

На правах рукописи

ТРИГУБ Александр Леонидович

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

01.04.07 – Физика конденсированного состояния



Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2014

Работа выполнена в Институте синхротронно-нейтронных исследований
Курчатовского НБИКС-Центра, НИЦ «Курчатовский институт»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Зубавичус Ян Витаутасович

Официальные оппоненты: **Ионов** Андрей Михайлович, доктор
физико-математических наук, Институт
физики твердого тела РАН, ведущий
научный сотрудник

Лысенко Константин Александрович,
доктор химических наук, Институт
элементоорганических соединений им.
А.Н. Несмеянова РАН, ведущий научный
сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Санкт-
Петербургский государственный
университет»

Защита состоится «__» _____ года в _____ часов
на заседании диссертационного совета Д 520.009.01 при НИЦ «Курчатовский
институт» по адресу 123182, Москва, пл. ак. И.В. Курчатова, д. 1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
НИЦ «Курчатовский институт»

Автореферат разослан

«__» _____ 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



А.В. Мерзляков

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Комплексы переходных металлов с порфиринами, фталоцианинами и аналогичными макроциклическими лигандами в последнее время привлекают огромный интерес для дизайна биоподобных молекулярных материалов с заданными свойствами. Благодаря уникальной геометрической и электронной структуре молекул данного класса, возможна реализация целого ряда различных практически значимых свойств. Нелинейнооптические свойства и высокая поляризуемость делают металлопорфирины и фталоцианины перспективными для применения в качестве сред для оптической коммуникации, хранения информации, обработки оптических и электрических сигналов. Некоторые порфирины представляют интерес в качестве низкоразмерных проводников, молекулярных магнетиков, люминесцентных материалов. Благодаря химической активности порфириновых комплексов, в частности, способности к прочному связыванию некоторых молекул, весьма перспективно их промышленное использование в качестве катализаторов, химических сенсоров, переносчиков кислорода, систем искусственного фотосинтеза.

Физико-химические свойства комплексов порфиринов и фталоцианинов напрямую определяются химическим состоянием атома металла, а также точной пространственной геометрией атомарного окружения координационного центра, поэтому задача совершенствования инструментальных методов точной структурной диагностики данных объектов является **весьма актуальной**. Традиционно для определения пространственного строения молекулярных кристаллов на основе порфиринатов переходных металлов используются рентгенодифракционные методы. В то же время, все большая часть новых функциональных материалов не обладает кристаллической структурой (растворы, тонкие

пленки, химически-модифицированные поверхности и мембраны, наполненные полимерные системы), что требует развития новых подходов к структурному анализу. В данной диссертационной работе наглядно продемонстрировано, что задача определения пространственной геометрии молекулярных комплексов независимо от агрегатного состояния и кристалличности может быть также эффективно решена методами рентгеноабсорбционной спектроскопии (EXAFS и XANES), реализуемыми на источниках синхротронного излучения.

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

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

1. Совершенствование методики анализа экспериментальных спектров EXAFS с корректным учетом вкладов многократного рассеяния для определения параметров трехмерной пространственной геометрии металлоцентра в порфириновых комплексах.
2. Развитие процедуры теоретического моделирования спектров XANES в рамках метода конечных разностей в полном (пост-*muffin-tin*) потенциале. Оптимизация методических параметров спектрального моделирования (учет динамического экранирования остовой дырки, выбор размера кластера и др.). Анализ влияния различных параметров электронной и геометрической структуры анализируемой молекулы на вид теоретических спектров (типы искажения плоскоквадратного металлоцентра, перераспределение зарядов, возникновение сильных межмолекулярных взаимодействий). Систематическое сопоставление расчетных спектров с экспериментальными данными для реперных систем с известной структурой.
3. Разработка алгоритма согласованного анализа экспериментальных рентгеноспектральных данных EXAFS и XANES с привлечением квантово-механических расчетов для устранения взаимных корреляций разных структурных параметров и повышения однозначности их определения.
4. Тестирование разработанного подхода на структурно-охарактеризованных реперных объектах, включая порфирилаты кобальта, никеля, меди и их структурные аналоги. Оценка точности используемой процедуры путем сопоставления геометрических параметров, получаемых из экспериментальных рентгеноабсорбционных спектров, и литературных данных рентгеноструктурного анализа.
5. Применение разработанной процедуры для определения геометрических параметров металлоцентров для серии трудно кристаллизуемых комплексов с функционально замещенными порфиринами.

Научная новизна.

1. Для порфириновых комплексов впервые продемонстрирована возможность объективного определения не только межатомных расстояний металл-азот и металл-углерод первых координационных сфер, но и расстояний азот-углерод, углерод-углерод, некоторых валентных и торсионных углов из экспериментальных спектров EXAFS при условии корректного учета вкладов многократного рассеяния.
2. Впервые показано, что геометрические искажения металлоцентра и перераспределение зарядов между атомами металла и лиганда приводят к близким изменениям в теоретических спектрах XANES. Предложена схема разделения зависимости от геометрических и зарядовых параметров с наложением ограничений на допустимые значения из независимых источников информации (атомные заряды из DFT-расчетов, структурные параметры из EXAFS).
3. С использованием разработанной процедуры согласованного анализа экспериментальных данных рентгеноабсорбционной спектроскопии EXAFS и XANES с привлечением квантово-механических расчетов впервые определены геометрические параметры металлоцентра для серии недавно синтезированных комплексов Co, Ni и Cu с 5-(4-(((4'-гидрокси-бензо-15-краун-5)-5'-ил)дiazо)фенил)-10,15,20-трифенилпорфирином, для которых не удается вырастить кристаллы, и продемонстрировано сохранение основных структурных параметров металлокомплекса при введении объемного функционального заместителя.

Личный вклад автора. Измерение и обработка экспериментальных рентгеноспектральных данных, формулировка основных выводов и положений, выносимых на защиту, проводились лично автором. Измерение

рентгеновских спектров проведено на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения лично автором. Автором разработаны и оптимизированы процедуры совместного анализа экспериментальных данных спектроскопии EXAFS и XANES с результатами теоретического спектрального моделирования и квантово-механических расчетов. Все теоретические расчеты проведены автором с использованием вычислительных возможностей Многоцелевого вычислительного комплекса НИЦ «Курчатовский институт». Для расчетов использовались свободно распространяемые программные комплексы обработки данных, спектрального моделирования и квантово-механических расчетов IFEFFIT, GNXAS, FDMNES, FireFly.

Научные положения, выносимые на защиту.

