

УДК 541.6:541.49

**РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИОБИЯ  
С ДИСУЛЬФИДНЫМИ МОСТИКОВЫМИ ЛИГАНДАМИ (S<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>****Л.Н. Мазалов<sup>1,2</sup>, А.Д. Федоренко<sup>1</sup>, Г.К. Парыгина<sup>1</sup>, А.Л. Гушин<sup>1</sup>,  
М.Н. Соколов<sup>1,2</sup>, С.А. Далматова<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: lm@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 5 октября 2017 г.

Методами рентгеновской эмиссионной флуоресцентной спектроскопии и квантовой химии изучено электронное строение биядерных комплексов ниобия [Nb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(асас)<sub>4</sub>] и K<sub>4</sub>[Nb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(ох)<sub>4</sub>]. Получены данные о парциальном атомном составе высших занятых молекулярных орбиталей комплексов. Методом анализа величин заселенностей перекрывания определено энергетическое положение связующих и разрыхляющих пограничных молекулярных орбиталей, проявляющихся в рентгеновских эмиссионных спектрах биядерных кластеров [Nb<sub>2</sub>((S<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>.

DOI: 10.26902/JSC20170820

**Ключевые слова:** рентгеновская эмиссионная спектроскопия, биядерные комплексы ниобия, дисульфидные мостиковые лиганды.**ВВЕДЕНИЕ**

Халькогениды переходных металлов являются одним из интересных и практически важных классов неорганических веществ. Повышенный интерес к этим соединениям обусловлен их химическими, электрофизическими, магнитными и оптическими свойствами.

С теоретической точки зрения халькогениды переходных металлов являются удобными моделями для исследования новых физических явлений и физико-химических свойств, присущих неорганическим материалам металлокластерной природы и систем с пониженной размерностью [1].

Важной особенностью строения ряда полихалькогенидов переходных металлов является наличие в их составе дихалькогенидных групп (X<sub>2</sub>) X = S, Se, Te. Соответствующие группы присутствуют в трихалькогенидах титана, циркония, ниобия, тантала (MX<sub>3</sub>), VS<sub>4</sub>, FeS<sub>2</sub>, а также в протяженных цепочечных структурах [M<sub>n</sub>X<sub>4(n-1)</sub>] тиокомплексов переходных металлов V–VII групп и определяют особенности их электронного строения.

Дихалькогенидная группа (X<sub>2</sub>) из-за наличия взаимодействия (X–X) образует систему σ- и π-связей, построенных из ns, np-АО атомов халькогена, которые, в свою очередь, могут взаимодействовать с nd-АО атомов переходных металлов. При этом связь металл–халькоген (M–X) будет отличаться от связи металл–дихалькоген (M–X<sub>2</sub>).

Дискретные халькогенидные биядерные комплексы ниобия являются удобными модельными структурами для изучения природы электронного взаимодействия дихалькогенидной группы (X<sub>2</sub>) с атомами переходных металлов в случае цепочечных одномерных структур халь-

когенидов переходных металлов [2, 3]. Фотокаталитические и нелинейно-оптические свойства этих комплексов описаны в работе [2].

Типичным структурным фрагментом таких соединений является биядерный кластер  $[\text{Nb}_2((\mu\text{-X}_2)_2)]^{4+}$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), в которых дихалькогенидная группа ( $\text{X}_2$ ) выступает в роли мостиковых лигандов при установлении связи Nb—Nb.

В настоящей работе проведено детальное изучение электронного строения биядерных комплексов  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{асас})_4]$  и  $\text{K}_4[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{ох})_4]$  ( $\text{асас} = \text{ацетилацетонат}$ ,  $\text{ох} = \text{оксалат}$ ) методами рентгеновской спектроскопии и квантовой химии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Способы получения исследуемых биядерных кластеров описаны в работах [3—5].

**Рентгеноэлектронные спектры (РФЭС).** Рентгеновские фотоэлектронные спектры были получены на спектрометре фирмы "SPECS" (Германия) при остаточном давлении в камере анализатора  $5 \cdot 10^{-9}$  торр. Спектрометр оснащен полусферическим анализатором PNOIBOS-150, 9-канальным детектором электронов и источником рентгеновского характеристического излучения XR-50 с двойным Al/Mg анодом. Спектры записывали, используя монохроматическое излучение  $\text{MgK}_\alpha$ . При энергетической привязке использовали  $\text{C1s}$  линию углерода  $E(\text{C1s}) = 285$  эВ. Вакуум в рабочей камере спектрометра  $\sim 10^{-9}$  Торр.

