

УДК 539.184:544.18

**АНАЛИЗ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРОВ РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ
ЗА К-КРАЕМ НИКЕЛЯ В КОМПЛЕКСЕ Ni(EtOCS₂)₂**© 2007 **А.В. Солдатов^{1*}, А.Н. Кравцова¹, Л.Н. Мазалов^{2,3}, С.В. Трубина^{2,3},
Н.А. Крючкова², Г.Б. Сухарина¹**¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск³Новосибирский государственный университет

Статья поступила 5 июня 2007 г.

Измерены спектры ближней тонкой структуры (XANES — X-ray absorption near edge) К-края никеля в комплексе Ni(EtOCS₂)₂. Проведены расчеты теоретических спектров XANES К-края никеля на основе метода полного многократного рассеяния и метода конечных разностей, при этом расчет потенциала был выполнен как в рамках *muffin-tin* приближения, так и вне его. Показана важность учета не-*muffin-tin* эффектов при моделировании теоретического Ni К-XANES-спектра для комплекса Ni(EtOCS₂)₂: оказалось, что хорошее согласие теории с экспериментом достигается только при проведении расчетов в полном потенциале (без учета *muffin-tin* приближения для формы потенциала).

Ключевые слова: комплекс Ni(EtOCS₂)₂, XANES, *muffin-tin* приближение.**ВВЕДЕНИЕ**

В последнее время для изучения структурных особенностей различных веществ и материалов все шире привлекается новый метод — рентгеноспектральный структурный анализ [1, 2], основанный на изучении тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения. Использование мощных источников рентгеновского излучения и соответствующих новых методов теоретического расчета ближней и далекой тонкой структуры рентгеновских абсорбционных спектров (XANES и EXAFS — extended X-ray absorption fine structure) [3—5] предоставляет исследователям эффективный метод изучения структуры молекул, комплексов, аморфных веществ, растворов и т.д.

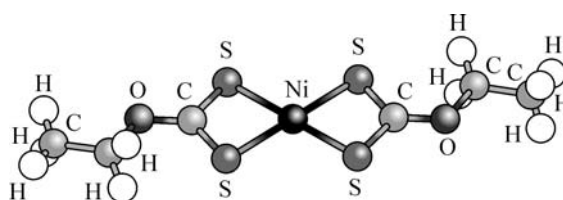
В настоящем сообщении рассмотрена возможность использования различных методик расчета XANES для изучения структуры внутрикомплексных соединений (дитиолатов) [6, 7] на примере комплекса Ni(EtOCS₂)₂.

Дитиолаты переходных 3d-металлов находят широкое применение в химии экстракции, аналитической химии, радиохимии [8]. Особенностью строения этих комплексов является наличие металлоузла с плоскоквадратной координацией хелатных циклов, что обуславливает возможность увеличения координатного числа атома металла [9]. Соответствующие особенности строения этих соединений диктуют необходимость подбора способов расчета XANES-спектров, в частности учета не-*muffin-tin* эффектов [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение Ni К-XANES-спектра комплекса Ni(EtOCS₂)₂ проводили с использованием синхротронного излучения (СИ) накопителя ВЭПП-3 Института ядерной физики им. Г.И. Будкера

* E-mail: soldatov@rsu.ru

Рис. 1. Структура комплекса Ni(EtOCS₂)₂

СО РАН. Режим работы накопителя во время измерений: энергия 2 ГэВ, ток 100—150 мА. В качестве мониторирующего и регистрирующего детекторов использовали ионизационные камеры с He/Ar наполнением. В качестве двухкристального монохроматора использовали монокристалл прорезной плоскостью (111).

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В настоящей работе теоретический анализ XANES спектров за *K*-краем никеля в комплексе Ni(EtOCS₂)₂ был проведен в рамках двух подходов: на основе метода полного многократного рассеяния в прямом пространстве (с использованием программных комплексов FEFF8.2 [10, 11] и FDMNES [12]) и на основе метода конечных разностей (с помощью программы FDMNES). К преимуществам программы FDMNES можно отнести возможность проведения расчетов в полном потенциале (без использования *muffin-tin* приближения [13]). В то же время известно, что именно учет не-*muffin-tin* эффектов является важным и приводит к значительным изменениям в спектрах XANES для неплотноупакованных структур [14], к которым относится и комплекс Ni(EtOCS₂)₂.