1. Методика определения параметров пространственного локального атомного окружения металлоцентров в комплексах на базе согласованного анализа спектров EXAFS с учетом многократного рассеяния и моделирования спектров XANES.
2. Оценка точности определения различных структурных параметров по предложенной методике путем систематического сопоставления результатов EXAFS/XANES с данными PCA для 8 структурно охарактеризованных комплексов.
3. Набор параметров, характеризующих геометрию металлоцентров в некристаллических комплексах кобальта, никеля и меди с функционально замещенным тетрафенилпорфирином (MTPPL), которые не могут быть получены дифракционными методами.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: II Всероссийская конференция «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях» (2009 г., Москва), VII и VIII Национальная конференция

«Рентгеновское, синхротронное излучение, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов» РСНЭ НБИК (2009 и 2011 гг., Москва), XX Всероссийская конференция «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» (2010 г., Новосибирск), XVIII Международная конференция по использованию синхротронного излучения (2010 г., Новосибирск), II Международная молодежная школа-конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (2010 г., Туапсе), XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии (2011 г., Суздаль), XLVI Школа ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния (2012 г., Санкт-Петербург), International symposium “Modern trends in organometallic chemistry and catalysis”(2013 г., Moscow), VII Национальная кристаллохимическая конференция (2013 г., Суздаль).

Публикации автора. По результатам работы опубликовано 17 печатных работ, в том числе 6 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для опубликования результатов диссертационных работ. Список всех публикаций автора приводится в конце автореферата.

Объем диссертации. Диссертация изложена на 141 стр., содержит 55 рисунок и 10 таблиц. Список цитируемой литературы включает 240 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлена актуальность темы диссертации, описаны объекты исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, а также указана практическая значимость полученных результатов.

В первой главе дан краткий обзор методов структурного исследования комплексов порфиринов и их аналогов с 3-d переходными металлами. Особое внимание уделено синхротронным методам: дифракционным и рентгеноспектральным (EXAFS и XANES). Проведен анализ работ, в которых применяются методы EXAFS и XANES в исследованиях биоорганических веществ, содержащих координированные металлоцентры. Представлена необходимость совместного использования дифракционных и спектроскопических методов исследования. Отмечены основные преимущества и недостатки используемых методов.

Во второй главе дано описание теоретических методов исследования и подходов, используемых при анализе экспериментальных данных. Как показали результаты данной работы, для корректного описания всех особенностей в спектре XANES необходимо комбинированное применение квантово-механических расчетов и метода конечных разностей для расчета рентгеновского спектра поглощения. Отправной точкой в теоретическом исследовании является оптимизация геометрии и расчет зарядовых состояний атомов. Данные расчеты проводились в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием обобщенного градиентного потенциала в форме обменно-корреляционного потенциала B3LYP с базисным набором функций cc-pvtz. Выбор окончательных параметров расчетов основан на анализе литературных данных [1] и собственных исследованиях. Начальные приближения для координат атомов в модельных кластерах задавались по кристаллографическим данным.

Физическая природа формирования тонкой структуры в спектрах рентгеновского поглощения обусловлена процессами упругого рассеяния фотоэлектронной волны на потенциальном рельефе локального атомного окружения поглощающего атома в молекуле или твердотельной структуре. Традиционный подход к описанию тонкой структуры спектра основан на

расчете энергетической зависимости сечения фотоионизации σ с помощью «золотого правила» Ферми:

$$\sigma(\omega) \propto \sum_f \left| \langle \psi_f | \mathbf{\epsilon} \mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (1)$$

здесь $\hbar\omega$ – энергия рентгеновского кванта, $\mathbf{\epsilon}$ – вектор поляризации этого кванта, \mathbf{q} – импульса фотона, а ψ_f и ψ_i – волновые функции электрона в конечном и начальном состояниях с энергиями E_f и E_i соответственно.

Теоретический формализм EXAFS спектроскопии основан на описании актов рассеяния фотоэлектронной волны, испускаемой центральным атомом, на соседних атомах в приближении плоских волн. С учетом только путей однократного рассеяния, нормализованная функция EXAFS-осцилляций вычисляется по формуле:

$$\chi(k) = -\frac{1}{k} \sum_j \frac{N_j S_0^2 |f_j(k, \pi)|}{R_j^2} \sin(2kR_j + \varphi_j(k)) \exp(-2\sigma_j^2 k^2 - 2R_j / \lambda(k)) \quad (2)$$

здесь N_j – число атомов в j -й координационной сфере, R_j – ее радиус, $f_j(k, \pi)$ – амплитуда обратного (на угол π) рассеяния, $\lambda(k)$ – эффективная длина свободного пробега фотоэлектрона, а σ_j^2 – фактор Дебая-Уоллера, характеризующий квадрат среднеквадратичного отклонения межатомных расстояний от центрального атома до атомов сорта j от средней величины, вызванного структурным и тепловым беспорядком. Для более корректного описания EXAFS не достаточен учет только однократных путей рассеяния. При этом выражение для осциллирующей части дальней тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения в общем виде выражается как сумма вкладов по всем путям рассеяния:

$$\chi(k) = \sum_i \gamma_i^{(2)} + \sum_i \gamma_i^{(3)} + \sum_i \gamma_i^{(4)} + \dots \quad (3)$$

где $\gamma_i^{(2)}, \gamma_i^{(3)}, \gamma_i^{(4)}$ – вклады от двукратных, трехкратных, четырехкратных и т.д. путей рассеяния. Метод спектроскопии EXAFS состоит в подгонке теоретической кривой к экспериментальной путем варьирования параметров предполагаемой структурной модели (включая координационные числа, расстояния, факторы Дебая-Уоллера и т.п.). В работе использовались две

программы обработки экспериментальных данных: Iffefit[2] и Gnxas[3]. В обеих программах реализован метод расчета интенсивностей отдельных путей рассеяния в рамках muffin-tin приближения. Однако программа GNXAS обладает рядом преимуществ:

1. Более корректная процедура варьирования структурных параметров, что позволяет определять углы между составными частями молекулы, атомы которых дают значимый вклад в многократные пути рассеяния;
2. Более мощный алгоритм минимизации невязки между экспериментальной и теоретической кривыми.

Используемый в работе теоретический метод расчета рентгеновских спектров поглощения XANES основан на решении уравнения Шредингера методом конечных разностей в дипольном приближении, данный подход реализован в программе FDMNES. Преимущество этого подхода состоит в том, что он позволяет проводить теоретические вычисления без ограничений muffin-tin приближения, которое оказывается недостаточно точным при описании околоразрешенной тонкой структуры спектра. Как показано в работе [4], использование данного подхода совместно с применением метода многомерной интерполяции позволяет определять длины связей в молекуле с точностью $\sim 0.02 \text{ \AA}$, а также углы между химическими связями.

Третья глава посвящена описанию экспериментальных методик. Дано краткое описание оборудования станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения, которое использовалось в работе. В большинстве случаев экспериментальные спектры рентгеновского поглощения измерялись в геометрии пропускания с помощью ионизационных камер, расположенных до и после образца. Для всех образцов проводился контроль фазового состава с использованием порошковой дифракции (XRD).