**Рентгеновские эмиссионные спектры (РЭС).** Съемка рентгеновских эмиссионных спектров, описанных в настоящей работе, была осуществлена на универсальном рентгеновском спектрометре "Стеарат" [6].  $\text{SK}_{\alpha,\beta}$ - и  $\text{NbL}_{\beta_{2,15}}$ -спектры получены при следующих условиях: режим работы трубки 10 кВ, 0,4 А; использовался кристалл-анализатор кварц (1011),  $2d = 6,68$  Å; в качестве детектора рентгеновского излучения использовался газовый пропорциональный счетчик, рабочая газовая смесь — Р-10 (90 % аргона, 10 % метана).

**Квантово-химические расчеты.** Оптимизация геометрии проводилась в программном пакете Gaussian09 [7] с использованием функционала B3LYP [8] и псевдопотенциала def2SVPP [9, 10] и с учетом растворителя (вода) в рамках модели CPCM [11, 12].

Расчеты коэффициентов  $|c_{\mu i}|^2$  и малликовских заселенностей перекрытия (ЗП или OPDOS — overlap population density of state) проведены в рамках приближения DFT с помощью программного комплекса ADF2016 [13—15] с использованием функционала BHandHLYP и базиса QZ4P [16]. Скалярные релятивистские эффекты учитывались в приближении ZORA [17]. Для корректного расчета анионного комплекса  $[\text{Nb}_2\text{S}_4(\text{ох})_4]^{4-}$  расчеты проводились с учетом растворителя (вода) в рамках модели растворителя COSMO [18, 19]. На основании проведенных расчетов построены теоретические  $\text{SK}_\beta$  спектры атомов серы и спектры  $\text{NbL}_{\beta_{2,15}}$  атомов ниобия, показывающие распределение  $\text{S}3p$  и  $\text{Nb}4d$  атомной парциальной электронной плотности в пределах ВЗМО изучаемых комплексов ниобия.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основным структурным фрагментом в изучаемых комплексах является кластерный фрагмент  $[\text{Nb}_2\text{S}_4]$ . В идеализированном виде он представляет собой прямоугольную бипирамиду, в основании которой лежит прямоугольник  $[\text{S}_4]$ , образованный двумя дисульфидными группами ( $\text{S}_2$ ) ковалентно связанных атомов серы [1]. Два атома металла расположены в вершинах бипирамиды и лежат на оси, перпендикулярной прямоугольной плоскости ( $\text{S}_4$ ). Такое строение фрагмента  $[\text{Nb}_2\text{S}_4]$  приводит к симметрии блока  $D_{2h}$ , однако эта симметрия может понижаться в различных соединениях. Кристаллохимическую формулу данного фрагмента обычно записывают в виде  $[(\text{Nb}^{4+})_2((\text{S}_2)^{2-})_2]^{4+}$ . Присутствие в составе фрагмента  $[\text{Nb}_2\text{S}_4]$  дисульфидной группы ( $\text{S}_2$ ) определяет важные особенности электронного строения комплексов. Наличие группы ( $\text{X}_2$ ) рассматривается как электронный резервуар, играющий значительную роль в свойствах этих веществ [2, 3].

Возможное электронное строение дисульфидных ионов  $(\text{S}_2)^{2-}$ , входящих в группу  $[\text{M}_2((\text{S}_2)^{2-})_2]$ , представлено на рис. 1. Предполагается, что наличие в группе  $(\text{S}_2)^{2-}$  двух верхних

