

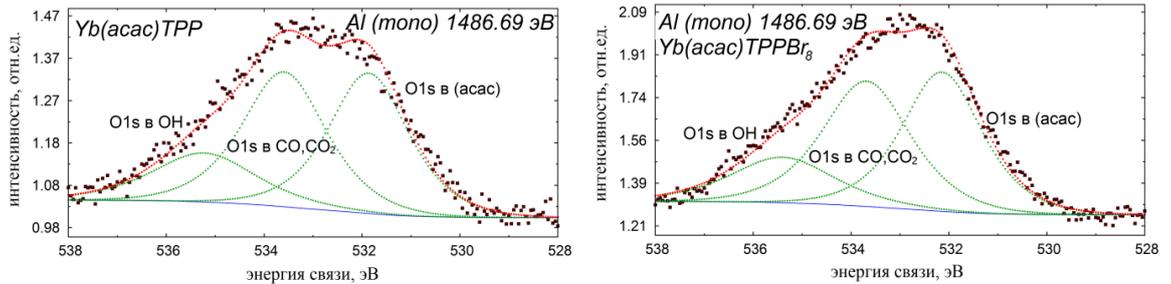


Рис. 4.33. Разложение спектральной линии O1s слева - в Yb(acac)TPP, справа в Yb(acac)TPPBr₈.

На рисунке 4.33 продемонстрировано разложение линии O1s для Yb(acac)TPP и Yb(acac)TPPBr₈, на которых ширина пика обусловлена наличием загрязнений поверхности в процессе хранения, подготовки и транспортировки образцов на воздухе.

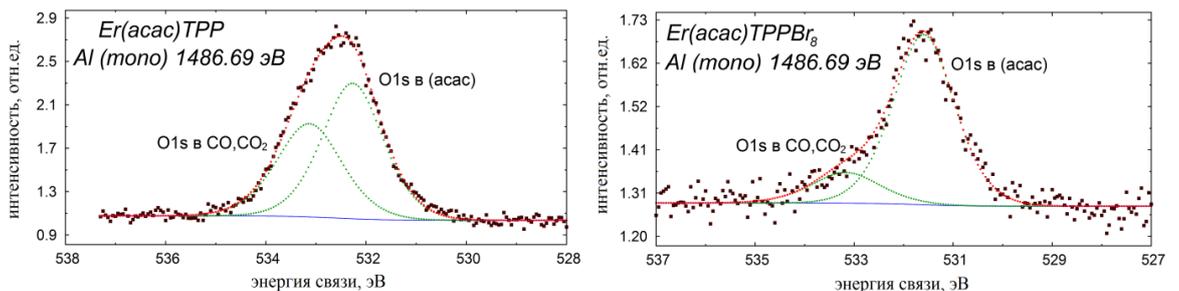


Рис. 4.34. Линия O1s после математического разложения слева - в Er(acac)TPP, справа в Er(acac)TPPBr₈.

Разложение линии O1s для Er(acac)TPP и Er(acac)TPPBr₈, показанное на рисунке 4.34, демонстрирует относительно узкие линии, отвечающие за кислород в соединении и наличие малого загрязнения поверхности, которое, аналогично иттербиевым комплексам, получено в процессе хранения, подготовки

и транспортировки образцов на воздухе. Аналогичная картина наблюдается в спектре области O1s для соединения Lu(acac)TPP, что говорит о малом количестве загрязнений.

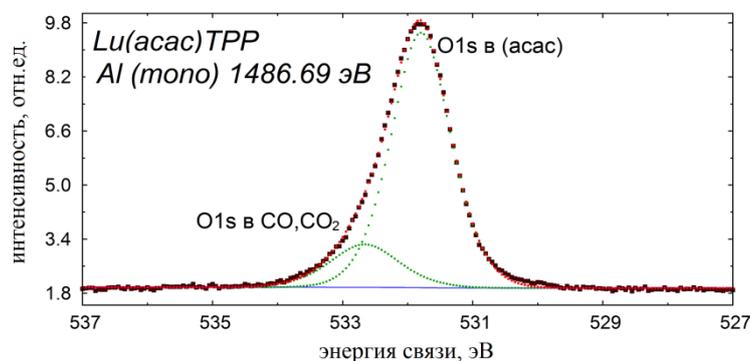


Рис. 4.35. Разложение спектральной линии O1s для Lu(acac)TPP.

На рисунках 4.34, 4.35 приведены спектры соединений, в состав которых входит кислород, находящийся в единственном состоянии, а именно в ацетилацетонатной группе. Поскольку линия O1s, отвечающая кислороду в соединении не расщеплена, то можно сделать вывод, что ацетилацетонатная группа симметрично соединена с макроциклом к центральному атому металла через два атома кислорода, как показано на рисунке 1.7.

Несколько иная картина наблюдается в спектрах линии O1s для Yb(acac)-5,10,15,20-тетра-(4метиоксикарбонилфенил)-порфирин (Yb(acac)TkorPP) и Yb(acac)-5-(4пиридил)-10,15,20-трис-(4метиоксикарбонилфенил) (Yb(acac)Py3_3korPP) (рис. 4.36.), поскольку в данных соединениях присутствует ещё два состояния кислорода в метильной группе, которая присоединена к бензольным кольцам.

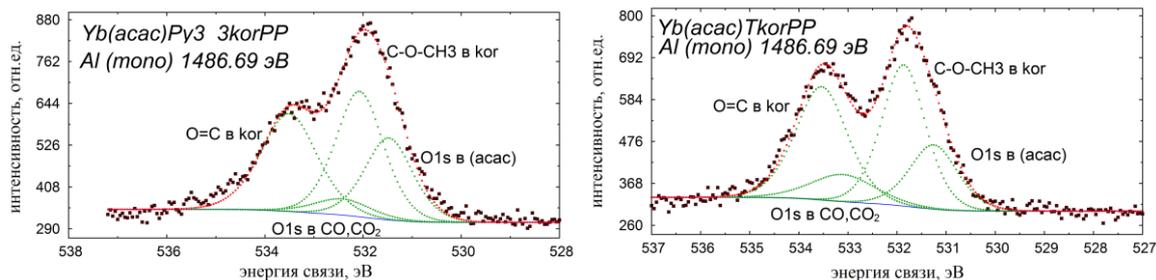


Рис. 4.36. Разложение спектральной линии O1s слева – в Yb(acac)TkorPP, справа в Yb(acac)Py3_3korPP.

На рисунке 4.36 представлено разложение РФЭС спектра O1s для соединения Yb(acac)TkorPP и Yb(acac)Py3_3korPP, которое демонстрирует четыре состояния кислорода, два из которых отвечают кислороду из ацетилацетонатной группы и загрязнению поверхности в атмосфере, а два других - кислороду в метильной группе.

Для Yb(acac)Py3_3korPP соотношение между кислородом в метильной группе и кислородом в ацетилацетонатной группе составляет 6:2, причем, в свою очередь, кислород в метильной группе находится в двух состояниях (как указано на спектре), поэтому справедливо соотношение 3:3:2, которое проявилось при разложении спектра на компоненты. Для Yb(acac)TkorPP, с учетом поправки на количество метильных групп, соотношение кислорода становится 4:4:2.

Параметры разложения спектров основного уровня O1s для Er(acac), Yb(acac), Yb(acac)TPP, Yb(acac)TPPBr₈, Er(acac)TPP, Er(acac)TPPBr₈ и Yb(acac)TkorPP, Yb(acac)Py3_3korPP приведены в таблице 4.21 – 4.25 в приложении 1.

4.2.5. Электронная структура основного уровня Br3d редкоземельных порфиринов

В РФЭС спектре основного уровня Br3d в TPPBr₈ (рис. 4.37) отчетливо наблюдается дублет линий Br3d_{5/2} и Br3d_{3/2}, площадь под компонентами которого

составляет 3:2, что указывает на единственное состояние брома в молекуле TPPBr_8 .

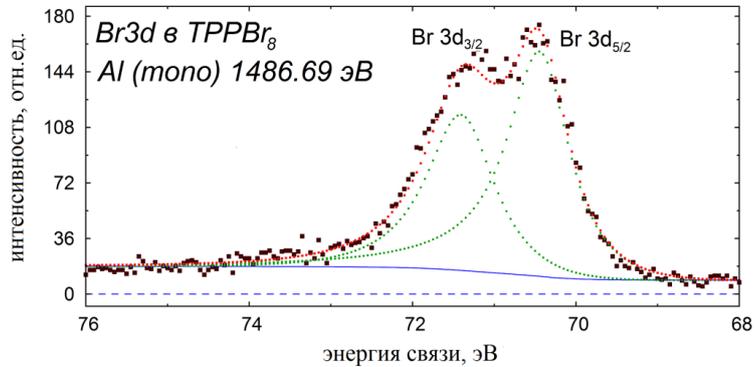


Рис. 4.37. Разложение спектральной линии $\text{Br}3d$ в TPPBr_8 .

В РФЭС спектре основного уровня $\text{Br}3d$ $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$ (рис. 4.38) наблюдается спектрально неразрешенный широкий пик, который при разложении требует учета, по крайней мере, двух спектральных вкладов в виде дублетов линий $\text{Br}3d_{5/2}$ и $\text{Br}3d_{3/2}$ с соотношением площадей 3:2. Это свидетельствует о частичном разрушении молекулы макроцикла. Присутствие двух дублетов уровня $\text{Br}3d$ можно объяснить отсоединением центрального атома иттербия с образованием TPPBr_8 , на что указывает химический сдвиг линий дуплета с меньшей интенсивностью.

В тоже время, линии РФЭС спектра основного уровня $\text{Br}3d$ $\text{Er}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$ (рис.4.38) хорошо разрешены, что позволяет сделать предположение о единственном состоянии брома в соединении эрбиевого порфирина.

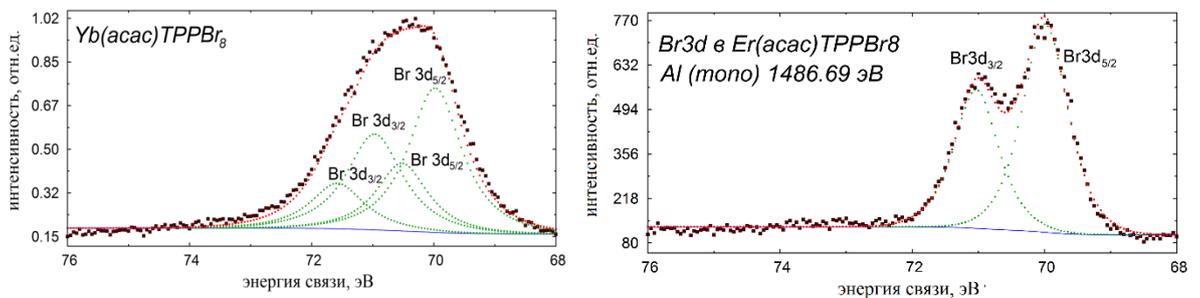


Рис. 4.38. Разложение спектральной линии $\text{Br}3d$ в $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$ - слева и в $\text{Er}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$ – справа.

Параметры разложения спектров основного уровня Br3d для TPPBr_8 , $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$, $\text{Er}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$ приведены в таблицах 4.26 и 4.27 в приложении 1.

4.3. Электронная структура валентной зоны порфиринов и редкоземельных металлопорфиринов

Исследование структуры валентной зоны редкоземельных металлокомплексов проводилось методом РФЭС с энергией возбуждения 1486,69 эВ и с использованием резонансной фотоэмиссии с энергией фотонов 175, 179, 185 эВ (on- и off- resonance). Анализ экспериментальных данных электронной структуры валентной зоны РЗМ порфиринов проводился на основе сравнения со спектрами исходных порфиринов и результатами квантово-механических расчётов в рамках ТФП.

4.3.1. Квантово-механические расчеты валентной зоны для редкоземельных комплексов

В последние годы квантово-механические расчёты все чаще используются как самостоятельный, инструмент для описания тех или иных процессов, являясь неременной частью обработки экспериментальных данных. Однако следует отметить, что расчёты предполагают использование некоторых приближений.

В данной работе целью расчётов являлась не только помощь в обработке экспериментальных данных, но и достижение более глубокого понимания связи эксперимента и теории. Геометрическая оптимизация (ГО) использовалась для обработки данных сложных структур, таких как тетрафенилпорфирины, и была произведена для исследованных соединений в рамках приближения теории функционала плотности (DFT), основное предположение которого заключается в прямой или косвенной зависимости физико-химических свойств вещества от распределения электронной плотности $\rho(\vec{r})$ в нем.

Основанием для DFT является доказательство существования функционала для многоэлектронной системы при нулевой температуре [106] и доказательство теоремы Кона и Хоэнберга [107], расширенной для систем при произвольных температурах. В данных работах не приведена подробная информация по построению такого функционала, тем не менее, способ построения функционала достаточно подробно изложен в работе Кона и Шэма [108].

Квантово-механические расчеты выполнены с помощью программных пакетов Materials Studio [109] и VASP [110]. Расчеты проводились в молекулярном приближении с учетом обменно-корреляционного потенциала в программном пакете DMol3 из Accelrys Software Inc. с набором базисных функций GGA (p91) [110].

Квантово-механический расчёт электронной структуры заключается в решении системы уравнений Кона-Шэма (4.1) [111]:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_{jk}(\mathbf{r}) + v_{KS}(\mathbf{r})\psi_{jk}(\mathbf{r}) = \varepsilon_j\psi_{jk}(\mathbf{r}), \quad (4.1)$$

где потенциал Кона-Шэма определяется выражениями:

$$v_{KS}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (4.2)$$

$$v_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \quad (4.3)$$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta V_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (4.4)$$

$$\rho(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{ik} |\psi_{jk}(\vec{\mathbf{r}})|^2. \quad (4.5)$$

Видно, что уравнение Кона-Шэма имеет вид уравнения Шредингера для одной частицы, движущейся в самосогласованном потенциале. Для описания эффектов в многоэлектронных системах требуется определить структуру обменно-корреляционной энергии, для которой обменно-корреляционный потенциал (v_{xc}) выполняет очень важную роль.

В обобщённом градиентном приближении (GGA) обменно-корреляционный потенциал (v_{xc}) является локальным, но учитывает градиент плотности в заданных координатах:

$$V_{xc} = \int v_{xc}(\rho, |\nabla\rho|)\rho(\vec{\mathbf{r}})d^3r \quad (4.6)$$

Нахождение решений данных уравнений происходит путем последовательного приближения, то есть итерационного процесса, где ход решения можно представить следующим образом:

1. Задаем начальную плотность - $\rho_0(\vec{r})$ и волновую функцию Ψ_0 .
2. Производим вычисление потенциала $v_{KS}(r)$, используя формулы (4.2 – 4.3).
3. Находим волновую функцию и энергию:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\Psi_{jk}(r) + v_{KS}(r)\Psi_{jk}(r) = \varepsilon_j\Psi_{jk}(r).$$

4. Производим уточнение значения электронной плотности:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_j(\vec{r})|^2.$$

Пункты со 2 по 4 повторяются до тех пор, пока не будут выполнены критерии сходимости решения нашей задачи или иные требования, такие как количество итераций.

Данный подход в совокупности с современной вычислительной техникой позволяет не только производить геометрическую оптимизацию атомной структуры комплексов путём уменьшения потенциальной энергии структуры за счёт поэтапного смещения атомов, но и последующий расчёт электронной структуры. Поскольку одним из основных методов исследования РЗМ ТРР в данной работе является метод РФЭС, который позволяет с высокой точностью определить изменения электронной структуры комплексов, особое внимание было уделено расчетам НОМО состояний и определения положения полуостовных и остовных уровней атомов. Особый интерес вызывает расчёт валентной зоны, которая формируется 2p и 2s линиями углерода, азота и 4f уровнями редкоземельных элементов.

Располагая геометрически оптимизированной структурой ТРР и РЗМ ТРР, полученной при помощи программных пакетов VASP и MaterialsStudio (MS) в рамках теории функционала плотности был проведён квантово-механический расчёт электронной структуры тетрафенилпорфирина (рис.4.39) и ТРРBr₈ (рис.4.40). На расчётном спектре (рис. 4.39-4.40) приведены смоделированные

энергии связи для π - (в интервале 1- 6 eV), $\pi+\sigma$ - (6-11 eV) и σ -состояний (11-17 eV), и полуостовных уровней C2s, N2s.

