

УДК 539.121.8.04:669.14.046

**РЕНТГЕНОВСКАЯ И РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ****В.И. Вовна¹, Э.П. Домашевская², А.В. Окотруб^{3,4}**¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия²Воронежский государственный университет, Россия³Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: spectrum@niic.nsc.ru

⁴Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 5 апреля 2017 г.

DOI: 10.15372/JSC20170601

20—23 сентября 2016 г. во Владивостоке, в кампусе Дальневосточного федерального университета на острове Русский, состоялась XXII Всероссийская конференция "Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь" (<http://tescb.ru/ru/>). Организаторами конференции выступили Дальневосточный федеральный университет, Институт химии Дальневосточного отделения РАН и Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН. В течение четырех рабочих дней были заслушаны и обсуждены 82 доклада представителей научных школ десяти городов России: Владивосток (27), Новосибирск (18), Воронеж (15), Ростов-на-Дону (9), Ижевск (4), Красноярск (3), Санкт-Петербург (2), Москва (2), Сыктывкар (1), Иваново (1). В восьми пленарных и сорока устных докладах были представлены основные результаты исследований за последние годы, отражающие тенденции в развитии современного материаловедения и физических методов в области рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопии, обсуждены современное состояние, проблемы и перспективы развития рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС), рентгеновской спектроскопии (РС) и теоретических методов исследования атомной и электронной структуры материалов, направления интеграции проводимых в России исследований. Рассмотрены фундаментальные вопросы электронного строения и реакционной способности, химической связи и взаимосвязи "структура—свойство"; технологии РЭС и УФЭС (ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия) исследований новых многофункциональных материалов, в том числе биоматериалов и наноструктур; представлены новые методики исследований и их возможности, в том числе продемонстрированы результаты применения РЭС и РС в совокупности с другими методами для прецизионного послойного зондирования строения материалов.

В настоящем номере Журнала структурной химии представлены работы, охватывающие широкий спектр исследований в области создания и изучения свойств новых материалов и химических соединений, развития современных квантово-химических методов определения строения и свойств многоатомных систем, их применения в моделировании экспериментальных спектров.

Ряд работ научных сотрудников Школы естественных наук ДВФУ (г. Владивосток) [1—7] направлен на изучение закономерностей "строение—свойство" перспективных люминесцирующих материалов. Электронные эффекты замещения комплексообразователя в двух типах азотсодержащих аналогов β-дикетонатов — комплексах бора было выявлено на основе расче-



Участники XXII Всероссийской конференции "Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь" после заключительного заседания во Владивостоке на острове Русский 23 сентября 2016 г. В первом ряду сидят справа налево: Председатель оргкомитета конференции профессор ДвФУ В.И. Вовна, член оргкомитета профессор ВГУ Э.П. Домашевская, сопредседатель оргкомитета заместитель проректора по науке ДвФУ О.Л. Щека, член оргкомитета профессор СПбГУ Е.О. Филатова и представитель Уральской научной школы от ФТИ УрО РАН в г. Ижевске Н.С. Терехова

тов в приближении DFT при хорошем согласии с данными ФЭС [1, 2]. Для четырех ацетилацетонатов дифторида бора обсуждено влияние γ -заместителей (H, Cl, Br, I) на положения ИК полос и спектральные проявления межмолекулярных взаимодействий в кристалле, согласующиеся с рентгеноструктурными данными [3]. Исследование электронного строения и орбитальной природы возбуждения люминесценции ряда ионных кристаллов на основе гексагалогенидов Te(IV) и Sb(III) с неорганическими и органическими катионами методами ФЭС, DFT и TDDFT проведено в работе [4]. Применение двойных точечных групп симметрии позволило авторам учесть релятивистскую природу электронных состояний и возбуждения соединений тяжелых элементов, объяснить природу понижения симметрии анионов в возбужденных состояниях.

