



Высокоэнергетическая спектроскопия основных уровней и квантовая химия для исследования электронной и пространственной структуры соединений

к.ф.-м.н. Федоренко А.Д.

ИНХ СО РАН

Методы высокоэнергетической спектроскопии основных уровней

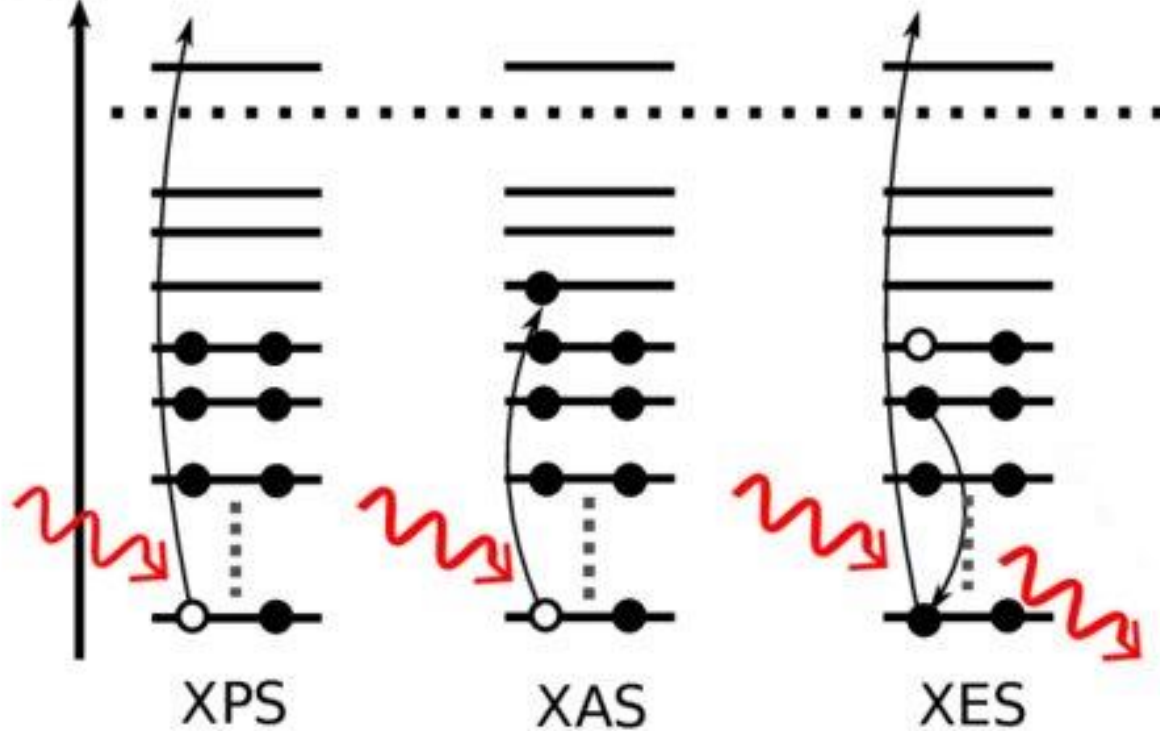
РФЭС (XPS) Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РСП (XAS, NEXAFS) Near edge X-ray absorption fine structure

Ближняя тонкая структура рентгеновского поглощения

РЭС (XES) Рентгеновская эмиссионная спектроскопия

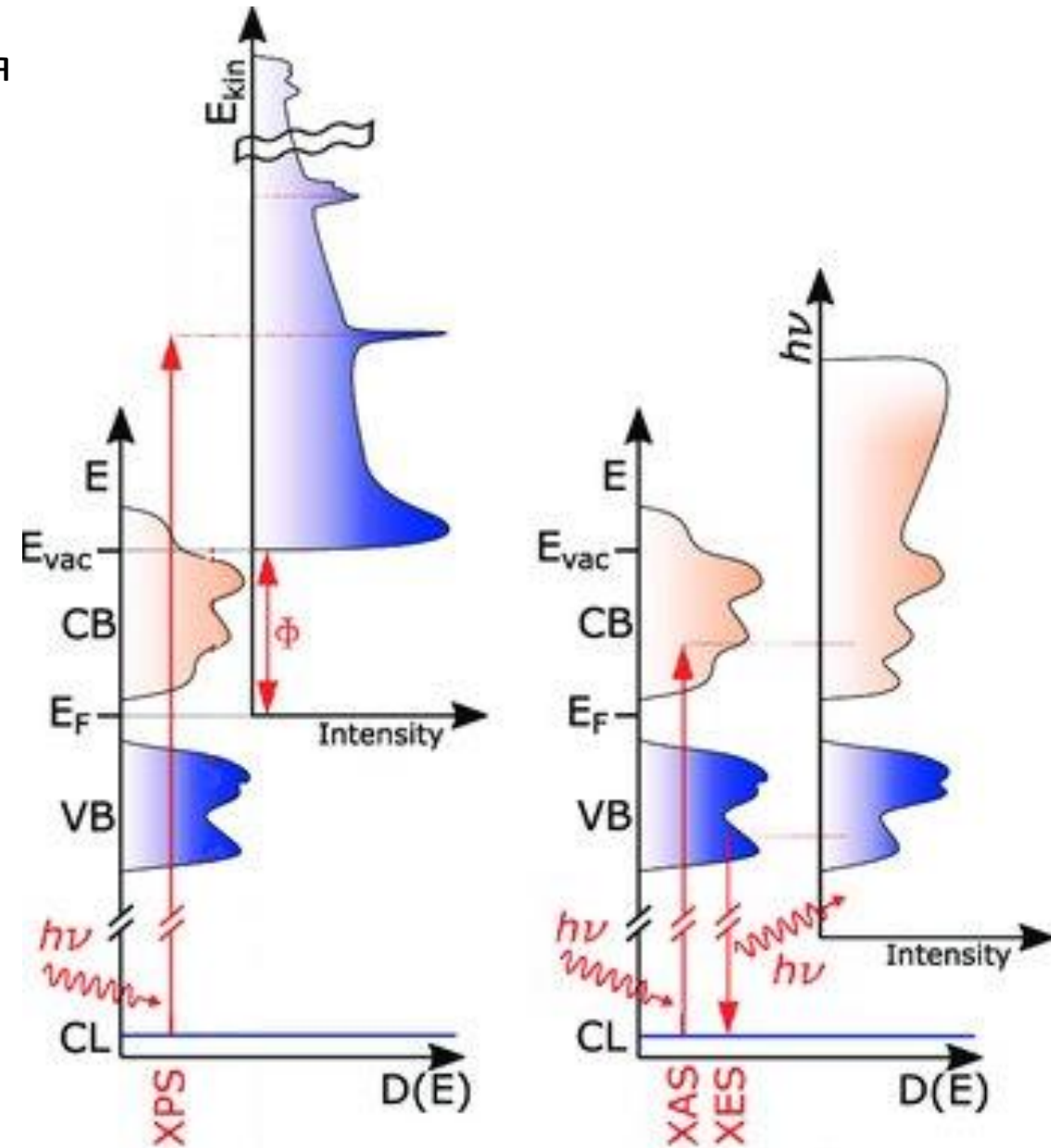
Energy



XPS

XAS

XES



XPS

XAS

XES

D(E)

Сульфиды и полисульфиды переходных металлов

Актуальность

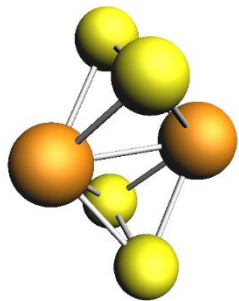
- стабильность кластерного ядра
- легкая модификация систем, путем замены внешнесферных лигандов

Применение:

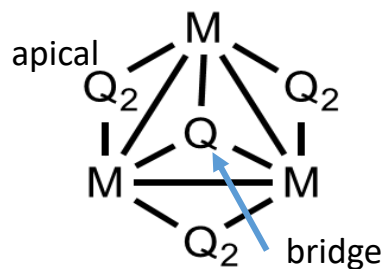
- материалы для электродов в Li-ионных, Na-ионных батареях
- экологически чистые катализаторы или прекатализаторы для процессов гидрирования для выделения водорода
- нелинейно-оптические устройства
- магнитные системы

Типы сульфидных кластеров переходных металлов

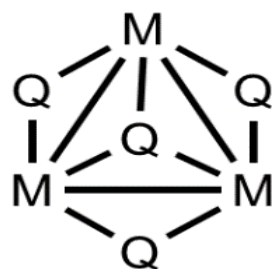
бизядерные



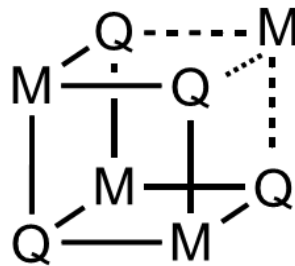
трехъядерные



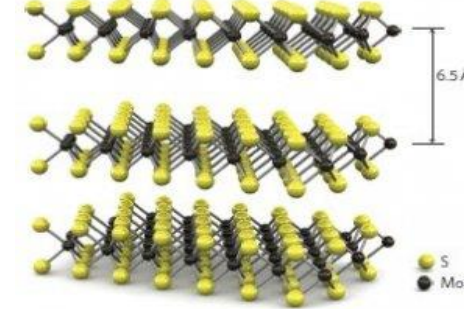
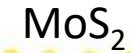
трехъядерные