Комплекс Ni(EtOCS₂)₂ состоит из 23 атомов. Его структура показана на рис. 1. С помощью программы FEFF8.2 рассчитывали XANES-спектры атомного кластера, включающего 23 атома, т.е. в расчет были включены все атомы, входящие в состав комплекса Ni(EtOCS₂)₂. Координаты атомов, используемые в расчете, представлены в таблице. Ранее было показано, что при использовании метода конечных разностей (FDM) сходимость теоретических спектров XANES по числу атомов в кластере достигается быстрее, чем в методе полного многократного рассеяния (FMS), кроме того, метод конечных разностей для расчета спектров XANES требует значительного времени вычисления и привлечения больших вычислительных ресурсов, поэтому расчеты спектров поглощения *K*-края никеля на основе метода FDM (с помощью программного кода FDMNES) были проведены для атомного кластера, состоящего из 15 атомов (в расчетах были учтены ближайшие к поглощающему атому никеля 15 атомов, представленные в таблице). С целью сопоставления расчеты на основе метода FMS с использованием кода FDMNES также были проведены для 15-атомного кластера.

Координаты атомов комплекса Ni(EtOCS₂)₂

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ni	0,00000	0,00000	0,00000	H	-1,55185	-3,48558	2,85217
S	-0,80999	0,15992	-2,05607	C	0,64951	3,71569	-3,05485
S	0,80999	-0,15992	2,05607	C	-0,64951	-3,71569	3,05485
S	-0,82286	-1,9653	0,6164	C	-0,43679	-4,37923	4,35243
S	0,82286	1,9653	-0,6164	C	0,43679	4,37923	-4,35243
C	0,00379	1,64619	-2,05607	H	0,47918	-4,52612	4,56138
C	-0,00379	-1,64619	2,05607	H	-0,47918	4,52612	-4,56138
O	-0,02422	2,40959	-3,11962	H	-0,83346	-3,87777	5,1151
O	0,02422	-2,40959	3,11962	H	0,83346	3,87777	-5,1151
H	0,25057	4,14333	-2,17726	H	0,86071	5,14624	-4,42974
H	-0,25057	-4,14333	2,17726	H	-0,86071	-5,14624	4,42974
H	1,55185	3,48558	-2,85217				

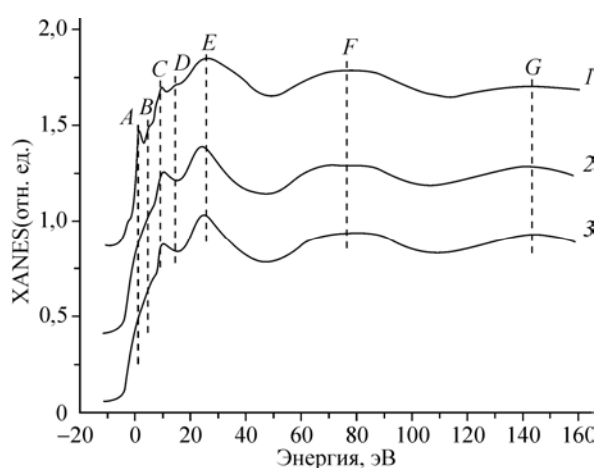


Рис. 2. Сопоставление экспериментального спектра поглощения за K -краем никеля в комплексе $\text{Ni}(\text{EtOCS}_2)_2$ (1) с теоретическими спектрами, вычисленными с использованием программного кода FEFF8.2 (2, 3).

Теоретические спектры рассчитаны с учетом основной вакансии, созданной электронным переходом (2) и без учета основной вакансии (3)

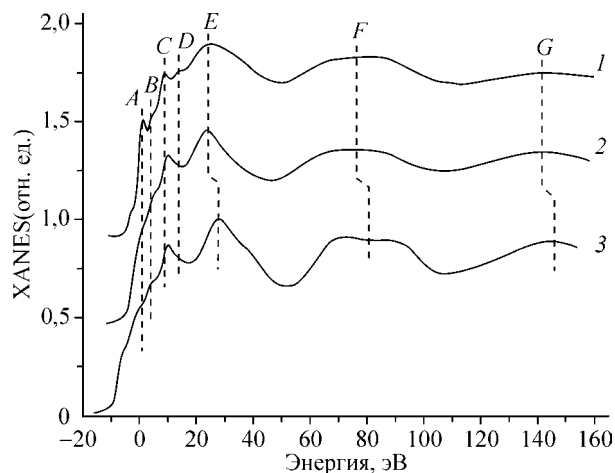


Рис. 3. Сопоставление спектров поглощения за K -краем никеля в комплексе $\text{Ni}(\text{EtOCS}_2)_2$, рассчитанных программой FEFF8.2 с учетом различных моделей обменного потенциала — типа Хедина—Ландквиста (2) и типа Дирака—Хара (3).