Четвертая глава. В данной главе изложены результаты структурного исследования серии кристаллических комплексов 3d металлов (Co, Ni, Cu) с

замещенными порфиринами методом рентгеновской спектроскопии EXAFS. Наряду с комплексами на основе тетрафенилпорфирина (TPP) и октаэтилпорфирина (OEP) с известными кристаллическими структурами; изучены две полиморфные модификации дииминатного комплекса меди $\text{Cu}(\text{diim})_2$, незначительно различающиеся молекулярной геометрией.

Для подгонки теоретических EXAFS спектров к экспериментальным, независимо использовались две программы Iffefit и GNXAS. Фазовый состав всех образцов проверялся методом рентгеновской порошковой дифракции. Структура исследуемых молекулярных комплексов показана на Рис.1. У всех исследуемых комплексов ближайшее окружение атома металла состоит из 4 атомов азота, структура молекул обладает квазиплоской структурой.

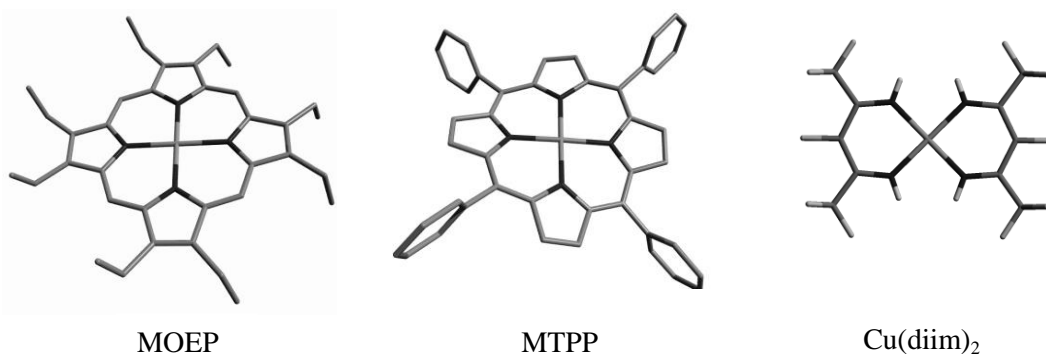


Рис.1. Схемы молекулярной геометрии комплексов октаэтилпорфирина (MOEP), тетрафенилпорфирина (MTPP), полифторированного диимината меди $\text{Cu}(\text{diim})_2$. М = Co, Ni, Cu.

Корректный учет путей многократного рассеяния в EXAFS в общем случае достаточно сложен из-за большого количества неэквивалентных вкладов. В случае комплексов порфирина данная ситуация несколько упрощается наличием высокой точечной степени симметрии (молекулы порфиринов имеют симметрию D_{4h} или S_4 , а молекула $\text{Cu}(\text{diim})_2$ обладает симметрией S_2), а также жесткостью химических связей внутри пиррольных колец, что позволяет использовать геометрические ограничения при подгонке EXAFS спектров. Наличие геометрических ограничений позволяет

также избежать ложных минимумов функционала невязки эксперимент-оптимизируемая теоретическая кривая, т.е. получить достоверные геометрические параметры. На Рис.2 показан скелет молекулы NiTPP с обозначениями атомов и многократных путей рассеяния, учет которых оказался необходим для корректного описания экспериментальных EXAFS спектров.

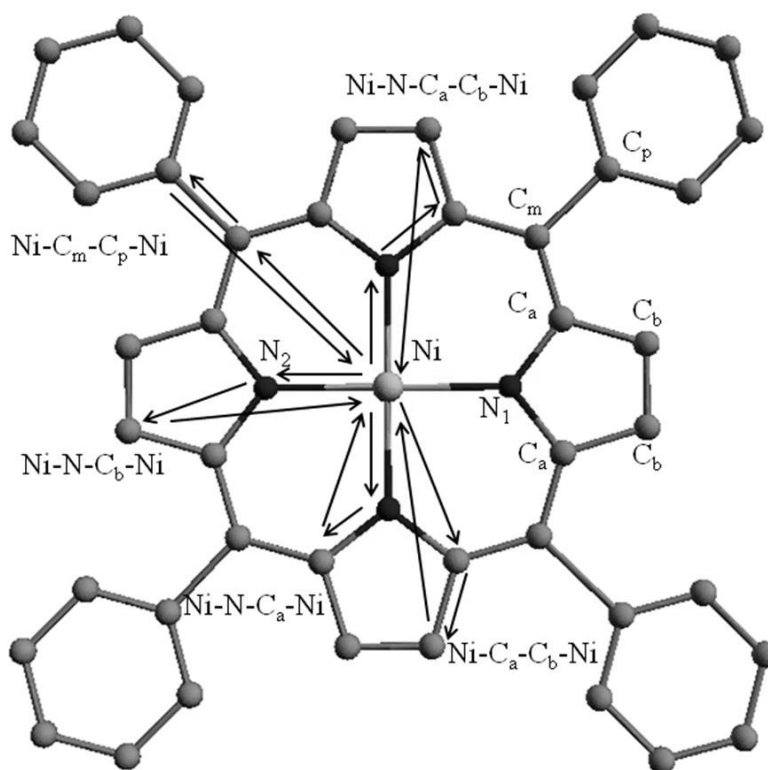


Рис.2. Молекула NiTPP с обозначением атомов в неэквивалентных позициях и наиболее интенсивных многократных путей рассеяния.

На Рис.3 представлены EXAFS-вклады соответствующих путей рассеяния, рассчитанные программой GNXAS и использованные в дальнейшем для уточнения структурной модели. На Рис. 3а сопоставлены однократные пути рассеяния Ni-N-Ni, Ni-C_a-Ni, Ni-C_m-Ni, а также многократный путь Ni-N-C_a-Ni; на Рис. 3б приведены вклады путей рассеяния, включающих атом C_b. Из представленных данных следует, что вклады многократных путей рассеяния соизмеримы или даже превышают вклады некоторых однократных путей рассеяния, например, Ni-C_b-Ni. Также

