

*На правах рукописи*

СОЛДАТОВ Михаил Александрович

ПРИМЕНЕНИЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУР ВОДНЫХ  
РАСТВОРОВ АЦЕТОНИТРИЛА И ИОНОВ КОБАЛЬТА, МАЛЫХ  
НАНОКЛАСТЕРОВ ПАЛЛАДИЯ И ДИГИДРОКСИ 2,2'-ДИПИРИДИНА  
ЗОЛОТА

*Специальность:*

01.04.07 - физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание  
ученой степени кандидата физико-математических наук

Ростов-на-Дону - 2012

Работа выполнена на кафедре физики наносистем и спектроскопии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук, профессор **Бугаев Лусеген Арминакович**

**Официальные оппоненты:** **Квардаков Владимир Валентинович**, доктор физико-математических наук, профессор, член-корреспондент РАН. НИЦ "Курчатовский институт", заместитель директора по синхротронно-нейтронным исследованиям.

**Овчинникова Елена Николаевна**, доктор физико-математических наук, доцент. Кафедра физики твёрдого тела физического факультета Московского государственного университета (МГУ).

**Ведущая организация:** Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН

Защита состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г. в \_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 520.009.01 на базе НИЦ Курчатовский институт по адресу: 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт»

Автореферат разослан

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2012 года

Ученый секретарь диссертационного совета

Кандидат физико-математических наук

А.В. Мерзляков

## **Актуальность темы**

Научный прогресс последних десятилетий предлагает всё более широкий спектр новых материалов и соединений с уникальными свойствами для различных отраслей промышленности. Особенный прорыв наметился в области новых материалов [1] и медицины [2]. Например, нанокластеры палладия находят себе применение в промышленности в качестве катализаторов [3] и как перспективные материалы для хранения водорода [4]. Использование нанокластеров палладия позволяет увеличить удельную рабочую поверхность катализатора и тем самым сократить потребление палладия. Комплексы золота являются альтернативой используемым в настоящее время платиносодержащим противораковым препаратам и обладают уникальной эффективностью против разновидностей раковых клеток, невосприимчивых к обычным платиносодержащим препаратам. Существует предположение, основанное на экспериментальных данных, что эти вещества, в отличие от классических платиновых препаратов - комплексов двухвалентной платины, действуют через механизмы не затрагивающие ДНК [5]. Однако, точный биохимический механизм действия цитотоксичных соединений трёхвалентного золота ещё не изучен до конца

Несомненный интерес представляют исследования водных растворов ионов переходных металлов, в том числе, как очередной шаг в понимании механизма действия активных металлических центров таких, содержащихся в организме человека белков, как гемоглобин [6].

В последнее время исследования структуры воды выходят на принципиально новый уровень [7]. Представленные новые данные о влиянии водородных связей в формировании структуры воды и водных растворов [8, 9]. Поэтому исследования, посвященные электронной структуре, таких на первый взгляд простых конденсированной систем, как вода и водные растворы представляются весьма актуальными.

Физические и химические свойства вышеперечисленных материалов и веществ определяются их локальной атомной и электронной структурами. Исследование взаимосвязей атомной и электронной структур изучаемых в работе материалов является актуальной задачей физики конденсированного состояния в силу широкого спектра применений данных материалов и веществ.

## **Объектами исследований являлись**

- Малые нанокластеры палладия, выращенные на нанонитях оксида кремния в ходе химической реакции.
- Золотосодержащий комплекс дигидрокси 2,2'-бипиридин золота  $[\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2]^+$ .
- Ионы кобальта  $\text{Co}^{2+}$  в водных растворах различной кислотности.
- Чистая вода и растворы воды с ацетонитрилом в различных пропорциях.

## **Методы исследований**

Анализ спектров рентгеновского поглощения в ближней к краю области (международный термин *XANES* - X-ray Absorption Near Edge Structure) и спектров рентгеновской эмиссии (международный термин *XES* - X-ray Emission Spectroscopy) полученных на синхротронных источниках третьего поколения - это мощный метод для исследований локальной атомной и электронной структур конденсированных

материалов без дальнего порядка в расположении атомов. С помощью спектроскопий рентгеновского поглощения и рентгеновской эмиссии можно изучать не только кристаллические образцы, но также и материалы совершенно не обладающие дальним порядком: стёкла, квазикристаллы, неупорядоченные и аморфные системы, растворы, жидкости, белки и даже молекулярные газы [10].

Теория функционала электронной плотности (международный термин DFT - Density Functional Theory) - позволяет получить достоверную информацию об электронной структуре вещества, а также провести оптимизацию моделей геометрической структуры вещества путём минимизации полной энергии системы [11].

Теоретические расчёты спектров рентгеновского поглощения были проведены методом полного многократного рассеяния в приближении маффин-тин потенциала [12], методом конечных разностей без использования приближений для формы потенциала [13] и методом атомных мультиплетов в кристаллическом поле лигандов [14].

### **Цели работы:**

Определение особенности локальной атомной и электронной структур малых нанокластеров палладия и золотосодержащего комплекса дигидрокси 2,2'-бипиридина золота  $[\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2]^+$ .

Определение особенностей электронной структуры ионов кобальта  $\text{Co}^{2+}$  в водных растворах различной кислотности, чистой воды и растворов воды с ацетонитрилом в разных пропорциях.

Определение особенности формирования спектров рентгеновского поглощения в режиме регистрации полного выхода флуоресценции и эмиссии высокого энергетического разрешения в энергетическом диапазоне "мягкого" рентгена для исследуемых конденсированных сред в жидкой фазе.

Для достижения целей были решены следующие **задачи**:

- Проведен теоретический анализ спектров рентгеновского поглощения в ближней к краю области за  $L_3$ -краем поглощения палладия в модельных структурах малых нанокластеров палладия. На основе теоретического анализа спектров XANES выявить более вероятную модель структуры малых нанокластеров палладия.
- Проведено моделирование и определено наиболее вероятную структурную модель для золотосодержащего комплекса дигидрокси 2,2'-бипиридина золота  $[\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2]^+$ . На основе теоретического анализа спектров рентгеновского поглощения в ближней к краю области за  $L_3$ -краем поглощения золота выявить более вероятную модель структуры золотосодержащего комплекса  $[\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2]^+$ .
- Отлажена методика и измерены рентгеновские спектры поглощения за  $L_{2,3}$ -краями поглощения кобальта ионов двухвалентного кобальта в водных растворах различной кислотности в режиме детектирования полного и частичного выхода флуоресценции.
- Предложена интерпретация природы спектров рентгеновского поглощения за  $L_{2,3}$ -краями поглощения кобальта ионов двухвалентного кобальта в водных растворах различной кислотности измеренных методом детектирования полного выхода флуоресценции.