В расчетах учтено наличие основной вакансии, созданной электронным переходом. Экспериментальный $\text{Ni } K$ -XANES спектр также показан (1)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

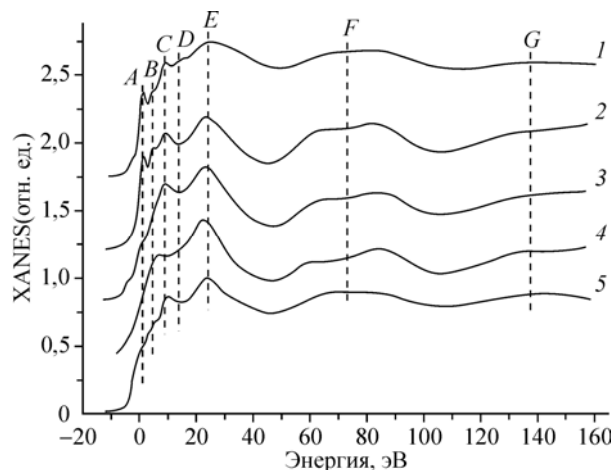
На рис. 2 приведено сопоставление экспериментального спектра поглощения за K -краем никеля в комплексе $\text{Ni}(\text{EtOCS}_2)_2$ с теоретическими спектрами, вычисленными с помощью программного комплекса FEFF8.2. Теоретические XANES-спектры рассчитывали с учетом модели обменного потенциала типа Хедина—Ландквиста. Вычисления проводили для потенциала основного состояния электронной системы (без учета основной вакансии, созданной электронным переходом; кривая 3 на рис. 2) и для потенциала возбужденного состояния (с учетом основной вакансии, кривая 2 на рис. 2). Видно, что в случае K -края поглощения никеля в комплексе $\text{Ni}(\text{EtOCS}_2)_2$ нет существенного различия между спектрами, вычисленными с учетом и без учета основной вакансии.

Также было проведено исследование влияния типа обменного потенциала, используемого в расчетах, на форму $\text{Ni } K$ -XANES-спектра. Спектры, вычисленные с использованием различных моделей обменного потенциала Хедина—Ландквиста и Дирака—Хара, показаны на рис. 3, из которого видно, что спектр XANES, рассчитанный с использованием модели потенциала типа Хедина—Ландквиста, дает лучшее согласие с экспериментом по энергетическому положению основных максимумов, тогда как в спектре, полученном на основе модели потенциала типа Дирака—Хара, энергетическое расстояние между основными особенностями спектра переоценено.

В целом, анализ рис. 2 и 3 позволяет сделать вывод, что для комплекса $\text{Ni}(\text{EtOCS}_2)_2$ использование программного кода FEFF8.2 для расчета $\text{Ni } K$ -XANES не приводит к хорошему согласию теоретических спектров с данными эксперимента. Хотя в теоретических спектрах, вычисленных с помощью FEFF8.2, и воспроизводятся основные детали эксперимента (C, E, F, G), однако невоспроизведенной остается низкоэнергетическая особенность A. Причиной этого, как уже говорилось выше, может быть тот факт, что в FEFF8.2 применяется *muffin-tin* приближение при расчете потенциалов, что не совсем корректно для плоских комплексов, содержащих пустоты, таких как $\text{Ni}(\text{EtOCS}_2)_2$, и может приводить к несогласию между теоретическими и экспериментальными данными.

С целью проверки данного предположения в работе были проведены расчеты ближней тонкой структуры K -края никеля в комплексе $\text{Ni}(\text{EtOCS}_2)_2$ с помощью программного кода

Рис. 4. Сопоставление экспериментального Ni K-XANES-спектра Ni(EtOCS₂)₂ (1) с расчетными спектрами: 5 и 4 соответствуют спектрам XANES, вычисленным с помощью программ FEFF8.2 и FDMNES соответственно на основе метода полного многократного рассеяния в рамках *muffin-tin* приближения для формы потенциала; 3 — спектру, рассчитанному программой FDMNES по методу конечных разностей в *muffin-tin* приближении для расчета потенциала; 2 — расчету программой FDMNES на основе метода конечных разностей в полном потенциале (не в *muffin-tin* форме)



FDMNES, который позволяет проводить расчеты одним из двух методов: методом полного многократного рассеяния или методом конечных разностей. При расчете XANES-спектров на основе метода полного многократного рассеяния в расчетах используется *muffin-tin* приближение для формы потенциала. Тогда как при вычислении XANES на основе метода конечных разностей возможно проведение расчетов как в полном потенциале (не в *muffin-tin* форме), так и с использованием *muffin-tin* формы потенциала. В настоящей работе были проведены расчеты для всех перечисленных возможностей.