кубановые

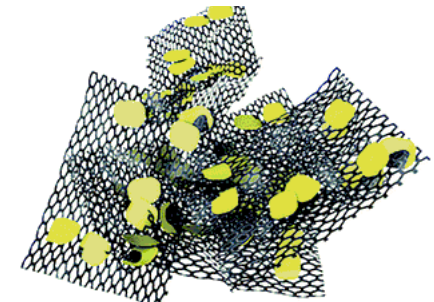


Дисульфиды



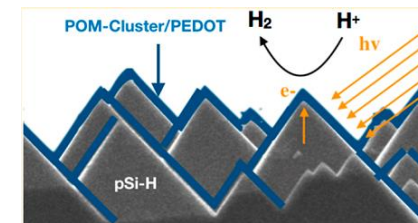
DOI:10.1016/j.jphotochemrev.2017.12.002

Гибридные/
Композитные
материалы
 MoS_x /Graphene



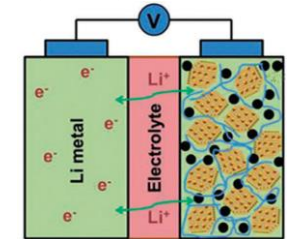
DOI: 10.1039/C5RA04391C

Катализатор для
выделения водорода



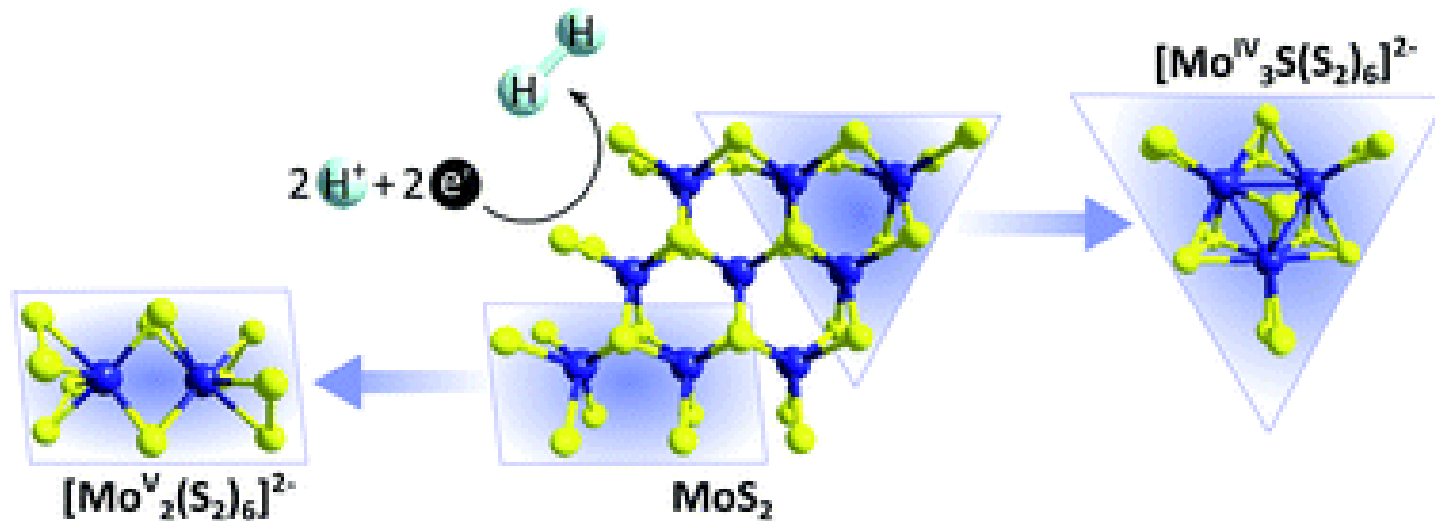
DOI: 10.1021/jacs.9b03950

Батареи/суперконденсаторы

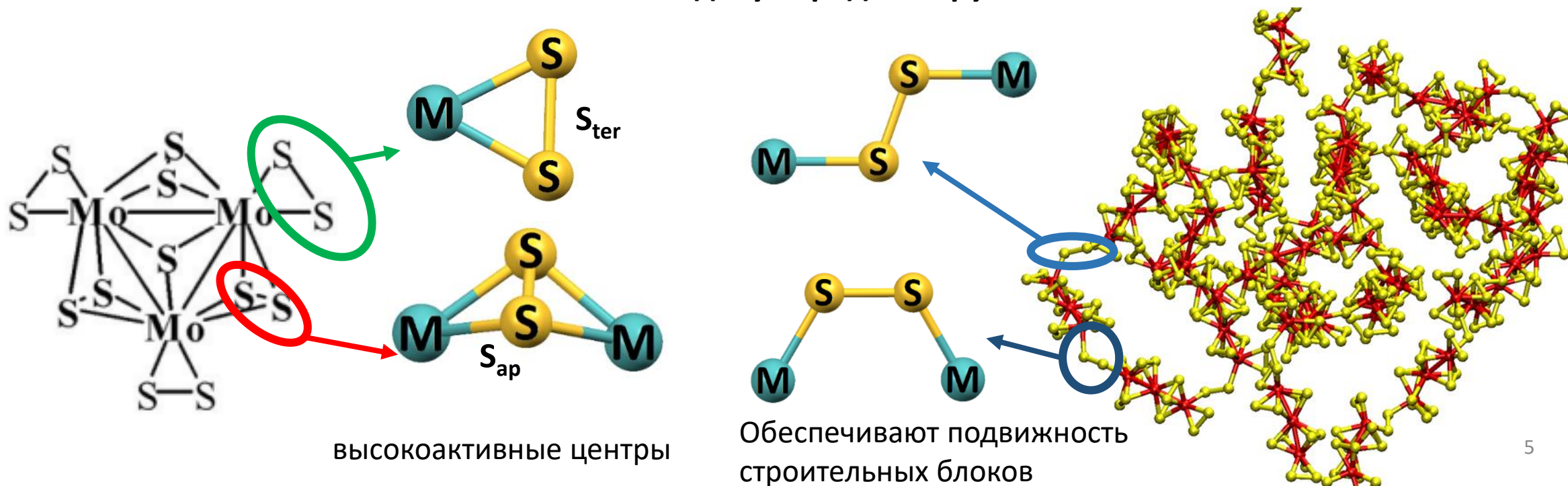


DOI: 10.1039/c6mh00075d

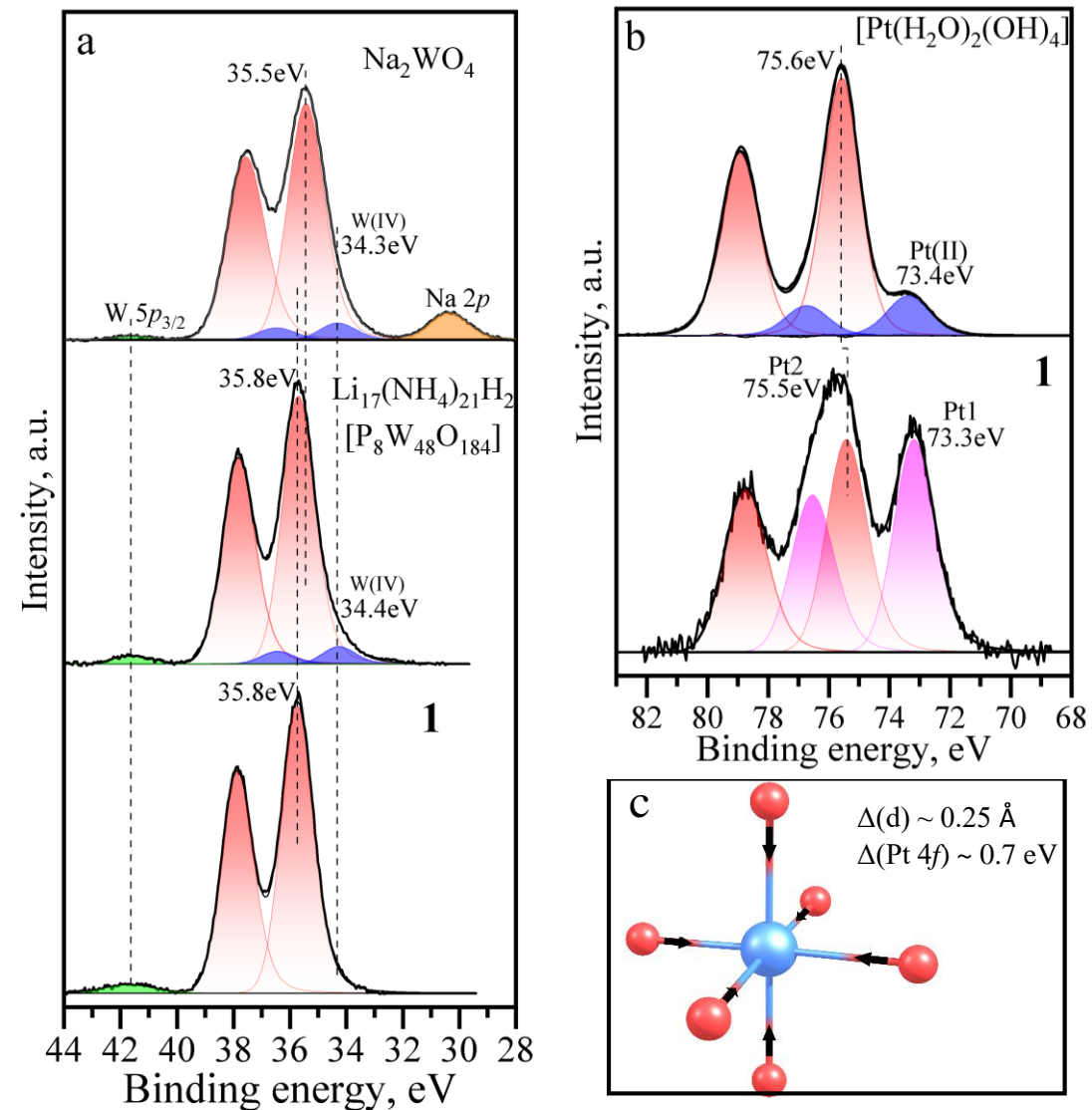
Активные центры дисульфидов переходных металлов



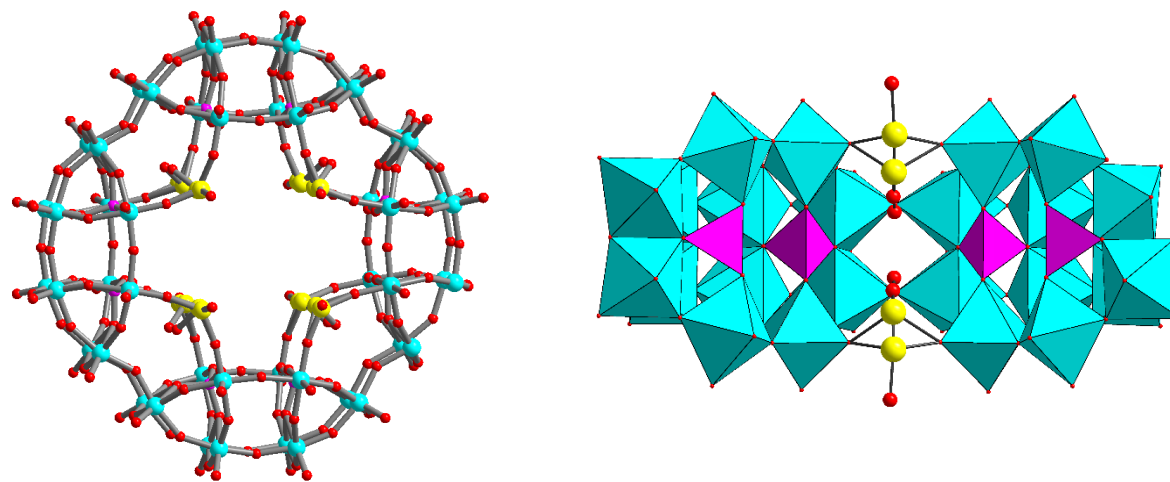
Типы дисульфидных групп



Coordination of Pt(IV) by {P8W48} macrocyclic inorganic cavitand



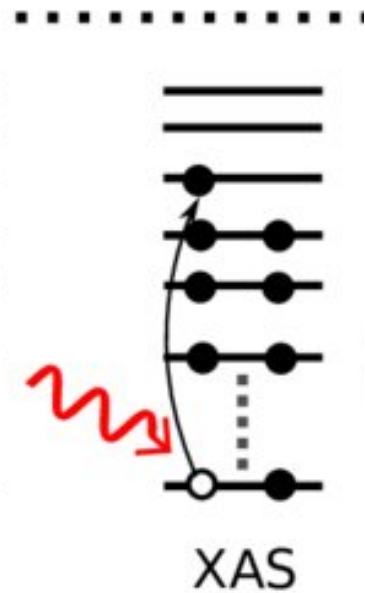
XP W 4f (a) and Pt 4f (b) spectra of **1** and Na_2WO_4 , $\text{Li}_{17}(\text{NH}_4)_{21}\text{H}_2[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]$, $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ compounds with same oxidation state and environment of W or Pt atoms. Binding energy difference for Pt 4f spectra of optimized and short length structure of $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ (c)