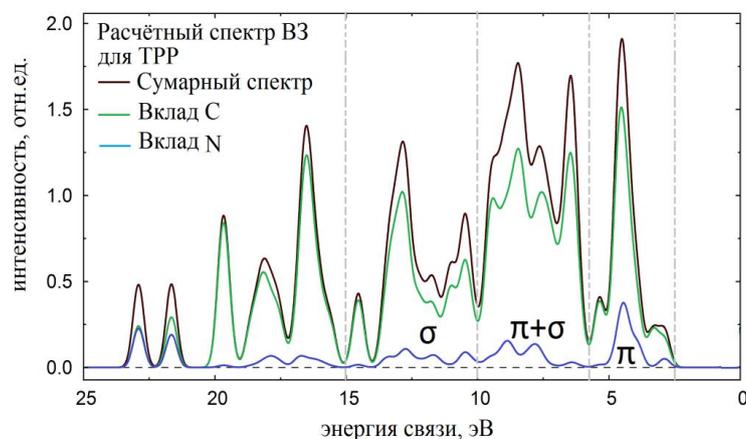


Рисунок 4.39. Расчётный спектр электронной структуры TPP.

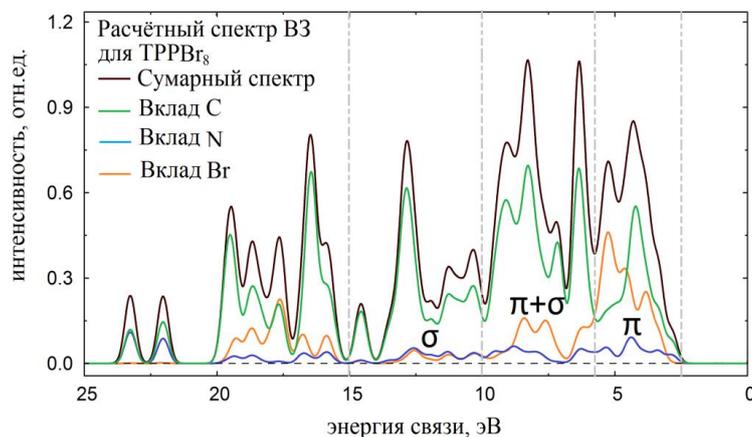


Рисунок 4.40. Расчётный спектр электронной структуры TPPBr₈.

НОМО состояния в тетрафенилпорфирине и бромном тетрафенилпорфирине располагаются на 2,9 эВ ниже уровня Ферми, и, согласно квантово-механическим расчётам, отвечают π ($N2p$) состоянию азота. На рисунке 4.41 показана поверхность НОМО для TPP и TPPBr₈ при сечении по энергии на 2,93 эВ ниже уровня Ферми, что ниже уровня НОМО на 0,03 эВ.

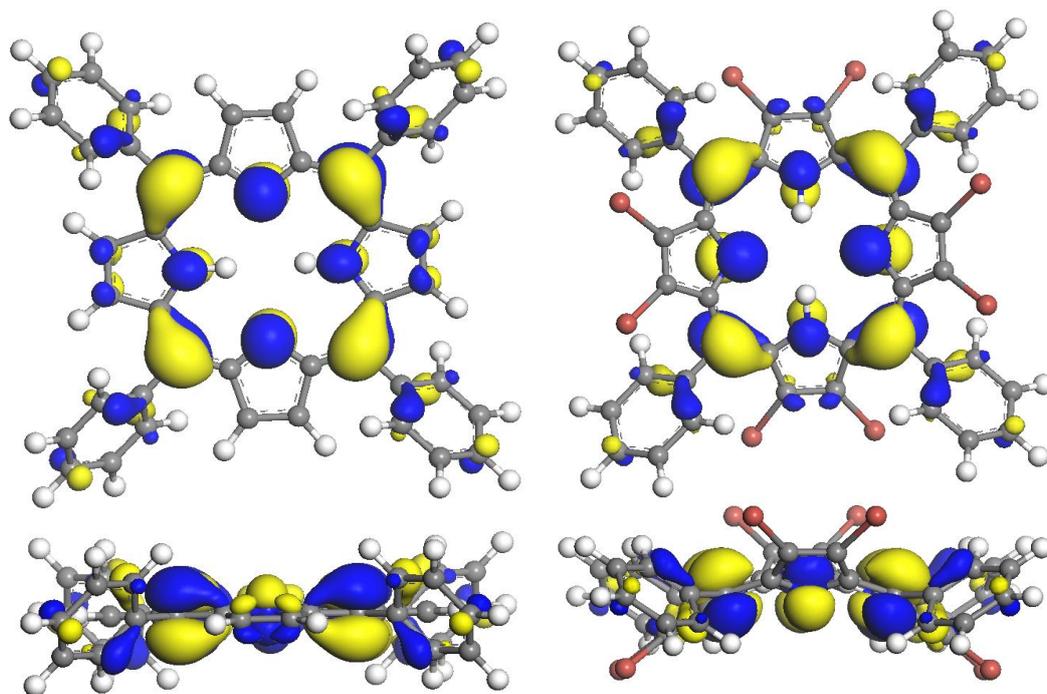


Рисунок 4.41. Сечение поверхности НОМО для TPP слева и TPPBr₈ справа.

В настоящее время ведутся более точные расчёты валентной зоны Yb(асас)TPPBr₈ и Yb(асас)TPP и НОМО, LUMO состояний методом функционала плотности для сравнения с экспериментальными данными.

4.3.2. Фотоэлектронные спектры валентной зоны металлокомплексов

Спектры валентной зоны (ВЗ) исследованных порфиринов с энергией возбуждения 1486,69 эВ представлены на рисунках 4.42 и 4.43. На рисунке 4.42 приведены сравнительные спектры валентной зоны для безметалльных порфиринов и спектр ВЗ для лютеция тетрафенилпорфирина. На рисунке 4.43 приведены сравнительные спектры валентной зоны для иттербиевых и эрбиевых порфиринов.

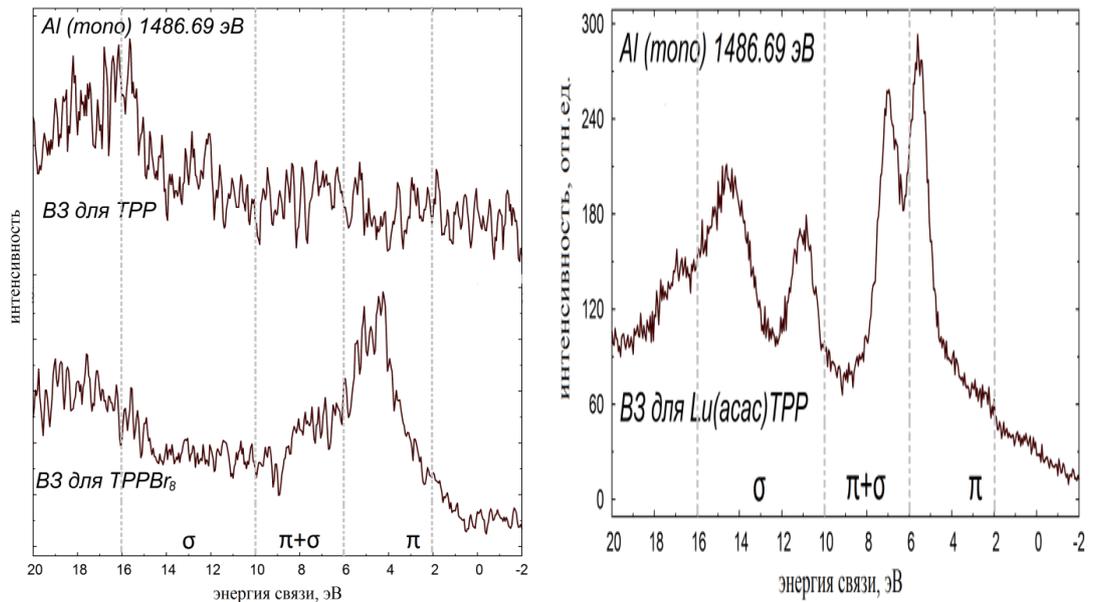


Рис. 4.42. Спектры валентной зоны порфиринов TPP и TPPBr₈ - слева, Lu(асас)TPPBr₈ – справа.

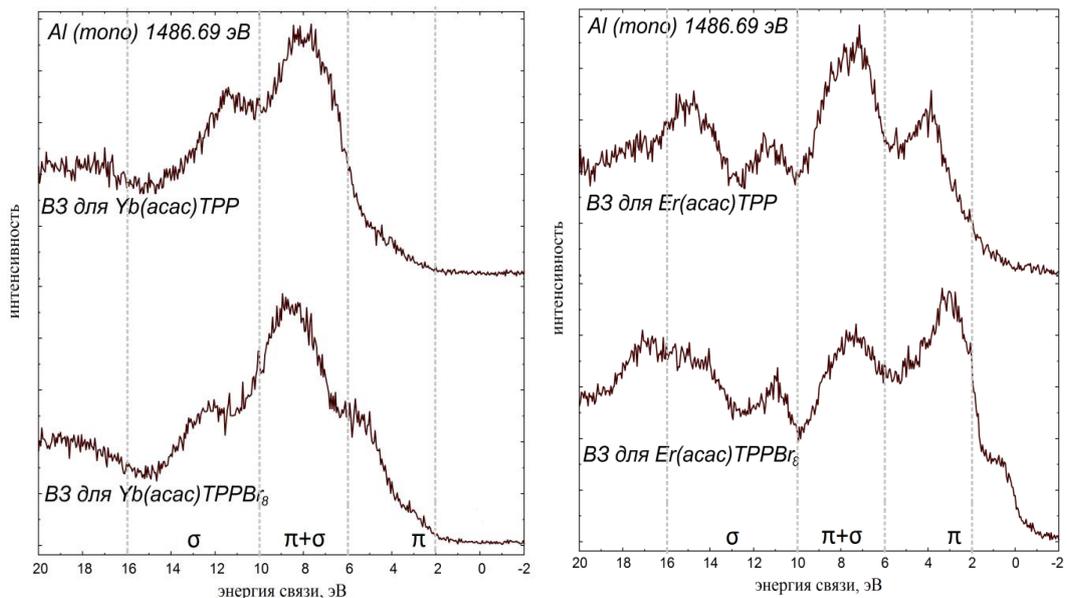


Рис. 4.43. Спектры валентной зоны порфиринов Yb(асас)TPPBr₈ и Yb(асас)TPP – слева и Er(асас)TPPBr₈ и Er(асас)TPP - справа.

Анализ экспериментальных и литературных данных позволяет высказать предположение, что валентная зона порфиринов, аналогично металлопорфиринам 3d-металлов и тетрафенилпорфиринам, образована π - (в интервале 1- 6 eV), $\pi+\sigma$ - (5-10 eV) и σ -состояниями (6-16 eV) порфириновых макроциклов

и полуустовными уровнями редкоземельных элементов (4f, 5p) и, в согласии с литературными данными, в первом приближении может быть представлена суперпозицией спектров структурных составляющих, - бензола и пиррола.

Квантово-механический расчёт электронной структуры тетрафенилпорфирина (рис. 4.39), показал хорошее согласие с полученными экспериментальными РФЭС и УФЭС данными [112].

НОМО состояния в тетрафенилпорфирине располагаются на 2,9 эВ ниже уровня Ферми, и, согласно квантово-механическим расчётам, отвечают π ($N2p$) состоянию азота. В спектре валентной зоны $Yb(acac)TPPBr_8$ аналогичные НОМО π ($N2p$) состояния азота располагаются, по-видимому, в диапазоне 2,5 -2,7 эВ, для $Yb(acac)TPP$ в диапазоне 3-3,5 эВ, для $Lu(acac)TPP$ в диапазоне 2-2,5 эВ, для $Er(acac)TPP$ в диапазоне 2-2,5 эВ. А для $Er(acac)TPPBr_8$ присутствует особенность НОМО состояния, которая расположена в диапазоне 0,5-1 эВ.

Электронная структура валентной зоны порфиринов более подробно была исследована для $Yb(acac)TPPBr_8$. Для уточнения положения 4f линий иттербия были сняты спектры валентной зоны металлического и частично окисленного иттербия рисунок 4.44.

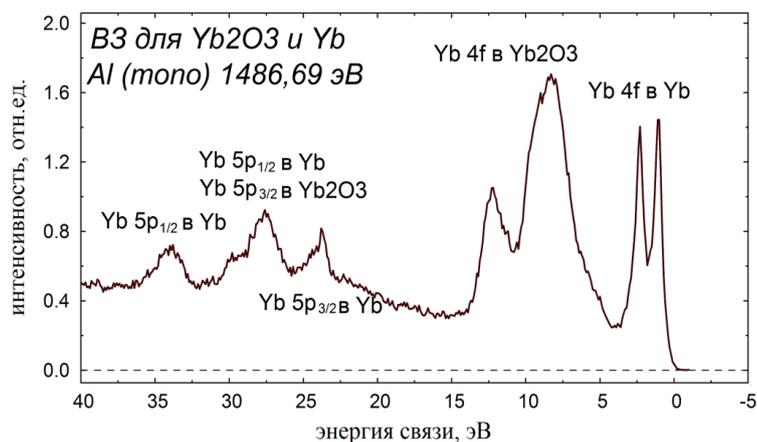


Рисунок 4.44 Спектр валентной зоны для частично окисленного металлического иттербия.

В спектрах металлического и частично окисленного иттербия видны линии 4f состояний Yb (в отсутствие π и σ состояний макроцикла), причём для металлического Yb^{2+} энергия связи составляет 1,0 и 2,2 эВ, а для окисленного

Yb^{3+} - 8,2 и 12,1 эВ, соответственно (рис.4.44). Полученные значения хорошо согласуются с литературными данными для металлического и окисленного иттербия [113].

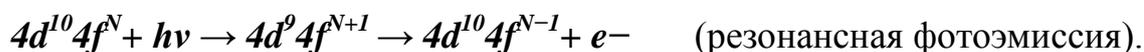
4.3.3. Резонансная фотоэмиссия валентной зоны металлопорфирина.

Для более точного анализа электронной структуры металлопорфирина снимались спектры валентной зоны на российско - германской линии фотоэлектронной спектроскопии в BESSY-II с использованием метода резонансной фотоэмиссии с энергией фотонов 175, 179, 185 эВ.

В методе резонансной фотоэмиссии возбуждённый электрон с 4d оболочки, может перейти в незаполненное состояние на 4f оболочку, этот процесс сопровождает процесс нормальной фотоэмиссии:



и резонансный процесс фотовозбуждения с последующей автоионизацией.



В резонансном процессе возбуждённое состояние $4f^{N+1}$ затухает в процессе автоионизации, что вызывает дополнительное усиление сигнала фотоэлектронной линии, этот процесс называется гигантским резонансом и часто используется для выявления особенностей 4f состояний в соединениях редкоземельных элементов [101]. Энергия возбуждения 4d- 4f в Yb составляет 184 эВ, поэтому гигантский резонанс наблюдается только при энергии фотона близкой к 4d→ 4f переходу, а именно при 185 эВ. При энергии меньше энергии возбуждения (off-resonance) амплитуда уровня 4f при 12,1 эВ мала, а при энергии фотона 185 eV (on-resonance) интенсивность пика, отвечающего уровню 4f, возрастает.

Для более наглядной иллюстрации резонансного усиления приведен разностный спектр на рисунке 4.45: из спектра on-resonance вычитался спектр off-resonance. На резонансном спектре выявлены особенности при 12,1 и 8,2 эВ,

соответствующие Yb4f состояниям и при 23 эВ, отвечающей линии O2s. Стоит обратить внимание, что линия уровня Yb5p не претерпевает увеличения интенсивности за счёт резонансного усиления, так как, согласно спектру валентной зоны металлического иттербия и оксида иттербия (рис. 4.44), ей должны соответствовать особенности при энергии в 34 и 27 эВ для оксида иттербия и 30, 24 эВ для металлического иттербия.

Особенности при 8 и 12 эВ отвечающие линии Yb4f подтверждают присутствие гигантского резонанса в металлопорфирине и трёхвалентное Yb³⁺ состояние в соединении, что согласуется со спектром валентной зоны для оксида иттербия (рис. 4.44).