- Отлажена методика и получены спектры рентгеновского поглощения за K-краем поглощения кислорода и эмиссионные спектры K $\alpha$  кислорода высокого энергетического разрешения для растворов воды с ацетонитрилом в разных пропорциях при подаче образца методом микро-впрыска без использования мембраны.

### Научная новизна проведённых исследований

В ходе выполнения диссертационной работы *впервые*:

Проведён теоретический анализ спектров рентгеновского поглощения за L<sub>3</sub>-краем поглощения палладия для нанокластеров палладия и определены особенности атомной и электронной структур.

Проведён теоретический анализ спектров рентгеновского поглощения за L<sub>3</sub>-краем поглощения золота для золотосодержащего комплекса дигидрокси 2,2'-бипиридина золота [Au(bipy)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> и определены особенности атомной и электронной структур.

Была отлажена методика получения спектров рентгеновского поглощения за L<sub>2,3</sub>-краями поглощения кобальта ионов двухвалентного кобальта в водных растворах различной кислотности измеренных в ближней области методом регистрации как полного, так и частичного выхода флуоресценции для ионов кобальта в водных растворах различной кислотности.

Была предложена интерпретация природы спектров рентгеновского поглощения за L<sub>2,3</sub>-краями поглощения кобальта ионов двухвалентного кобальта в водных растворах различной кислотности измеренных в режиме детектирования полного выхода флуоресценции.

Была отлажена методика получения спектров рентгеновского поглощения за K-краем поглощения кислорода и эмиссионные спектры K $\alpha$  кислорода высокого энергетического разрешения для растворов воды с ацетонитрилом в разных пропорциях при подаче образца методом микро-впрыска без использования мембраны.

### Научные положения выносимые на защиту

1. 3D атомная структура малых нанокластеров палладия выращенных в процессе химической реакции на нанонитях оксида кремния незначительно отличается от фрагментов кристаллической решётки металлического палладия.
2. Комбинация методов теории функционала электронной плотности и спектроскопии рентгеновского поглощения позволила установить особенности локальной атомной структуры комплекса золота Au(bipy)(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>.
3. Спектры частичного выхода флуоресценции L $\alpha\beta$  кобальта за L<sub>2,3</sub>-краями кобальта для ионов двухвалентного кобальта в водных растворах показывают энергетическую зависимость выхода флуоресценции и не являются пропорциональными коэффициенту поглощения. Уменьшение интенсивности низкоэнергетических пиков на спектрах полного выхода флуоресценции за L<sub>2,3</sub>-краями кобальта ионов двухвалентного кобальта в водных растворах возникает в результате двух эффектов: нелинейного поведения фона - частичного выхода флуоресценции K $\alpha$  кислорода и энергозависимого выхода флуоресценции L $\alpha\beta$  кобальта.

4. Спектры рентгеновского поглощения и рентгеновской эмиссии  $K\alpha$  кислорода высокого разрешения измеренные с использованием метода микровпрыска совпадают со спектрами измеренными с использованием проточной кюветы и мембраны. По спектрам рентгеновской эмиссии  $K\alpha$  кислорода высокого разрешения для смеси воды и ацетонитрила можно контролировать удельное количество водородных связей. Ослабление низкоэнергетической особенности расщепленного пика  $1b_1$  (527 эВ) эмиссионного спектра  $K\alpha$  кислорода свидетельствует об уменьшении удельного количества водородных связей..

### **Апробация работы**

Результаты работы были представлены на следующих отечественных и международных конференциях:

1. 15th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure, Пекин, Китай 2012;
2. VIII-ая ежегодная научная конференция студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН, Ростов-на-Дону, 2012;
3. 75th Annual Meeting of German Physical Society, Дрезден, Германия, 2011;
4. German-Russian Interdisciplinary Workshop "Nanodesign: Physics, Chemistry, Computer Modeling", Ростов-на-Дону, 2010;
5. BESSY User Meeting Берлин, Германия, 2010;
6. VI-ая ежегодная научная конференция студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН, Ростов-на-Дону, 2010;
7. Конференции «Современные информационные технологии в образовании: Южный федеральный округ» Ростов-на-Дону, 2010;
8. 14th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure, Камерино, Италия 2009;
9. International meeting on Local Distortions and Physics of Functional Materials (LPF-2009), Фраскати-Рим, Италия, 2009
10. 2-ой международный Нанофорум, Москва, 2009;
11. VII Национальная конференция РСНЭ-НБИК-2009, Москва, 2009;
12. Симпозиум «Нанотехнологии- 2009», Таганрог, 2009;
13. V-ая ежегодная научная конференция студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН, Ростов-на-Дону, 2009;
14. 7-ая Всероссийская научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь XXI века — будущее Российской науки», Ростов-на-Дону, 2009
15. XVII International Synchrotron Radiation Conference, Новосибирск, 2008;
16. VI Национальная конференция РСНЭ-2007, Москва, 2007;
17. XIII Всероссийская Научная Конференция Студентов – Физиков и молодых учёных, Таганрог, 2007

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликованы 23 печатных работ из них 9 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ. Список всех публикаций автора приводится в конце диссертации.

### **Личный вклад автора**

Постановка задач исследования, анализ и обсуждение полученных результатов, формулировка основных выводов и положений, выносимых на защиту, осуществлялась совместно с научным руководителем, профессором Бугаевым Л.А. и профессорами Е. Ф. Aziz и Солдатовым А.В.

Экспериментальные спектры рентгеновского поглощения за  $L_{2,3}$ -краями поглощения кобальта ионов двухвалентного кобальта в водных растворах различной кислотности, спектры рентгеновского поглощения за  $K$ -краем поглощения кислорода и эмиссионные спектры  $K\alpha$  кислорода высокого энергетического разрешения для растворов воды с ацетонитрилом в различных пропорциях при подаче образца методом микро-впрыска без использования мембраны были измерены автором совместно с группой профессора Emad Aziz.

Обработка экспериментальных спектров рентгеновского поглощения за  $L_3$ -краем поглощения палладия в малых нанокластерах палладия полученных профессором Peng Zhang в синхротронном центре Canadian Light Source (г. Саскатун, Канада), а также спектров рентгеновского поглощения за  $L_3$ -краем поглощения золота дигидрокси 2,2'-бипиридина золота  $[Au(bipy)(OH)_2]^+$  полученных профессором Isabella Ascone в синхротронном центре LNF (г. Фраскати, Италия), моделирование локальной атомной и электронной структур для малых нанокластеров палладия и дигидрокси 2,2'-бипиридина золота  $[Au(bipy)(OH)_2]^+$ , анализ спектров рентгеновского поглощения за  $L_3$ -краем поглощения палладия для нанокластеров палладия, анализ спектров рентгеновского поглощения за  $L_3$ -краем поглощения золота дигидрокси 2,2'-бипиридина золота  $[Au(bipy)(OH)_2]^+$ , обработка экспериментальных спектров рентгеновского поглощения и теоретическое анализ спектров рентгеновского поглощения за  $L_{2,3}$ -краями кобальта ионов двухвалентного кобальта в водных растворах различной кислотности было проведено лично автором.