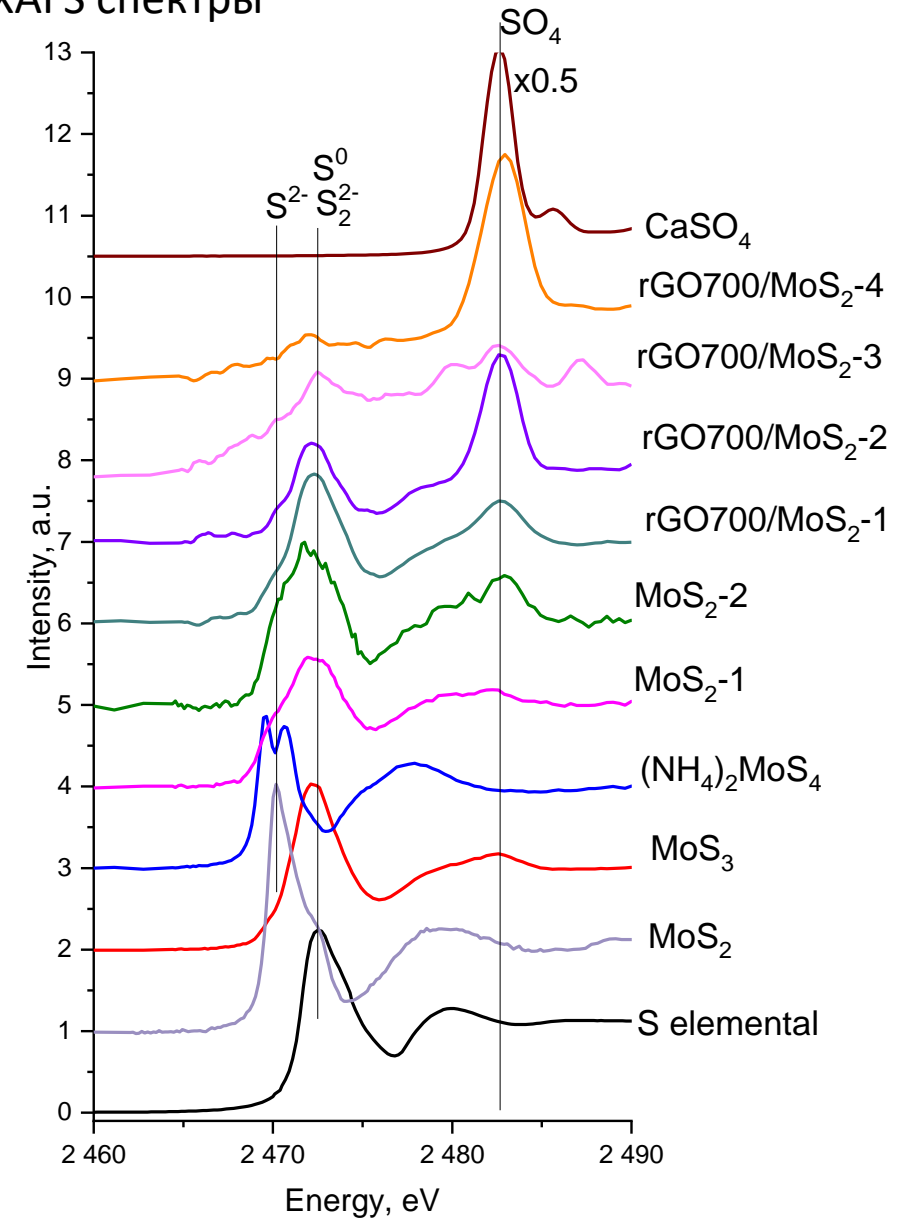
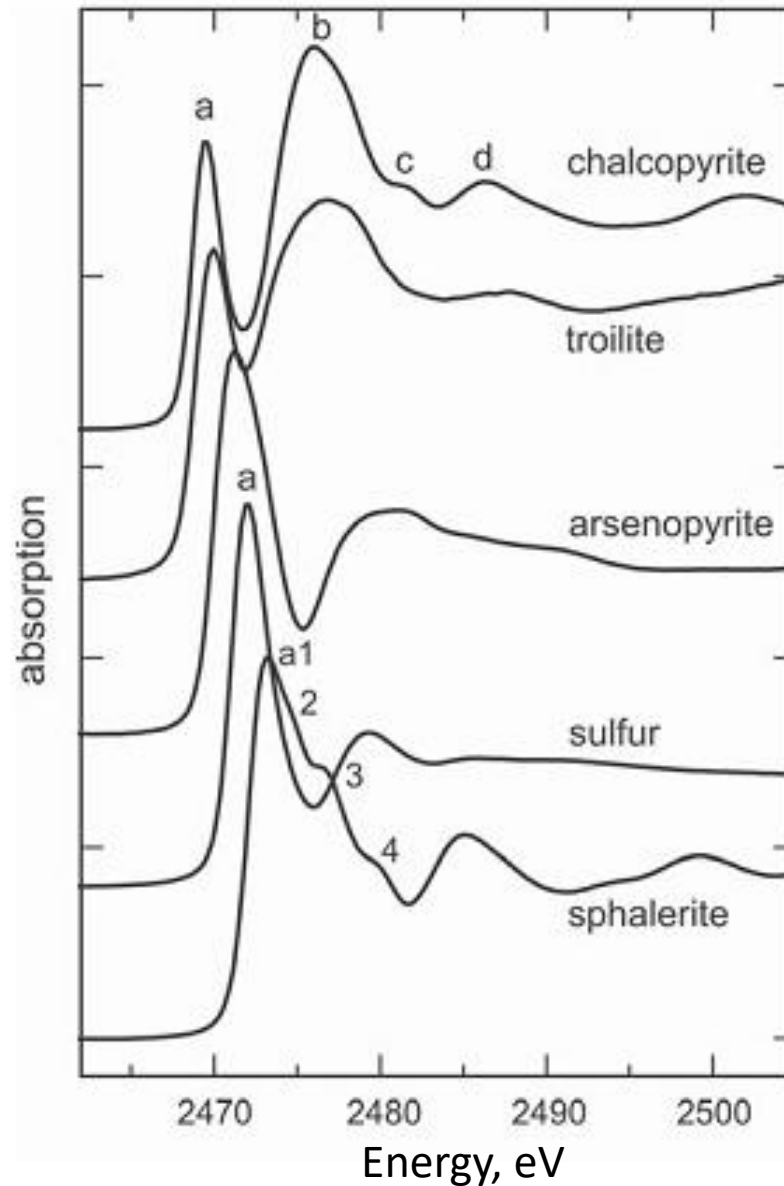
The structure of $[\{\text{Pt}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})\}_6\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{34-}$ anion, idealized view (top); Pt coordination environment as appears in the refinement (bottom). Pt is yellow, W is cyan, P is pink

XPS spectra of optimized $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ complex and ones with short bond length (reduced by $\sim 0.25 \text{ \AA}$ relatively to optimized) were calculated using the Ionization Potential from Restricted Open-shell Configuration Interaction (IPROCI) method.