Координационно-ненасыщенные хелатные комплексы *d*- и *f*-металлов образуют устойчивые аддукты с нейтральными лигандами, что ведет к существенному изменению их физико-химических свойств, в том числе люминесцентных. Перестройка электронной структуры в результате присоединения к бис- β -дикетонатным комплексам $M(acac)_2$ ($M = Ni, Co$) фенантролина (Phen) была проанализирована на основе ФЭС измерений и DFT расчетов. Оценка теоретических зарядов показала, что перенос электронной плотности с нейтрального лиганда на бисхелатный фрагмент не превышает $0,2 e$ [5]. В хелатных комплексах лантаноидов присоединение ароматического N-содержащего нейтрального лиганда 1,10-фенантролина повышает квантовый выход люминесценции, что делает актуальными фотоэлектронные и квантово-химические исследования электронных эффектов аддуктообразования. В работе [6] обсуждаются результаты изучения электронной структуры комплексов $Eu(acac)_3Phen$ и $Eu(hfac)_3Phen$ методами ФЭС паров и РФЭС в твердой фазе совместно с моделированием структуры и спектров методом DFT. Аналогичная задача решается в [7] для аддуктов карбоксилатных комплексов неодима $Nd(tol)_3Phen$ и $Nd(cor)_3Phen_2$, где *tol* и *cor* — анионы 4-толуиловой и коричной кислот соответственно. Плазменно-электролитическая обработка позволяет получать оксидированные покрытия на металлах. Закономерности изменения состава и строения ряда каталитически активных металлоксидных покрытий на титане и алюминии были исследованы методом РЭС [8].

В Институте химии и химической технологии СО РАН в Красноярске традиционно ведутся исследования, связанные с извлечением цветных металлов, химией поверхности сульфидов и оксидов переходных металлов. В сборнике представлены работы, посвященные изучению структуры слоистого минерала валериита методами РЭС и XANES [9] и сравнительное исследование структуры ксантогенатов меди и свинца [10]. В последней работе выявлены особенности электронной структуры соединений, которые объясняют различие химических взаимодействий бутилксантогената калия с нитратом свинца(II) и сульфатом меди(II). Результаты работы важны для понимания реакционной способности ксантогенатов, в частности, в условиях флотационного обогащения руд цветных металлов.

Исследование строения катализатора Pt/CeO₂ для окисления монооксида углерода методами фотоэлектронной спектроскопии проведено в Институте катализа СО РАН [11]. Выявлена специфика взаимодействия атомов платины с поверхностью оксида церия, образование полиатомных ассоциатов (PtO)_m. Авторы предполагают, что медленный процесс перехода из гомогенных растворов связан с высокой подвижностью в решетке атомов кислорода.

Исследование сопряженных электронных переходов в РЭС проведено авторами из Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН и Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН в работе [11]. В ней предложен подход к исследованию многоэлектронных возбужденных состояний в РЭС спектрах графита и фторированного графита. Электронная структура 6-ядерного пивалата марганца(II,III) с изоникотинамидом исследована методами РЭС и РС [12]. Эти соединения относятся к молекулярным магнетикам. Тонкие эффекты изменения РЭС 2*p* и эмиссионных спектров *Lα* и *Kα* марганца были выявлены при изменении координации атомов марганца, связанном с замещением молекул тетрагидрофурана на молекулы изоникотинамида. Электронное строение ряда углеродных наноматериалов изучено в работах [13—17]. Исследование электронного состояния графита и мезопористого углерода под действием осаждения паров лития в камере лабораторного рентгеновского спектрометра "Стеарат" проведено в работе [13]. Изменение состава и электронного строения продуктов высокотемпературной обработки оксида графита в серной кислоте обнаружено методами РЭС в работе [14]. Три разных типа нанодисперсных углеродных материалов, полученных в результате высокотемпературного пиролиза углеводородов [15], адиабатического сжатия ацетилен [16] и дугового испарения графита [17], исследованы методами РЭС, РС и XANES. Особое внимание уделено окислению углеродных структур и изменению таких свойств поверхности как гидрофильность [14] и электрохимическая емкость [15, 16]. В работах из Ростова-на-Дону проведено рентгеноспектральное исследование электронной структуры медьсодержащего пептидного комплекса Cu(II)GHK [18] и фосфорсодержащих сульфидов InPS₄, Tl₃PS₄ и Sn₂P₂S₆ [19]. Моно- и биядерные металлокомплексы на основе бис-азометинов 3-формилпирона и 3-формилкумарина исследованы методами XANES и EXAFS спектроскопии [20]. В работе группы из Ижевска эти же методы и рентгеновская дифрактометрия применяются для исследования наноструктур ZnS_xSe_{1-x}@Al₂O₃ [21]. Статьи по докладам, представленным на XXII Всероссийской конференции "Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь", охватывают широкий набор исследований современных материалов и соединений, демонстрируют эффективность применения методов рентгеновской и электронной спектроскопии в решении задач химического синтеза, катализа, создания полупроводниковых и наноматериалов.