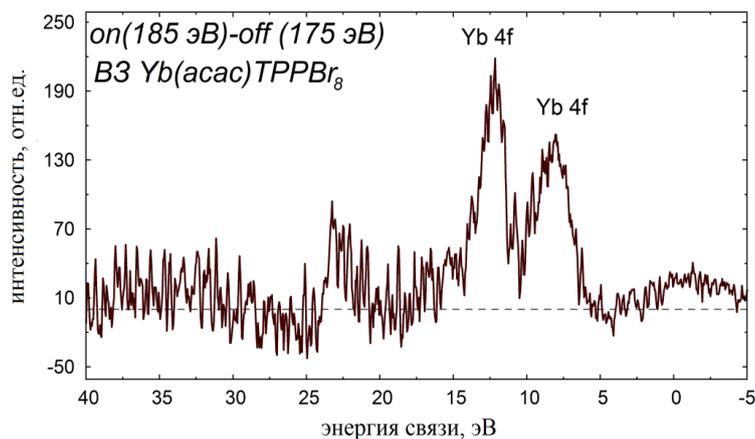


Рисунок 4.45 Разностный спектр валентной зоны Yb(acac)TPPBr₈ (из on-resonance вычитался спектр off-resonance).

4.4. Исследование стабильности порфириновых соединений при термическом воздействии.

Одной из целей работы было получение и исследование тонких плёнок различных тетрафенилпорфиринов. Как было показано выше, при создании плёнок методом химического осаждения затруднительно контролировать их толщину и однородность, поэтому была предпринята попытка осаждения тонких плёнок в вакууме при термическом испарении.

Анализ элементного состава нанесенных пленок методом фотоэлектронной спектроскопии продемонстрировал, что $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPP}$, как и TPP испаряется конгруэнтно. В РФЭС-спектре термически напыленной пленки $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPP}$ на медную подложку присутствуют линии всех элементов, входящих в состав соединения, и наблюдаются особенности, связанные с тетрафенилпорфиринами иттербия, такие как однопиковая структура области N1s, широкий пик линии углерода, обусловленный несколькими неэквивалентными состояниями углерода в соединении, и мультиплетное расщепление линии Yb4d (рис. 4.46). В то же время для октабромпроизводного данный метод показал изменение элементного состава, что предполагает разложение или не конгруэнтное испарение данных соединений.

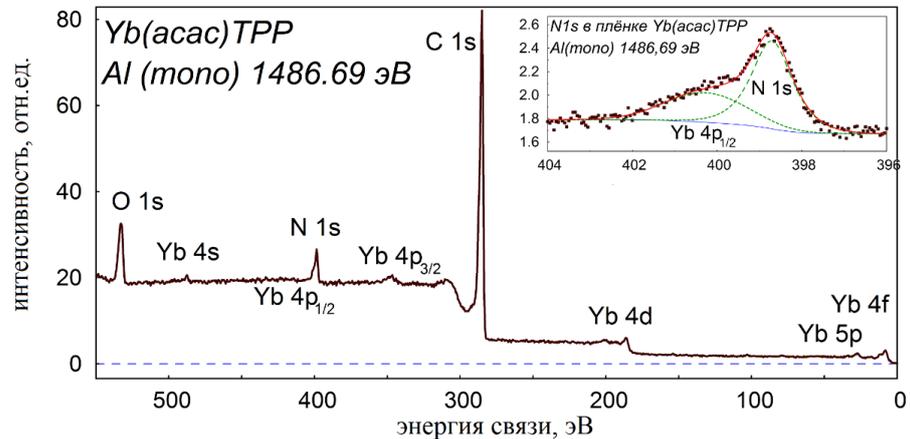


Рис.4.46. РФЭС-спектр $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPP}$ после термического напыления.

Поэтому дополнительно был исследован $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$ методом РФЭС на стабильность при нагреве в сверхвысоком вакууме [114.115]. Также были исследованы TPP, TPPBr_8 и иттербиевые комплексы данных соединений методом термогравиметрии в интервале температур 30 – 450 °C с последующим исследованием остаточных соединений после отжига $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$ до 450 °C методом РФЭС.

4.4.1. Исследование стабильности редкоземельного комплекса при термическом воздействии в сверхвысоком вакууме методом РФЭС.

Поскольку при термическом разрушении металлопорфиринов может выделяться большое количество фрагментов соединения, которые приводят к загрязнению камеры анализа электронного спектрометра, было принято решение ограничить исследование одним образцом. В качестве образца было выбрано соединение $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$, так как данное соединение обладает всеми интересующими нас связями, такими как C-Br и N-Yb, и показывает стабильность при нормальных условиях.

Так как процесс разрушения молекулы наиболее вероятен в двух направлениях, связанных с разрушением связи бром-углерод и связи иттербий-азот, то измерение спектров в области Br3d с энергией связи 74-66 эВ (рис. 4.47 - 4.48) и области N1s и Yb4p_{1/2} с энергией связи 405-395 эВ (рис. 4.49 и 4.50) должно выявить изменение в структуре молекул. Для анализа выбрана оболочка Yb4p, что обусловлено не только сокращением времени эксперимента, но и простотой обработки данных. Хотя линия Yb4p_{1/2} не является аналитической (наиболее интенсивной линией), но, в отличие от аналитической линии, которая претерпевает мультиплетное расщепление и накладывается на линию Br3p, как показано на рисунке 4.21, не расщеплена и проявляется в виде единичного пика, по которому можно судить о моновалентном состоянии иттербия.

Для определения прочности связи Br с порфириновым макроциклом были сняты УФЭС спектры основного уровня Br3d $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$ при различных температурах на российско-германской линии фотоэлектронной спектроскопии в BESSY-II (энергия фотона 600 эВ). На рисунке 4.47 представлен спектр линии Br3d при комнатной температуре, а на рисунке 4.48 показан спектр уровня Br3d при температуре 150°C «*in-situ*».

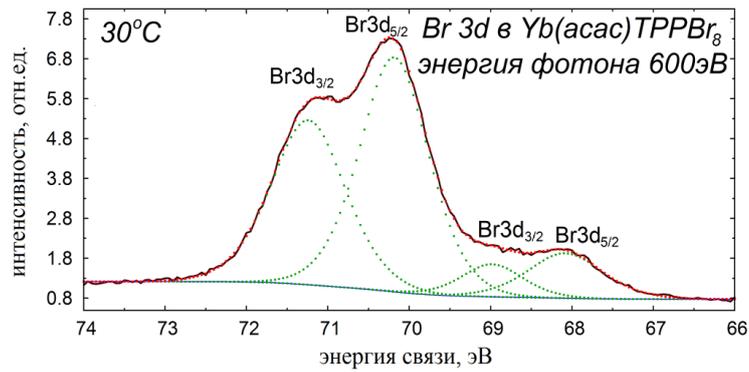


Рисунок 4.47. Разложение РФЭС спектра в области Br 3d соединения $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$, снятого при комнатной температуре.

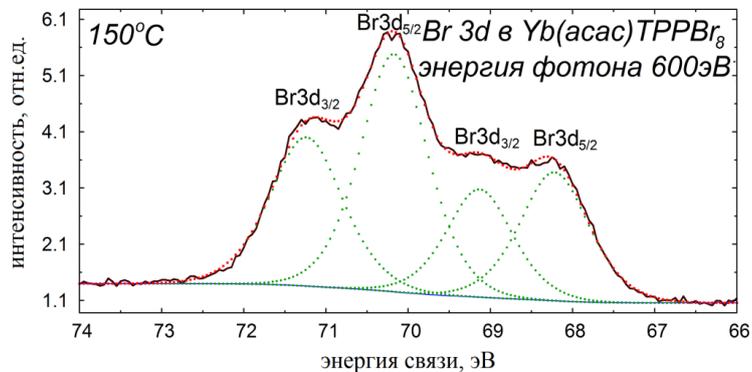


Рисунок 4.48. Разложение РФЭС спектра в области Br 3d соединения $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$, снятого при 150°C «*in-situ*».

Параметры разложения спектров указаны в таблице 4.28 в Приложении №1 для брома при комнатной температуре и при температуре 150°C . На полученных спектрах отчётливо наблюдается два состояния брома: первое состояние с энергией связи 70,2/71,3 эВ отвечает бром в соединении, а второе – с энергией связи 67,9/68,7 эВ, видимо, атомарному состоянию брома. Дальнейший нагрев образца (рис.4.48) приводит к увеличению пика, отвечающего за свободное состояние (68,2/69,1 эВ), что говорит о термическом разрушении соединения [114].

Спектры N1s характеризующие связь иттербия с порфириновым макроциклом были сняты в тех же условиях, что и спектр линии Br3d. На

рисунках 4.49 и 4.50 показаны N1s спектры, снятые при комнатной температуре и при 150 °C «*in-situ*», соответственно.

На рисунке 4.49 можно видеть одиночные пики азота и иттербия, что указывает на то, что весь иттербий прореагировал с азотом, формируя из аза и пирро азота моновалентное состояние иттербия. На спектрах, полученных при нагреве до 150 °C (рис. 4.50), отчётливо наблюдается два состояния азота, одно из которых отвечает аза, а второе - пирро азоту в безметальном соединении. Стоит отметить, что площадь под модельными кривыми N1s и Yb4p_{1/2} линий после прогрева уменьшилась на 8 и 4 процентов соответственно, при этом сохранная изначальное соотношение, что говорит о верности разложения спектра на составляющие компоненты. Параметры разложения спектров при комнатной температуре и при температуре 150 °C указаны в таблице 4.29 в Приложении №1.

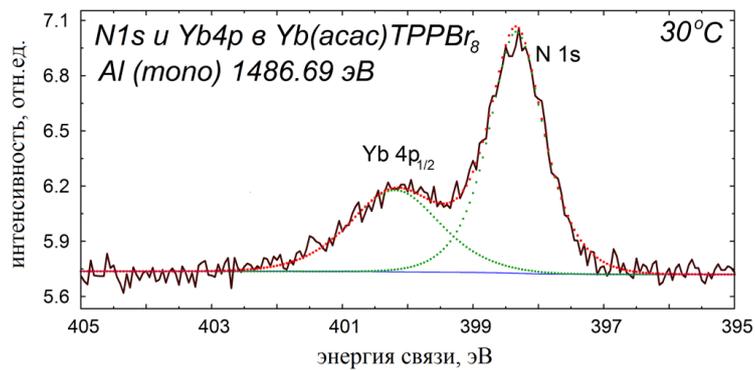


Рисунок 4.49. Разложение РФЭС спектра, снятого при 30 °C, в области N1s и Yb4p_{1/2} линий соединения Yb(acac)TPPBr₈.

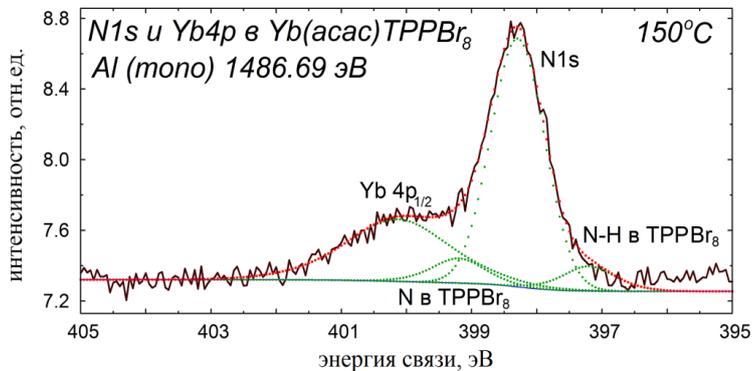


Рисунок 4.50. Разложение РФЭС спектра, снятого при 150 °C «*in-situ*», в области N1s и Yb4p_{1/2} линий соединения Yb(acac)TPPBr₈.

4.4.2. Исследование стабильности порфириновых комплексов методом термогравиметрии.

Термогравиметрический анализ (ТГА) исходных соединений проводился с помощью прибора Setaram Setsys EVO 16/18 производства Setaram (Франция). Прибор оснащен газовой системой с контроллерами расхода, позволяющей проводить исследования в атмосферах кислорода, воздуха, аргона, углекислого газа и в вакууме. Максимальная рабочая температура во время исследования составляла 450 °С, погрешность прибора при диапазоне изменения массы ± 20 мг составляет 10 мкг.

Методом термогравиметрии были исследован ТФП и его комплексы, такие как TPPBr_8 , $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPP}$ и $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$ (рис. 4.51). На рисунке 4.51 показана относительная скорость испарения (изменения массы образца) соединения от температуры. В процессе измерения образцы нагревались от 20-25 °С до 450 °С, после чего остывали до 50 °С с контролируемой скоростью.

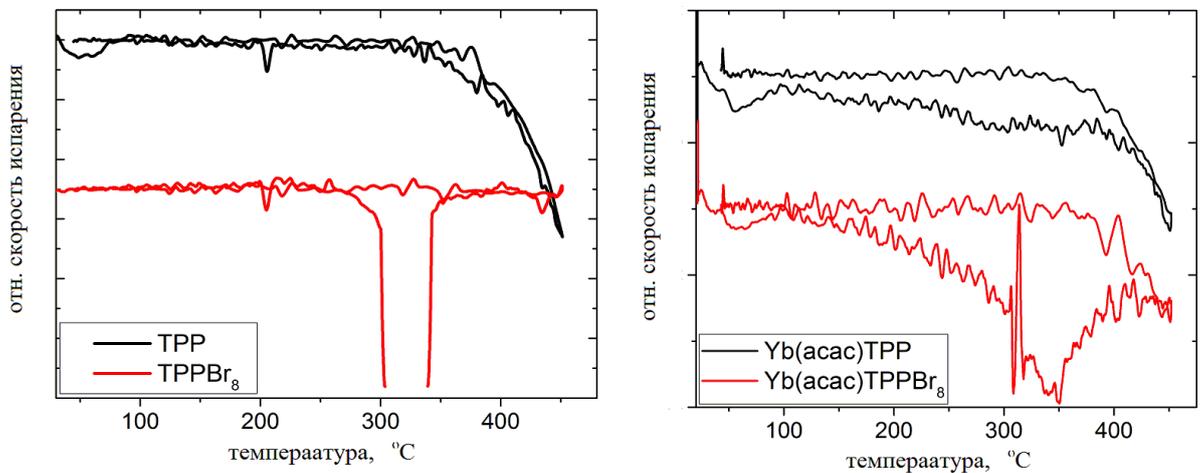


Рис. 4.51. Графики относительной скорости испарения от температуры для TPP, TPPBr_8 - слева и $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPP}$, $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$ - справа.

Поскольку из всех исследованных образцов только TPP и $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPP}$ испаряются в вакууме конгруэнтно, можно сделать вывод о форме графика, соответствующего конгруэнтному испарению. Незначительные отклонения графика термогравиметрии $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPP}$ от TPP могут говорить о наличии

загрязнений или частичном разрушении соединения. Значительное отклонение графика термогравиметрии для TPPBr_8 и $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$ указывает на разрушение соединений.

Стоит обратить внимание на поведение TPPBr_8 и $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$ при температуре выше трёхсот градусов: наблюдается увеличение скорости испарения, что, видимо, связано с выходом брома, указывающего на разрушение соединения. Принимая во внимание тот факт, что кривая для TPPBr_8 при температурах выше 350°C не похожа на кривую для TPP. Можно предположить, что имело место разрушение соединения, а не частичное или полное отсоединения атомов брома, так как при этом должен был остаться целый остов от TPP, который претерпевает дальнейшее испарение при 400°C .

К сожалению, анализ графика термогравиметрии для $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$ не позволяет сделать аналогичные выводы. Для уточнения структуры остаточного материала после нагрева до 450°C было проведено исследование РФЭС спектров (рис 4.52), которое показало разрушение макромолекулы при нагреве [115].

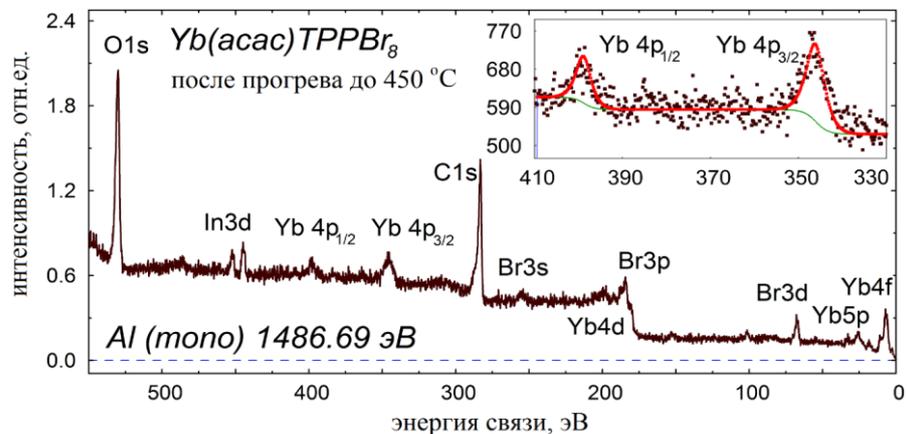


Рисунок 4.52. РФЭС спектр соединения $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$ после термогравиметрии (прогрев до 450°C).