NEXAFS спектры



S K NEXAFS спектры

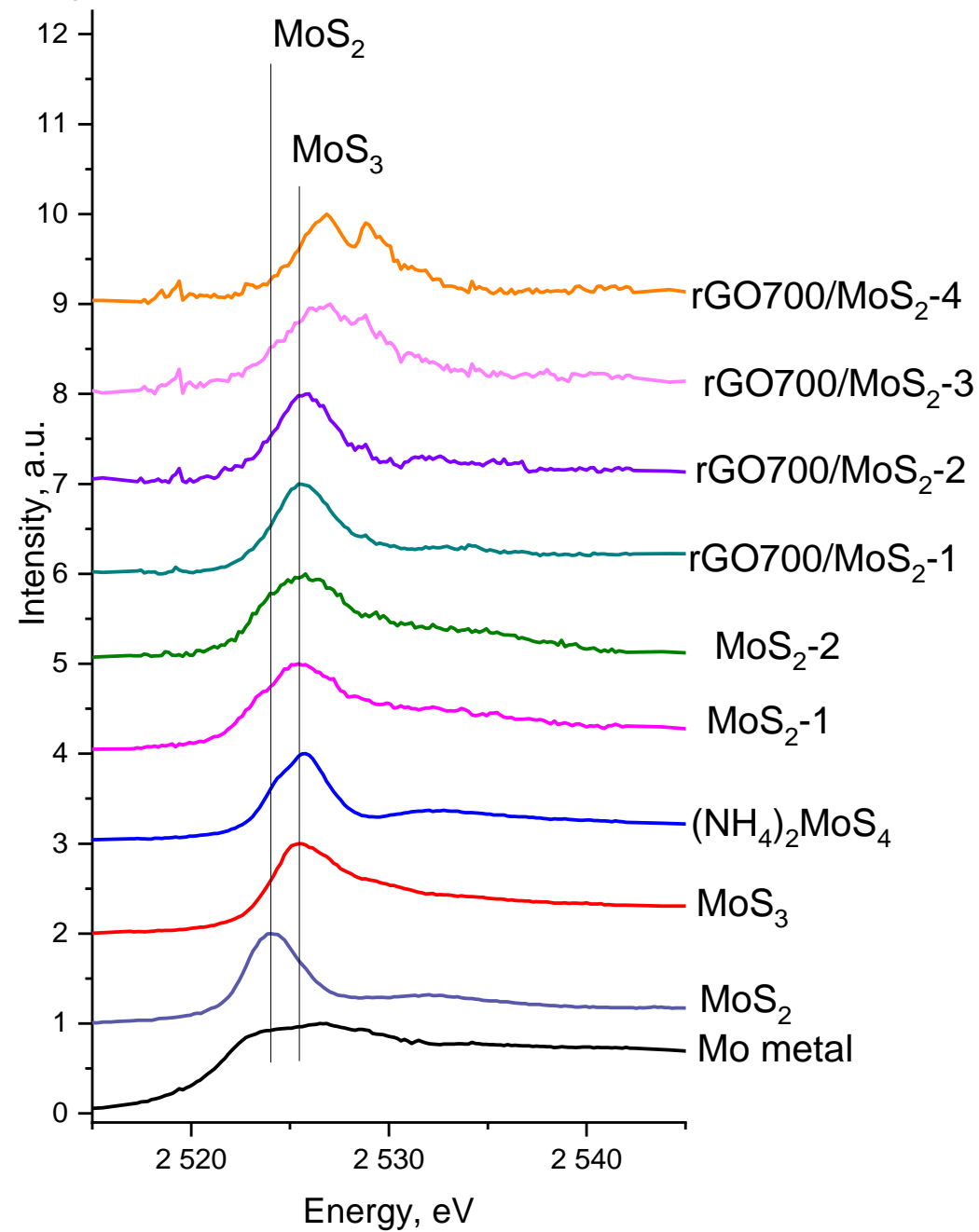
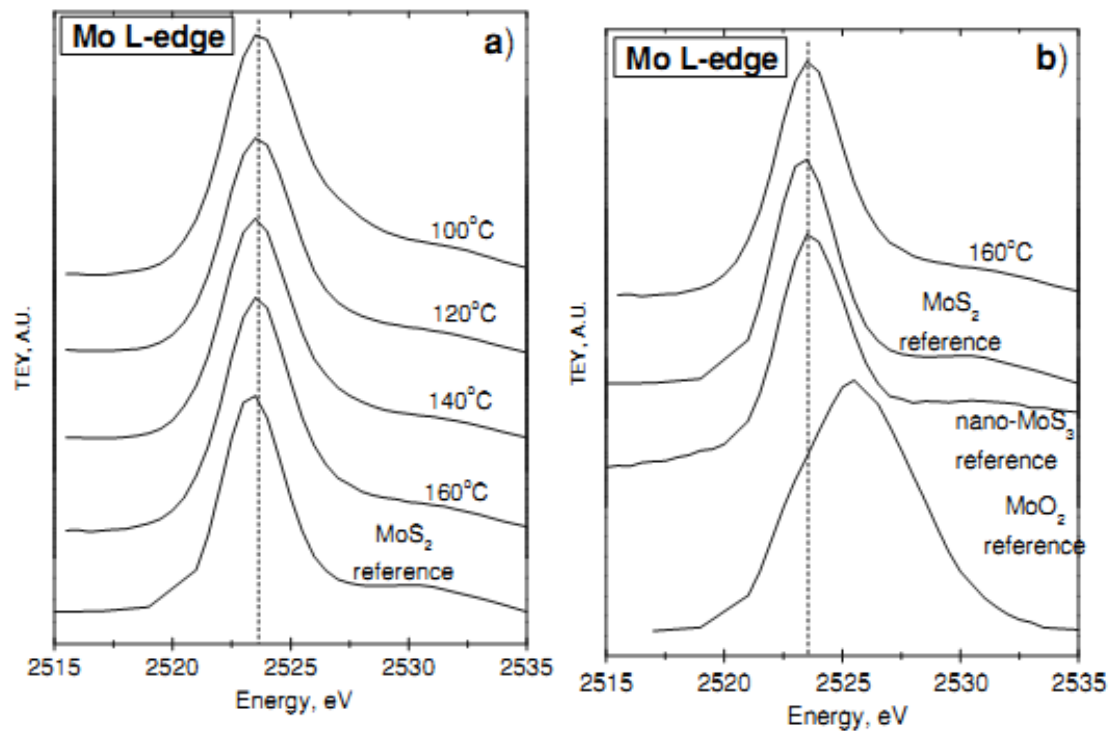


NEXAFS спектры вблизи S K-краев соответствуют переходам $1s \rightarrow 3p$,
Mo L_{2,3}-краев относятся к переходам $2p_{3/2,1/2} \rightarrow 4d$

NEXAFS спектры вблизи S L_{2,3}-краев соответствуют переходам $2p_{3/2,1/2} \rightarrow 3d$,
Mo M_{2,3}-краев относятся к переходам $3p_{3/2,1/2} \rightarrow 4d$

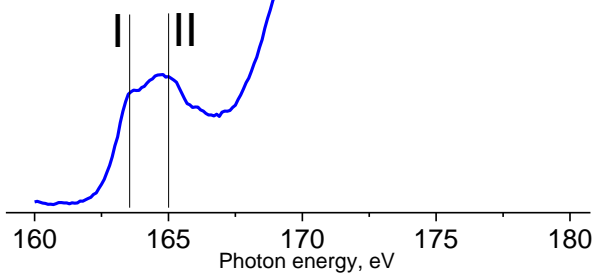
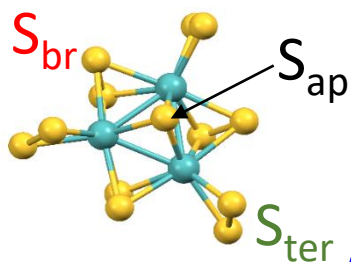
NEXAFS spectra

SK- and MoL_{2,3}-edge NEXAFS spectra

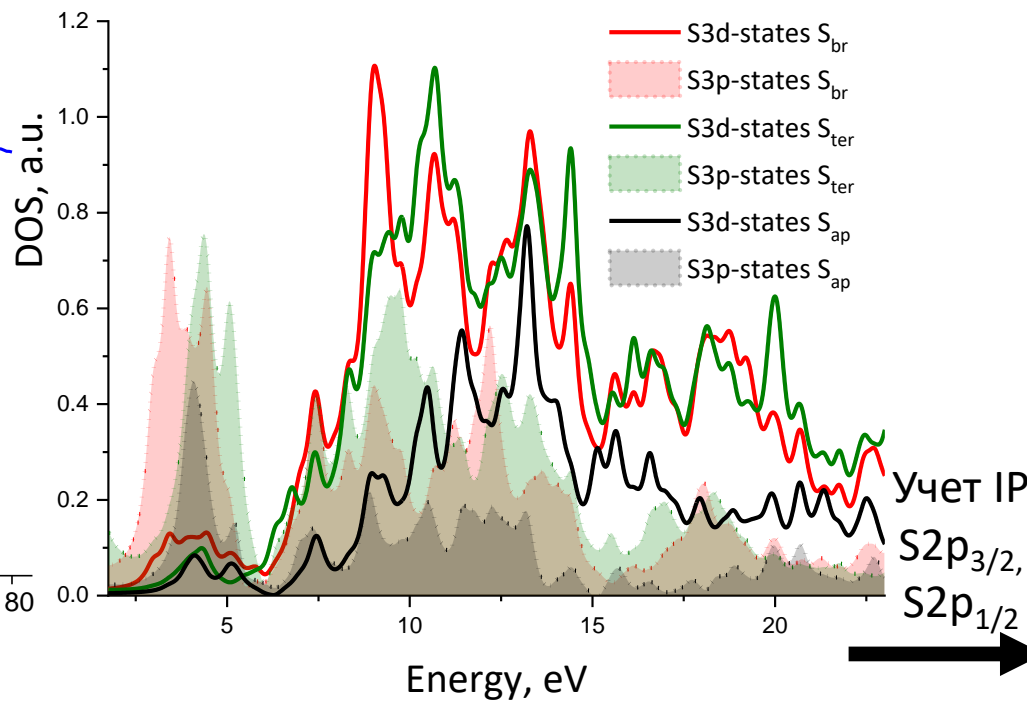


SL_{2,3} NEXAFS спектры

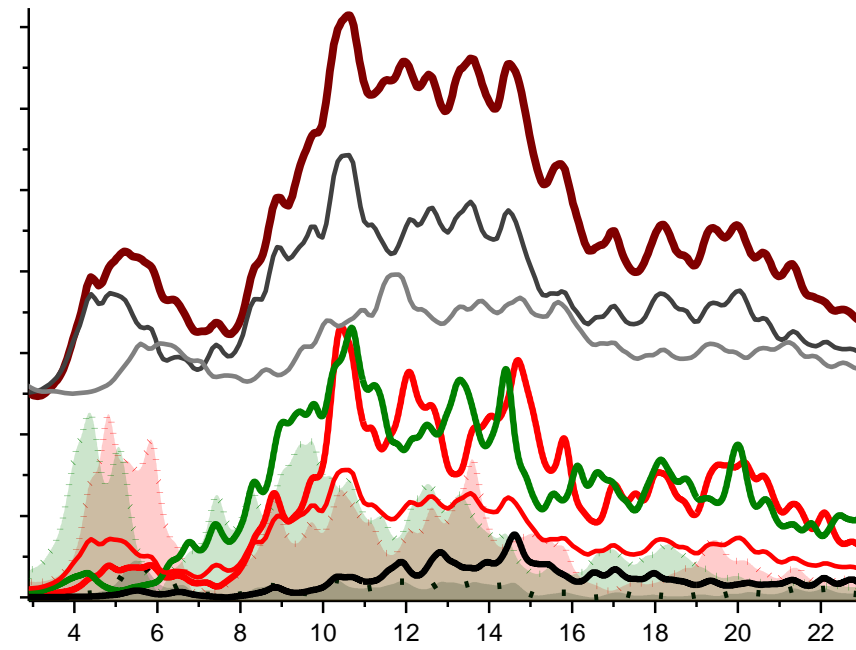
(NH₄)[Mo₃S₁₃]