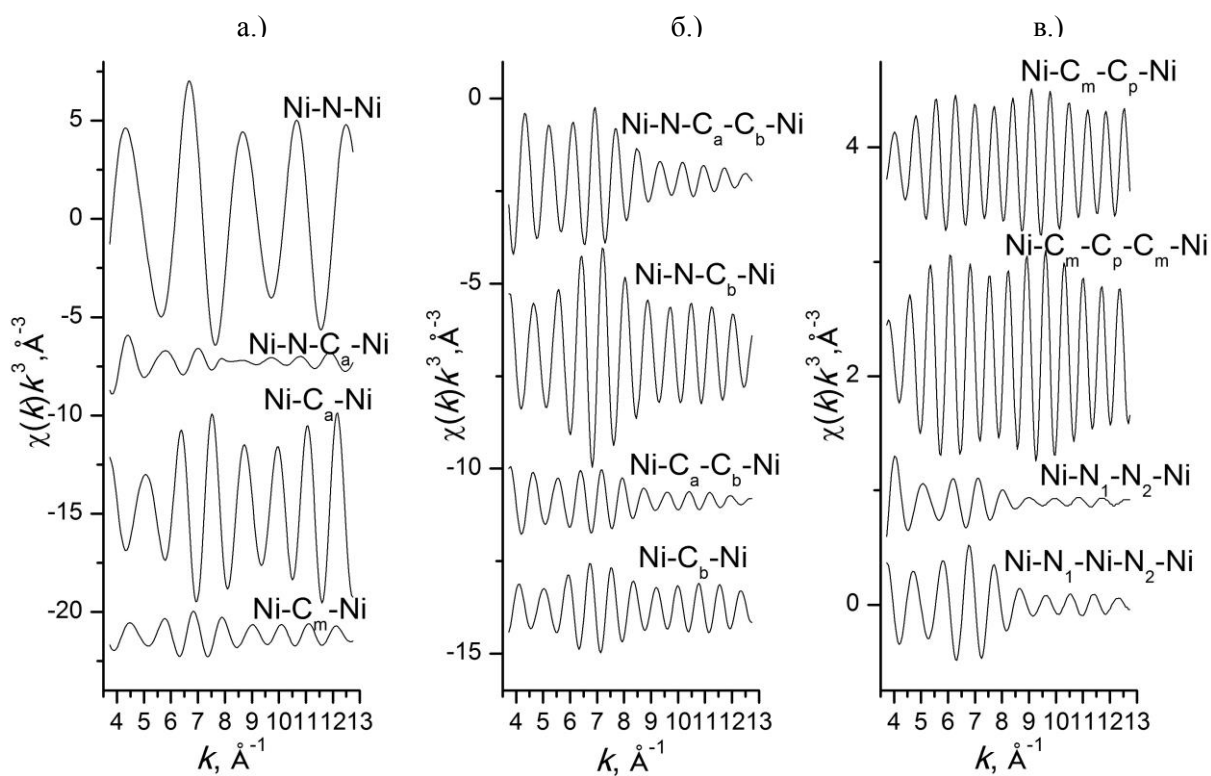


Рис.3. Теоретические EXAFS-вклады для различных однократных (а) и многократных (б,в) путей рассеяния.

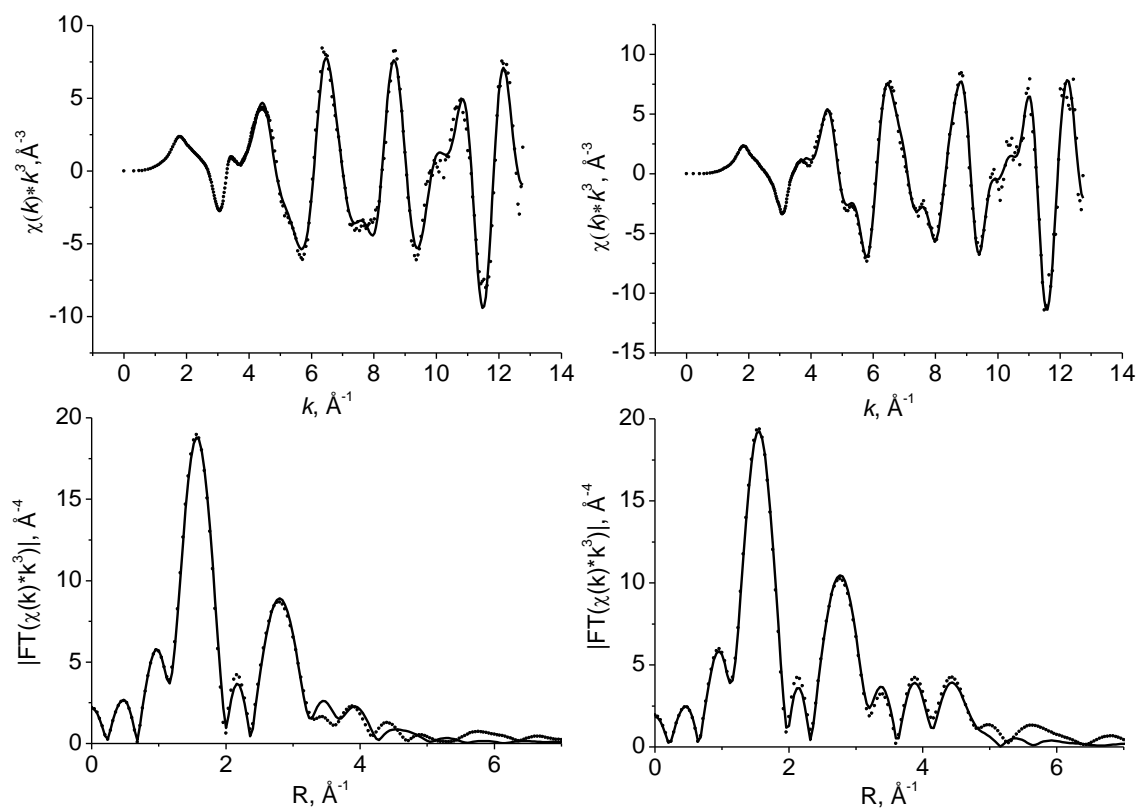


Рис.4. Результаты оптимизации структурных моделей по экспериментальным спектрам EXAFS для комплексов NiTPP и NiOEP.

Таблица 1. Сравнение оптимизированных структурных параметров для комплекса NiTPP, полученных на основе подгонки EXAFS спектра программами Iffefit и GNXAS, с данными рентгеноструктурного анализа [5].

	Ni-N	Ni-C _a	Ni-C _b	Ni-C _m	N-C _a	Ni-N-C _a	C _a -C _b
PCA	1.93	2.97	4.19	3.38	1.38	127	1.43
IFFEFIT	1.93	2.99	4.24	3.40	-	-	-
GNXAS	1.93	3.02	4.25	3.29	1.41	128	1.46

на рис. 3в показаны вклады путей рассеяния, включающие атомы C_m, C_p и атомы азота N₁, N₂. То есть для корректного моделирования спектров EXAFS учет многократных путей рассеяния абсолютно необходим. На Рис.4 показаны экспериментальные и теоретические EXAFS спектры для пары образцов NiTPP и NiOEP в виде нормализованных осциллирующих функций (представление в пространстве импульсов фотоэлектрона) и их Фурье-трансформант (ФТ, представление в координатном пространстве). Первый пик ФТ соответствует первой координационной сфере, состоящей из 4 атомов азота, следующий пик при R = 2.8 Å является суперпозицией вклада однократного рассеяния на 8 атомах углерода C_a, а также 8 многократных путей Ni-N-C_a.