## **Структура и объём**

Диссертация состоит из введения, пяти разделов, перечня основных результатов и выводов, изложенных на 101 странице, включая 35 рисунков, 3 таблицы и список цитируемой литературы, содержащий 81 наименование.

## **Основное содержание диссертации**

Во **введении** показана актуальность темы, представлены объекты исследования, сформулированы цели и задачи работы, а также основные положения, выносимые на защиту, указана научная новизна, научная и практическая ценность полученных результатов.

В **первой главе** приведено описание методик проводимых экспериментальных и теоретических исследований.

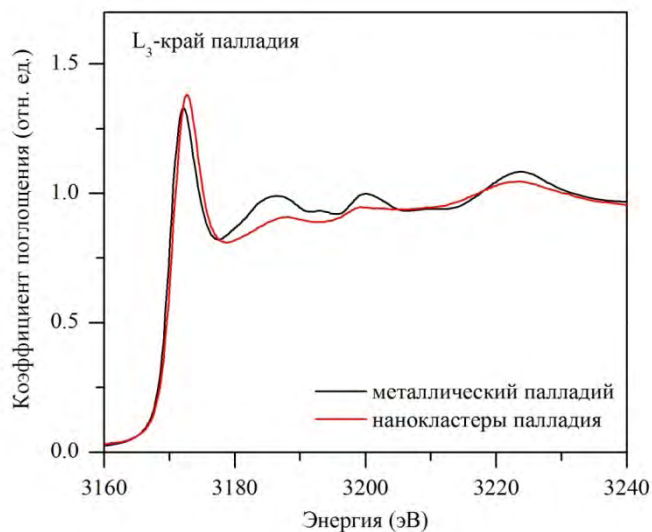
В частности, рассмотрено устройство синхротронного центра HZB (г. Берлин, Германия) и станции U41-PGM, приведена схема основных узлов и экспериментальной установки LiXEdrom.

Подробно описаны основные положения спектроскопии рентгеновского поглощения в ближней к краю поглощения области.

Затем изложены основы теоретических подходов использованных при анализе спектров рентгеновского поглощения и моделирования электронной структуры исследуемых объектов.

Во **второй главе** проведены исследования локальной атомной и электронной структуры малых нанокластеров палладия.

Малые нанокластеры палладия были выращены на нанонитях оксида кремния в ходе химической реакции. Спектры рентгеновского поглощения за  $L_3$ -краем палладия для нанокластеров и металлического палладия показали отличия в интенсивности и энергетическом положении пиков.



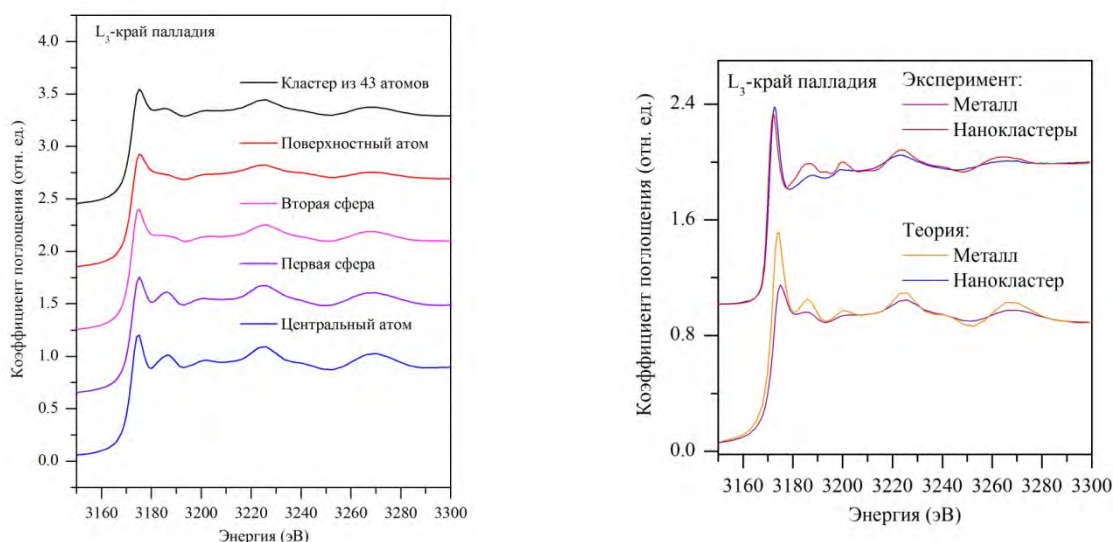
**Рисунок 1** - Экспериментальные спектры рентгеновского поглощения за  $L_3$ -краем палладия для металлического и наноразмерного палладия.

Было проведено моделирование локальной атомной и электронной структуры малых нанокластеров палладия (13, 19, 43, 55 атомов). В качестве начальной структуры был взят фрагмент кристаллической решетки металлического палладия. В результате оптимизации геометрической структуры нанокластеров палладия межатомные расстояния уменьшилось на величину порядка нескольких сотых ангстрем (0,04 Å для 55 атомного кластера).

Моделирование электронной структуры кластеров показало, что при уменьшении размера нанокластеров палладия, наблюдался увеличение ширины энергетической щели между наивысшей заполненной и низшей незаполненной молекулярными орбиталями.

Полученные структуры были использованы для проведения расчётов спектров рентгеновского поглощения. Спектры рентгеновского поглощения нанокластера были рассчитаны для всех неэквивалентных позиций и просуммированы с соответствующими удельными весами. Теоретический анализ спектров рентгеновского поглощения подтвердил 3D атомную структуру нанокластеров палладия, установленную в рамках теории функционала электронной плотности.





**Рисунок 2** - Слева: спектры рентгеновского поглощения рассчитанные для 43-атомного нанокластера палладия. Справа: сравнение экспериментальных и теоретических спектров для металлической фольги и наноразмерного палладия.

В **третьей главе** проведены исследования особенностей локальной атомной и электронной структур дигидрокси 2,2'-бипиридина золота  $[\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2]^+$ .

Моделирование локальной атомной структуры комплексов было проведено в рамках теории функционала электронной плотности, реализованном в программном комплексе ADF [11]. Оптимизация геометрической 3D структуры была проведена путем минимизации полной энергии системы в приближении OPBE [15] для обменно-корреляционного потенциала в базисе полноэлектронном базисе TZP [16].