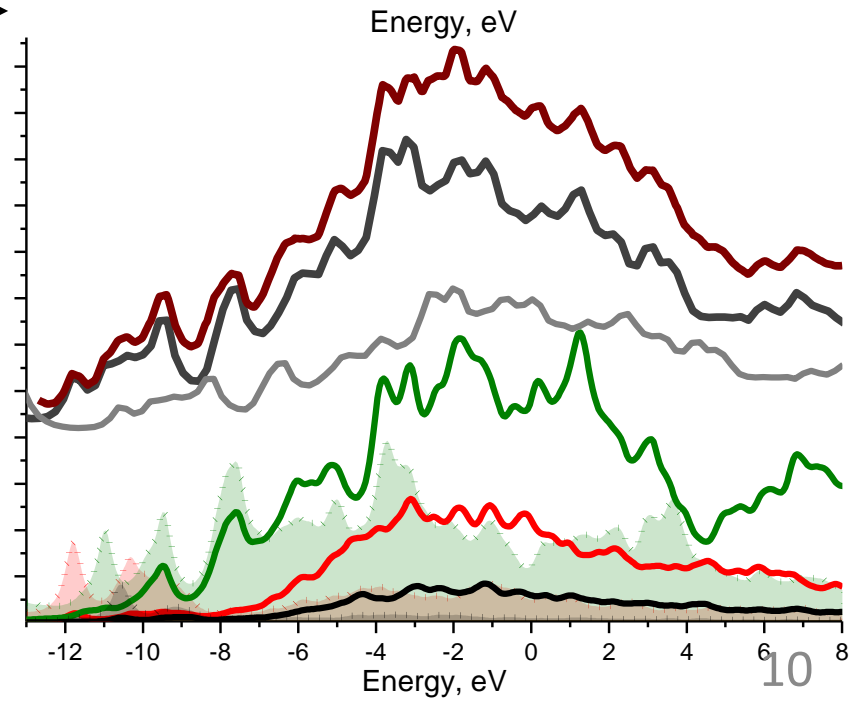
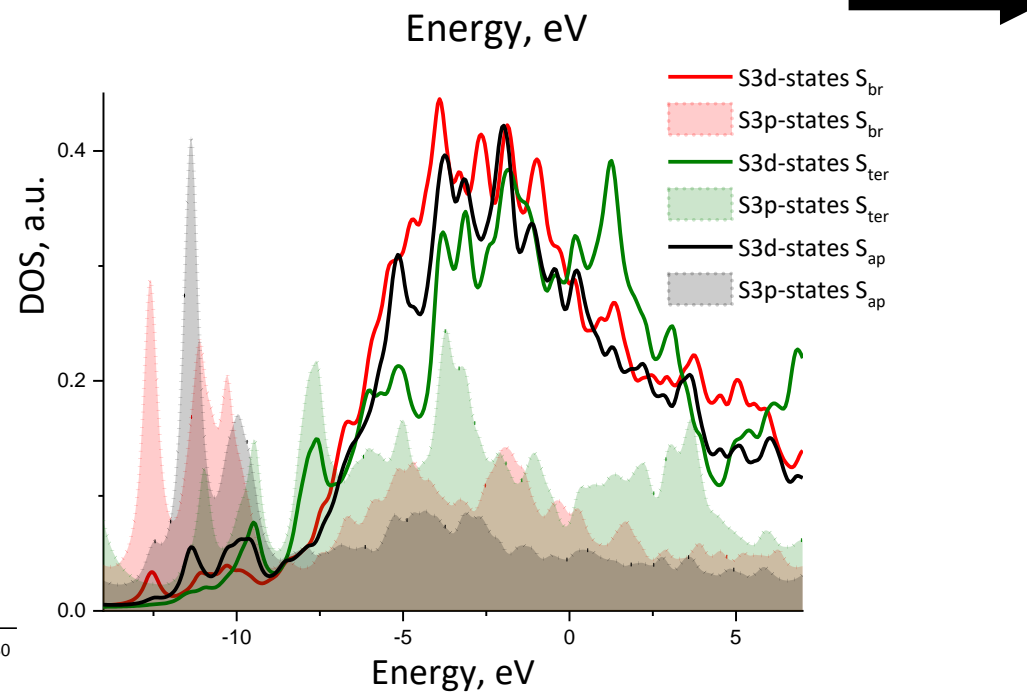
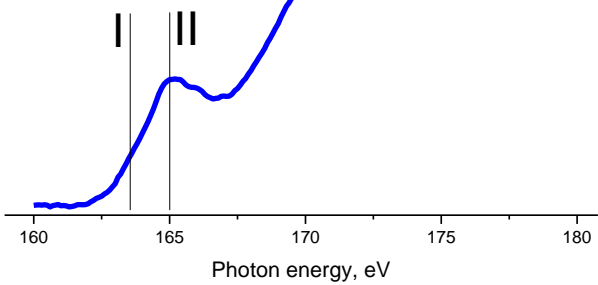
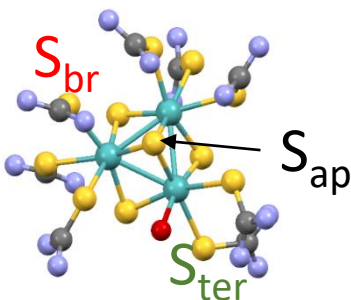
Парциальная плотность состояний



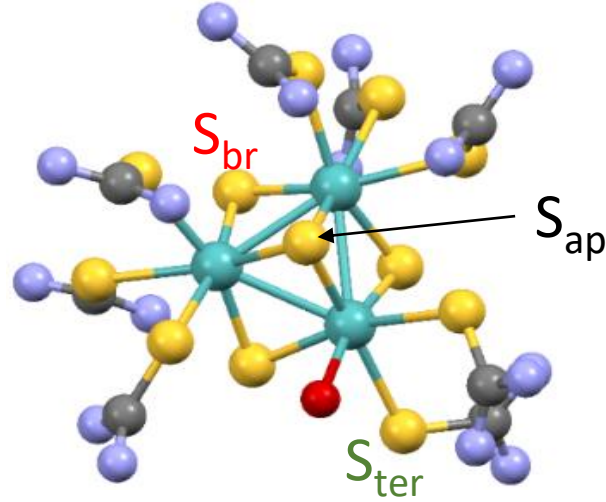
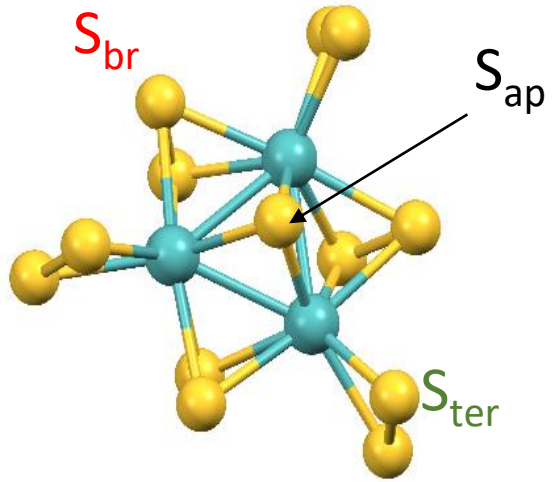
Теоретические спектры



(NH₄)[Mo₃S₄tu₈(H₂O)]Cl₄

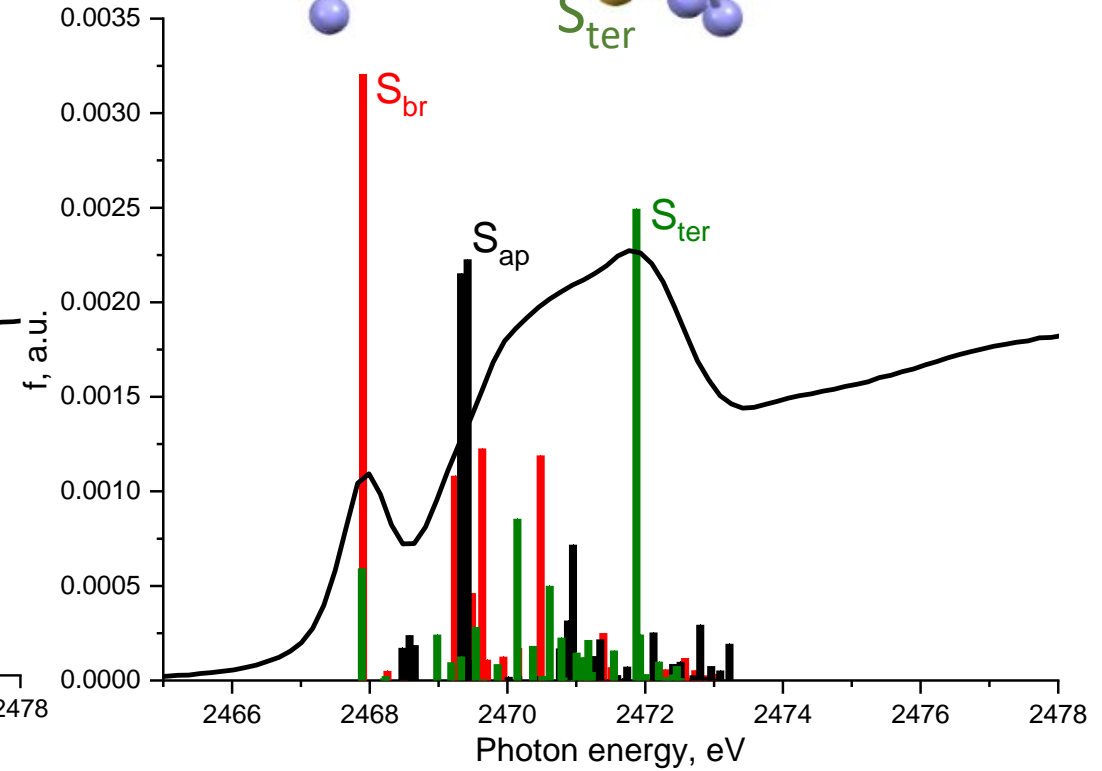
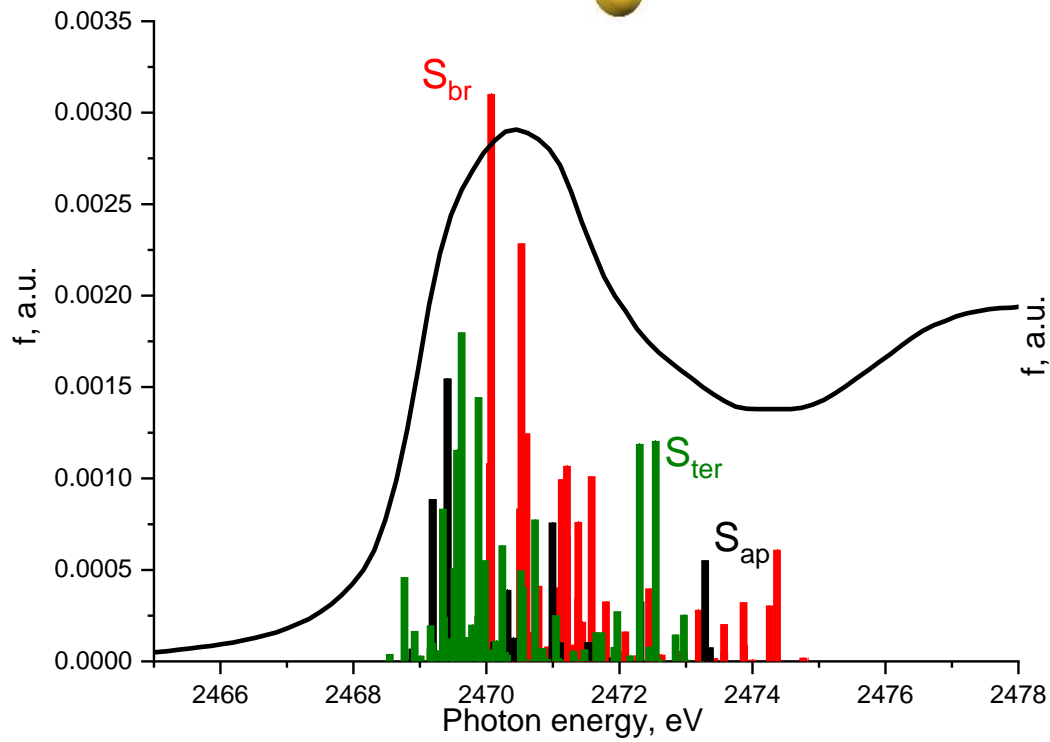