В таблице 1 приведено сравнение некоторых структурных параметров для комплекса NiTPP, полученных из EXAFS с использованием двух программ GNXAS и Iffefit с результатами рентгеноструктурного анализа. В случае Iffefit единственным варьируемым параметром пути рассеяния является его длина, часто не имеющая наглядной структурной интерпретации. В GNXAS реализована возможность более подробной параметризации пути рассеяния. Например, путь многократного рассеяния Ni-N-C_b-Ni описывается 3 структурными параметрами: 2 длинами связей Ni-N и N-C_b, а также валентным углом Ni-N-C_b; путь Ni-N-C_a-C_b описывается 6 структурными параметрами: 3 длинами связей Ni-N, N-C_a, C_a-C_b, двумя валентными углами Ni-N-C_a и N-C_a-C_b и торсионным (двугранным) углом Ni-N-C_a-C_b. Варьирование всех заданных структурных параметров ведется

самосогласованно. Для повышения стабильности процедуры оптимизации и достоверности результата на некоторые параметры налагались математические ограничения, в частности, длины связей не могли изменяться более чем на 10% относительно среднестатистических значений для связей данного типа.

Несмотря на то, что параметры, даваемые уточнением в программе IFEFFIT, в ряде случаев оказались ближе к значениям PCA, для дальнейшего анализа использовался алгоритм GNXAS как более информативный и самосогласованный.

Точно такой же подход был использован для количественного анализа спектров EXAFS двух полиморфов диимината α и β , в которых геометрия медного металлоцентра характеризуется близкими значениями расстояний металл-азот, но разными валентными углами. Результаты представлены в Таблице 2. Как следует из приведенных в таблице значений, использованный нами подход позволяет воспроизвести ключевые характеристики искажения квазиплоского окружения меди, в частности, характеризуемого валентным

Таблица. 2. Сравнение оптимизированных структурных параметров для двух полиморфов комплекса $\text{Cu}(\text{diim})_2$ из EXAFS с данными рентгеноструктурного анализа [6].

параметры	α		β	
	EXAFS	PCA	EXAFS	PCA
Cu-N	1.94	1.955	1.94	1.938
Cu-C ₁	2.95	2.95	2.94	2.935
Cu-C ₂	3.25	3.32	3.25	3.30
Cu-C ₃	4.40	4.34	4.40	4.31
Cu-F	4.82	4.68	4.87	4.67
N-C ₁	1.30	1.309	1.30	1.303
C ₁ -C ₂	1.42	1.39	1.41	1.38
Cu-N-C ₁	130.6	128	129.3	128.5
N-C ₁ -C ₂	118.9	123.7	120.1	123.7
Cu-C ₂ -F ₁	177	173	179.6	180
Cu-N-C ₁ -C ₂	8.7	5.0	3.1	2.6
N-Cu-N	179.7	180.0	161.4	165

углом N-Cu-N и торсионным углом Cu-N-C₁-C₂.

В целом, описанная процедура обработки спектров EXAFS была применена для 8 разных комплексов известной структуры. Систематическое сопоставление результатов указывает, что точность определения межатомных расстояний из EXAFS составляет примерно 1%, а точность определения угловых параметров 2°-10°. В некоторой степени разная номинальная точность определения параметров определяется различной чувствительностью спектров EXAFS к изменениям геометрии. Эта чувствительность может быть количественно оценена по изменению фактора невязки при отклонении значения данного структурного параметра от оптимального значения на фиксированную величину. Максимальная чувствительность EXAFS наблюдается для расстояния металл-азот, минимальная – для торсионных углов, определяющих четырехатомные кластеры и искажения плоскоквадратного локального окружения атома металла.

Ввиду низкой чувствительности EXAFS к некоторым ключевым параметрам геометрии металлоцентра (в частности, углу N-M-N), корректный структурный анализ по данным рентгеновской спектроскопии требует независимого привлечения XANES.

В пятой главе. Целью данной главы является оптимизация методов расчета XANES спектров для кристаллических комплексов порфиринов известной структуры. На Рис.5. показаны экспериментальные спектры для пар комплексов МОЕР-МТТР; они характеризуются следующими особенностями: А, В, С, D, Е. Анализ литературных данных, а также наши собственные исследования поляризационной зависимости XANES спектров для текстурированных образцов и расчеты дают следующую интерпретацию спектральных особенностей:

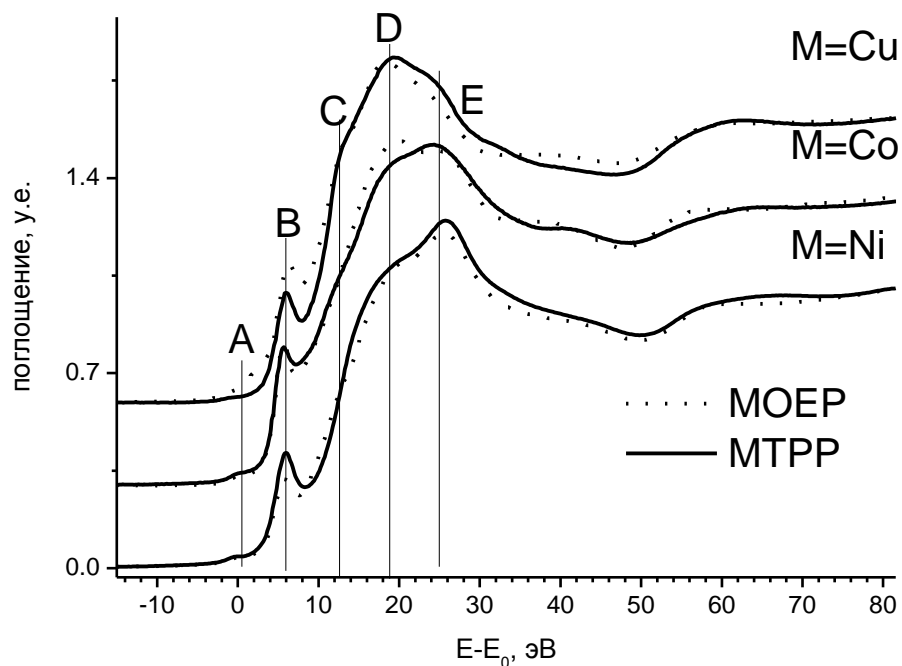


Рис.5. Экспериментальные XANES спектры серии комплексов MOEP-MTPP (M=Co, Ni, Cu) в единой шкале энергий.

1. предкраевая особенность A соответствует квадрупольному переходу $1s \rightarrow 3d$;
2. особенности B и C сразу за краем поглощения формируются переходами $1s \rightarrow 4p_z$;
3. основной максимум поглощения (белая линия) расщепляется на компоненты D и E, что соответствуют переходам $1s \rightarrow 4p_x + 4p_y$.