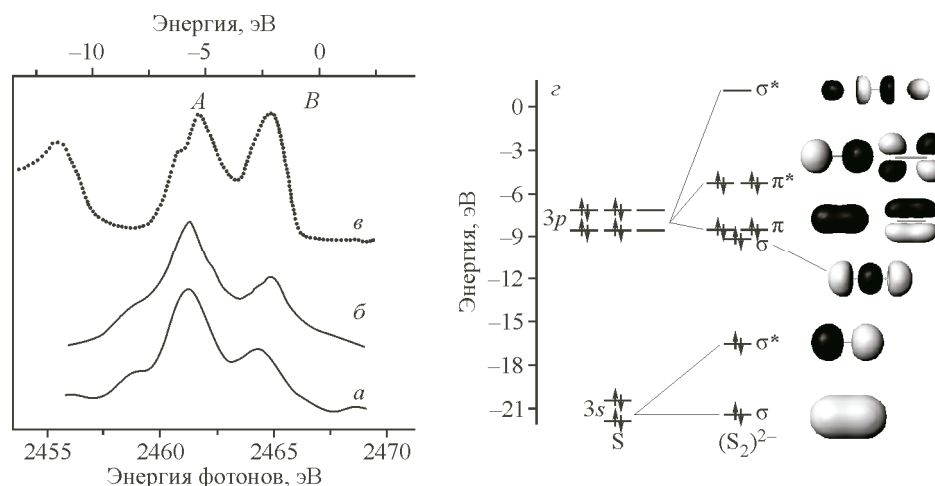


Рис. 1. Рентгеновские эмиссионные  $SK_{\beta}$ -спектры исследуемых комплексов:  $K_4[Nb_2S_4(oxox)_4]$  (а);  $[Nb_2S_4(асас)_4]$  (б) и валентная полоса дихалькогенидной группы  $(S_2)^{2-}$  в соединении  $ZrS_3$  [20] (в). Схема МО для фрагмента  $(S_2)^{2-}$  в основном состоянии (г)

разрыхляющих орбиталей  $\pi_g(3p_{yz})$ , близких по энергии, приводит к донорной способности заполненной  $\pi_{gx}$ -орбитали. Наличие у группы  $(S_2)^{2-}$  еще одной антисвязующей незанятой орбитали  $\sigma_x^*(3p_x)$  приводит к появлению у группы  $(S_2)^{2-}$  акцепторных свойств. В рассматриваемых комплексах мостиковые группы  $(S_2)^{2-}$  находятся между ионами ниобия и взаимодействуют с атомами металла. Наличие пустой орбитали  $\sigma_x^*(3p_x)$  может приводить к перемещению на эту орбиталь электронной плотности с атомов металла. Соответственно, появление электронной плотности на  $\sigma^*$  будет зависеть от природы металла, а также от природы внешнесферных лигандов (асас, ox). Ясно, что орбитали  $(S_2)^{2-}$  будут взаимодействовать с орбиталями ниобия и будут видоизменяться при взаимодействии с атомами металла.

Электронное строение дисульфидного лиганда  $(S_2)^{2-}$  ранее было рассмотрено в работе [20]. Используя рентгеноэлектронные спектры валентной полосы ряда комплексных соединений циркония с дисульфидными мостиками  $(S_2)^{2-}$ , авторы выделили рентгеноэлектронный спектр (см. рис. 1, в), определяющий структуру энергетического спектра дисульфидной группы.

Как видно из рис. 1, в, в спектре четко проявляются два максимума *A* и *B*, обусловленные ВЗМО.

Согласно предложенной интерпретации, низкоэнергетический максимум *B* обусловлен электронами, локализованными на двух  $\pi^*$ -разрыхляющих МО, построенных из  $3p_x$ -,  $3p_y$ -АО атомов серы. Более глубокий максимум *A* связан с  $\pi$ -связующими и  $\sigma$ -связующей МО, построенных с участием  $3p$ -АО атомов серы (см. рис. 1, г). Соотношение интенсивностей этих максимумов в комплексах с различными лигандами отличается, что говорит о различных вкладах  $3p$ -АО атомов серы в  $\pi$ -связующие и  $\pi^*$ -разрыхляющие МО.

Ясно, что непосредственное сопоставление экспериментального (разностного) спектра, полученного в работе [20] и приписываемого группе  $(S_2)^{2-}$  с простой схемой МО двухатомной группы  $(S_2)^{2-}$  (рис. 1, г), может дать только качественное представление об электронном строении дисульфидных мостиковых групп, входящих в состав рассматриваемого в работе [20] соединения циркония.

В изучаемых в настоящей работе комплексах ниобия дисульфидные группы  $(S_2)^{2-}$  расположены между ионами  $Nb^{4+}$  и участвуют в связывании ионов ниобия в качестве мостиковых дисульфидных  $(S_2)^{2-}$  лигандов. Вследствие этого в экспериментальном рентгеноэлектронном спектре валентной полосы (см. рис. 1), описывающем характер распределения электронной плотности в системе ВЗМО биядерных комплексов ниобия с дисульфидными группами, должны проявляться и занятые молекулярные уровни, построенные с участием  $4d$ -АО ионов ниобия.

В этой связи представляет интерес рассмотреть особенности электронного строения соответствующих комплексов ниобия, в составе которых присутствуют дисульфидные группы, привлекая высокохарактеристические рентгеновские спектры отдельных атомов, входящих в состав комплексов, а также квантово-химические расчетные методы для изучения характера электронных взаимодействий в дисульфидных группах  $(S_2)^{2-}$ , а также взаимодействий металл—металл, металл—дисульфидная группа—металл в фрагменте  $[(Nb^{4+})_2((S_2)^{2-})_2]^{4+}$ .