На этой конференции в рамках пленарного доклада участникам была представлена коллективная монография "Научные школы рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии России" [22], изданная в 2015 г. в "Издательском доме ВГУ" Воронежского государственного университета под редакцией профессора Э.П. Домашевской, основателя и главы воронежской школы рентгеноспектроскопистов. Среди ведущих научных школ России (Москва, С.-Петербург/Ленинград, Ростов-на-Дону, Екатеринбург/Свердловск, Ижевск, Воронеж, Новосибирск) в области рентгеновской, рентгено/фотоэлектронной спектроскопии и изучения химической связи в монографии отмечена самая молодая научная школа, интенсивно развивающаяся во Владивостоке в Дальневосточном федеральном университете. В период проведения конферен-

ции двое молодых ученых — представители этой школы — успешно защитили кандидатские диссертации. Научным руководителем обоих соискателей являлся профессор В.И. Вовна.

Коллективная монография "Научные школы рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии России" посвящена истории становления, развития и современного состояния научных школ в России, использующих в качестве основных способов диагностики вещества методы рентгеновской спектроскопии и рентгено/фотоэлектронной спектроскопии. Отдельные главы монографии, написанные авторитетными учеными, представителями различных научных школ России, отражают не только фундаментальный, но и прикладной, а также междисциплинарный характер исследований этими методами, тесную связь университетской и академической науки, ее широкую географию от Санкт-Петербурга до Владивостока, а также международное сотрудничество.