Как следует из рис. 4.52, на разрушение молекулы указывает отсутствие сигнала от линии N1s азота, пик которого в диапазоне энергий связи 390-400 эВ не превышает уровень шума, в то время как нормальный вклад должен составлять 55-60% от суммарного сигнала $\text{Yb}4p_{1/2}$ и N1s. Так как центральная азотная

полость является характерной чертой порфириновых соединений, через которую ацетилацетонат иттербия соединен с молекулой, можно предположить полное разрушение соединения.

Выводы к главе 4

В результате исследований методами РФЭС порфириновых комплексов и редкоземельных элементов были выявлены закономерности изменения электронного состояния при металлизации и при термическом воздействии в сверхвысоком вакууме:

В РФЭС спектрах, исследованных металлопорфиринов наблюдается один уширенный пик N1s состояний с энергией связи в диапазоне 398,1-398,3 эВ, отражающий малую разность энергии связи пиррольного- и аза-N после металлизации, в то время как в спектре N1s состояния тетрафенилпорфирина; отчетливо наблюдается характерная двухпиковая структура, отвечающая азоту в пиррольной группе (sp^3) 397,2 эВ и аза-группе (sp^2) 399,4 эВ соответственно. Таким образом, введение атома РЗМ (Er, Yb, Lu) в центральную полость порфирина приводит к более равномерному перераспределению электронной плотности между азотами пиррольной и аза-группы.

Установлено целочисленное трехвалентное состояние иттербия, эрбия и лютеция в металлопорфиринах, на что указывает мультиплетное расщепление 4d спектров эрбия, иттербия, химический сдвиг и форма линии Lu4d. В спектрах валентной зоны также присутствуют линии 4f РЗ металлов с мультиплетным расщеплением, что подтверждает трёхвалентное состояние в металлопорфиринах.

На основе анализа спектров валентной зоны металлопорфиринов и базовых тетраарилпорфиринов сделан вывод о том, что валентная зона данных порфиринов, образована π -, $\pi+\sigma$ - и σ -состояниями порфириновых макроциклов и 4f состояниями металлов, что подтверждается результатами квантово-механического моделирования электронной структуры порфириновых комплексов методом ТФП в молекулярном приближении.

Впервые методом резонансной фотоэлектронной спектроскопии определено положение $4f$ состояний иттербия в валентной зоне иттербиевых металлопорфиринов при энергиях связи 12,1 и 8,2 эВ, что также подтверждает трёхвалентное состояние иттербия.

Установлено частичное разрушение металлопорфиринов иттербия с лигандами брома при термическом воздействии в сверхвысоком вакууме. При нагреве в спектрах области $N1s$ $Yb(acac)TPPBr_8$ проявляется двухпиковая структура $N1s$. Спектр уровня $Br3d$ демонстрирует два состояния брома, что в хорошем согласии с данными термогравиметрического анализа и подтверждает частичное разрушение молекулы.

Результаты, представленные в главе 4, опубликованы в работах [113-118]

Глава 5. Рентгеновская спектроскопия поглощения редкоземельных порфиринов

Характерная методика измерения рентгеновского спектра «на пропускание» состоит в измерении интенсивности излучения перед образцом I_0 и после образца толщиной t I_t . При этом коэффициент поглощения определяется законом Бугера-Ламберта-Бера (5.1):

$$\mu(E)t = - \ln (I_t/I_0) \quad (5.1)$$

Так как относительная интенсивность EXAFS спектра составляет менее 1% от общего коэффициента поглощения, точность измерения интенсивности падающего и прошедшего рентгеновского пучка являются исключительно важным в получении надежных экспериментальных данных. Необходимо, чтобы уровень шумов в измеряемых спектрах не превышал 0.1%.

В данной работе в качестве детекторов рентгеновского излучения использовались ионизационные камеры. Для контроля степени поглощения излучения газом внутри камеры, ионизационные камеры наполняются смесью газов (N_2 , Ar, Xe), так как степень поглощения рентгеновского излучения зависит от концентрации тяжелых инертных газов. При оптимальном заполнении камеры примерно 20% рентгеновского излучения должно поглощаться первой ионизационной камерой, расположенной до образца, а вторая ионизационная камера, должна обеспечивать 80% поглощение излучения. Двух кристалльный монохроматор Si [94] был откалиброван в соответствии с максимумом поглощения сигнала на металлической фольге ($E_0=8949, 8363, 9245$ и 13473 эВ) для L_3 -краёв поглощения Yb, Er и Lu и K -края поглощения Vg соответственно.

Все измерения проводились для трёх серий образцов: порфирины на основе иттербия (Yb(асас)ТРР, Yb(асас)ТРРVr₈); эрбия (Er(асас)ТРР, Er(асас)ТРРVr₈); лютеция (Lu(асас)ТРР) и безметального порфирина с лигандом брома (ТРРVr₈)

5.1. Околопороговая тонкая структура рентгеновских спектров поглощения (XANES) редкоземельных порфиринов

На рисунке 5.1. показаны экспериментальные XANES спектры на L_3 -краях иттербия и эрбия для комплексов $Yb(acac)TPP$, $Yb(acac)TPPBr_8$, $Er(acac)TPP$, $Er(acac)TPPBr_8$. Каждый XANES спектр характеризуется наличием «белой линии» при энергии 8948 эВ для иттербия и 8213 эВ для эрбия, которая формируется переходами электронов с $2p$ уровня атома металла на уровни $5d-6s$ при поглощении фотона [119].

XANES спектр Yb в макроцикле показан на рис. 5.1. Отчётливо наблюдается «белая линия» (A) при энергии 8948 эВ для $Yb(acac)TPP$ и 8947,3 для $Yb(acac)TPPBr_8$, что указывает на трёхвалентное состояние иттербия в соединении, так как отсутствует плечо при энергии в 8940 эВ, которое должно соответствовать Yb^{2+} [120].

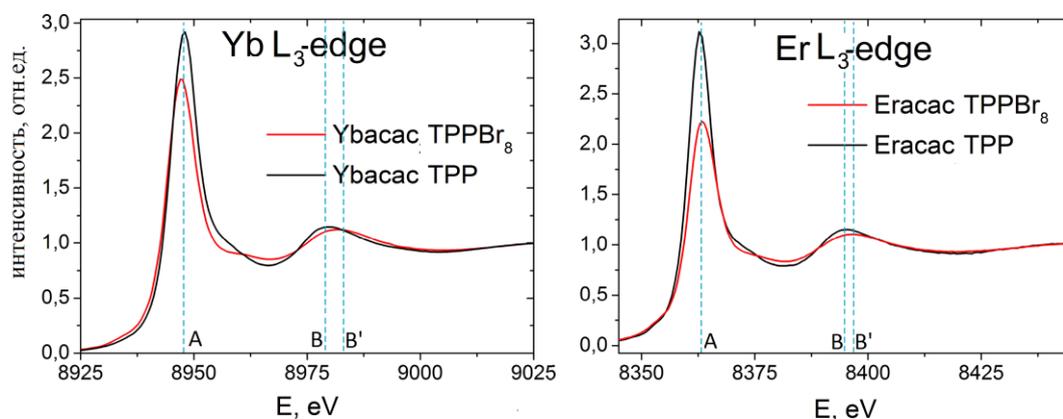


Рис. 5.1. XANES спектры порфиринов: (слева) L_3 -край поглощения иттербия для $Yb(acac)TPP$, $Yb(acac)TPPBr_8$; (справа) L_3 -край поглощения эрбия для $Er(acac)TPP$, $Er(acac)TPPBr_8$.

Сдвиг положения «белой линии» для $Yb(acac)TPPBr_8$ относительно $Yb(acac)TPP$ на 0,7 эВ в сторону меньших энергий, по-видимому, связан с перераспределением электронной плотности молекулы при присоединении брома, что может быть вызвано изменением структуры макроцикла, а именно выдавливанием иттербия из азотной полости в центре молекулы. Отдаление

иттербия от азотного центра приводит к уменьшению связи иттербия с азотом, что вызывает смещение «белой линии» в сторону меньших энергий, наблюдаемое на рис. 5.1. Изменение в XANES спектре (рис. 5.1.) положения максимума (B) в $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPP}$ 8979,6 эВ относительно $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$ 8981,9 эВ, возможно, также указывает на изменение порфиринового скелета, а именно на уменьшение расстояния от атома иттербия до ближайшего макроцикла (C_a). [120].

Уменьшение интенсивности «белой линии» в $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$ относительно $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPP}$ на 17,6%, по-видимому, указывает на возможное разрушение бромсодержащего соединения, что наблюдалось при исследовании методом термогравиметрии [114].

XANES спектр Er в макроцикле показан на рис. 5.1. Отчётливо наблюдается нерасщепленная «белая линия» (A) при энергии 8362,8 эВ для $\text{Er}(\text{acac})\text{TPP}$ и 8363,5 для $\text{Er}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$, что указывает на целочисленное трёхвалентное состояние эрбия в обоих соединениях.

Положение «белой линии» для $\text{Er}(\text{acac})\text{TPP}$ и $\text{Er}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$, также, как и для иттербий содержащих порфиринов отличается на 0,7 эВ, но в отличие от иттербиевых комплексов линия смещается в сторону больших энергий для комплекса, содержащего бром, что, возможно, указывает на различие процессов перестройки электронной структуры эрбиевого и иттербиевого комплексов. Смещение положения «белой линии» в сторону больших энергий указывает на перераспределение электронного облака эрбия ближе к атомам азота, т.е. на усиление связи эрбий-азот, что говорит об уменьшении расстояния от атома металла до азотной полости тетрафенилпорфирина. Изменение в XANES спектре (рис. 5.1.) положения максимума (B) в $\text{Er}(\text{acac})\text{TPP}$ 8395,4 эВ относительно $\text{Er}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$ 8397 эВ, возможно также, как и в случае иттербиевого соединения указывает на искажение порфириновой структуры, а именно на уменьшение расстояния от эрбия до ближайшего макроцикла (C_a) [1117].

Уменьшение интенсивности «белой линии» в $\text{Er}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$ относительно $\text{Er}(\text{acac})\text{TPP}$ на 30%, возможно, указывает на разрушение бромсодержащего

соединения, что наблюдалось для родственных металлопорфиринов на основе иттербия [114].

На рисунке 5.2. показан экспериментальный XANES спектр на L_3 -крае лютеция. Так же как и для эрбиевого и иттербиевого комплекса XANES спектр $\text{Lu}(\text{acac})\text{TPP}$ характеризуется наличием «белой линии» при энергии 9245 эВ, которая формируется переходами электронов с $2p$ уровня атома лютеция на уровни $5d-6s$ при поглощении фотона. Отчётливо наблюдается нерасщепленная «белая линия» при энергии 9245 эВ для $\text{Lu}(\text{acac})\text{TPP}$, что указывает на трёхвалентное состояние лютеция соединения [118].

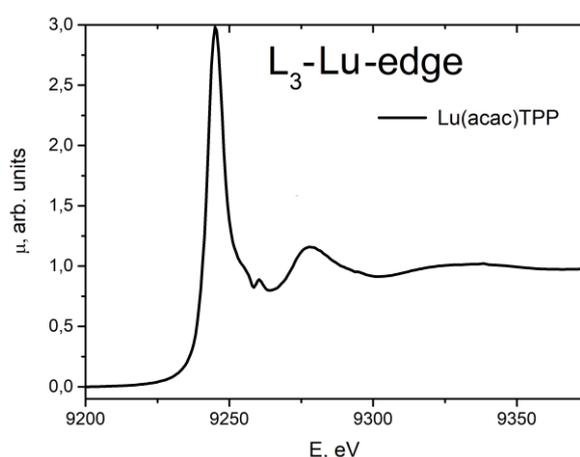


Рис. 5.1. XANES спектр порфирина $\text{Lu}(\text{acac})\text{TPP}$, L_3 -край поглощения Lu.

Более подробные данные особенностей локальной структуры получены из анализа протяжённой тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения (EXAFS), который приведён ниже.

5.2. Протяжённая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения (EXAFS) редкоземельных порфиринов

Визуальное сравнение EXAFS спектров может дать некоторое представление о совпадении и различии в структурах исследуемых комплексов $\text{RE}(\text{acac})\text{TPP}$ - $\text{RE}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$. Из визуального сравнения EXAFS спектров можно сделать

вывод, что локальная атомная структура окружения металла не претерпевает значительных изменений при переходе от TPP к TPPBr₈ комплексу (рис.5.3).

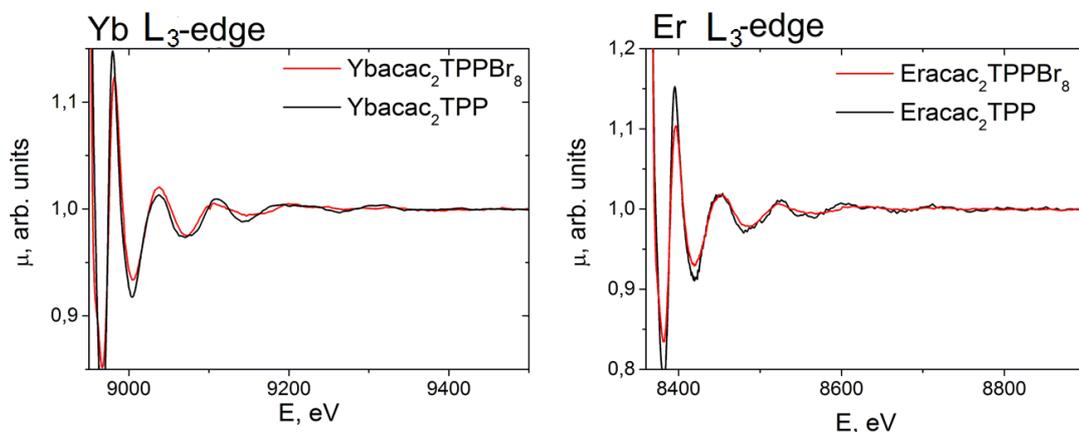


Рисунок 5.3. Сравнение EXAFS спектров для Yb(асас)TPP, Yb(асас)TPPBr₈ (слева) и Er(асас)TPP Er(асас)TPPBr₈ (справа).

Далее проводилось моделирование и уточнение параметров модели по экспериментальным спектрам EXAFS с учётом данных, полученных из расчёта геометрической оптимизации структур.

5.2.1 Геометрическая оптимизация структур методом квантово-механических расчетов

С целью уточнения геометрической структуры и получения информации об электронной структуре исследуемых комплексов проведена геометрическая оптимизация (ГО) молекул методом DFT. Необходимость проведения квантово-механических расчетов продиктована обязательностью определения координат атомов, т.к. в некоторых публикациях координаты атомов не приводятся.

Как уже было сказано выше, квантово-механические расчеты выполнены с помощью программных пакетов Materials Studio [109] и VASP [110], в молекулярном приближении с учетом обменно-корреляционного потенциала в программном пакете DMol3 из Accelrys Software Inc. с набором базисных

функций GGA(p91) [111]. Поскольку металлопорфирины на основе редкоземельных элементов достаточно сложные структуры, геометрическая оптимизация атомной структуры проводилась в несколько этапов.

На первом этапе было необходимо построить молекулу ТТР согласно структурной формуле, так как тетрафенилпорфирин не является стандартным соединением и не входит в базу соединений программы Materials Studio. На следующем этапе, после грубой геометрической оптимизации безметалльного соединения, мы металлизировали его и надстроили ацетилацетонатный и бромный лиганд. Тем самым получили все интересующие нас соединения, структура которых в малой степени уже была геометрически оптимизирована, что позволило сократить время расчётов. На третьем этапе производилась геометрическая оптимизация всех соединений с увеличением чувствительности от грубой до самой тонкой. Основные параметры расчетов структуры приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1. Параметры настроек ГО

Чувствительность ГО	Грубая	Средняя	Тонкая	Ручная настройка
Количество итераций	20	50	50	100-200
Минимальный шаг, Å	0,05	0,004	0,002	0,001
Максимальный шаг, Å	0,5	0,4	0,3	0,1
Минимальное значение изменения энергии при одной итерации, эВ	10^{-4}	2×10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}

Стоит отметить, что после бромирования, согласно геометрической оптимизации соединений, происходит значительное изменение планарности структуры: если ТТР представляет собой относительно плоскую структуру, то бромирование приводит к существенному искажению скелета молекулы, он приобретает седловидную форму (что хорошо видно на рисунке 4.41, где показано сечение поверхности НОМО). Аналогичный эффект наблюдается и для остальных молекул, если не принимать во внимание отклонение ацетилацетонатной группы от плоскости молекулы.