**Рентгеновские эмиссионные  $SK_{\beta}$ -спектры в дисульфидных биядерных комплексах ниобия.** В настоящем исследовании для изучения электронного строения дисульфидных мостиков  $(S_2)^{2-}$ , входящих в состав изучаемых комплексов, был применен метод рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Были получены рентгеновские  $SK_{\beta}$  спектры (см. рис. 1, б), отвечающие спектральным рентгеновским переходам ( $1s-3p$ ) и дающим информацию о строении молекулярных орбиталей, построенных с участием  $3p$ -АО атомов серы, входящих в состав дисульфидного лиганда. Как видно из рентгеновских эмиссионных спектров, так же, как и в случае рентгеноэлектронных спектров, наблюдается два максимума, относительное энергетическое положение которых соответствует максимумам, наблюдаемым в работе [20].

Для детальной интерпретации полученных экспериментальных  $SK_{\beta}$  спектров атомов серы в изученном ряду двухъядерных комплексов ниобия с мостиковыми дисульфидными лигандами были проведены квантово-химические расчеты энергетического спектра и атомного состава ВЗМО рассматриваемых комплексов.

Теоретически полученные значения энергий молекулярных уровней  $\varepsilon_i$  и вклады отдельных АО в соответствующие МО  $\varphi_i = \sum c_{\mu i} \chi_{\mu}$  можно непосредственно связать со структурой РЭС спектров. Так, интенсивность отдельных эмиссионных переходов в случае  $SK_{\beta}$  спектров определяется соотношением [21]:

$$I_i \sim |c_{\mu i}|^2 |\langle 1s|r|3p \rangle|^2, \quad (1)$$

где коэффициенты  $|c_{\mu i}|^2$  определяют вклад  $3p$ -АО атомов серы ( $\chi_{\mu}$ ) в соответствующую структуру ВЗМО  $\varphi_i$ .

Энергетическое положение  $i$ -ой ВЗМО определялось одноэлектронной энергией  $\varepsilon_i$ , соответствующей ВЗМО.

На рис. 2 приведены вертикальные линии, соответствующие спектральным переходам в  $SK_{\beta}$  спектре, энергетическое положение и интенсивность которых пропорциональна величинам  $\varepsilon_i$  и  $|c_{\mu i}|^2$  отдельных ВЗМО. При построении теоретического контура отдельные спектральные переходы аппроксимируются спектральными линиями лоренцевой формы с шириной  $\sim 0,2$  эВ, что соответствует ширине внутреннего уровня перехода, и площадью  $|c_{\mu i}|^2$ , а затем полученный спектр уширяют на величину аппаратного уширения, описываемого линией гауссовой формы с шириной  $\sim 1,7$  эВ.

Соответствующие  $SK_{\beta}$  спектры атомов серы для комплексов  $[Nb_2S_4(acac)_4]$  и  $[Nb_2S_4(ox)_4]^{4-}$  показан на рис. 2 и представляет суперпозицию отдельных гауссово-лоренцевых линий, отвечающих спектральным рентгеновским переходам с ВЗМО комплекса, построенных с участием  $3p$ -АО атомов серы.

На рис. 3 наряду со спектрами, построенными на основе проведенных квантово-химических расчетов, показаны величины малликовских заселенностей перекрытия (ЗП или OPDOS — overlap population density of state) [22] для занятых уровней  $\varepsilon_i$ , проявляющихся в рентгеновских эмиссионных спектрах. Соответствующие величины ЗП характеризуют взаимодействие между  $3p$ -АО атомов серы в той или иной ВЗМО. Положительные значения ЗП отвечают связывающему характеру МО, соответствующей тому или иному занятому уровню, проявляющемуся в рассматриваемых  $SK_{\beta}$  спектрах, отрицательные значения соответствуют разрыхляющим МО. Величина ЗП, отвечающая некоторой занятой молекулярной орбитали  $\varphi_i$ , определяется соотношением:

$$OP_{i,\mu\nu} = 2c_{\mu i}c_{\nu i}S_{\mu\nu}, \quad (2)$$

где  $S_{\mu\nu}$  — интеграл перекрытия между АО  $\chi_{\mu}$  и  $\chi_{\nu}$ , входящими в состав рассматриваемой МО.