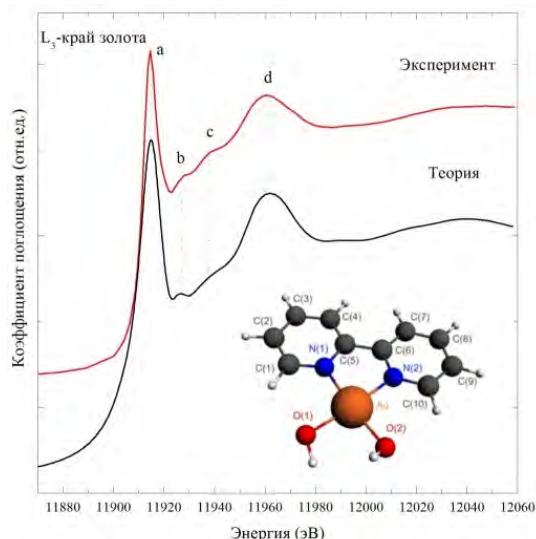
Начальная структура была построена на основе данных для близкого комплекса, структура которого была определена ранее методами рентгеновской дифракции [17]. Оптимизации атомной 3D структуры комплекса показала изменение межатомных расстояний на величину порядка нескольких сотых ангстрема (таблица 1).

**Таблица 1** - Результаты оптимизации геометрической 3D структуры  $[\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2]^+$  (межатомные расстояния приведены в ангстремах)

|                | Начальная модель | Результаты оптимизации |
|----------------|------------------|------------------------|
| Au-O(1)        | 1.960            | 1.935                  |
| Au-O(2)        | 1.971            | 1.939                  |
| Au-N(1)        | 2.040            | 2.026                  |
| Au-N(2)        | 2.031            | 2.028                  |
| O(1)-Au-N(1)   | 92.9             | 95.1                   |
| O(2)-Au-N(2)   | 94.1             | 95.4                   |
| N(1)-Au-N(2)   | 80.6             | 80.1                   |
| O(1)-Au-O(2)   | 92.5             | 89.4                   |
| Щель HOMO-LUMO |                  | 2.34 эВ                |

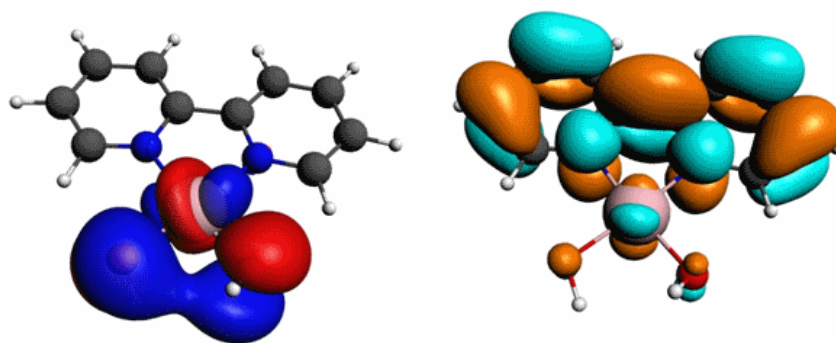
Спектры рентгеновского поглощения за  $L_3$ -краем золота для дигидрокси 2,2'-бипиридина золота  $[\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2]^+$  были измерены на станции GILDA синхротронного ESRF.

Теоретических анализ спектров рентгеновского поглощения был проведен в рамках метода конечных разностей [13]. Хорошее согласие формы спектров XANES, полученные в результате расчёта с использованием параметров атомной структуры определённых на основе DFT расчётов с экспериментальными спектрами подтвердило реалистичность полученной 3D структуры комплекса.



**Рисунок 3** - Спектры рентгеновского поглощения для молекулы  $[\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2]^+$ . На вставке приведена структура комплекса.

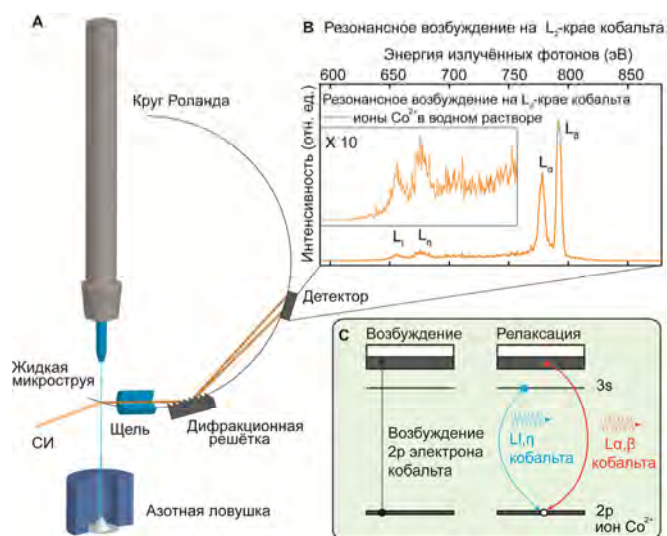
При проведении моделирования электронной структуры комплекса щель между наивысшей заполненной и низшей незаполненной молекулярными орбиталями составила 2.34 эВ. Распределение электронной плотности вышеуказанных орбиталей приведено на Рисунок 4.



**Рисунок 4** - Распределение электронной плотности для наивысшей заполненной (слева) и низшей незаполненной (справа) молекулярными орбиталями комплекса  $[\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2]^+$

В четвертой главе показана важность исследования таких простых на первый взгляд систем, как ионы кобальта в водных растворах для понимания процесса

формирования полного выхода флуоресценции в спектрах рентгеновского поглощения.

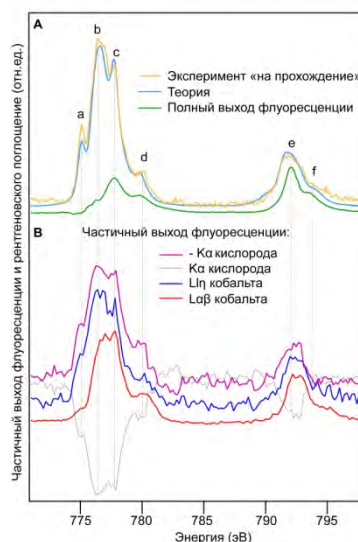


**Рисунок 5** - А - Схематическое представление геометрии эксперимента. В - спектр рентгеновской эмиссии L<sub>α,β</sub> и L<sub>1,η</sub> кобальта при резонансном возбуждении на L<sub>2</sub>-крае кобальта. С - Схематическое изображение переходов при релаксации основной вакансии кобальта.