Так как для дальнейшего исследования наиболее важным результатом геометрической оптимизации является положение РЗМ элемента относительно других атомов, ниже в таблице 5.2 приведены структурные параметры относительно центрального атома, полученные после геометрической оптимизации методом DFT (где атомы пронумерованы согласно рисунку 5.4)

Таблица 5.2. Структурные параметры из DFT-оптимизации. Значения расстояний даны в Å.

	Yb(acac)TPP	Yb(acac)TPPBr ₈	Er(acac)TPP	Er(acac)TPPBr ₈	Lu(acac)TPP
N(cal)	2.37	2.43	2.44	2.43	2.44
M-O(cal)	2.49	2.60	2.59	2.32	2.40
M-C _a (cal)	3.35	3.16	3.15	3.28	3.32
M-C _a (cal)	-	3.40	-	3.42	
M-C _m (cal)	3.66	3.67	3.69	3.72	3.53
M-C _b (cal)	4.58	4.08	4.53	4.33	4.44
M-C _b (cal)	-	4.63	-	4.66	

5.2.2. Анализ EXAFS спектров редкоземельных порфиринов

На основе параметров геометрической оптимизации далее проводилось моделирование и сравнение модельных и экспериментальных EXAFS спектров. Подгонка спектров осуществлялась в *R*-пространстве программой Artemis [90], диапазон по *k* был выбран из соображений минимизации искажения фурье-трансформанты из-за наличия шумов в измеренных спектрах (обычно $k=2-12 \text{ \AA}^{-1}$). Расчет вкладов от различных путей рассеяния в суммарную EXAFS кривую проводился с помощью программы FEFF6, в рамках muffin-tin приближения (параграф 2.3.4).

Так как локальная атомная структура металла в комплексах порфиринов не претерпевает значительных изменений в зависимости от металла или наличия брома, то подгонка проводилась по одинаковой схеме. На Рис. 5.4 показана схематическая геометрическая структура молекулы редкоземельного тетрафенилпорфирина, где ацетилацетонатная группа находится над плоскостью

молекулы с обозначением атомов в неэквивалентных позициях. Учитывались однократные пути рассеяния, вносящие максимальный вклад в результирующую кривую, соответствующие первым пяти координационным сферам: 4 атома азота N, 2 атома кислорода, 8 атомов углерода C_a , 4 атома углерода C_m , 8 атомов углерода C_b .

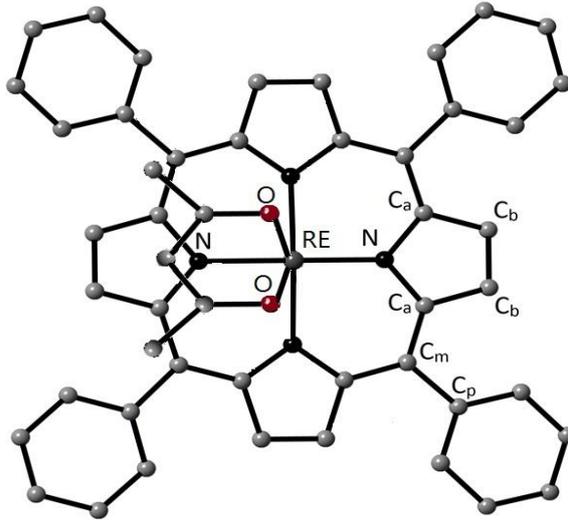


Рис. 5.4 Схема геометрической структуры молекулы редкоземельного тетрафенилпорфирина. Показаны обозначения атомов в неэквивалентных позициях.

Основное различие между бромированным и не бромированным порфирином заключается в искажении скелета макроцикла из-за атома брома, присоединённого к углероду C_b . Изменение приводит к разделению 8-и атомов углерода C_a и 8-и атомов углерода C_b на два неэквивалентных положения по 4 атома для каждого типа углерода.

Подгонка расчетных спектров к экспериментальным проводилась путем варьирования структурных параметров и параметров, определяющих положение края поглощения. Данная методика позволяет определять координационные числа, радиусы координационных сфер и факторы Дебая-Валлера. Результаты подгонки EXAFS спектров показаны в Таблице 5.3, а на рисунке 5.5-5.7 сравнены фурье-трансформанты экспериментальных и модельных спектров.

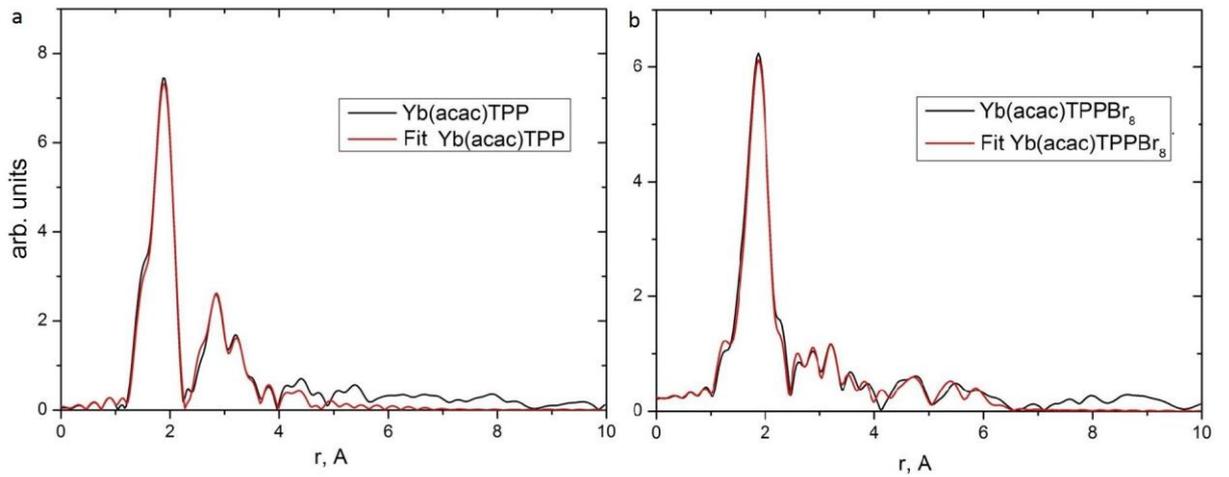


Рис. 5.5. Модули фурье-преобразования EXAFS- функций, измеренных выше L_3 -Yb края поглощения. Экспериментальные данные указаны чёрным, а расчётные - красным цветом. (а) Yb(acac)TPP; (б) Yb(acac)TPPBr₈

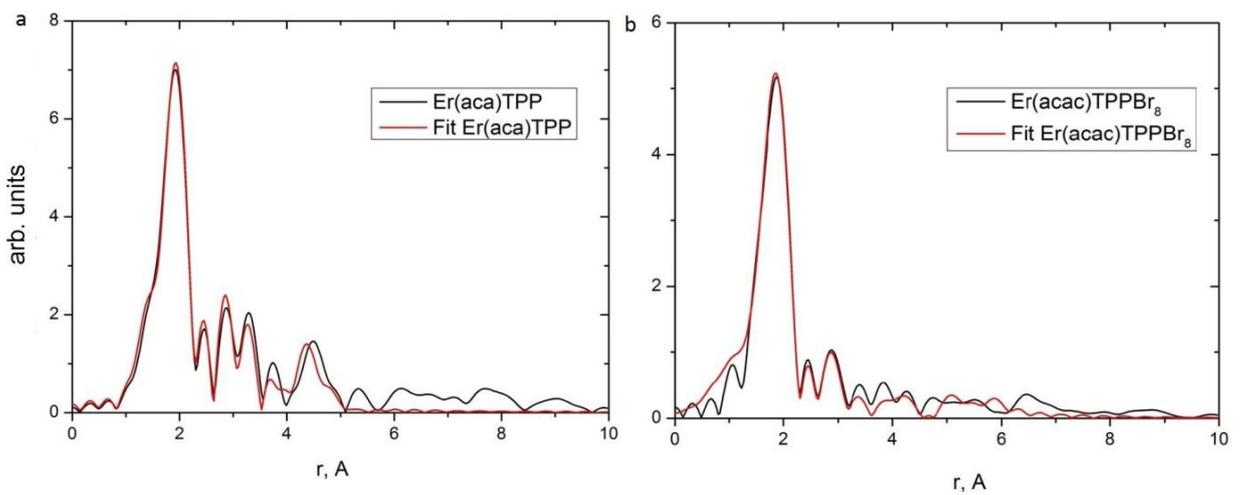


Рис. 5.6. Модули фурье-преобразования EXAFS- функций, измеренных выше L_3 -Er края поглощения. Экспериментальные данные указаны чёрным, а расчётные - красным цветом. (а) Er(acac)TPP; (б) Er(acac)TPPBr₈;

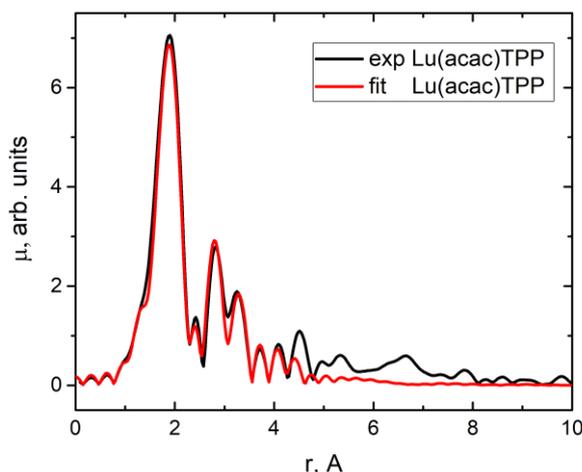


Рис. 5.7. Модули фурье-преобразования EXAFS- функций, измеренных выше L_3 -Lu края поглощения. Экспериментальные данные указаны чёрным, а расчётные - красным цветом Lu(acac)TPP

Таблица 5.3 Основные параметры локальной структуры (длины связи и координационные числа, факторы Дебая-Валлера) определенные по экспериментальным данным.

Связь	Yb(acac)TPP	Yb(acac)TPPBr ₈	Er(acac)TPP	Er(acac)TPPBr ₈	Lu(acac)TPP
	R, N, σ^2	R, N, σ^2	R, N, σ^2	R, N, σ^2	R, N, σ^2
M-N	2.35, 4, 0.003	2.37, 4, 0.005	2.40, 4, 0.003	2.37, 4, 0.004	2.38, 4, 0.003
M-O	2.33, 4, 0.002	2.33, 4, 0.009	2.32, 4, 0.004	2.34, 4, 0.003	2.26, 4, 0.005
M-C _a	3.30, 8, 0.003	3.10, 4, 0.008	3.35, 8, 0.003	3.26, 4, 0.012	3.27, 4, 0.008
M-C _a		3.34, 4, 0.008		3.33, 4, 0.012	
M-C _m	3.68, 4, 0.005	3.56, 4, 0.003	3.70, 4, 0.003	3.57, 4, 0.030	3.63, 4, 0.003
M-C _b	4.38, 8, 0.007	3.95, 4, 0.012	4.45, 8, 0.003	3.98, 4, 0.010	4.53, 8, 0.004
M-C _b		4.54, 4, 0.004		4.7, 4, 0.005	

Таким образом, методом EXAFS определены координационные числа, радиусы и факторы Дебая-Валлера координационных сфер, ближайших к металлоцентру для серии комплексов, сходных по геометрии локального атомного окружения металла. Данные, полученные методом EXAFS сравнены с расчётными данными из геометрической оптимизации структур.

Выводы к главе 5

Анализ XANES спектров, положение и форма «белой линии», указывают на трёхвалентное состояние редкоземельных ионов в порфириновых макроциклах, что подтверждает данные, полученные методом РФЭС.

Анализ экспериментальных EXAFS - спектров и моделирование (геометрическая оптимизация) структуры РЗМ порфиринов методом теории функционала плотности продемонстрировали влияние лигандов на атомную структуру макроцикла. Согласно проведённому анализу, расстояние межатомных связей РЗМ с азотом для иттербия возрастает, в то время как для эрбия уменьшается, а длина связи эрбий – кислород уменьшается, а для иттербия не претерпевает изменений.

Показано, что анализ спектров EXAFS и теоретические расчеты методом DFT дают важную информацию о трёхмерной структуре макроциклов.

Результаты, представленные в главе 5, опубликованы в работе [117,118,120].

Заключение

В ходе выполнения данной работы проведены экспериментальные исследования электронной структуры и локальной атомной структуры редкоземельных тетраарилпорфиринов методами фотоэлектронной (РФЭС и УФС) спектроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения (EXAFS и XANES) с использованием синхротронного излучения. Результаты экспериментальных исследований анализированы совместно с теоретическими DFT расчетами. Получены следующие основные результаты:

Впервые исследованы особенности электронной структуры валентной зоны, основных уровней и локальной атомной структуры тетраарилпорфиринов Er, Yb, Lu с помощью комбинации методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения.

Установлены характерные особенности изменения электронного состояния в порфиринах после введения редкоземельного металла в центральную полость молекулы. В РФЭС спектрах, исследованных металлопорфиринов наблюдается один уширенный пик около 398,2 эВ N1s состояний, отражающий малую разность энергии связи пирро- и аза-N. А в РФЭС спектре основного уровня N1s состояния тетрафенилпорфирина отчетливо наблюдается характерная двухпиковая структура, отвечающая азоту в пиррольной группе (sp^3) 397,2 эВ и аза-группе (sp^2) 399,4 эВ соответственно. Введение атома РЗМ (Er, Yb, Lu) в центральную полость порфирина приводит к более равномерному перераспределению электронной плотности между атомами азота пиррольной и аза-группы и появлению одного уширенного пика N1s в РФЭС спектрах.

Установлено целочисленное трехвалентное состояние иттербия, эрбия и лютеция в металлопорфиринах РЗМ, с помощью наблюдения мультиплетного расщепления 4d спектров эрбия и иттербия, указывающего на электронную конфигурацию металлов в комплексах: Yb^{3+} (...4s²4p⁶4d¹⁰4f¹³5s²...) и Er^{3+} (...4s²4p⁶4d¹⁰4f¹²5s²...). Одновременно в спектрах валентной зоны присутствуют линии 4f РЗМ с мультиплетным расщеплением, что также подтверждает трёхвалентное состояние металлов в металлопорфиринах.

Анализ спектров валентной зоны металлопорфиринов и базовых тетраарилпорфиринов позволяет высказать предположение, что валентная зона данных порфиринов, образована π -, $\pi^+\sigma$ - и σ - состояниями порфириновых макроциклов, и 4f состояниями РЗМ металлопорфиринов, что согласуется с результатами квантово-механического моделирования электронной структуры порфириновых комплексов.

Впервые методом резонансной фотоэлектронной спектроскопии определено положение 4f состояний металла в валентной зоне иттербиевых металлопорфиринов при энергии связи 12,1 и 8,2 эВ, что соответствует трёхвалентному иттербию.

С помощью анализа XANES спектров получено независимое дополнительное доказательство целочисленного трёхвалентного состояния эрбия, иттербия и лютеция.

Смещение положения «белой линии» в металлокомплексах после бромирования указывает на изменения структуры порфиринового кольца. Согласно, анализу экспериментальных EXAFS спектров и моделированию структур РЗМ порфиринов с последующей геометрической оптимизацией методом теории функционала плотности показали изменение структуры макроцикла при бромировании: длина межатомной связи металла с азотом для иттербия возрастает, в то время как для эрбия уменьшается.

Показано, что совместный анализ спектров EXAFS с теоретическими расчетами методом DFT обеспечивают важную информацию о трёхмерной структуре макроциклов.

Установлено частичное разрушение металлопорфиринов иттербия с лигандами брома при термическом воздействии в сверхвысоком вакууме. При нагреве до 150 °С в РФЭС спектрах N1s уровней Yb(acac)TPPBr₈ после прогрева проявляется дополнительная двухпиковая структура N1s, демонстрирующая разрушение макроцикла. Анализ спектров уровня Br3d подтверждает частичное разрушение молекулы. В то же время тетрафенилпорфирин и его иттербиевый

комплекс продемонстрировали устойчивость к термическому воздействию в сверхвысоком вакууме и возможность конгруэнтного испарения.