S K NEXAFS спектры

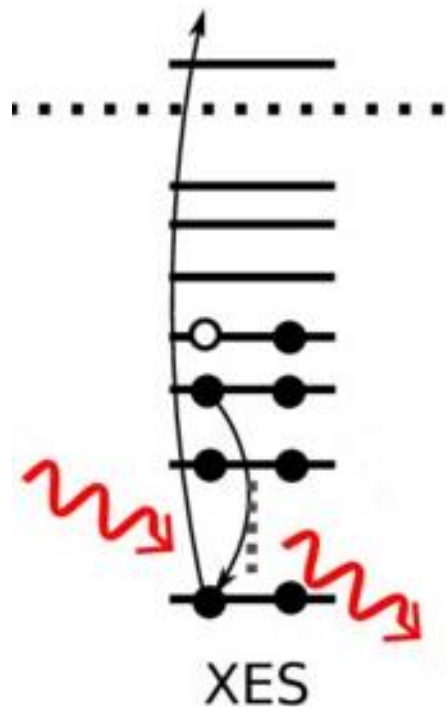


S K NEXAFS спектры

Детали расчета:
ADF
TDDFT
B3LYP/TZ2P



РЭС спектры

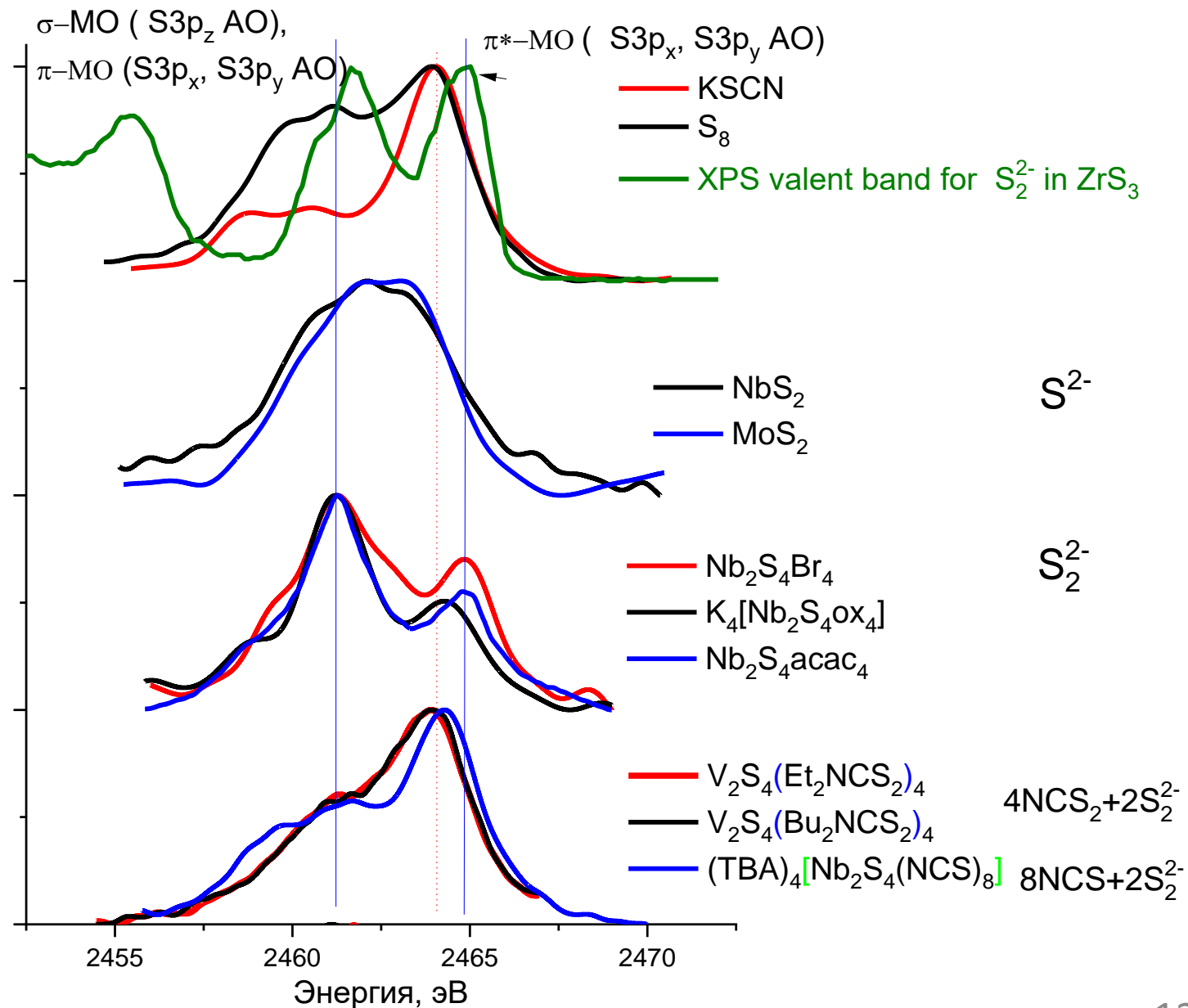


SK β - и MoL $\beta_{2,15}$ -спектры были измерены на спектрометре «Стеарат»

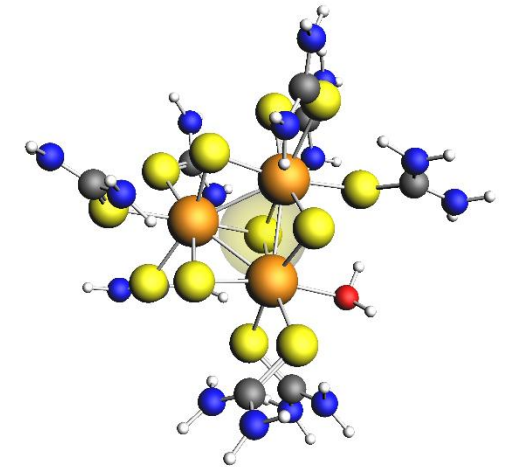
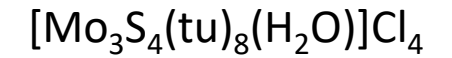
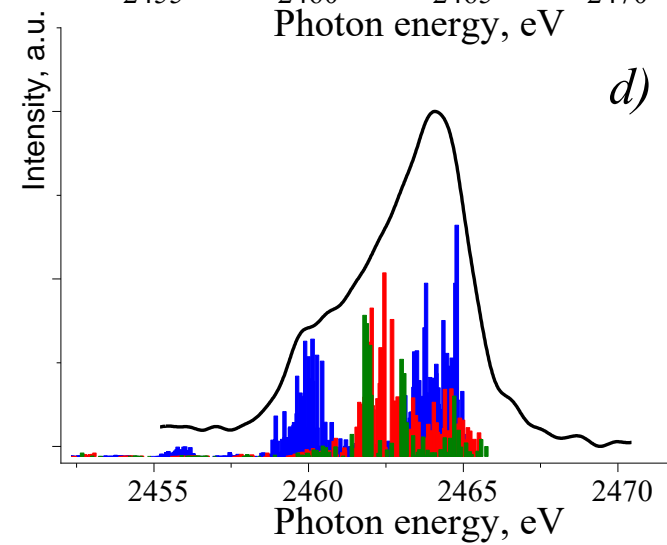
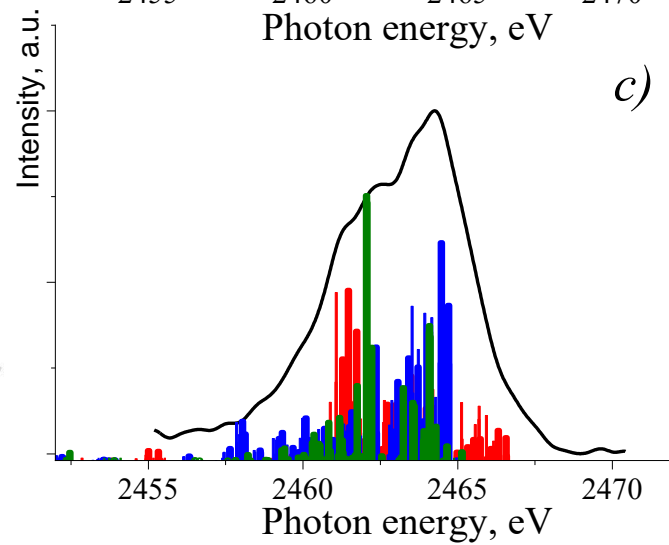
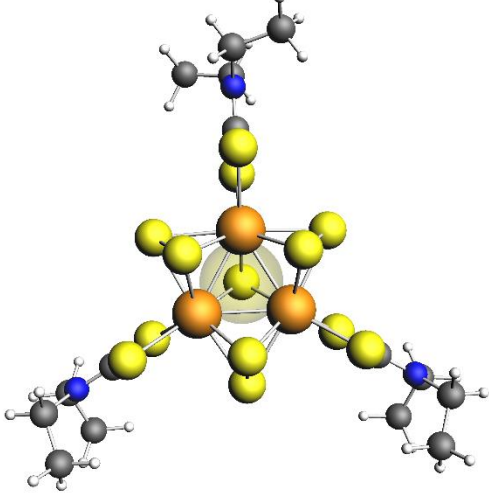
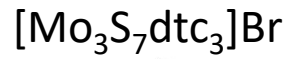
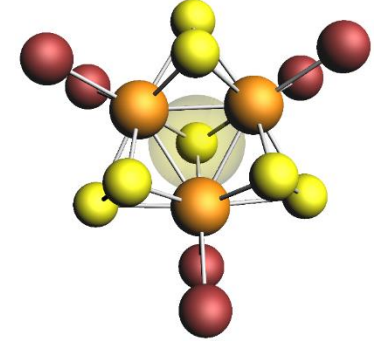
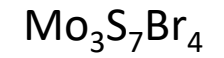
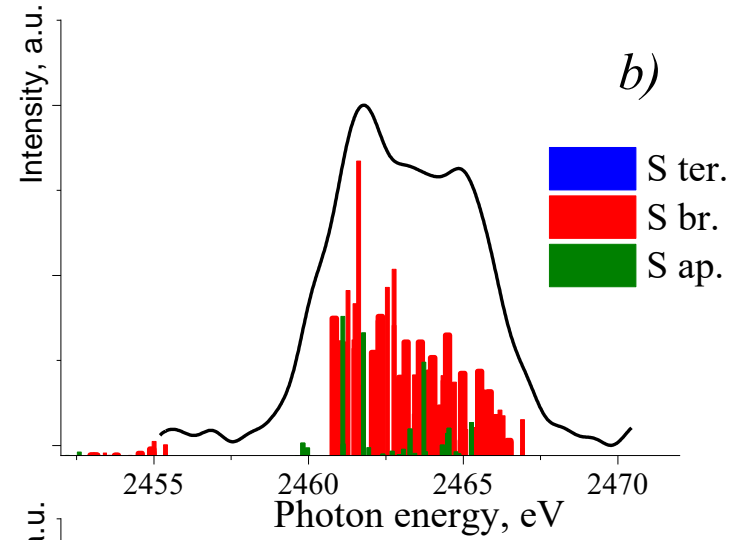
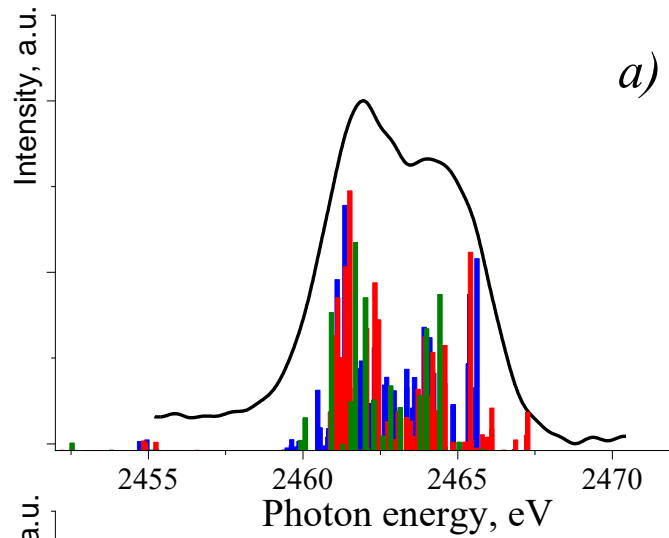
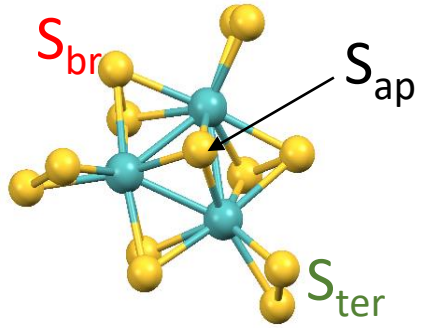
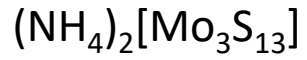
SK β -спектры соответствуют **3p \rightarrow 1s** переходам электронов атомов серы