Спектры рентгеновского поглощения за K-краем никеля в Ni(EtOCS₂)₂, рассчитанные программой FDMNES, приведены на рис. 4. Для сравнения на рис. 4 также показаны экспериментальный спектр и спектр, вычисленный с помощью программного кода FEFF8.2. Все теоретические спектры на рис. 4 рассчитаны с учетом основной вакансии.

Ni K-XANES-спектры, вычисленные по методу полного многократного рассеяния в рамках *muffin-tin* приближения с помощью программ FDMNES и FEFF8.2, обозначены на рис. 4 кривыми 4 и 5 соответственно. Видно, что при расчете спектров XANES на основе метода полного многократного рассеяния с использованием *muffin-tin* приближения обе программы дают сходные результаты: как в спектре 4, так и в 5 не воспроизводится особенность A начальной области экспериментальной кривой 1. Отличие в высокоэнергетической области связано, вероятно, с различными методами учета "размазки" спектров.

Расчет по методу конечных разностей с *muffin-tin* формой потенциала (см. 3 на рис. 4) не привел к появлению особенности A в низкоэнергетической области спектра и к улучшению согласия между теорией и экспериментом.

На рис. 4 также показан Ni K-XANES-спектр (2), вычисленный на основе метода конечных разностей, но без использования *muffin-tin* приближения (расчет проводился в полном потенциале). Можно видеть, что в данном случае теория дает очень хорошее согласие с экспериментом: рассчитанный спектр воспроизводит как особенность (A), так и тонкие особенности эксперимента (B).

Все сказанное выше позволяет сделать вывод: для адекватного описания электронной структуры и, в частности, Ni K-XANES-спектра комплекса Ni(EtOCS₂)₂ необходимо проведение расчетов в так называемом полном потенциале. Вычисления XANES с использованием *muffin-tin* приближения для формы потенциала, проведенные как по методу полного многократного рассеяния, так и по методу конечных разностей, не дают удовлетворительного согласия с экспериментом (в теоретических спектрах, в частности, не воспроизводится начальная область поглощения (пик A)). Проведенное исследование еще раз подчеркивает необходимость учета не-*muffin-tin* эффектов при анализе распределения электронных состояний у дна зоны проводимости — нижних свободных молекулярных орбиталей (LUMO — low unoccupied molecular orbital). Важность учета не-*muffin-tin* эффектов для комплексов на основе никеля, таких как Ni(acac)₂ и Ni(Pr₂PhNC)₄, была показана ранее в работе [14].

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. С.Б. Эренбургу и к.ф.-м.н. Н.В. Бауску за помощь в работе по получению Ni K-XANES-спектра комплекса Ni(EtOCS₂)₂.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замараев К.И. и др. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия. – Новосибирск: Наука, 1988.
2. Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003.
3. Smolentsev G., Soldatov A.V. // J. Synchr. Rad. – 2006. – **13**, N 1. – P. 19 – 29.
4. Smolentsev G., Soldatov A.V., Feiters M.C. // Phys. Rev. B. – 2007. – **75**, N 14. – P. 144106-1-5.
5. Смоленцев Г.Ю., Солдатов А.В. Рентгеновская спектроскопия — анализ наноразмерной структуры вещества. – Ростов-на-Дону: Минитайп, 2006.
6. Мазалов Л.Н., Трубина С.В., Оглезнева И.М. и др. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 3. – С. 554 – 557.
7. Мазалов Л.Н. // Там же. – 2003. – **44**, № 2. – С. 302 – 330.
8. Золотов Ю.А. Экстракция внутрикомплексных соединений. – М.: Наука, 1968.
9. Erenburg S.B., Bausk N.V., Zemskova S.M., Mazalov L.N. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. – 2000. – **448**, N 1-2. – P. 345 – 350.
10. Ankudinov A.L., Ravel B., Rehr J.J., Conradson S. // Phys. Rev. B. – 1998. – **58**, N 12. – P. 7565 – 7576.
11. Ankudinov A.L., Bouldin C.E., Rehr J.J. et al. // Ibid. – 2002. – **65**, N 10. – P. 104107-1-11.
12. Joly Y. // Ibid. – 2001. – **63**, N 12. – P. 125120-1-10.
13. Rehr J.J., Albers R.C. // Rev. Mod. Phys. – 2000. – **72**, N 3. – P. 621 – 654.
14. Soldatov A.V., Smolentsev G., Kravtsova A. et al. // Rad. Phys. Chem. – 2006. – **75**. – P. 1866 – 1868.