Список публикаций по теме диссертации

Статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных WoS и SCOPUS:

- Электронная структура и термостабильность редкоземельных металлопорфиринов на основе иттербия / Р.Н. Можчиль, А.М. Ионов, А.П. Менушенков и др. // Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и Нейтронные Исследования. – 2017. – № 5, – С. 41–47.
- Electronic and atomic structure studies of rare-earth metalloporphyrins by XAFS / R.N. Mozhchil, A.P. Menushenkov, A.M. Ionov et al. // Physics Procedia. – 2015. – Vol. 71. – P. 318–322.
- Electronic, local atomic structure of lutetium tetraphenylporfyrin: XPS and XAFS spectroscopy studies / R. Mozhchil, A. Ionov, S. Bozhko, V. Bozhko et al. // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – 1238(1).
- Особенности электронной и локальной атомной структуры эрбиевых комплексов тетрафенилпорфирина: анализ данных РФЭС и XAFS спектроскопии / Р.Н. Можчиль, А.М. Ионов, С.И. Божко и др. // Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и Нейтронные Исследования. – 2022. – принята в печать.
- РФЭС исследования несимметричных тетрафенилпорфиринов и их иттербиевых комплексов / Р.Н. Можчиль, А.П. Менушенков, А.М. Ионов и др. // Macroheterocycles. – 2015. – Vol. 8, № 3, – С. 252–258.
- Synthesis and Spectroscopic Studies of Bismuth(III) Iodide Porphyrins / T.A. Ageeva, R.N. Mozhchil, V.D. Rummyantseva et. al. // Macroheterocycles. – 2018. – Vol. 11, № 2, – С.155–161.
- Синтез, особенности электронной структуры и исследование стабильности иттербиевых комплексов тетрафенилпорфирина методами фотоэлектронной спектроскопии и термогравиметрии / Р.Н. Можчиль, В.Д. Румянцева, А.М. Ионов и др. // Тонкие химические технологии. – 2016. – Т.11, №6, – С. 75–82.

- Synthesis and study of rhenium(IV) disulphide / A.M. Ionov, M.R. Kobrin, R.N. Mozhchil, et al. // Fine Chemical Technologies. – 2017. – Vol. XII, № 6, – С.83–90.

Глава в книге:

- Microwave Synthesis and Electronic Structure Studies of Lanthanide Tetraarylporphyrin Complexes / A.S. Gorshkova, S.V. Gorbachev, E.V. Kopylova [et al.]; Apple Academic Press.: Chemical and Biochemical Technology Materials. Processing, and Reliability. Chapter 10. 2014. – 375 p.

Доклады на конференциях:

- Р.Н. Можчиль, А.М. Ионов, С.И. Божко, В.Д. Румянцева. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия молекулярных металлокомплексов порфиринов с металлами с различными заполненными f оболочками. Объединённая конференция «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике». г. Черноголовка, 13-17 сентября 2021 г.
- А.С. Горшкова, Д.В. Голубев, А.М. Ионов, Р.Н. Можчиль, В.Д. Румянцева, В.В. Фомичев. Синтез и спектроскопические исследования рениевых комплексов порфиринов спектроскопия координационных соединений. Сборник научных трудов. XVII Международной конференции. г. Краснодар, 10–13 сентября 2020 г.
- D.V. Golubev, A.S. Gorshkova, A.M. Ionov et al. Спектроскопическое исследование комплексов титанила и ванадила с этиопорфирином. II XVI Международная конференция. г. Краснодар, г. Туапсе, 16 – 21 сентября 2019 г.
- R. Mozhchil, A. Ionov, S. Bozhko, V. Bozhko, V. Rummyantseva, A. Trigub, A. Menushenkov. Electronic, local atomic structure of lutetium tetraphenylporphyrin: XPS and XAFS spectroscopy studies Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь. материалы XXIII Всероссийской конференции с международным участием. г. Воронеж, 1–4 октября 2019 г.

- S.I. Bozhko, A.M. Ionov, R.N. Mozhchil. Metalloporphyrins: electronic structure, bonding and self-assembling onto surfaces. International Conference Nanotechnology. India, s. Aligarh Nano-V, 12-15 march 2016 y.
- R.N. Mozhchil, A.P. Menushenkov, A.M. Ionov, S.I. Bozhko, V.D. Rummyantseva, A.L. Trigub. Electronic and atomic structure studies of rare earth metalloporphyrins by XAFS. 18th Conference on Plasma-Surface Interactions. Moscow, Russian Federation, 5-6 February 2015 y.
- A.M. Ionov, V.D. Rummyantseva, A.S. Gorshkova, R.N. Mozhchil. Microwave Synthesis and X-ray photoelectron spectra of Lanthanide Tetraarylporphyrin Complexes. XV International Scientific Conference “High-Tech in Chemical Engineering-2014” Moscow 2014 y.
- Р.Н. Можчиль, А.А. Ярославцев, А.П. Менушенков, А.М. Ионова, С.И. Божко, В.Д. Румянцев. Спектры рентгеновского поглощения (XAFS) редкоземельных металлопорфиринов. Научная сессия НИЯУ МИФИ-2014, Москва, с 27 января по 01 февраля 2014 г.
- Р.Н. Можчиль, А.А. Ярославцев, А.П. Менушенков, А.М. Ионов, С.И. Божко, В.Д. Румянцева, А.Л. Тригуб. Исследования редкоземельных металлопорфиринов методом рентгеновского поглощения (XAFS); XII Курчатовская молодежная научная школа, Москва, 28-31 октября 2014 г.
- Р.Н. Можчиль, А.А. Ярославцев, А.П. Менушенков, А.М. Ионов, С.И. Божко, В.Д. Румянцева. Исследование РЗМ металлопорфиринов методом XAFS. Научная сессия НИЯУ МИФИ-2015, Москва, 16-20 февраля 2014 г.
- А.М. Ионов, С.И. Божко, Р.Н. Можчиль, А.П. Менушенков, В.Д. Румянцева; Электронная структура редкоземельных металлопорфиринов; IV Международная научная конференция «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» NANSYS-2013, Киев, 18-22 ноября 2013 г.
- А.М. Ионов, А.П. Менушенков, В.Д. Румянцева, Р.Н. Можчиль, С.И. Божко; Электронная структура и термостабильность металлопорфиринов на основе

иттербия; 11-я Курчатовская молодёжная научная школа НИЦ «Курчатовский Институт» Москва, 12-15 ноября 2013 г.

- Р.Н. Можчиль, А.М. Ионов, А.П. Менушенков, В.Д. Румянцева, С.И. Божко. Электронная структура редкоземельных металлопорфиринов; X Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» Кубанский государственный университет, Туапсе, Россия. 22 - 28 сентября 2013 г.
- Р.Н. Можчиль. Исследование электронной структуры тетрафенилпорфиринов методами электронной спектроскопии; Научная сессии НИЯУ МИФИ-2012, Москва, с 30 января по 4 февраля 2012 г.
- R.N. Mozhchil. Electronic structure of Yb based metalloporphyrines: photoemission studies; International Student Conference in Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Peterhof, November 14-18, 2011 y.
- Р.Н. Можчиль. Исследование электронной структуры Yb металлопорфиринов методом фотоэлектронной спектроскопии; 15-я Международная телекоммуникационная конференция молодых ученых и студентов «Молодежь и наука», <http://mn2011.merphi.ru>, декабрь 2011 г.

Благодарности.

Автор выражает свою признательность и благодарность Алексею Павловичу Менушенкову за научное руководство, Ионову Андрею Михайловичу за неоценимую помощь при написании данной работы, а также всему коллективу лаборатории спектроскопии поверхности полупроводников, на базе которой проводилась основная часть исследований, в том числе С. И. Божко.

Автор благодарит В. Д. Румянцеву за предоставление образцов, обсуждение результатов и консультации по данным образцам.

А. Л. Тригуба за помощь в исследовании и анализе данных по XAS.

А. С. Ксёнза за помощь в квантово-механических расчётах и их обсуждение.

Список цитируемой литературы.

1. Демяновский, С.Я. Курс органической и биологической химии / С.Я. Демяновский – М. : Советская наука, 1952. – 464 с.
2. Ениколопян, Н.С. Порфирины: структура, свойства, синтез / Н.С. Ениколопян – М. : Наука, 1985. – 333 с.
3. Гуринович, Г.П. Спектроскопия порфиринов / Г.П. Гуринович, А.И. Севченко, К.Н. Соловьев // Успехи физических наук. – 1963. – С. 173–174.
4. Structural, Optical and Photophysical Properties of Nickel (II) Alkylthioporphyryns: Insights from Experimental and DFT / TDDFT Studies / A. Rosa, G. Ricciardi, E.J. Baerends [et al.] // Inorg. Chem. – 2005. – Vol. 44, № 19. – P. 6609–6622.
5. Ray, P.C. Nonlinear optical properties of highly conjugated push–pull porphyrin aggregates: Role of intermolecular interaction / P.C. Ray, J. Leszczynski // Chem. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 419, № 4. – P. 578–583.
6. Data Storage Studies on Nanowire Transistors with Self–Assembled Porphyrin Molecules / C. Li, J. Ly, B. Lei [et. al.] // J. Phys. Chem. B. – 2004. – Vol. 108, № 28. – P. 9646–9649.
7. Balzani, V. Processing energy and signals bimolecular and supramolecular systems / V. Balzani, A. Credi, M. Venturi // Chem. Eur. J. – 2008. – Vol. 14, № 1. – P. 26–39.
8. Probing flexibility in porphyrin–based molecular wires using double electron electron resonance / J.E. Lovett, M. Hoffmann, A. Cnossen [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – Vol. 131, № 38. – P. 13852–13859.
9. Single molecule conductance of porphyrin wires with ultra–low attenuation / G. Sedghi, K. Sawada, L.J. Esdaile [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – Vol. 130, № 27. – P. 8582–8583.
10. Lanthanide–porphyrin hybrids: from layered structures to metal–organic frameworks with photo physical properties / J. Demel, P. Kubát, F. Millange [et al.] // Inorg. Chem. – 2013. – Vol. 52, № 5. – P. 2779–2786.

11. Peumans, P. Small molecular weight organic thin-film photodetector sand solar cells. / P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 93, № 7. – P. 3693–3723.
12. Higher metal-ligand coordination in the catalytic site of cobalt-substituted *Thermoanaerobacter brockii* alcohol dehydrogenase lowers the barrier for enzyme catalysis / O. Kleifeld, L. Rulek, O. Bogin [et al.] // *Biochemistry.* – 2004. – Vol. 43, № 22. – P. 7151–7161.
13. Modak, A. Porphyrin based porous organic polymer as bi-functional catalyst for selective oxidation and Knoevenagel condensation reactions / A. Modak, J. Mondal, A. Bhaumik // *Appl. Catal., A.* – 2013. – Vol. 459. – P. 41–51.
14. Spotting Biomarkers of Pulmonary Tuberculosis in Human Exhaled Breath Using Porphyrin Based Sensor Array / R. Pal, A. Ghonday, S.D. Bhutia, [et al.] // *Int. J. Bioassays.* – 2013. – Vol. 2, № 7. – P. 1019–1023.
15. Тригуб, А.Л. Исследование локальной атомной и электронной структуры комплексов переходных металлов с порфиринами и их аналогами методами рентгеноабсорбционной спектроскопии: Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: 01.04.07. НИЦ «Курчатовский Институт», Москва, 2014. 141 с.
16. Frischmann, P.D. Powering the future of molecular artificial photosynthesis with light-harvesting metallosupramolecular dye assemblies / P.D. Frischmann, K. Mahata, F. Würthner // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – Vol. 42, № 4. – P. 1847–1870.
17. Ragoussi, M.E. Tuning the Electronic Properties of Porphyrin Dyes: Effects of meso Substitution on Their Optical and Electrochemical Behaviour / M.E. Ragoussi, G. de la Torre, T. Torres // *Eur. J. Org. Chem.* – 2013. – Vol. 2013, № 14. – P. 2832–2840.
18. Димеризация, агрегация и люминесцентные свойства комплексов палладия(II) и платины(II) с мезо-тетракис(4-карбоксифенил)порфирином / В.В. Васильев, С.М. Борисов, Ю.О. Чубарова, В.Д. Румянцева // *Журнал Неорганической Химии.* – 2003. – Т. 48. №3. – С. 455 – 461.

19. Ronald, H. Unifit for Windows Spectrum Processing, Analysis and Presentation Software for XPS and XAS / H. Ronald // Germany, 2014
20. Briggs, D. Handbook of X-ray Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy / D. Briggs // London, 1977, p. 49.
21. MagicPlot User Guide, Magicplot Systems, LLC MagicPlot.com, 2016.
22. Using XPSPEAK Version 4.1 November – 2000 – P. 17.
23. О возможности инфракрасной люминесцентной диагностики злокачественных опухолей волоконно-лазерными методами с использованием иттербиевых комплексов природных порфиринов / В.И. Чиссов, Г.М. Сухин, В.В. Григорьянц [и др.] // Химиотерапия опухолей в СССР. – 1989. – № 53. – С.137–143.
24. Fast electronic relaxation in lanthanide porphyrins / M.P. Tsvirko, G.F. Stelmakh, V.E. Pyatosin [et al.] // Chem. Phys. – 1986. – Vol. 106. – P. 467–476.
25. Werts, M.H.V. Near-infrared luminescent label sand probes based on lanthanide ion sand their potential for applications in bioanalytical detection and imaging / M.H.V. Werts // Lanthanide Luminescence. Springer Series on Fluorescence. – 2011. – V. 7. – P. 133–159.
26. Miller, A. Nonlinear Optical Materials and Devices // A. Miller, K.R. Welford, B.D. Eds // Applications in Information Technology Kluwer. : The Netherlands, – 1995. – P. 379.
27. Anderson, H.L Synthesis and Third-Order Nonlinear Optical Properties of a Conjugated Porphyrin Polymer / H.L. Anderson // Angew. Chem., Int. Ed. – 1994 – Vol. 33, – P. 655–657.
28. Electronic Stark Effect Studies of a Porphyrin-Based Push-Pull Chromophore Displaying a Large First Hyperpolarizability: State-Specific Contributions to β / L. Karki, F.W. Vance, J.T. Hupp [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1998. – Vol. 120, Iss. 11, – P. 2606–2611.

29. Gust, D. Photosynthetic Model Systems / D. Gust, T.A. Moore // Topics in Current Chemistry. – 1991. – Vol. 159 – P. 103–152.
30. Синтез платиновых металлопорфиринов и исследование электронной структуры комплексов методами фотоэлектронной спектроскопии / А.И. Белогорохов, С. И. Божко, А. М. Ионов [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 12. – С. 18–23.
31. Light-driven production of ATP catalysed by FOF1-ATP synthase in an artificial photosynthetic membrane / G. Steinberg-Yfrach, J.L. Rigaud, E. Durantini [et al.] // Nature. – 1998. – Vol. 392. – P. 479–482.
32. Scanning Tunneling Microscopy, Orbital-Mediated Tunneling Spectroscopy, and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of Metal(II) Tetraphenylporphyrins / L. Scudiero, D.E. Barlow, U. Mazur, K.W. Hipps // Deposited from Vapor J. Am. Chem. Soc. – 2001. – Vol. 123 – Iss. 17. – P. 4073–4080.
33. Scanning Tunneling Microscopy, Orbital-Mediated Tunneling Spectroscopy, and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of Nickel(II) Octaethylporphyrin Deposited from Vapor / L. Scudiero, D.E. Barlow, U. Mazur, K.W. Hipps // J. Phys. Chem. B. – 2002. – Vol. 106. – P. 996–1003.
34. Улахович Н.А. Комплексы металлов в живых организмах / Н.А. Улахович // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – №8, – С. 27–32.
35. Ломова, Т.Н. Основа синтеза и механизмы химических превращений порфиринов и их аналогов / Ломова Т.Н. // Иваново. ИГХТУ. – 2006. – С. 77.
36. Сравнительный анализ влияния фото и термоактивации на сенсорные свойства пленок этиопорфирина кобальта (II). / М.А. Гольдштрах, С.Г. Дорофеев, А.А. Ищенко, Ю.М. Киселёв, Н.Н. Кононов // Журнал Физической Химии. – 2009. – Т. 83, № 10, – С. 1960–1965.
37. Василенко, Ю.К. Биологическая химия. / Ю.К. Василенко. – М.: Высш. Шк., 1978. – 381 с.