Для теоретического расчета XANES спектров по атомным моделям применялись программы FDMNES [7] и FEFF [8]. В отличие от программы FEFF, в которой используется muffin-tin приближение, программа FDMNES позволяет рассчитывать XANES спектры методом конечных разностей (finite-difference method, FDM) в точном молекулярном потенциале. Ниже, на Рис.6. проведено сравнение экспериментального спектра NiTPP с теоретическими спектрами, рассчитанными с использованием программ FEFF и FDMNES. Из представленных данных следует, что приближение

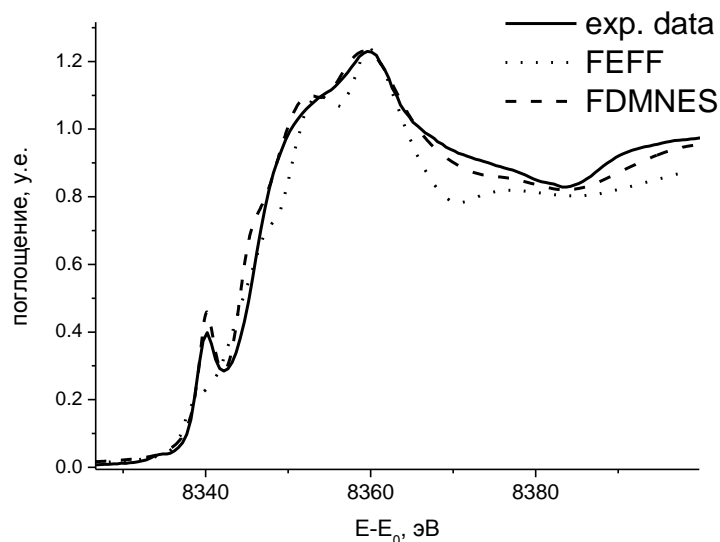


Рис.6. Экспериментальный спектр XANES для NiTPP в сравнении с теоретическими спектрами в разных приближениях.

muffin-tin является очень грубым для воспроизведения прикраевых особенностей в экспериментальном спектре, поэтому все дальнейшие расчеты XANES спектров выполнялись методом FDM в программе FDMNES (несмотря на существенно более высокие требования, предъявляемые программой FDMNES к вычислительным ресурсам).

Учет эффектов остовой дырки, возникающей при фотоионизации атома, на электронную структуру является одним из центральных вопросов в теоретическом описании рентгеновских спектров.

Мы проанализировали влияние степени экранирования остовой дырки на вид теоретических XANES спектров методом FDM, вручную варьируя формальную заселенность остовного $1s$ состояния атома металла (Рис.7а, $k = 1$ соответствует полной экранировке дырочного состояния). Из сравнения с экспериментальным спектром следует, что наилучшее согласие наблюдается при полной экранировке.

Следующим параметром, обоснованный выбор которого играет важную роль для корректного расчета XANES спектров, является радиус модельного кластера для проведения расчета. Очевидно, что чем больше

модельный кластер (вплоть до полной молекулы, включая все атомы водорода), тем точнее данный кластер приближает электронную структуру молекулярного комплекса. Однако продолжительность расчета растет пропорционально кубу числа атомов в кластере, а строгий расчет для кластера больше 6.0 \AA (53 атома, включая водороды) невозможен из-за ограничения вычислительных мощностей. На Рис.7б сопоставлены экспериментальный спектр и ряд теоретических спектров, рассчитанных для кластеров разного радиуса. При увеличении радиуса кластера наблюдается постепенное приближение расчетного спектра к экспериментальному. На основании проведенного моделирования в качестве оптимального радиуса кластера был выбран 6 \AA .

Еще одним заслуживающим внимание методическим фактором является корректный учет влияния межмолекулярного взаимодействия. Между плоскостями порфириновых молекул в кристаллических комплексах

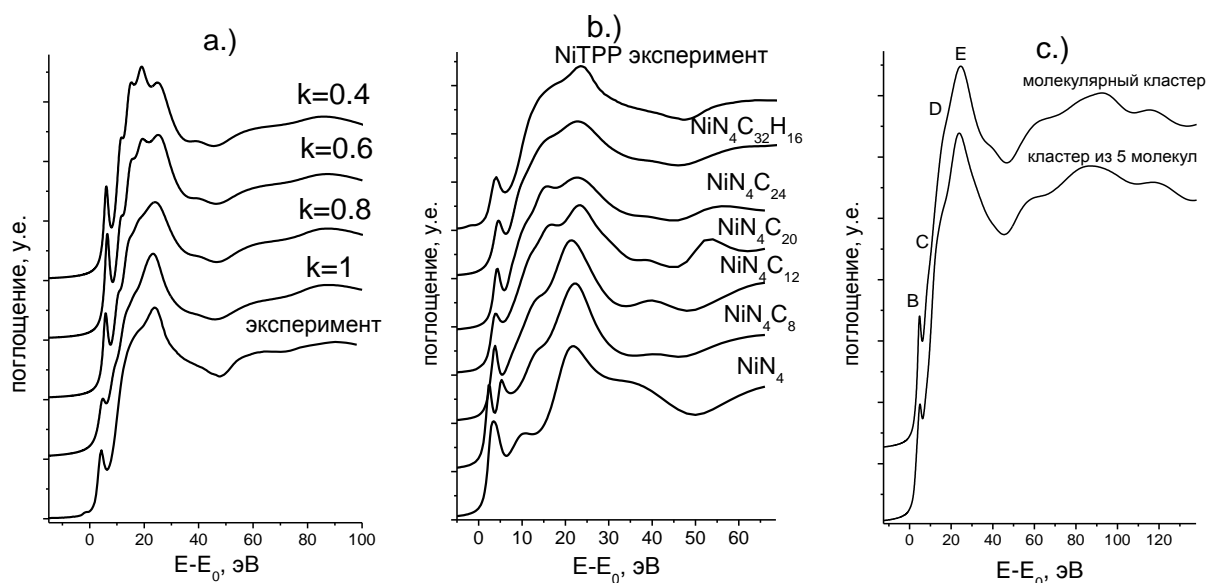


Рис.7. Сравнение экспериментального XANES спектра для комплекса NiTPP с теоретическими спектрами, рассчитанными в различных приближениях: а.) зависимость XANES спектра от степени экранировки остовой дырки; б.) зависимость спектра от радиуса модельного кластера; с.) влияние учета межмолекулярных взаимодействий.

с 3d-металлами, как правило, реализуются достаточно прочные межмолекулярные взаимодействия по типу π -стэкинга с расстоянием 3.3-3.5Å, так что в модельный кластер вокруг атома металла для расчета спектра могут попадать атомы соседних молекул. Сопоставление теоретических спектров XANES для изолированной молекулы и кластера, состоящего из 5 молекул, проведенное на Рис.7с, указывает, что для воспроизведения всех основных особенностей в спектре вполне достаточно молекулярного приближения.

В качестве исходных данных для расчетов XANES спектров использовались зарядовые состояния атомов, рассчитанные программой Firefly [9], и геометрическая структура молекул, оптимизированная с ограничениями на межатомные расстояния, определенные по данным EXAFS спектроскопии.