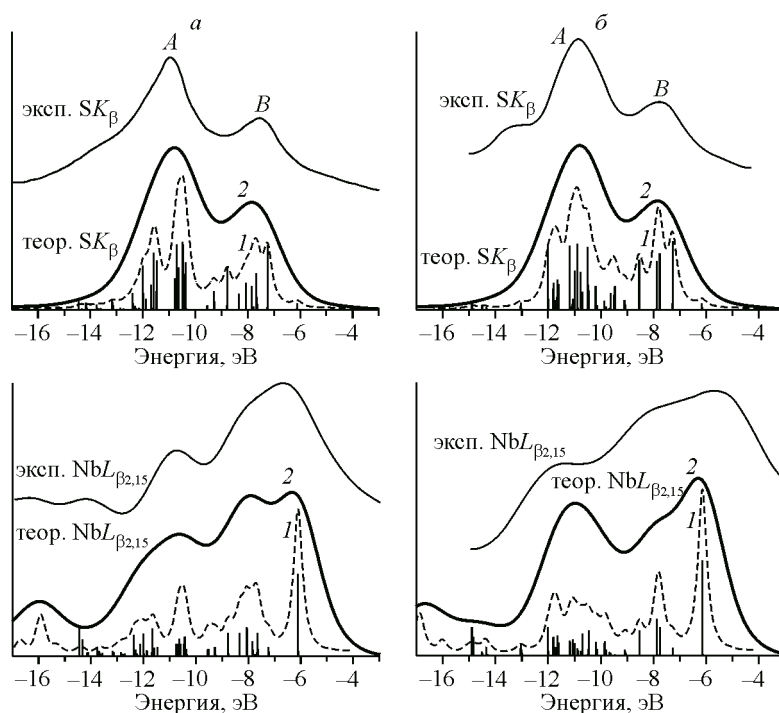


Рис. 2. Теоретические  $SK_{\beta}$  (сверху) и  $NbL_{\beta_{2,15}}$  (снизу) спектры комплексов  $[Nb_2S_4(acac)_4]$  (а) и  $[Nb_2S_4(ox)_4]^{4-}$  (б): 1 — суперпозиция лоренцовских линий естественной ширины; 2 — суперпозиция гауссовых линий с учетом аппаратной ширины

Для каждой занятой МО ( $\epsilon_i$ ) показаны рассчитанные значения ЗП, дающие информацию о характере связи атомов серы в дисульфидных мостиках, между двумя дисульфидными мостиками, а также описывающие характер взаимодействия атомов серы с атомами ниобия.

Как видно из  $SK_{\beta}$ -спектров атомов серы (см. рис. 3), МО, расположенные в области спектральных переходов, отвечающих максимуму А (−13...−9 эВ), соответствуют положительным