MoL $\beta_{2,15}$ -спектры соответствуют **4d \rightarrow 2p $_{3/2}$** переходам электронов атомов молибдена

SK β спектры



Экспериментальные и теоретические SK_{β} спектры



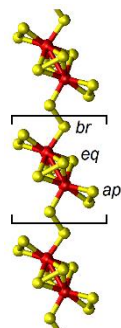
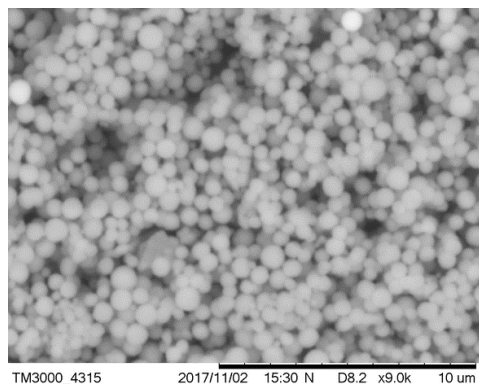
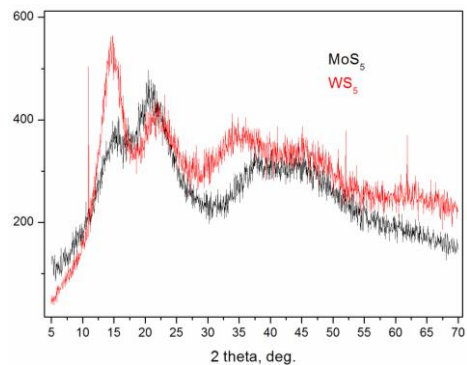
Детали расчета:

ADF

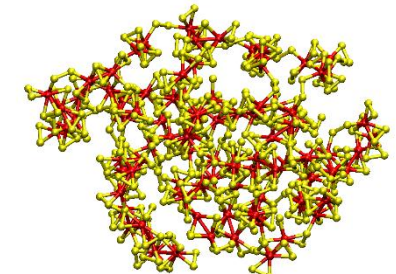
DFT, одноэлектронное приближение

V3LYP/TZ2P

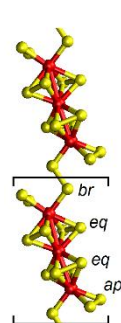
Определение структуры MoS₅ и Mo_{0.5}W_{0.5}S₅



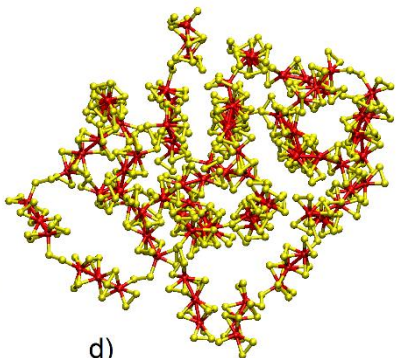
a)



c)

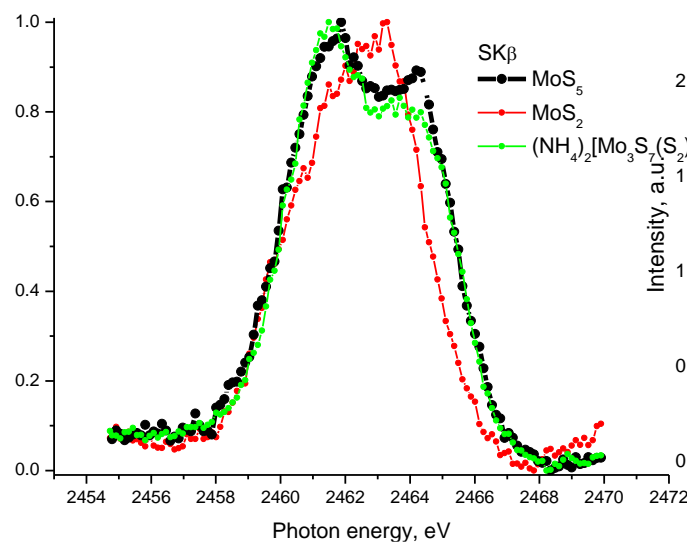


b)

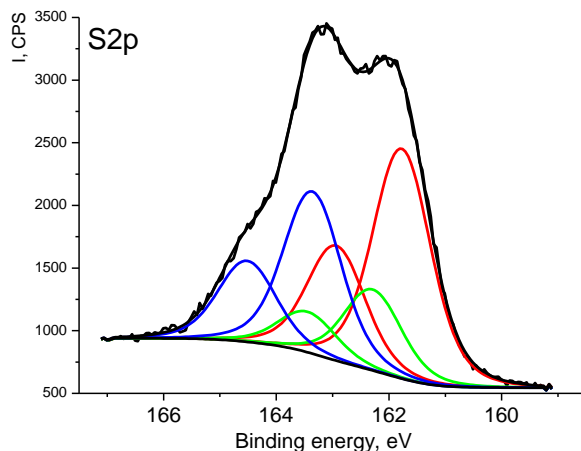
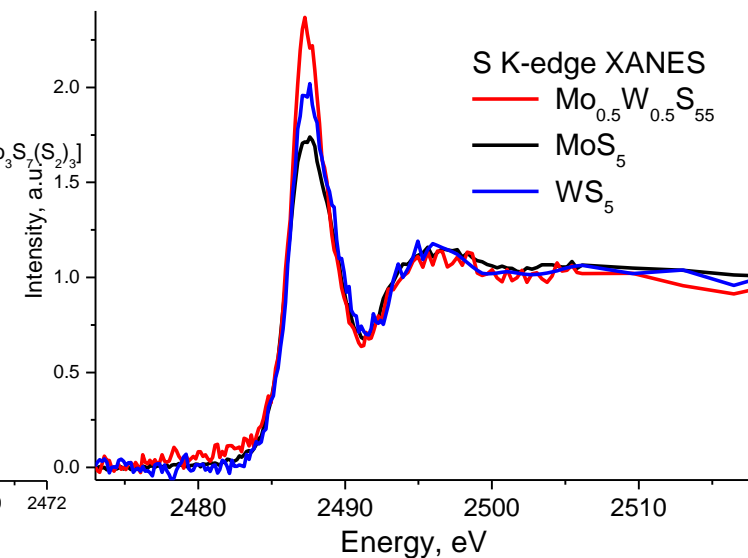


d)

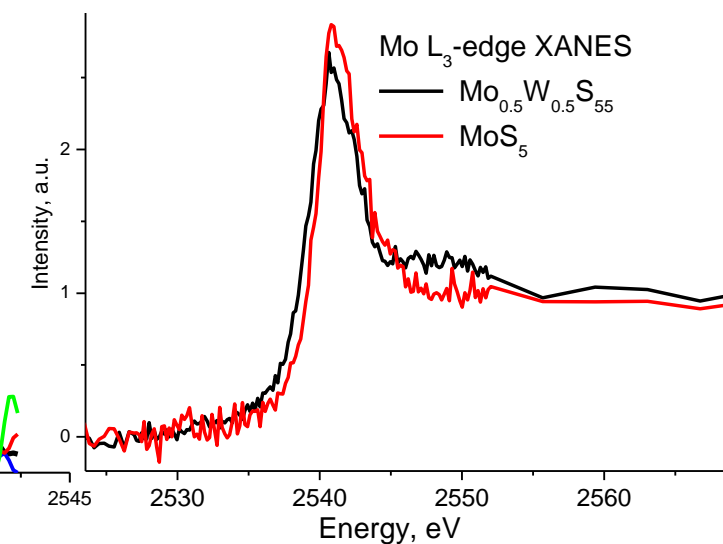
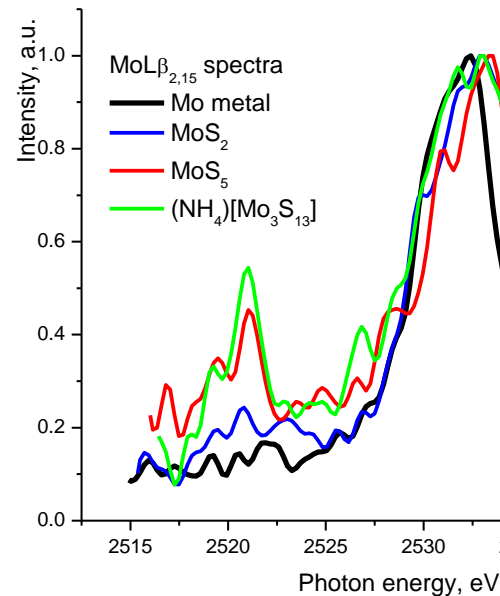
РЭС спектры