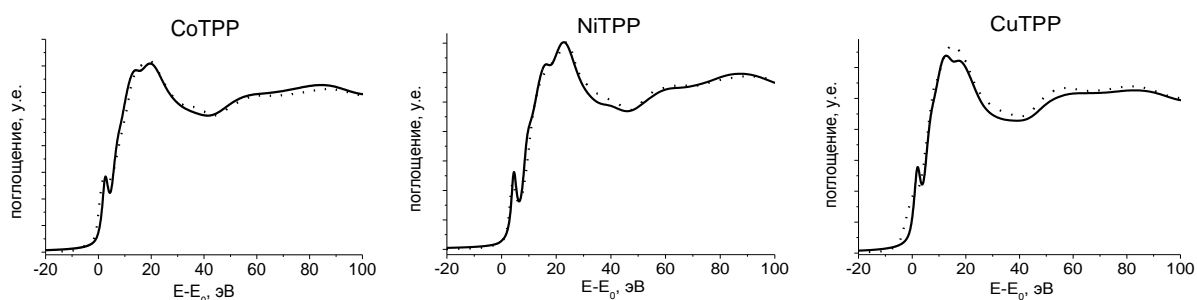


Рис.8. Сравнение экспериментальных(····) и расчетных спектров(—) XANES для серии кристаллических комплексов МТРР(М=Сo, Ni, Cu).

С учетом методических наработок, описанных выше, с использованием оптимизированной процедуры расчета были смоделированы теоретические спектры XANES для кристаллических комплексов 3d-металлов с тетрафенилпорфирином МТРР (М=Сo, Ni, Cu). Результаты этих расчетов приведены на Рис. 8. В расчетах использовалась кристаллографическая геометрия комплексов с корректировкой радиуса первой координационной сферы (длины связи М-Н) на результаты EXAFS-уточнения. Хорошее согласие теоретических и экспериментальных спектров для комплексов с

известной геометрической структурой обосновывает применимость разработанной процедуры к широкому классу объектов неизвестной структуры.

В шестой главе. Предложенный алгоритм совместного анализа спектров EXAFS с учетом вкладов многократного рассеяния и XANES с наложением геометрических ограничений из EXAFS и привлечением DFT-расчетов был применен для исследования ряда некристаллических комплексов 3d-металлов с краун-замещенными порфиринами. В данном случае для анализа экспериментальных данных применялся метод многомерной интерполяции, реализованный в программе FitIt [4]. На Рис.9. показано сравнение экспериментальных спектров некристаллических комплексов 3d-металлов с краун-замещенным порфирином. Величина невязки между экспериментальными и теоретическими спектрами находится в пределах 1.5-2.5%.

По данным EXAFS, локальная геометрия металлоцентров в некристаллических комплексах кобальта, никеля и меди с асимметрично замещенным тетрафенилпорфирином близка к кристаллическим аналогам. Анализ спектров XANES дополнительно подтверждает и дополняет результаты EXAFS. При переходе от кристаллического комплекса 3d-металла с тетрафенилпорфирином к некристаллическим комплексам 3d-металла с краун-замещенным тетрафенилпорфирином наблюдаются следующие незначительные изменения в геометрии:

- 1.) комплекс с никелем не испытывает существенных геометрических искажений при присоединении краун-эфира;
- 2.) в случае комплекса меди происходит выравнивание порфиринового скелета молекулы и как следствие увеличение расстояния от атома металла до атомов, составляющих порфириновое кольцо;

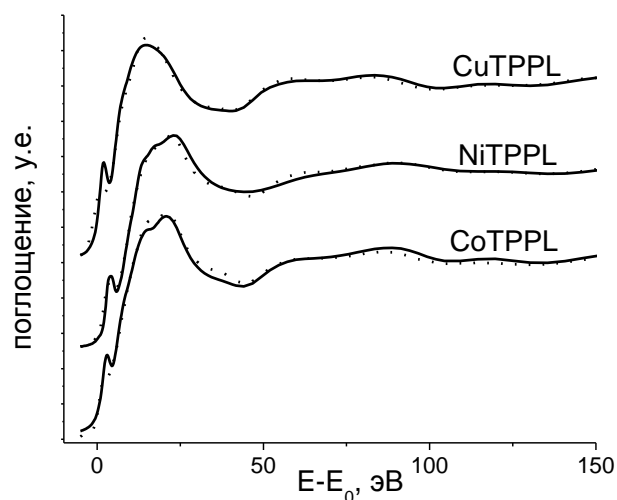


Рис.9. Сравнение экспериментальных (····) и расчетных спектров (—) XANES, оптимизированных программой FitIt, для серии комплексов MTPPL (M=Co, Ni, Cu).

3.) присоединение краун-эфира к комплексу кобальта также приводит к выравниванию молекулы, однако без существенного изменения межатомных расстояний.

Данные изменения в геометрии следует связать с разрушением кристаллической решетки и снятием влияния кристаллографического поля на молекулярную геометрию, а также появлением объемного заместителя, приводящего к росту стерической напряженности молекулы. При этом, следует отметить, что спектры XANES в большей степени, чем EXAFS чувствительны к симметрии локального искажения геометрии.

Таким образом, методы EXAFS и XANES совместно использованы для изучения молекулярной структуры комплексов 3d-переходных металлов с порфиринами и их аналогами по оригинальной методике. Как показывают результаты работы, данные методы применимы к исследованию как кристаллических, так и некристаллических молекулярных комплексов. Систематически проанализирована чувствительность данных методик к структурным параметрам, характеризующим пространственную геометрию металлоцентра. Показано, что совместное использование методов EXAFS,

XANES и DFT-расчетов позволяет получить достоверную, достаточно детальную и точную информацию о структуре молекулярного комплекса.

Основные результаты и выводы:

- 1.) Для порфириновых комплексов впервые продемонстрирована возможность объективного определения не только межатомных расстояний металл-азот и металл-углерод первых координационных сфер, но и расстояний азот-углерод, углерод-углерод, некоторых валентных и торсионных углов из экспериментальных спектров EXAFS при условии корректного учета вкладов многократного рассеяния.
- 2.) Впервые показано, что геометрические искажения металлоцентра и перераспределение зарядов между атомами металла и лиганда приводят к близким изменениям в теоретических спектрах XANES.
- 3.) Предложена схема разделения данных вкладов с наложением ограничений на допустимые значения параметров из независимых источников информации (атомные заряды из DFT-расчетов, структурные параметры из EXAFS).
- 4.) С использованием разработанной процедуры согласованного анализа экспериментальных данных рентгеноабсорбционной спектроскопии EXAFS и XANES с привлечением квантово-механических расчетов впервые определены геометрические параметры металлоцентра для серии недавно синтезированных комплексов Co, Ni и Cu с 5-(4-(((4'-гидроксибензо-15-краун-5)-5'-ил)дiazо)фенил)-10,15,20-трифенилпорфирином, для которых не удастся вырастить кристаллы, и продемонстрировано сохранение основных структурных параметров металлокомплекса при введении объемного функционального заместителя.