38. Березин, Б.Д., Металлопорфирины. / Б.Д. Березин, Н.С. Ениколопян. – М.: Наука, 1988. – 160 с.
39. Роуз, С. Химия жизни / С Роуз. – М.: Мир, 1969. – 310 с.
40. Синтез платиновых металлопорфиринов и исследование электронной структуры комплексов методами фотоэлектронной спектроскопии / А.И. Белогорохов, С.И. Божко. А.М. Ионов. [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, Снхротронные и Нейтронные Исследования. – 2009. – № 12, – С. 18–23.
41. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Porphycenes: Charge Asymmetry Across Low-Barrier Hydrogen Bonds / A. Ghosh, J. Moulder, M. Bröring, E. Voge // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – Vol. 40, № 2 – P. 431–434.
42. Березин, Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина / Б.Д. Березин. – М.: Наука, 1978. – 250 с.
43. Тарасевич, М.Р. Электрохимия порфиринов / М.Р. Тарасевич, К.А. Радюшкина, В.А. Богдановская. – М.: Наука, 1991. – 312 с.
44. Ениколопян, Н.С. Металлокомплексы порфириновых и азапорфириновых соединений как катализаторы реакций окисления молекулярным кислородом / Н.С. Ениколопян, К.А. Богданова, К.А. Аскарлов // *Успехи химии.* – 1983. – Т.52. №1. – С.20–42.
45. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / К.А. Аскарлов, Б.Д. Березин, Е.В. Быстрицкая [и др.]; М.: Наука, 1987. – 384 с.
46. Никольский, Б.П. Справочник химика / Б.П. Никольский, В.А. Рабинович. Москва– Ленинград.: Химия, 1964. – 1162 с.
47. Равделя, А.А. Краткий справочник физико–химических величин. 9–е издание /А.А. Равдель, А.М. Понаморов. – СПб.: Спец. литература, 1999. – 232с.
48. Dolphin, D. The Porphyrins / D. Dolphin // *Structure and Synthesis, Part A.* – 1978. – Vol. 1. – P.471–474.

49. Gouterman, M. Optical spectra and electronic structure of porphyrins and related rings / M. Gouterman // *The Porphyrins*. N.Y., San Francisco, London: Academic Press. – 1978. – Vol. 3. – P. 1–156.
50. Spectroscopic properties of porphyrins and effect of lanthanide ions on their luminescence efficiency / R. Wiglusz, J. Legendziewicz, A. Graczyk [et al.] // *J. Alloys & Compounds*. – 2004. – Vol. 380 – P. 396–404.
51. Paramagnetic metalloporphyrins as potential contrast agents in NMR imaging / C. Chen, J.S. Cohen, C.E. Myers, M. Sohn // *FEBS Lett.* – 1984. – Vol. 168. – P. 70–74.
52. Optical detection of the lanthanoid ion contraction by internal charge–transfer absorption of rare–earth bisporphyrinate double–deckers / J.W. Buchler, K. Elsässer, M. Kihn–Boyulinski [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – Vol. 321. – P. 94–104.
53. Lv, T. Near-infrared emission of lanthanide(III) texaphyrin complexes / T. Lv, W. Sun // *J. Inorg. Organometallic Polymers & Materials*. – 2012. – P. 200–205.
54. Lanthanide complexes with acetylacetonate and 5,10,15,20–tetra[para–(4–fluorobenzoyloxy)–meta–ethyloxy]–phenylporphyrin / Z.X. Zhao, T.F. Xie, D.M. Li [et al.] // *Synthetic Metals*. – 2001. – Vol. 123. – P. 33–38.
55. Wong, C.P. Lanthanide porphyrin complexes. A potential new class nuclear magnetic resonance dipolar probe / C.P. Wong, R.F. Venteicher, W. De W. Horrocks // *J. Am. Chem. Soc.* – 1978. – Vol. 96., № 22. – P. 7149–7150.
56. Lanthanide complexes with acetylacetone and 5–(4–nitrophenyl)–10,15,20–triphenylporphyrin ligands / D.M. Li, G.F. Lui, T.S. Shi [et al.] // *Chin. Chem. Lett.* – 1999. – Vol. 10, № 2. – P. 183–184.
57. Electroluminescence in conjugated polymers / R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes [et al.] // *Nature*. – 1999. – Vol. 397. – P. 121–128.
58. Heege, A.J. Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials / A.J. Heege // *Rev. Mod. Phys.* – 2001. – Vol. 73. – P. 681–700.

59. Near-infrared electroluminescence from conjugated polymer/lanthanide porphyrin blends / B.S. Harrison, T.J. Foley, J. Shim [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 79. – P. 3770–3772.
60. Foley, T.J. Synthesis of Ln(III) chloride tetraphenylporphyrin complexes / T.J. Foley, K.A. Abboud, J.M. Boncella // *Inorg. Chem.* – 2002. – Vol. 41. – P. 1704–1706.
61. Direct synthesis of a Metalloporphyrin Complex on a Surface. / J.M. Gottfried, K. Flechtner, A. Kretschmann [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128, Iss. 17. – P. 5644–5645.
62. Ab-initio calculations and STM observations of tetrapyrridil and Fe(II)–tetrapyrridil-porphyrin molecules on Ag (111) / L.A. Zotti, G. Teobaldi, W.A. Hofer [et. al.] // *Surface Science.* – 2007. – Vol. 601, Iss. 12. – P. 2409–2414.
63. Interface formation between C60 and diethynyl-Zn-Porphyrin investigated by SR-induced photoelectron and near-edge X-ray absorption (NEXAFS) spectroscopies / G. Polzonetti, C. Battocchio, A. Goldoni [et al.] // *Chemical Physics.* – 2004. – Vol. 297, Iss. 1–3. – P. 307–314.
64. Molecular orientations, electronic properties and charge transfer timescale in a Zn-porphyrin/C70 donor-acceptor complex for solar cells / P. Vilmercati, C.C. Cudi, R. Larciprete [et al.] // *Surface Science.* – 2006. – Vol. 600, Iss. 18. – P.4018–4023.
65. Noboru, N. Post-assembly insertion of metal ions into thiol-derivatized porphyrin monolayers on gold / N. Nishimura, M. Ooi, K. Shimazua [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 1999. – Vol. 473, Iss. 1–2. – P. 75–84.
66. Röntgen, W.C. On a New Kind of Rays / W.C. Röntgen // *Nature.* – 1996. – V 53, № 1369. – P. 274–276.
67. De Groot, F.M.F. Ligand and metal X-ray absorption in transition metal complexes / F.M.F. De Groot // *Inorg. Chim. Acta.* – 2008. – Vol. 361, № 4. – P. 850–856.
68. Cheng, F. XPS, TOF-SIMS, NEXAFS, and SPR characterization of nitrilotriacetic acid-terminated self-assembled monolayers for controllable

- immobilization of proteins / F. Cheng, L.J. Gamble, D.G. Castner // *Anal. Chem.* – 2008. – Vol. 80, № 7. – P. 2564–2573.
69. McArthur, S.L. Applications of XPS in bioengineering / S.L. McArthur // *Surf. Interface Anal.* – 2006. – Vol. 38, № 11. – P. 1380–1385.
70. Ab initio theory and calculations of X-ray spectra / J.J. Rehr, J.J. Kas, M.P. Prange [et al.] // *C. R. Physique.* – 2009. – Vol. 10, № 6. – P. 548–559.
71. Сих, М.П. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / М.П. Сих, Д. Бриггс. – М.: Мир, 1987. – 598 с.
72. Вудраф, Д. Современные методы исследования поверхности. / Д. Вудраф, Т. Делчар.– М.: Мир, 1989. – 540 с.
73. Фельдман, Л. Основы анализа поверхности и тонких пленок / Л. Фельдман, Д. Майер.– М.: Мир, 1989. – 564 с.
74. Hufner, S. Photoelectron Spectroscopy, Springer Series in Solid-State Sciences 82, / S. Hufner. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995. – 515 p.
75. Шульман, А.Р. Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела. / А.Р. Шульман, С.А. Фридрихов.– М.: Наука, 1977. – 551 с.
76. Luth, H. Surface and Interfaces of Solids, Second Edition / H. Luth. – Berlin.: Springer Verlag, Heidelberg, 1993. – 487 p.
77. Черепин, В.Т. Методы и приборы для анализа материалов. / В.Т. Черепин, М.А. Васильев. – Киев.: Наукова думка, 1982. – 400 с.
78. Харламова, М.В. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия / М.В. Харламова –М.: методическое пособие, МГУ им. Ломоносова 2010. – 209с.
79. Development of methods of EXAFS spectroscopy on synchrotron radiation beams: Review / V.L. Aksenov, M.V. Koval'chuk, Y. Kuz'mina [et al.] // *Crystallogr. Reports.* – 2006. – Vol. 51, № 6. – P. 908–935.
80. Siegbahn, K. ESCA applied to free molecules / K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson [et al.]; North-Holland.: Amsterdam, 1969. – 207p.

81. Hendrickson, D.N. Nitrogen 1s electron binding energies. Correlations with molecular orbital calculated nitrogen charges / D.N. Hendrickson, J.M. Hollander, W.L. Jolly // *Inorg. Chem.* – 1969 – Vol. 8, Iss. 1. – P. 2642–2647.
82. Beamson, G. High Resolution XPS of Organic Polymers the Scienta ESCA300 / G. Beamson and D. Briggs // *J. Chem. Educ.* – 1993. – Vol. 70, Iss. 1. – A25
83. Rehr, J.J. New developments in the theory and interpretation of X-ray spectra based on fast parallel calculations / J.J. Rehr, A.L. Ankudinov // *J. Synchrotron Rad.* – 2002. – Vol. 10, № 1. – P. 43–45.
84. X-ray Absorption: Principles Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES / D.C. Koningsberger, R. Prins, A. Bianconi [et al.]. John Wiley & Sons, 1988. – 688 p.
85. Sayers, D. New Technique for Investigating Noncrystalline Structures: Fourier Analysis of the Extended X-Ray-Absorption Fine Structure / D. Sayers, E. Stern, F. Lytle // *Phys. Rev. Lett.* – 1971. – Vol. 27, № 18. – P. 1204–1207.
86. Newville, M. EXAFS analysis using FEFF and FEFFIT / M. Newville // *J. Synchrotron Rad. International Union of Crystallography.* – 2001. – Vol. 8, № 2. – P. 96–100.
87. George, G.N. EXAFSPACK. URL: / G.N. George, I. Pickering. <http://www-ssrl.slac.stanford.edu/exafspak.html> C/ 1 (3v).
88. Filipponi, A. GNXAS: a software package for advanced EXAFS multiple-scattering calculations and data analysis / A. Filipponi, A.D.I. Cicco // *TASK Q.* – 2000. – Vol. 4, – P. 575–669.
89. Near-edge x-ray-absorption fine structure of Pb: A comparison of theory and experiment / M. Newville, P. Līviņš, Y. Yacoby [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1993. – Vol. 47, № 21. – P. 14126–14131.
90. Ravel, B. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT / B. Ravel, M Newville. // *J. Synchrotron Rad.* – 2005. – Vol. 12, № 4. – P. 537–541.

91. EXAFS Spectroscopy at Synchrotron–Radiation Beams / V.L. Aksenov, A.Y. Kuzmin, J. Purans, S.I Tyutyunnikov // *Physics of Particles and Nuclei*. – 2001. – Vol. 32, № 6. – P. 1–33.
92. Романова, Н.Н. Микроволновое облучение в органическом синтезе / Н.Н. Романова, А.Г. Гравио, Н.В. Зык // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74, № 11. – С. 1059–1105.
93. Operators Manual 309–36 Manchester, – M17 1GP, UK 324p.
94. Зыкин, М.А. EXAFS- и XANES-спектроскопия, методическая, / М.А. Зыкин, Я.В. Зубавичус. – МГУ им. М. В. Ломоносова, : Москва, 2011. – 51с.
95. StudFiles // интернет ресурс URL: <http://www.studfiles.ru/preview/1725349/page:10/> C10 (14v)
96. Peisert, H. Electronic structure of partially fluorinated copper phthalocyanine (CuPCF₄) and its interface to Au (100) / H. Peisert, M. Knupfer, J. Fink // *Surface Science* – 2002. – Vol. 515. – P. 491–498.
97. Kenneth T.P Heteroepitaxial copper phthalocyanine on Au (100) studied by high–resolution X-ray photoelectron spectroscopy / T.P. Kenneth, M. Alfred, K. Kamil [et al.] // *Surface Science*. – 2003. – Vol. 529 – P. L285–L292.
98. Можчиль Р.Н. Исследование электронной структуры иттербиевых металлопорфиринов методами электронной спектроскопии: Дипломная работа, МИФИ, факультета Т, Москва, 2012. – 85 с.
99. Beamson, G. High resolution XPS of Organic Polymers / G. Beamson, D. Briggs – John Wiley & Sons ltd.: England, 1992. – 295 p.
100. Vincent, C.B. Handbooks of monochromatic XPS spectra, XPS International / C.B. Vincent. LLC.: California, USA 2004.– 969 p.
101. Photoemission study of interface formation between ytterbium and tris–(8–hydroxyquinoline) aluminum / J.X. Tang, S.W. Tong, C.S. Lee [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 2003. – Vol. 380. – P. 63–69.
102. Occupied and unoccupied states of the organic infrared emitters Yb- and Er-tris(8-hydroxyquinoline) studied by photoemission and X–ray Absorption / R.I.R.

- Blyth, J. Thompson, V. Arima [et al.] // *Synthetic Metals*. – 2004. – Vol. 142. – P. 293–298.
103. Synthesis and Spectroscopic Studies of Bismuth(III) Iodide Porphyrins / T.A. Ageeva, D.V. Golubev, A.S. Gorshkova [et al.] // *Macroheterocycles* – 2018. – Vol. 11. – Iss. 2. – P. 155–161.
104. Synthesis and study of rhenium(IV) disulphide/ A.M. Ionov, M.R. Kobrin, R.N. Mozhchil [et al.] // *Fine Chemical Technologies*. – 2017. – Vol. 12. – Iss. 6. – P. 83–90.
105. Синтез и спектроскопические исследования рениевых комплексов порфиринов / А.С. Горшкова, Д.В. Голубев, А.М. Ионов // Сборник научных трудов: XVII Международной конференции г. Краснодар. – 2020. – С. 276–277.
106. Mermin, D. Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas / D. Mermin // *Phys. Rev.* – 1965. – Vol. 137. – A1441.
107. Hohnberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohnberg, W. Kohn. // *Phys. Rev.* – 1964 – Vol. 136. – B864.
108. Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L.J. Sham // *Phys. Rev.* – 1965 – Vol. 140. – A1133.
109. Ксёنز, А.С. Расчёт кристаллической и электронной структуры органических молекул и кристаллов в приближении DFT : Курсовая работа, МГУ им. М. В. Ломоносова, Черноголовка, 2012
110. Kresse, G. VASP the GUIDE / G. Kresse, M. Marsman, J. Furthmuller. Vienna, 2014. – 189 p.
111. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko [et al.] // *Phys. Rev.* – 1992. – B 46, – P. 6671.
112. Квантово-химическое моделирование электронной структуры и химической связи в тетрапиридилпорфиринах / А.А. Волыхов, С.И. Божко, В.С. Божко [и др.] // доклад РСНЭ–НБИК 2009.

113. РФЭС исследования несимметричных тетрафенилпорфиринов и их иттербиевых комплексов / Р.Н. Можчиль, А.П. Менушенков, А.М. Ионов [и др.] // *Macroheterocycles*. – 2015. – Т. 8, № 3. – С. 252–258.
114. Синтез, особенности электронной структуры и исследование стабильности иттербиевых комплексов тетрафенилпорфирина методами фотоэлектронной спектроскопии и термогравиметрии / Р.Н. Можчиль, В.Д. Румянцева, В.С. Божко [и др.] // *Тонкие химические технологии*. – 2016. – Т.11, №6 – С. 75–82.
115. Электронная структура и термостабильность редкоземельных металлопорфиринов на основе иттербия / Р.Н. Можчиль, А.М. Ионов, С.И. Божко [и др.] // *Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и Нейтронные Исследования*. – 2017. – № 5, – С. 41–47.
116. Microwave Synthesis and Electronic Structure Studies of Lanthanide Tetraarylporphyrin Complexes: / A.S. Gorshkova, S.V. Gorbachev, E.V. Kopylova [et al.]; Apple Academic Press.: *Chemical and Biochemical Technology Materials. Processing, and Reliability*, Chapter 10. 2014. – 375 p.;
117. Особенности электронной и локальной атомной структуры эрбиевых комплексов тетрафенилпорфирина: анализ данных РФЭС и XAFS спектроскопии / Р.Н. Можчиль, А.М. Ионов, С.И. Божко [и др.] // *Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и Нейтронные Исследования*. – 2022 – принята в печать.
118. Electronic, local atomic structure of lutetium tetraphenylporfyrin: XPS and XAFS spectroscopy studies / R.N. Mozhchil, A.M. Ionov, S.I. Bozhko [et al.] // *J. Phys.: Conf.* – 2019 – Ser. 1238 012002.
119. XAFS Study on the Trace Amounts of Ytterbium Ions Incorporated in Calcium Carbonate Crystal / H. Tsuno, H. Kagi, Y. Takahashi [et al.] // *Physica Scripta*. – 2005. – Vol. T115, – P. 897–900.
120. Electronic and atomic structure studies of rare–earth metalloporphyrins by XAFS / R.N. Mozhchil, A.P. Menushenkov, A.M. Ionov [et al.] // *Physics Procedia*. – 2015. – V71, – P. 318–322.