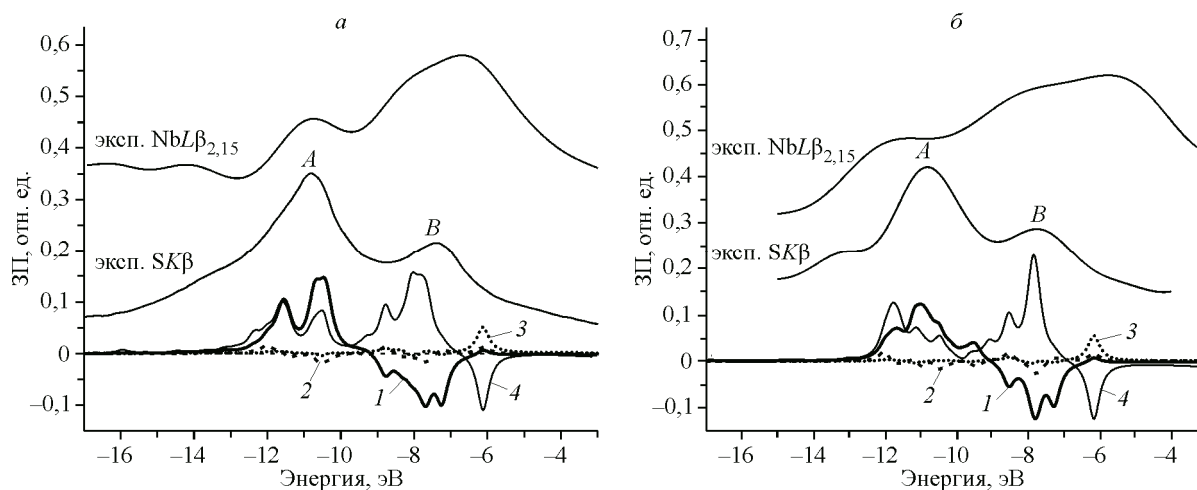


Рис. 3. Распределение плотности заселенностей перекрывания для комплексов  $[Nb_2S_4(acac)_4]$  (а) и  $[Nb_2S_4(ox)_4]^{4-}$  (б): 1 — для  $3p$ -АО атомов серы для связи  $(S-S)^{2-}$  дисульфидного лиганда; 2 — для  $3p$ -АО атомов серы для связи  $(S_2)^{2-}-(S_2)^{2-}$  двух дисульфидных лигандов; 3 — для  $4d$ -АО атомов ниобия для связи Nb—Nb; 4 — для  $4d$ -АО атомов ниобия и  $3p$ -АО атомов серы для связи Nb—S

значениям ЗП и отвечают электронным взаимодействиям атомов серы  $(S-S)^{2-}$  дисульфидного лиганда (см. рис. 3), имеющим связующий характер. Для ВЗМО, проявляющихся в области максимума  $B$  ( $-8...-6$  эВ) в  $SK_{\beta}$ -спектре атомов серы, связь между атомами серы имеет разрыхляющий характер (см. рис. 3). На рис. 3 также приведена зависимость величин ЗП для ВЗМО, осуществляющих связи между дисульфидными группами. Для  $3p$ -АО атомов серы, принадлежащих к разным дисульфидным группам, величина ЗП значительно меньше, чем для дисульфидного фрагмента, что связано со слабым перекрыванием соответствующих орбиталей между собой.

Таким образом, анализ величин ЗП также позволяет определить энергетическое положение ВЗМО, отвечающее за связь  $S-S$  в дисульфидных группах  $(S_2)^{2-}$ . Дисульфидные фрагменты  $(S_2)^{2-}$  являются мостиковыми лигандами в рассматриваемых биядерных комплексах ниобия  $[Nb_2S_4(acac)_4]$  и  $[Nb_2S_4(ox)_4]^{4-}$ . Как видно из рис. 3, величины ЗП описывают взаимодействие дисульфидных связывающих орбиталей ( $S-S$ ) с атомами Nb,  $(S_2-Nb)$  также носит связывающий характер, но имеет небольшие положительные значения.

Из анализа величин ЗП и сопоставления их со структурой рентгеновских  $SK_{\beta}$ -спектров атомов серы можно сделать заключение, что связь между атомами серы разных дисульфидных групп незначительна по сравнению со связью между атомами серы, принадлежащими к одной дисульфидной группе.

**Рентгеновские эмиссионные  $NbL_{\beta_{2,15}}$ -спектры в дисульфидных биядерных комплексах ниобия.** На рис. 2 показаны полученные экспериментальные  $NbL_{\beta_{2,15}}$ -спектры, характеризующие распределение  $Nb4d$  парциальных электронных плотностей ионов ниобия по ВЗМО комплексов.

$NbL_{\beta_{2,15}}$  спектры соответствуют переходам электронов с занятых МО, построенных с участием  $4d$ -АО ионов ниобия на глубокий внутренний  $2p_{3/2}$  уровень (переход  $4d \rightarrow 2p_{3/2}$ ). Интенсивность соответствующих переходов определяется соотношением (1):

$$I_i \sim |c_{\mu i}|^2 |(2p|r|4d)|^2,$$

где коэффициенты  $|c_{\mu i}|^2$  определяют вклад ионов ниобия в структуру ВЗМО  $\phi_i$ , которая проявляется и в  $SK_{\beta}$  спектрах атомов серы.

Теоретические  $NbL_{\beta_{2,15}}$  спектры, построенные на основе проведенных квантово-химических расчетов, приведены на рис. 2. Спектры построены аналогично ранее рассмотренным  $SK_{\beta}$  спектрам атомов серы. Здесь же показаны экспериментальные  $NbL_{\beta_{2,15}}$  спектры.

На рис. 3 показаны значения ЗП для ВЗМО, проявляющихся в  $NbL_{\beta_{2,15}}$  спектрах и характеризующие степень перекрывания  $4d$ -АО ионов ниобия с  $3p$ -АО атомов серы и с  $4d$ -АО другого атома ниобия в рассматриваемых комплексах. Можно видеть, что величины ЗП между  $4d$ -АО двух атомов ниобия малы и только для ВЗМО имеют большое положительное значение. Анализ структуры высшей занятой МО показывает, что соответствующая величина ЗП в основном обусловлена перекрыванием  $4d_{z^2}$ -АО ионов ниобия в кластерном фрагменте  $[Nb_2(S_2)_2]^{4+}$ . Взаимодействие  $4d$ -АО атомов ниобия и  $3p$ -АО атомов серы имеет связующий характер и их ЗП имеет большее значение, чем величины ЗП между  $3p$ -АО атомов серы двух дисульфидных лигандов и  $4d$ -АО атомов ниобия.