Частичный и полный выход флуоресценции за L<sub>2,3</sub>-краями спектров рентгеновского поглощения для ионов двухвалентного кобальта в водных растворах были измерены на спектрометре LiXEdrom в синхротронном центре HZB (г. Берлин, Германия). Образец подавался в вакуумную камеру методом микро-впрыска (Рисунок 5). На Рисунок 5Б приведён эмиссионный спектр при резонансном возбуждении на энергии L<sub>2</sub>-края поглощения кобальта. Кроме основных эмиссионных линий кобальта L<sub>α</sub> и L<sub>β</sub> на спектре присутствуют менее интенсивные L<sub>1</sub> и L<sub>η</sub> линии, соответствующие переходам с 3s на 2p (Рисунок 5 В).

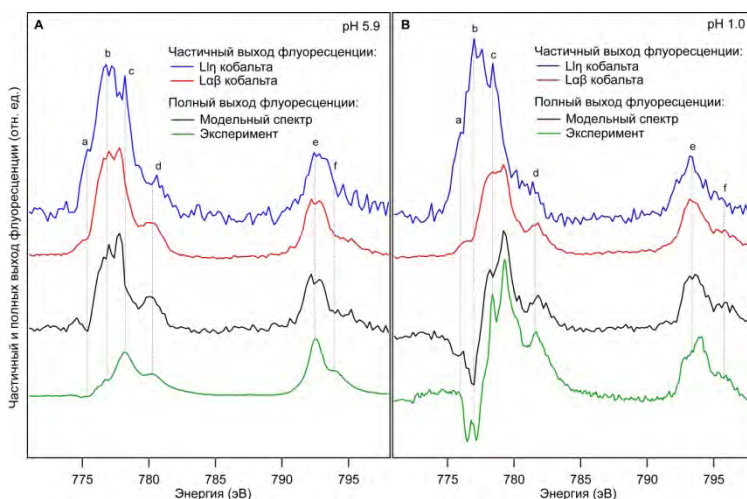
Спектры рентгеновского поглощения, измеренные за L<sub>2,3</sub>-краями поглощения кобальта для ионов двухвалентного кобальта в режиме детектирования полного выхода флуоресценции, показывают существенные отличия от спектров измеренных в режиме "на прохождение", которые непосредственно отражают сечение поглощения (Рисунок 6А). Очевидно, что полный выход флуоресценции - это суперпозиция частичных выходов флуоресценции.

Сканируя по энергии вблизи L<sub>2,3</sub>-краёв поглощения кобальта при регистрации фотонов от различных эмиссионных линий были измерены частичные выходы флуоресценции от L<sub>αβ</sub> кобальта, L<sub>η</sub> кобальта и K<sub>α</sub> кислорода (Рисунок 6Б). Спектры частичного выхода флуоресценции от L<sub>αβ</sub> эмиссионных линий кобальта значительно отличается по интенсивности пиков **a** и **b** от спектра измеренного на прохождение, и, следовательно не соответствует сечению поглощения. В свою очередь спектры частичного выхода флуоресценции от L<sub>η</sub> соответствуют по интенсивности пиков **a** и **b** сечению поглощения, и отличаются от спектров измеренных на прохождение только экспериментальным разрешением.



**Рисунок 6** - А: Спектры рентгеновского поглощения за  $L_{2,3}$ -краями кобальта ионов двухвалентного кобальта нормированные по  $L_2$ -краю кобальта. Б. Спектры рентгеновского поглощения измеренные в режиме детектирования частичных выходов флуоресценции от  $L_{1\eta}$  и  $L\alpha\beta$  кобальта и  $K\alpha$  кислорода нормированные по  $L_2$ -краю кобальта.

В силу скачкообразной энергетической зависимости глубины проникновения фотонов в образец при сканировании вдоль  $L_{2,3}$ -краев кобальта на спектрах частичного выхода флуоресценции  $K\alpha$  кислорода заметны провалы. При этом обращенный спектр показывает такую же интенсивность пиков **a** и **b** как на спектре, измеренном в режиме на прохождение, и соответствует сечению поглощения.



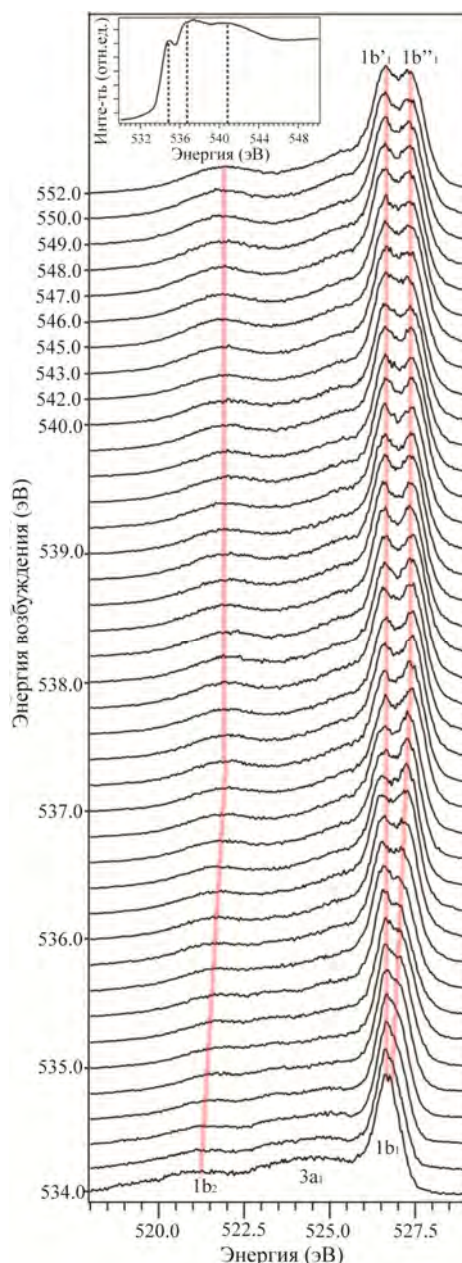
**Рисунок 7** - Спектр рентгеновского поглощения за  $L_{2,3}$ -краями кобальта двухвалентных ионов кобальта в водных растворах различной кислотности (А - рН 5.9, Б - рН 1.0): синяя линия - частичный выход флуоресценции  $L_{1,1\eta}$  кобальта, красная линия - частичный выход флуоресценции  $L\alpha, \beta$  кобальта, черная линия - суперпозиция частичных выходов флуоресценции, зелёный - спектр измеренный в режиме детектирования полного выхода флуоресценции

При рассмотрении спектров рентгеновского поглощения ионов двухвалентного кобальта в водных растворах различной кислотности (Рисунок 7) следует отметить незначительное изменение спектров частичного выхода флуоресценции  $L_{1,1\eta}$  кобальта,

соответствующих сечению поглощения. Однако спектры частичного выхода флуоресценции  $L_{\alpha, \beta}$  кобальта, претерпевают существенные изменения в интенсивности пика  $\nu$  и  $\varsigma$ , что, соответственно оказывает влияние на спектры полного выхода флуоресценции

**Пятая глава** посвящена изучению электронной структуры молекул воды в смесях воды и ацетонитрила в различных концентрациях.