Приложение №1

Таблица 4.1. Параметры разложения спектров области N1s для TPP, TPPBr₈ и Py3P

Пик	TPP		TPPBr ₈		Py3P		
	N	N-H	N	N-H	N	N-H	Ph-N
E _c (эВ)	399.4	397.2	399.3	397.1	397.5	399.6	398.7
Площ. %	52.7	47.3	53	47	14.4	48.6	36.9
FWHM	1.6	1.6	1.6	1.7	0.8	0.9	1.1

Таблица 4.2. Параметры разложения спектров области N1s для Yb(acac)TPPBr₈ и Yb(acac)TPP

Пик	Yb(acac)TPPBr ₈		Yb(acac)TPP	
	Yb4p	N1s	Yb4p	N1s
E _c (эВ)	400.3	398.3	400.1	398.1
Площ. %	42.4	57.6	42.8	57.2
FWHM	2.3	1.6	3.15	1.65

Таблица 4.3. Параметры разложения спектров области N1s для Yb(acac)Py3PP, Yb(acac)TkorPP, Er(acac)TPP, Er(acac)TPPBr8 и Lu(acac)TPP

Пик	Yb(acac)Py3PP			Yb(acac)TkorPP	Er(acac)TPP	Er(acac)TPPBr ₈	Lu(acac)TPP		
	Yb4p	N1s	N _{Py}	N1s	N1s	N1s	N1s	N-H	N
E _c (эВ)	399.5	398.15	398.7	398.16	398.3	398.2	397.8	397.6	399.7
Площ. %	41	45.4	13.6	100	100	100	49	26	25
FWHM	3	0.85	1.3	0.89	0.93	1.2	0.8	1.2	1.2

Таблица 4.4. Параметры разложения линии C1s для Yb(acac) и Er(acac)

Соединение	Yb(acac)					Er(acac)				
	C=O	-C-	-CH ₃	CO/CO ₂ загр.	CH/CH ₃ загр.	C=O	-C-	-CH ₃	CO/CO ₂ загр.	CH/CH ₃ загр.
E _c , эВ	284.2	284.9	286.3	285.7	283.2	284.3	285	286.5	285.7	283.4
FWHM, эВ	1.5	1.2	1.7	2.2	1.2	1.3	1	1.15	2	1.5
Площадь %	37.5	18.5	35	5	4	35	17	29	6.5	12.5
Кол-во атомов ед./%	2/40	1/20	2/20	-	-	2/40	1/20	2/40	-	-

Таблица 4.5. Параметры разложения пика C1s для ТРР

Пик	-C ₆ H ₅	-C-	Пиррол	=C-N-C=	CO/CO ₂ загр.
E _c , эВ	284.7	284.3	285.2	284.7	286.9
FWHM, эВ	1.15	1.2	1.25	1.25	2.4
Площадь %	37.8	14.2	15.4	15.1	17.5
Кол-во атомов ед./%	20/45.5	8/18	8/18	8/18	-

Таблица 4.6. Параметры разложения пика C1s для РуЗР

Пик	=C-N-C=	=C=C=	-C-C-	CH/CH ₃ загр.	CO/CO ₂ загр.
E _c , эВ	285.1	285.5	283.9	284.4	287.3
FWHM, эВ	0.95	0.9	0.94	1	1.3
Площадь %	18.9	29.5	37.6	8.2	5.7
Кол-во атомов ед./%	16/40	16/40	8/40	-	-

Таблица 4.7. Параметры разложения пика C1s для Yb(асас)TPPBr₈

Пик	-C ₆ H ₅	-C-	-C-Br	-C-N	-C=O (асас)	-C- (асас)	-CH ₃ (асас)	CO/CO ₂ загр.	CH/CH ₃ загр
E _c , эВ	284.7	284.3	285.3	285.7	286.5	284.6	284.1	286.8	283.6
FWHM, эВ	1.2	1.2	1.2	1.2	1.5	1.2	1.2	2.8	1.2
Площадь %	28.6	11.6	11.6	11.6	3.2	1.4	2.6	22.4	6.9
Кол-во атомов ед	20/41	8/16	8/16	8/16	2/4.1	1/2	2/4.1	-	-

Таблица 4.8. Параметры разложения пика C1s для Yb(асас)TkorPP

Пик	-C ₆ H ₅	-C-	-CH пирро	-C-N	-C=O (асас)	-C- (асас)	-CH ₃ (асас) + загр	COO	OCH ₃ +загр	CO/CO ₂ загр.
E _c , эВ	284.7	284.3	284.9	285.2	286.3	284.5	283.9	288.7	284.1	286.7
FWHM, ЭВ	0.7	0.7	0.7	0.7	1	0.7	1	1	1.3	1.3
Площадь %	30.6	12.5	12.5	12.5	3.9	1.4	9	4.8	6.3	6.3
Кол-во атомов ед./%	20/35	8/14	8/14	8/14	2/3.5	1/1.7	-	4/7	-	-

Таблица 4.9 Результаты разложения уровня Yb4d для Yb₂O₃

Пик	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
E _c , эВ	183,8	180	186,9	191,4	193,3	200,9	204,4	198,5	196,8	206	188,5
FWHM, эВ	2,7	5	3,4	3,2	3,6	2,9	3,6	3,6	3,2	4,9	3,6
Площадь %	32,7	3,3	7,14	11,7	8,5	3,9	5,9	12,3	4,9	1,4	81

Таблица 4.10 Результаты разложения уровня Yb4d для Yb

Пик	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
E _c , эВ	183,6	182,4	186,2	191,6	193,9	201,3	204,4	198,5	196,8	188,3	180,1	189,1	177,3	195,7
FWHM, эВ	3,2	4,5	3,4	3,2	3,6	2,9	3,6	3,6	3,2	3,6	3,2	3,3	5	5
Площадь %	14,1	1,3	7,5	8	3,5	2,1	2,5	5,7	0,7	7,1	20,6	15,2	5,8	5,9

Таблица 4.11 Результаты разложения уровня Yb5p для Yb

Пик	Yb5p _{3/2} окс.	Yb5p _{1/2} окс.	Yb5p _{3/2} мет.	Yb5p _{1/2} мет.
E _c , эВ	24,2	30,3	27,4	34,1
FWHM, эВ	1,17	1,4	2,5	2,5
Площадь %	32	17	34	17

Таблица 4.12 Результаты разложения уровня Yb4d для Yb(асас)

Пик	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Е _с , эВ	183,8	180	186,9	191,4	193,3	200,9	204,4	198,5	196,8	206	188,5
FWHM, эВ	2,7	5	3,4	3,2	3,6	2,9	3,6	3,6	3,2	4,9	3,6
Площадь %	32,7	3,3	7,14	11,7	8,5	3,9	5,9	12,3	4,9	1,4	81

Таблица 4.13 Результаты разложения уровня Yb4d для Yb(асас)ТРР

Пик	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Е _с , эВ	183,8	180	186,9	191,4	193,3	200,9	204,4	198,5	196,8	206	188,5
FWHM, эВ	2,7	5	3,4	3,2	3,6	2,9	3,6	3,6	3,2	4,9	3,6
Площадь %	34,9	2,1	12,8	11,9	6,5	3,5	4,3	10	4,7	1,3	8

Таблица 4.14 Результаты разложения уровня Yb4d для Yb(асас)ТкорРР

Пик	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Е _с , эВ	183,8	180	191,4	193,3	200,9	204,4	198,5	206	188,5
FWHM, эВ	2,7	5	3,2	3,6	2,9	3,6	3,6	4,9	3,6
Площадь %	30,3	8,2	9	9,3	3,3	2,7	20	3,4	13,2

Таблица 4.15 Результаты разложения уровня Yb4d для Yb(acac)TPPBr₈

Пик	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Br3p _{3/2}	Br3p _{1/2}
E _c , эВ	184,1	180	186,9	191,4	193,3	200,9	204,4	198,5	196,8	206	182,5	189,3
FWHM, эВ	2,7	5	3,4	3,2	3,6	2,9	3,6	3,6	3,2	4,9	2,3	2,6
Площадь %	19,5	2,3	8,6	5,5	1,4	4,4	3,1	5,1	5,7	3,6	28,9	16,7

Таблица 4.16 Результаты разложения уровня Er4d для Er₂O₃

Пик	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
E _c , эВ	169,4	165,1	166,6	168,1	171,8	175,2	178,7	184,4	181,4	189,6	196,1	193,3
FWHM, эВ	2,9	2,5	2,6	2,6	3,5	4	4,3	4,3	4	4,3	4,3	4
Площадь %	5,2	10,5	21,7	10	8,5	7	9,5	7,1	8,5	4,3	2,4	5,2

Таблица 4.17 Результаты разложения уровня Er4d для Er

Пик	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
E _c , эВ	167,1	168	169,3	165,3	170,3	180,3	183,3	193,8	176,7	171,4	186,5	196,6	190,5	173,7
FWHM, эВ	0,9	1,2	1,2	1,5	2	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Площадь %	7,1	5,8	6,2	1	3,6	12,4	11,6	4,6	10,1	9,4	8,4	4,3	5,6	10,2

Таблица 4.18 Результаты разложения уровня Er4d для Er(acac)TPP

Пик	1	2	3	4	5	6	7	8
Е _c , эВ	162,6	165	166,2	168,1	171,8	175,2	178,7	179,9
FWHM, эВ	2,9	2,5	2,6	2,6	3,5	4	4,3	4,3
Площадь %	2,2	8,9	39,6	18	14,8	8,6	0,9	7,4

Таблица 4.19 Результаты разложения уровня Er4d для Er(acac)TPPBr₈

Пик	1	2	3	4	5	6	7
Е _c , эВ	162,6	165	166,2	168,1	171,8	175,2	178,7
FWHM, эВ	2,9	2,5	2,6	2,6	3,5	4	4,3
Площадь %	4,8	0,6	48,7	19	8,1	5	13

Таблица 4.20 Результаты разложения уровня Lu4d для Lu₂O₃, Lu и Lu(acac)TPP

Пик	Lu4d _{5/2}	Lu4d _{1/2}	Lu4d _{5/2}	Lu4d _{1/2}	cat.1	cat.2	Lu4d _{5/2}	Lu4d _{1/2}
	Lu ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Lu	Lu	Lu	Lu	Lu(acac)TPP	Lu(acac)TPP
Е _c , эВ	197,9	208	196,6	206,3	209,8	219	196,6	206,8
FWHM, эВ	3,8	3,9	4,9	5	8,6	8	3,3	3,3
Площадь %	60,05	39,95	49	33	7,4	10,8	44,3	31,1

Таблица 4.21 Результаты разложения уровня O1s Yb₂(асас)₃ Er₂(асас)₃

Пик	O1s в Yb ₂ (асас) ₃	O1s в CO Yb ₂ (асас) ₃	O1s в OH Yb ₂ (асас) ₃	O1s в Er ₂ (асас) ₃	O1s в CO Er ₂ (асас) ₃	O1s в OH Er ₂ (асас) ₃
E _c , эВ	531,2	532,1	536,3	531,2	531,9	535,7
FWHM, эВ	1,5	1,6	1,7	1,3	1,3	1,3
Площадь %	68,7	26,5	4,8	73,3	19,9	6,8

Таблица 4.22 Результаты разложения уровня O1s Yb(асас)TPP и Yb(асас)TPPBr₈

Пик	O1s в Yb(асас)TPP	O1s в CO,CO ₂ Yb(асас)TPP	O1s в CH Yb(асас)TPP	O1s в Yb(асас)TPPBr ₈	O1s в CO,CO ₂ Yb(асас)TPPBr ₈	O1s в CH Yb(асас)TPPBr ₈
E _c , эВ	531,8	533,6	535,2	532,1	533,7	535,4
FWHM, эВ	2	2,1	2,6	2	2,2	2,6
Площадь %	40,8	41,1	18,1	41,6	41,2	17,2

Таблица 4.23 Результаты разложения уровня O1s Er(асас)TPP, Lu(асас)TPP и Er(асас)TPPBr₈

Пик	O1s в Er(асас)TPP	O1s в CO,CO ₂ Er(асас)TPP	O1s в Er(асас)TPPBr ₈	O1s в CO,CO ₂ Er(асас)TPPBr ₈	O1s в Lu(асас)TPP	O1s в CO,CO ₂ Lu(асас)TPP
E _c , эВ	532,3	533,1	531,6	533,2	531,9	532,6
FWHM, эВ	1,5	1,6	1,5	1,7	1,1	1,3
Площадь %	57,7	42,3	83,2	16,8	83,7	16,3

Таблица 4.24 Результаты разложения уровня O1s Yb(асас)Py3_3korPP

Пик	O1s в (асас)	O1s в O=C	O1s в C-O-CH ₃	O1s в CO,CO ₂
E _c , эВ	531,3	533,3	531,8	532,2
FWHM, эВ	1,2	1,4	1,2	1,4
Площадь %	24	33,5	36,8	5,5

Таблица 4.25 Результаты разложения уровня O1s Yb(асас)ТкорPP

Пик	O1s в (асас)	O1s в O=C	O1s в C-O-CH ₃	O1s в CO,CO ₂
E _c , эВ	531,2	533,5	531,9	533,3
FWHM, эВ	1,2	1,3	1,1	1,6
Площадь %	18,2	34,7	36,7	10,3

Таблица 4.26 Результаты разложения уровня Br3d TPPBr₈ и Er(асас)TPPBr₈

Пик	Br3d _{5/2} TPPBr ₈	Br3d _{3/2} TPPBr ₈	Br3d _{5/2} Er(асас)TPPBr ₈	Br3d _{3/2} Er(асас)TPPBr ₈
E _c , эВ	70,45	71,45	69,99	71,03
FWHM, эВ	0,9	1	0,84	0,82
Площадь %	59,6	40,4	60,4	39,6

Таблица 4.27 Результаты разложения уровня Br3d Yb(асас)TPPBr₈

Пик	Br3d _{5/2} Yb(асас)TPPBr ₈	Br3d _{3/2} Yb(асас)TPPBr ₈	Br3d _{5/2} TPPBr ₈	Br3d _{3/2} TPPBr ₈
E _c , эВ	69,98	70,97	70,52	71,68
FWHM, эВ	1,05	1,1	1,01	1,05
Площадь %	40,4	28,3	18,4	12,8

Таблица 4.28 Результаты разложения Br3p уровней в Yb(acac)TPPBr₈

Пик	При комнатной температуре				при температуре 150°C			
	3d _{5/2}	3d _{3/2}	Своб. 3d _{5/2}	Своб. 3d _{3/2}	3d _{5/2}	3d _{3/2}	Своб. 3d _{5/2}	Своб. 3d _{3/2}
E _c (eV)	70.2	71.3	67.9	68.7	70.2	71.25	68.15	69.05
Площ %	86.35		13.65		73.3		26.7	
FWHM	1.1	0.95	1	1.2	1.1	1.06	0.95	1.2

Таблица 4.29 Результаты разложения уровней N1s Yb4p_{1/2} в Yb(acac)TPPBr₈

Пик	При комнатной температуре		при температуре 150°C			
	Yb _{1/2}	N1s	Yb _{1/2}	N1s	N в TPPBr ₈	N-H в TPPBr ₈
E _c (eV)	400,2	398,3	400,1	398,3	399,2	397,2
Площ %	34	66	30	58	6	6
FWHM	1,7	1,06	1,9	0,99	1,01	1,01