Список цитированной литературы:

- [1]. Güell M., Luis J.M., Solà M., Swart M., Importance of the basis set for the spin-state of Iron complexes // *J.Phys.Chem. A*, 2008, V.112, P. 6384-6391.
- [2]. Filipponi A., Di Cicco A., Tyson T.A., Natoli C.R., “Ab-initio” modeling of x-ray absorption spectra // *Solid State Commun*, 1991, V. 78, P. 265.
- [3]. Zabinsky S.I., Rehr J.J., Ankudinov A., Albers R.C., Eller M.J., Multiple Scattering Calculations of X-ray Absorption Spectra // *Phys. Rev. B*, 1995, V. 52, P. 2995.
- [4]. Smolentsev G., Soldatov A.V., Feiters M.C., Three-dimensional local structure refinement using a full-potential XANES calculation // *Phys. Rev. B*, 2007, V. 75, P. 144106.
- [5]. Everly B. F., Cleta K. M., Lawrence E. W., Crystal and molecular structure of some metal tetraphenylporphines // *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, V. 86, P. 2342.
- [6]. Khrustalev V.N., Kostenko S.O., Buzin M.I., Korlyukov A.A., Zubavichus Y.V., Kurykin M.A., Antipin M.Y. // *Inorg. Chem.*, V.51, P.10590.
- [7]. A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr, and S.D. Conradson, Real Space Multiple Scattering Calculation of XANES // *Phys. Rev. B*, 1998, V. 58, P. 7565.
- [8]. Y.Joly, X-ray absorption near edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation // *Phys. Rev. B*, 2011, V. 63, P. 125120.
- [9]. Granovsky A.A., Firefly version 8.0.0, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.

Основные публикации автора

1. Структурное исследование некристаллических краун-замещенных порфиринов переходных и постпереходных металлов в рамках дизайна супрамолекулярных устройств. Тригуб А.Л., Аль Ансари Я.Ф., Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Чернышов А.А. - *Известия ВУЗов. Физика*. 2010. Т. 53. № 3/2. С. 187-192.
2. Атомная структура комплекса бромида меди на основе 1'-фталазинилгидразон бензоина: анализ на основе теории функционала плотности и рентгеновской спектроскопии поглощения. Евсюкова М.А., Кравцова А.Н., Щербаков И.Н., Попов Л.Д., Левченков С.И., Туполова Ю.П., Зубавичус Я.В., Тригуб А.Л., Солдатов А.В. - *Ж. структ. хим.* 2010. Т. 51. № 6. С. 1114-1118.

3. Исследование локального атомного окружения Cu, Ni и Co в металлокомплексах аминотиленовых производных пиразол-5-она методом рентгеновской спектроскопии поглощения. *Власенко В.Г., Зубавичус Я.В., Бурлов А.С., Ураев А.И., Мащенко С.А., Гарновский Д.А., Коршунова Е.В., Тригуб А.Л.* - Ж. структ. хим. 2011. Т. 52. № Приложение. С. S189-S194.

4. Анализ атомной структуры комплексов меди(II) с 1'-фталазинилгидразоном диацетилмонооксида методами рентгеновской спектроскопии поглощения и магнетохимии. *Брылева М.А., Кравцова А.Н., Щербаков И.Н., Левченков С.И., Попов Л.Д., Коган В.А., Туполова Ю.П., Зубавичус Я.В., Тригуб А.Л., Солдатов А.В.* - Ж. структ. хим. 2012. Т. 53. № 2. С. 297-306.

5. Атомная структура фталоцианина никеля по данным рентгеновской спектроскопии поглощения и моделирования методом функционала плотности. *Авакян Л.А., Манукян А.С., Мизарханян А.А., Шароян Е.Г., Зубавичус Я.В., Тригуб А.Л., Колпачева Н.А., Бугаев Л.А.* Опт. Спектроск. 2013. Т. 114. № 3. С. 383-389.

6. Исследование координационной геометрии ионов 3d переходных металлов в комплексах краун-замещенных порфиринов методом EXAFS спектроскопии с учетом многократного рассеяния. *Тригуб А.Л., Аль Ансари Я.Ф., Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Чернышов А.А., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю.*- Поверхность. 2014. №1. С. 24-31.

Тезисы конференций:

1. Структурное исследование некристаллических краун-замещенных порфиринов переходных металлов в рамках дизайна супрамолекулярных устройств. *Тригуб А.Л., Аль Ансари Я.Ф., Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Чернышов А.А.* - II Всероссийская конференция «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях», 27-29 мая 2009 г., Москва, Сборник тезисов докладов, с. 411.

2. Изучение электронной структуры порфиринов никеля методом спектроскопии XANES. *Тригуб А.Л., Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В.* - VII Национальная конференция «Рентгеновское, синхротронное излучение, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов» РСНЭ НБИК 2009, Москва, 16-21 ноября 2009, Тезисы докладов, стр. 107.

3. Исследование локального атомного окружения Cu, Ni, Co и Zn в металлокомплексах пиразольных азометинов методом XAFS. *Власенко В.Г., Зубавичус Я.В., Бурлов А.С., Ураев А.И., Мащенко С.А., Гарновский Д.А., Васильченко И.С., Тригуб А.Л., Гарновский А.Д.* - XX Всероссийская конференция «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь», Новосибирск, 24-27 мая 2010 года, СД-3-5, стр. 139.

4. Исследование порфиринов переходных 3d-металлов методами XAFS-спектроскопии. *Тригуб А.Л., Аль Ансари Я.Ф., Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Чернышов А.А.* - XX Всероссийская конференция «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь», Новосибирск, 24-27 мая 2010 года, СД-3-23, стр. 157.

5. Исследование фталоцианинов редкоземельных металлов методами XAFS-спектроскопии. *Тригуб А.Л., Баулин В.Е., Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Курочкина Н.М., Цебрикова Г.С., Цивадзе А.Ю., Чернышов А.А.* - XVIII Международная конференция по использованию синхротронного излучения СИ-2010, 19 – 22 июля, 2010, Новосибирск, Книга тезисов, стр. 90.

6. Исследование фталоцианинов редкоземельных металлов методом XAFS-спектроскопии. *Тригуб А.Л., Баулин В.Е., Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Курочкина Н.М., Цебрикова Г.С., Цивадзе А.Ю., Чернышов А.А.* - II Международная молодежная школа-конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов, 6-11 сентября 2010 г., Туапсе, Сборник тезисов, стр.76.

7. Комплексы железа и марганца с 5-(4-(((4'-гидрокси-бензо-15-краун-5)-5'-ил)азо)фенил)-10,15,20-трифенилпорфирином. *Аль Ансари Я.Ф., Тригуб*

А.Л., Зубавичус Я.В., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. - XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии, 6-11 июня 2011, Суздаль, Тезисы докладов, стр. 328-329.

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

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

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

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