Приводится описание исследуемых образцов, показана важность исследования растворов воды-ацетонитрила в различных концентрациях для понимания особенностей электронной структуры и процесса формирования спектров рентгеновской эмиссии.

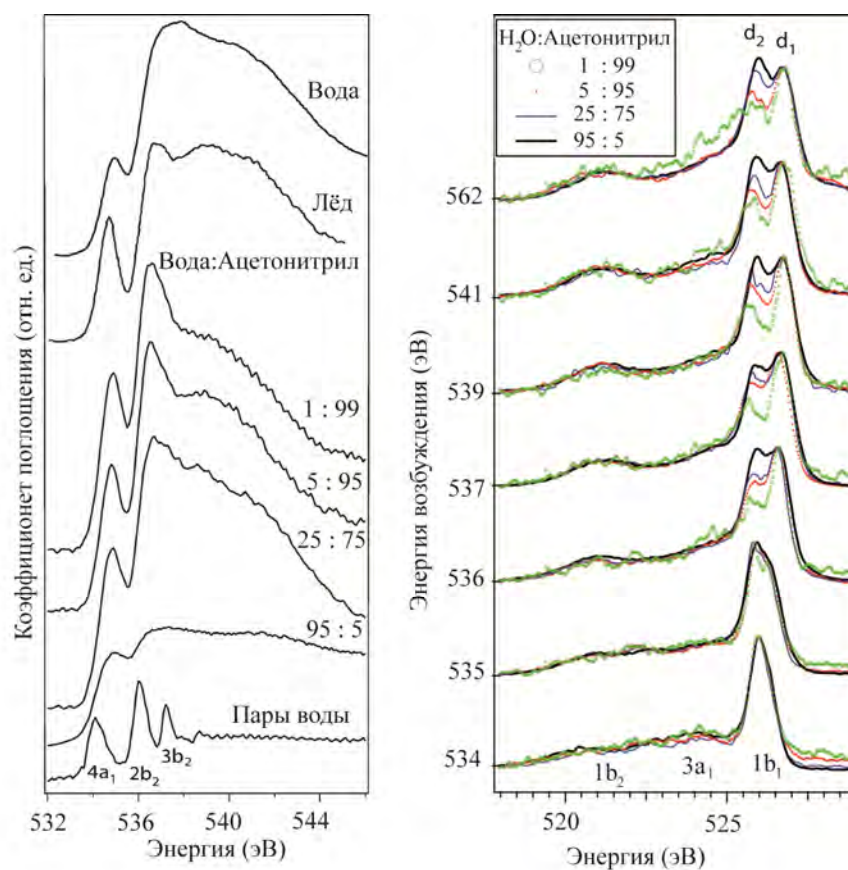


**Рисунок 8** - Эмиссионные спектры  $1s$  кислорода для чистой воды. На вставке спектр рентгеновского поглощения для чистой воды.

Показано (Рисунок 8), что спектры рентгеновской эмиссии высокого разрешения  $K_{\alpha}$  кислорода для чистой воды, измеренные на установке LiXEdrom

показывают разрешение, сопоставимое с эмиссионными спектрами высокого разрешения, которые были получены при использовании мембран в измерениях [9]. На вставке показан спектр рентгеновского поглощения измеренный за К-краем кислорода при подачи образца методом микроструи для чистой воды. Ясно видны три особенности: предкраевая (535 эВ), основной пик (537,5 эВ) и пост-пик (540 эВ). Из-за эффектов самопоглощения основной максимум на спектре по сравнению с другими пиками имеет меньшую интенсивность.

Эмиссионные спектры отражают занятые состояния, которые для молекулы воды представлены молекулярными орбиталями  $1b_2$ ,  $3a_1$  и  $1b_1$ . Явное уширение спектральных особенностей связывающих орбиталей  $1b_2$  и  $3a_1$  связано с динамикой протона, вызванной образованием дырки на основном  $1s$  уровне. Спектральная особенность обусловленная неподелённой электронной парой  $1b_1$  с возрастанием энергии возбуждения расщепляется на две особенности  $1b'_1$  и  $1b''_1$ . При этом  $1b'_1$  сохраняет своё энергетическое положение, а  $1b''_1$  сдвигается в сторону больших энергий до 537 эВ. При дальнейшем увеличении энергии возбуждения особенности  $1b'_1$  и  $1b''_1$  остаются на своих местах.



**Рисунок 9** - Спектры рентгеновского поглощения для смеси вода-ацетонитрил. Серия спектров эмиссия для смеси вода-ацетонитрил.

Спектры рентгеновской эмиссии высокого разрешения для  $K\alpha$  кислорода при резонансном возбуждении вдоль К-края кислорода измеренные в режиме микроструи хорошо согласуются с предыдущими измерениями с использованием мембраны. Это позволяет говорить о том, что при использовании мембраны спектры не подвержены влиянию гидрофильных и гидрофобных взаимодействий с мембраной дальнего порядка. А также спектры рентгеновской эмиссий  $K\alpha$  кислорода высокого

разрешения для чистой воды измеренные с использованием метода микроструи не искажаются из-за термодинамической неравновесности образца, как это предполагалось ранее [18].

Для исследования влияния водородной связи на электронную структуру воды были измерены спектры рентгеновского поглощения и эмиссии молекул воды в химической среде, в которой конфигурация водородной связи радикально отличается от жидкой воды. Для имитации полярной среды в качестве растворителя был выбран ацетонитрил. На Рисунок 9 показаны спектры рентгеновского поглощения измеренные в режиме полного выхода флуоресценции для чистой воды, льда, смеси воды с ацетонитрилом в различных концентрациях и паров воды. Процентное содержание воды составляло 1, 5, 25 и 95% по объему.

Ясно видно, что при уменьшении концентрации воды интенсивность особенности  $1b'_1$  уменьшается. Чтобы трактовать полученные результаты важно оценить количество водородных связей на молекулу воды. Удельное количество акцепторных водородных связей существенно изменяется при уменьшении процентного содержания молекул воды (с 1,75 вод. св./мол. для чистой воды до 0,5 вод. св./мол. при содержании 7% воды) [19]. Таким образом в смесях воды с ацетонитрилом количество водородных связей уменьшается с уменьшением концентрации воды. Таким образом, без теоретических вычислений можно утверждать, что при уменьшении количества водородных связей низкоэнергетическая особенность эмиссионного спектра теряет интенсивность, поэтому анализируя её интенсивность можно делать выводы об удельном количестве водородных связей.