Представленные в номере Журнала структурной химии статьи будут интересны для широкого круга научных работников, аспирантов и студентов, использующих в своих исследованиях методы рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тихонов С.А., Вовна В.И., Борисенко А.В. // Журн. структур. химии. – 2017. – **58**, N 6. – С. 1107.
2. Тихонов С.А., Львов И.Б., Вовна В.И. // Журн. структур. химии. – 2017. – **58**, N 6. – С. 1115.
3. Рябченко О.Б., Куартон Л.А., Свистунова И.В., Вовна В.И. // Журн. структур. химии. – 2017. – **58**, N 6. – С. 1125.
4. Доценко А.А., Щека О.Л., Вовна В.И. // Журн. структур. химии. – 2017. – **58**, N 6. – С. 1136.
5. Комиссаров А.А., Короченцев В.В., Вовна В.И. // Журн. структур. химии. – 2017. – **58**, N 6. – С. 1147.
6. Шурыгин А.В., Короченцев В.В., Чердиченко А.И., Вовна В.И. // Журн. структур. химии. – 2017. – **58**, N 6. – С. 1158.
7. Короченцев В.В., Еловский А.В., Вовна В.И., Осмушко И.С., Мирочник А.Г., Калиновская И.В. // Журн. структур. химии. – 2017. – **58**, N 6. – С. 1166.
8. Коблова Е.А., Устинов А.Ю., Руднев В.С., Лукьянчук И.В., Черных И.В. // Журн. структур. химии. – 2017. – **58**, N 6. – С. 1175.
9. Михлин Ю.Л., Романченко А.С., Томашевич Е.В., Волочаев М.Н., Лаптев Ю.В. // Журн. структур. химии. – 2017. – **58**, N 6. – С. 1184.
10. Воробьев С.А., Сайкова С.В., Эренбург С.Б., Трубина С.В., Иванов Ю.Н., Максимов Н.Г., Михлин Ю.Л. // Журн. структур. химии. – 2017. – **58**, N 6. – С. 1191.
11. Стадниченко А.И., Муравьев В.В., Светличный В.А., Боронин А.И. // Журн. структур. химии. – 2017. – **58**, N 6. – С. 1199.
12. Чолач А.Р., Асанов И.П., Брылякова А.А. // Журн. структур. химии. – 2017. – **58**, N 6. – С. 1208.
13. Федоренко А.Д., Мазалов Л.М., Фурсова Е.Ю., Овчаренко И.В., Калинин А.В., Лаврухина С.В. // Журн. структур. химии. – 2017. – **58**, N 6. – С. 1214.
14. Лаптева Л.Л., Федосеева Ю.В., Гевко П.Н., Смирнов Д.А., Гусельников А.В., Булушева Л.Г., Окотруб А.В. // Журн. структур. химии. – 2017. – **58**, N 6. – С. 1221.
15. Столярова С.Г., Кобелева Е.С., Асанов И.П., Окотруб А.В., Булушева Л.Г. // Журн. структур. химии. – 2017. – **58**, N 6. – С. 1228.
16. Попов К.М., Федосеева Ю.В., Кохановская О.А., Раздьяконова Г.И., Смирнов Д.А., Булушева Л.Г., Окотруб А.В. // Журн. структур. химии. – 2017. – **58**, N 6. – С. 1253.
17. Федосеева Ю.В., Попов К.М., Поздняков Г.А., Яковлев В.Н., Сеньковский Б.В., Булушева Л.Г., Окотруб А.В. // Журн. структур. химии. – 2017. – **58**, N 6. – С. 1244.
18. Гурова О.А., Омелянчук Л.В., Дубатолова Т.Д., Антохин Е., Елисеев В.С., Юшина И.В., Окотруб А.В. // Журн. структур. химии. – 2017. – **58**, N 6. – С. 1253.
19. Кременная М.А., Солдатов М.А., Подковырина Ю.С., Дадашева И.А., Солдатов А.В. // Журн. структур. химии. – 2017. – **58**, N 6. – С. 1261.
20. Лаврентьев А.А., Габрельян Б.В., Ву В.Т., Никифоров И.Я., Никифорова В.С., Хижун О.Ю. // Журн. структур. химии. – 2017. – **58**, N 6. – С. 1268.
21. Власенко В.Г., Попов Л.Д., Щербаков И.Н., Луков В.В., Левченков С.И., Панков И.В., Зубавичус Я.В., Тригуб А.Л. // Журн. структур. химии. – 2017. – **58**, N 6. – С. 1274.
22. Чукавин А.И., Валеев Р.Г., Зубавичус Я.В., Тригуб А.Л., Бельтоков А.Н. // Журн. структур. химии. – 2017. – **58**, N 6. – С. 1285.
23. Домашевская Э.П., Шулаков А.С., Сухоруков В.Л., Трапезников В.А., Курмаев Э.З., Амусья М.Я., Брытов И.А., Иванова Т.М., Тетерин Ю.А., Виноградов А.В., Нарбутт К.И., Нефедов В.И., Шуваев А.Т. // Научные школы рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии России. – Монография под ред. Э.П. Домашевской. – Воронеж: Издательский дом ВГУ, 2015.