Таким образом, мостиковые дисульфидные фрагменты  $(S_2)^{2-}$  вносят определяющий вклад в связывание ионов ниобия в биядерном кластере  $[Nb_2(\mu-S_2)_2]^{4+}$ .

**Полные рентгеновские спектры.** Рентгеновские эмиссионные спектры валентных электронов отдельных атомов, входящих в состав изучаемых соединений, изображенных в единой шкале потенциалов ионизации (полные рентгеновские спектры) дают информацию об участии валентных электронов атомов (парциальные плотности) в построении ВЗМО изучаемых комплексов.

На рис. 4 показаны полные рентгеновские спектры  $NbL_{\beta_{2,15}}$  и  $SK_{\beta}$ , характеризующие распределение  $S3p$  и  $Nb4d$  парциальных электронных плотностей атомов серы и ниобия по ВЗМО комплексов  $K_4[Nb_2S_4(ox)_4]$  и  $[Nb_2S_4(acac)_4]$ .

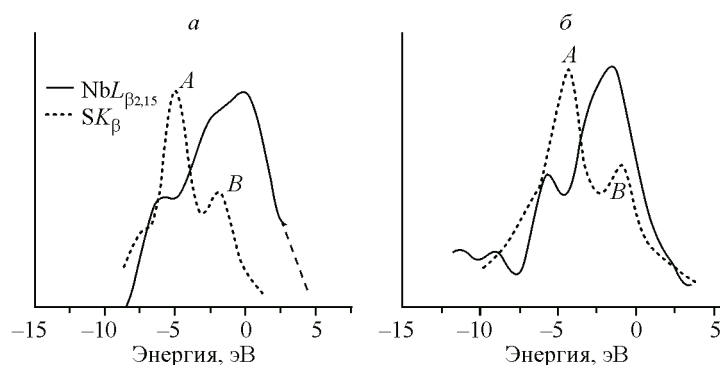


Рис. 4. Полные спектры комплексов:  $K_4[Nb_2S_4(ox)_4]$  (а) и  $[Nb_2S_4(асас)_4]$  (б)

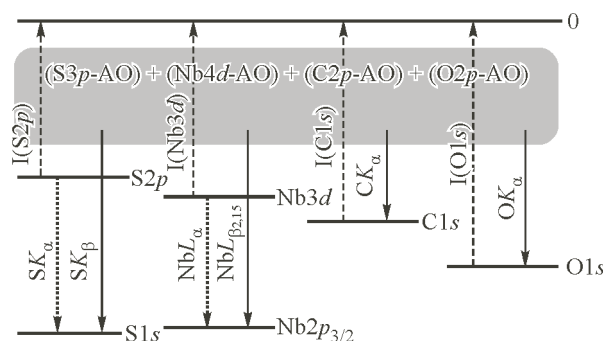


Рис. 5. Схема рентгеновских спектральных переходов для соединений  $[Nb_2S_4(асас)_4]$  и  $[Nb_2S_4(ox)_4]^{4-}$

Взаимная привязка рентгеновских  $SK_\beta$  спектров атомов серы и  $NbL_{\beta 2,15}$  спектров атомов ниобия относительно уровня вакуума осуществлялась с использованием данных РФЭС и РЭС по энергиям внутренних глубоких атомноподобных уровней атомов серы  $S2p_{3/2,1/2}$  и  $SK_\alpha$  и ниобия  $Nb3d_{5/2,3/2}$  и  $NbL_\alpha$  (рис. 5).

Из приведенных спектров (см. рис. 4) видно, что глубокие ВЗМО построены с большим вкладом  $3p$ -АО атомов серы (см. рис. 4, максимум А). Пограничные ВЗМО построены с участием  $4d$ -АО атомов ниобия.