В заключении кратко сформулированы основные результаты, полученные в работе.

### **Основные результаты и выводы**

3D атомная структура малых нанокластеров палладия выращенных в процессе химической реакции на нанонитях оксида кремния незначительно отличается от фрагментов кристаллической решётки металлического палладия.

Комбинация методов теории функционала электронной плотности и спектроскопии рентгеновского поглощения позволила установить особенности локальной атомной структуры комплекса золота  $Au(bipy)(OH)_2^+$ . Щель между наивысшей заполненной и низшей свободная молекулярными орбиталями комплекса составила 2.34 эВ

Спектры частичного выхода флуоресценции  $L\alpha\beta$  кобальта за  $L_{2,3}$ -краями кобальта для ионов двухвалентного кобальта в водных растворах показывают энергетическую зависимость выхода флуоресценции и не являются пропорциональными коэффициенту поглощения. Уменьшение интенсивности низкоэнергетических пиков на спектрах полного выхода флуоресценции за  $L_{2,3}$ -краями кобальта ионов двухвалентного кобальта в водных растворах возникает в результате двух эффектов: нелинейного поведения фона - частичного выхода флуоресценции  $K\alpha$  кислорода и энергозависимого выхода флуоресценции  $L\alpha\beta$  кобальта.

Спектры рентгеновского поглощения и рентгеновской эмиссии  $K\alpha$  кислорода высокого разрешения измеренные с использованием метода микропрыска для чистой воды совпадают со спектрами измеренными с использованием проточной

кюветы и мембраны. По спектрам рентгеновской эмиссии высокого разрешения  $K\alpha$  линии кислорода для смесей воды и ацетонитрила можно контролировать удельное количество водородных связей. Ослабление низкоэнергетической особенности расщепленного пика  $1b_1$  (527 эВ) эмиссионного спектра  $K\alpha$  линии кислорода свидетельствует об уменьшении удельного количества водородных связей.

#### Список использованной литературы:

1. T. Tsurumi, *Nanoscale Physics for Materials Science* (Crc Press, 2009).
2. H. F. Tibbals, *Medical Nanotechnology and Nanomedicine* (CRC Press, 2010).
3. M. Shakeri, C.-w. Tai, E. Göthelid, S. Oscarsson, and J.-E. Bäckvall, *Chemistry – A European Journal* **17**, 13269 (2011).
4. M. Hirscher, and K. Hirose, *Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage* (John Wiley & Sons, 2010).
5. A. Casini, C. Hartinger, C. Gabbiani, E. Mini, P. J. Dyson, B. K. Keppler, and L. Messori, *Journal of Inorganic Biochemistry* **102**, 564 (2008).
6. E. F. Aziz, N. Ottosson, S. Bonhommeau, N. Bergmann, W. Eberhardt, and M. Chergui, *Physical Review Letters* **102**, 068103 (2009).
7. P. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odelius, H. Ogasawara, L. Å. Näslund, T. K. Hirsch, L. Ojamäe, P. Glatzel, L. G. M. Pettersson, and A. Nilsson, *Science* **304**, 995 (2004).
8. O. Fuchs, M. Zharnikov, L. Weinhardt, M. Blum, M. Weigand, Y. Zubavichus, M. Bär, F. Maier, J. D. Denlinger, C. Heske, M. Grunze, and E. Umbach, *Physical Review Letters* **100**, 027801 (2008).
9. T. Tokushima, Y. Harada, Y. Horikawa, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, and S. Shin, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **177**, 192 (2010).
10. G. Bunker, *Introduction to XAFS: a practical guide to X-ray absorption fine structure spectroscopy* (Cambridge University Press, 2010).
11. G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, and T. Ziegler, *Journal of Computational Chemistry* **22**, 931 (2001).
12. J. J. Rehr, J. J. Kas, M. P. Prange, A. P. Sorini, Y. Takimoto, and F. Vila, *Comptes Rendus Physique* **10**, 548 (2009).
13. Y. Joly, *Physical Review B* **63**, 125120 (2001).
14. E. Stavitski, and F. M. F. de Groot, *Micron* **41**, 687 (2010).
15. M. Swart, A. W. Ehlers, and K. Lammertsma \*, *Molecular Physics* **102**, 2467 (2004).
16. E. Van Lenthe, and E. J. Baerends, *Journal of Computational Chemistry* **24**, 1142 (2003).
17. M. A. Cinellu, G. Minghetti, M. V. Pinna, S. Stoccoro, A. Zucca, and M. Manassero, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1261 (2000).
18. L. Weinhardt, O. Fuchs, M. Blum, M. Bär, M. Weigand, J. D. Denlinger, Y. Zubavichus, M. Zharnikov, M. Grunze, C. Heske, and E. Umbach, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **177**, 206 (2010).
19. D. S. Venables, and C. A. Schmuttenmaer, *The Journal of Chemical Physics* **113**, 11222 (2000).



## Основные публикации автора.

Публикации в рецензируемых журналах по теме работы:

1. Mikhail A. Soldatov, Kathrin M. Lange, Malte D. Gotz, Nicholas Engel, Ronny Golnak, Alexander Kothe, and Emad F. Aziz, On the Origin of Dips in Total Fluorescence Yield X-Ray Absorption Spectra: Partial and Inverse Partial Fluorescence Yield at the L-edge of Cobalt aqueous Solution. // *Chem. Phys. Lett.* 546 164-167 (2012)
2. Kathrin M. Lange, Mikhail Soldatov, Ronny Golnak, Malte Gotz, Nicholas Engel, Rene Konnecke, Jan-Erik Rubensson, and Emad F. Aziz. X-ray emission from pure and dilute H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O in a liquid microjet: Hydrogen bonds and nuclear dynamics. // *Phys. Rev. B* 85, 155104 (2012).
3. Robert Seidel, Samira Ghadimi, Kathrin Lange, Sebastien Bonhommeau, Ronny Golnak, Mikhail Soldatov, Alexander Kothe, Rene Koennecke, Alexander Soldatov, Stephan Thürmer, Bernd Winter, Emad Aziz Bekhit. Origin of dark-channel X-ray fluorescence from transition-metal ions in water. // *Journal of the American Chemical Society* 134 стр. 1600-1605 (2012).
4. Malte D. Gotz, Mikhail A. Soldatov, Kathrin M. Lange, Nicholas Engel, Ronny Golnak, Rene Konnecke, Kaan Atak, Wolfgang Eberhardt and Emad F. Aziz. Probing Coster–Kronig Transitions in Aqueous Fe<sup>2+</sup> Solution Using Inverse Partial and Partial Fluorescence Yield at the L-Edge. // *J. Phys. Chem. Lett.* 3, стр 1619–1623 (2012).
5. Kaan Atak, Nicholas Engel, Kathrin M. Lange, Ronny Golnak, Malte Gotz, Mikhail Soldatov, Jan-Erik Rubensson, Nobuhiro Kosugi, Emad F. Aziz. The Chemical Bond in Carbonyl and Sulfinyl Groups Studied by Soft X-ray Spectroscopy and ab Initio Calculations. // *ChemPhysChem* DOI:10.1002/cphc.201200314.
6. Kathrin M. Lange, Rene Konnecke, Mikhail Soldatov, Ronny Golnak, Jan-Erik Rubensson, Alexander Soldatov, and Emad F. Aziz. On the Origin of the Hydrogen Bond Network Nature of Water: X-Ray Absorption and Emission Spectra of Water-Acetonitrile Mixtures. // *Angewandte Chemie International Edition* Том. 50 стр. 10621-10625 (2011).
7. K. M. Lange, R. Konnecke, S. Ghadimi, R. Golnak, Mikhail A. Soldatov, K. F. Hodeck, A. Soldatov, E. F. Aziz. High resolution X-ray emission spectroscopy of water and aqueous ions using the micro-jet technique. // *Chemical Physics* 377 (2010) 1-5.
8. М.А. Солдатов, Яловега Г.Э., Солдатов А.В. Анализ локальной атомной и электронной структуры нанокластеров палладия. // Журнал «Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования» №7 (2009) стр. 84–88.
9. M. Soldatov, I Ascone, A Congiu-Castellano, L.Messori, M.A.Cinellu, A. Balerna, A V. Potential antitumor drugs: DFT and XANES study of local atomic and electronic structure. // *Journal of Physics: Conference Series* 190 (2009) 012210.

Тезисы конференций по теме работы:

1. Mikhail A. Soldatov, Kathrin M. Lange, Malte D. Gotz, Nickolas Engel, Ronny Golnak, Alexander Kothe and Emad F. Aziz. Partial fluorescence yield for measuring soft X-ray absorption spectra of 3d transition metals free of yield variation effects // XAFS-15 Conference (Beijing 2012)
2. Kathrin M. Lange, Mikhail A. Soldatov, Jan-Erik Rubensson and Emad F. Aziz. Influence of Hydrogen Bonds and Nuclear Dynamics on X-ray Absorption and Emission Spectra of Water // XAFS-15 Conference (Beijing 2012)
3. М.А. Солдатов Измерение спектров рентгеновского поглощения за L-краями 3d переходных металлов в режиме частичного выхода флуоресценции: исследование ионов кобальта в водных растворах различной кислотности. // Тезисы научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр ЮНЦ РАН (2012)
4. Samira Ghadimi, Mikhail Soldatov, Sebastien Bonhommeau, Kathrin M Lange, Tom Stalinski, Alexander Kothe, Kai F Hodeck, Alexander Soldatov, Emad F Aziz. Charge Transfer between Co(II) and H<sub>2</sub>O vs D<sub>2</sub>O quantified by Dark Channel Fluorescence Yield XAS. // Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (2011).
5. K. M. Lange, R. Konnecke, S. Ghadimi, R. Golnak, Mikhail A. Soldatov, K. F. Hodeck, A. Soldatov, E. F. Aziz. High resolution X-ray emission spectroscopy of water and aqueous ions using the micro-jet technique. // Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (2011).
6. Samira Chadimi, Mikhail A. Soldatov, Sebastien Bonhommeau, Kathrin Maria Lange, Tom Stalinski, Alexander Kothe, Kai F. Hodeck, Alexander Soldatov, Emad F. Aziz. Dark channel fluorescence yield xas on Co<sup>2+</sup> ion: pre-study for extending the mechanism for Co-containing nanoparticles. // German-Russian Interdisciplinary Workshop « Nanodesign: Physics, Chemistry, Computer Modeling» (2010), p.28
7. Kathrin M. Lange, Rene Konnecke, Samira Chadimi, Ronny Golnak, Mikhail A. Soldatov, Kai Hodeck, Alexander Soldatov, Emad F. Aziz. High resolution x-ray emission spectroscopy combined with the micro-jet technique. // German-Russian Interdisciplinary Workshop « Nanodesign: Physics, Chemistry, Computer Modeling» (2010), p.14
8. Mikhail Alexandrovich Soldatov, I. Ascone, A. Congiu-Castellano, L. Messori, M.A. Cinellu, A. Balerna, and A. Soldatov. Local atomic and electronic structure of novel experimental anticancer drugs. // Abstract book of the 14th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure" (July 26-31, 2009 Camerino, Italy)
9. Солдатов М.А., Солдатов А.В. I. Ascone, L. Messori. Современные перспективные противораковые препараты: изучение локальной атомной и электронной структуры методами рентгеновской спектроскопии поглощения и теории функционала электронной плотности. // Доклады на 2-м международном Нанофоруме в г.Москве, 2009г.
10. Солдатов М.А. I.Ascone, L. Messori, Солдатов А.В. Наноразмерная атомная и электронная структуры перспективных противораковых препаратов. // Программа и тезисы докладов VII-ой национальной конференции РСНЭ-НБИК-2009 16-21 ноября 2009г. Москва
11. Солдатов М.А. I.Ascone, L. Messori, Солдатов А.В. Комплексы трехвалентного золота – перспективные противораковые препараты: нанодиагностика

методом рентгеновской спектроскопии поглощения. // Тезисы симпозиума «Нанотехнологии- 2009» (23-26 ноября 2009, Таганрог)

12. Солдатов М.А. Изучение локальной атомной и электронной структуры золотосодержащего противоракового препарата  $[\text{Au}(\text{bipy})(\text{OMe})_2][\text{PF}_6]$ . // Тезисы научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН 2009г.

13. Солдатов М.А., Солдатов А.В., Яловега Г.Э. Анализ локальной атомной и электронной структуры современных медицинских препаратов  $\text{Au}(\text{bipy})$ . // XVII International Synchrotron Radiation Conference (Novosibirsk, Russia, 2008)

14. Солдатов М.А., Солдатов А.В., Яловега Г.Э. Анализ электронной и локальной структуры нанокластеров палладия. // Тезисы докладов 6-й Национальной конференции РСНЭ-2007, Москва 12-17ноября 2007г.

Работы выполнялась по совместным с лабораторией SNBL синхротронного центра ESRF международным проектам (госконтракт № 11.519.11.3005 Рег. № 01201175973 и госконтракт № 14.740.11.0886 Рег. № 01201173437), стипендии президента РФ для обучения за рубежом в 2010-2011 учебном году и грантам Германской службы академических обменов DAAD G -RISC (P-2010a-1 и P-2011b-x).