Рассмотрение характера взаимодействия дисульфидных групп  $(S_2)^{2-}$  с атомами ниобия на основе анализа величин ЗП (см. рис. 3, 4) показывает, что связь  $Nb-(S_2)^{2-}$  носит связующий характер. Во всех рассматриваемых орбиталях с участием  $3p$ -АО атомов серы имеются положительные величины ЗП, отвечающие связи  $Nb-(S_2)^{2-}$ . В то же время ЗП для  $S-Nb$  для ВЗМО становится отрицательной и соответствует разрыхляющему характеру взаимодействия  $3p$ -орбиталей серы и  $4d$ -орбиталей ниобия. Для всех остальных областей спектра ЗП для  $S-Nb$  имеют в основном небольшие положительные значения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено рентгеноспектральное и квантово-химическое изучение электронного строения биядерных комплексов ниобия с кластерным ядром  $[Nb_2((S_2)^{2-})_2]^{4+}$ . На основании теоретических расчетов электронной структуры кластеров ниобия построены модельные рентгеновские  $SK_\beta$  спектры атомов серы и  $NbL_{\beta 2,15}$  спектры атомов ниобия, дающие информацию о вкладах  $3p$ -АО атомов серы и  $4s$ -АО атомов ниобия в ВЗМО комплексов. Применение метода анализа малликовенских заселенностей перекрытия позволяет связать энергетическое положение связующих и разрыхляющих ВЗМО комплексов со спектральными особенностями, проявляющимися в рентгеновских эмиссионных спектрах исследуемых соединений.

Работа выполнена с использованием ресурсов ЦКП Сибирский суперкомпьютерный центр ИВМиМГ СО РАН и вычислительного кластера ИНХ СО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров В.Е. Халькогениды переходных тугоплавких металлов. Квазиодномерные соединения. – Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1988.
2. Rogachev A.V., Gushchin A.L., Abramov P.A., Kozlova E.A., Vicent C., Piryazev D., Barlow A., Samoc M., Humphrey M.G., Llusar R., Fedin V.P., Sokolov M.N. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2015. – **2015**, N 17. – P. 2865 – 2874.
3. Sokolov M.N., Gushchin A.L., Tkachev S.V., Naumov D.Yu., Nunez P., Gili P., Platas J.G., Fedin V.P. // Inorg. Chim. Acta. – 2005. – **358**. – P. 2371 – 2383.
4. Hernandez-Molina R., Gili P., Sokolov M.N., Safont V.S. // Inorg. Chim. Acta. – 2011. – **376**. – P. 10 – 17.
5. Sokolov M., Imoto H., Saito T., Fedorov V. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1999. – **1**. – P. 85 – 90.
6. Юматов В.Д., Окопруг А.В., Мазалов Л.Н., Беликова Г.С., Охрименко Т.М. // Журн. структур. химии. – 1985. – **26**, N 4. – С. 59 – 64.
7. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A. Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
8. Becke A.D. // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**, N 7. – P. 5648 – 5652.
9. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2005. – **7**. – P. 3297 – 3305.
10. Weigend F. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2006. – **8**. – P. 1057 – 1065.
11. Barone V., Cossi M. // J. Phys. Chem. A. – 1998. – **102**. – P. 1995 – 2001.
12. Cossi M., Rega N., Scalmani G., Barone V. // J. Comp. Chem. – 2003. – **24**. – P. 669 – 681.
13. te Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J., Fonseca Guerra C., van Gisbergen S.J.A., Snijders J.G., Ziegler T. // J. Comput. Chem. – 2001. – **22**, N 9. – P. 931 – 967.
14. Fonseca Guerra C., Snijders J.G., te Velde G., Baerends E.J. // Theor. Chem. Acc. – 1998. – **99**, N 6. – P. 391 – 403.
15. ADF2017, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>
16. van Lenthe E., Baerends E.J. // J. Comp. Chem. – 2003. – **24**. – P. 1142.
17. van Lenthe E., van Leeuwen R., Baerends E.J., Snijders J.G. // Int. J. Quantum Chem. – 1996. – **57**, N 3. – P. 281 – 293.
18. Pye C.C., Ziegler T. // Theor. Chem. Acc. – 1999. – **101**. – P. 396.
19. Klamt A. // J. Phys. Chem. – 1995. – **99**. – P. 2224.
20. Jellinek F., Pollak R.A., Shafer M.W. // Mater. Res. Bull. – 1974. – **39**. – P. 845 – 856.
21. Мазалов Л.Н., Юматов В.Д., Мурахтанов В.В., Гельмуханов Ф.Х., Доленко Г.Н., Глушкин Е.С., Кондратенко А.В. Рентгеновские спектры молекул. – Новосибирск: Наука, 1977.
22. van den Hoek P.J., Baerends E.J., van Santen R.A. // J. Phys. Chem. – 1989. – **93**. – P. 6469.