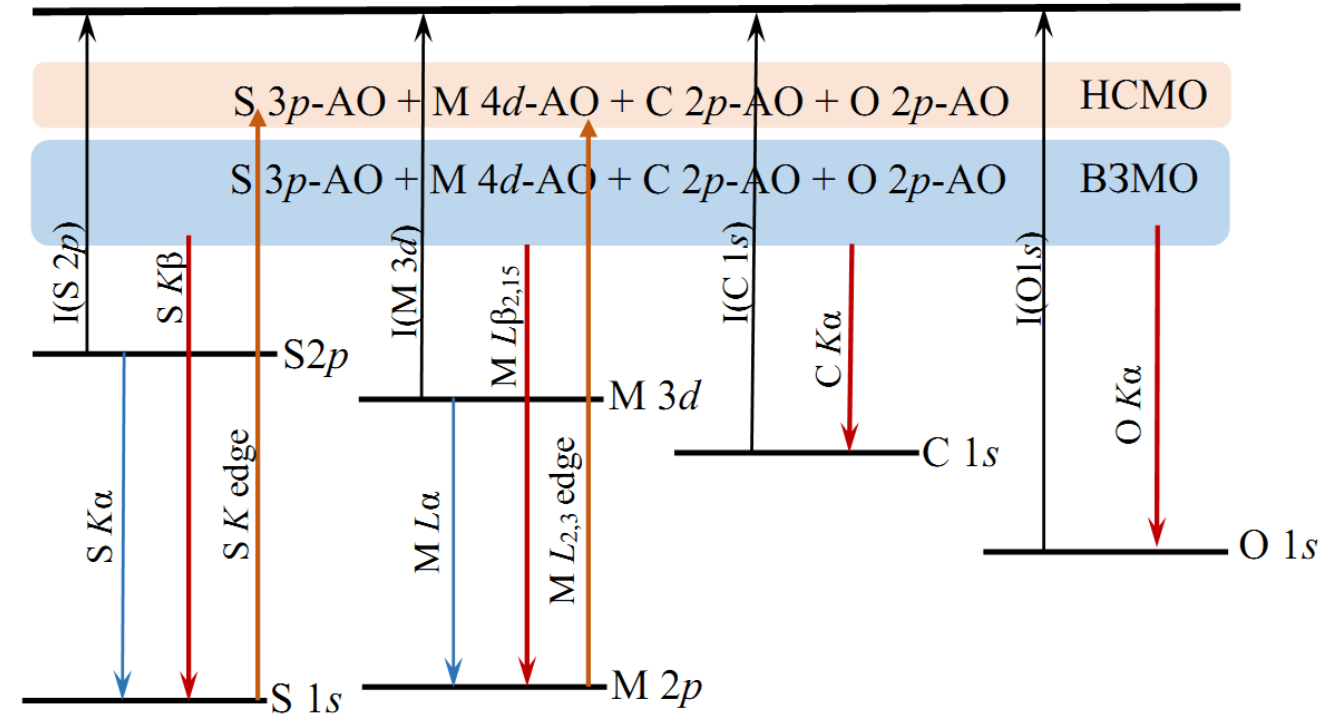
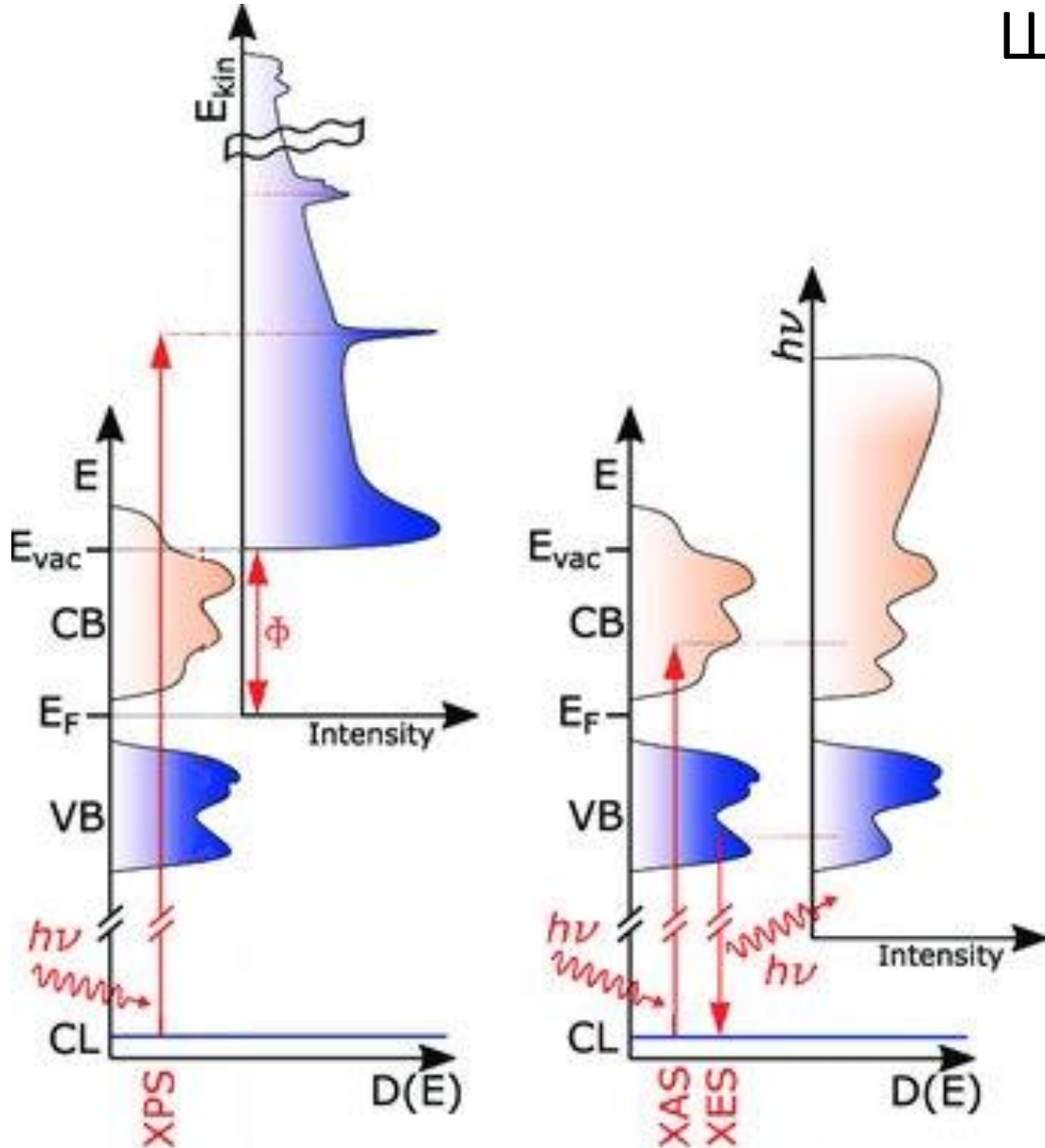
XANES спектры



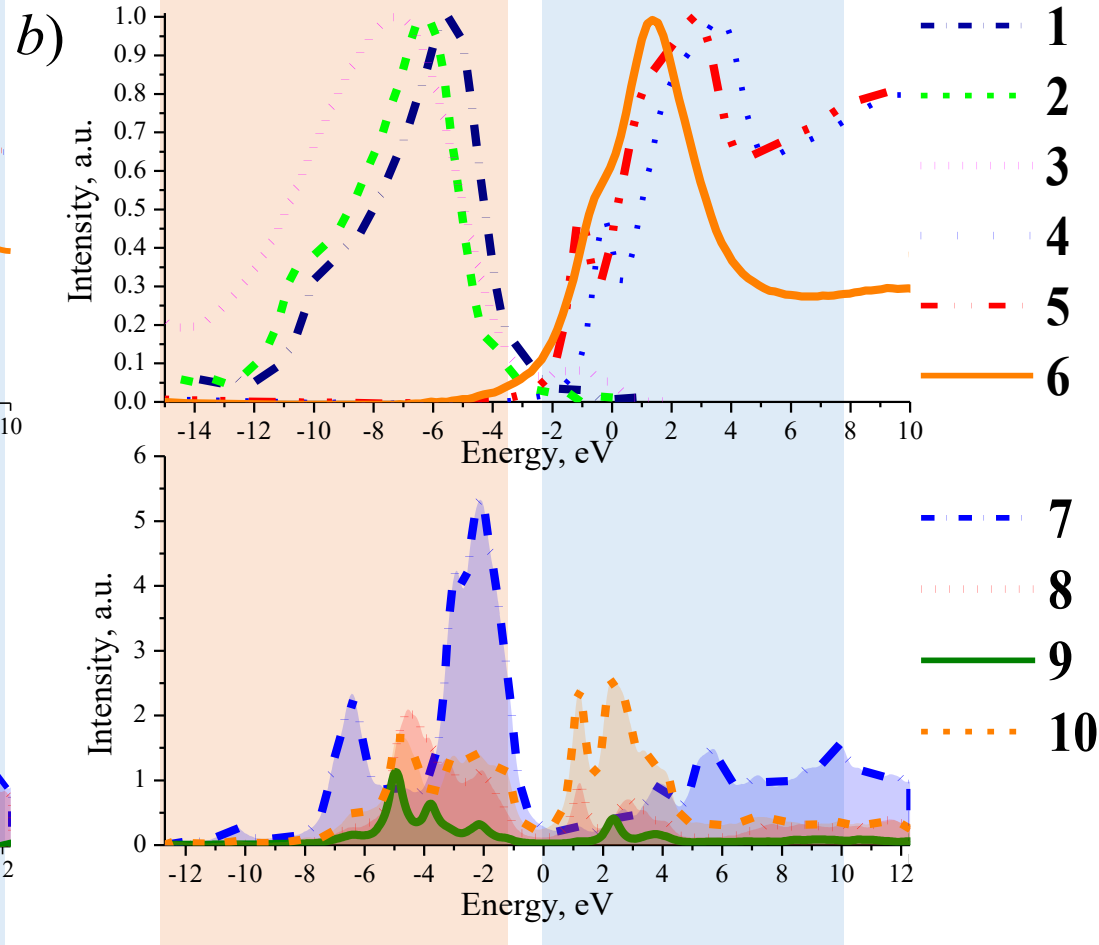
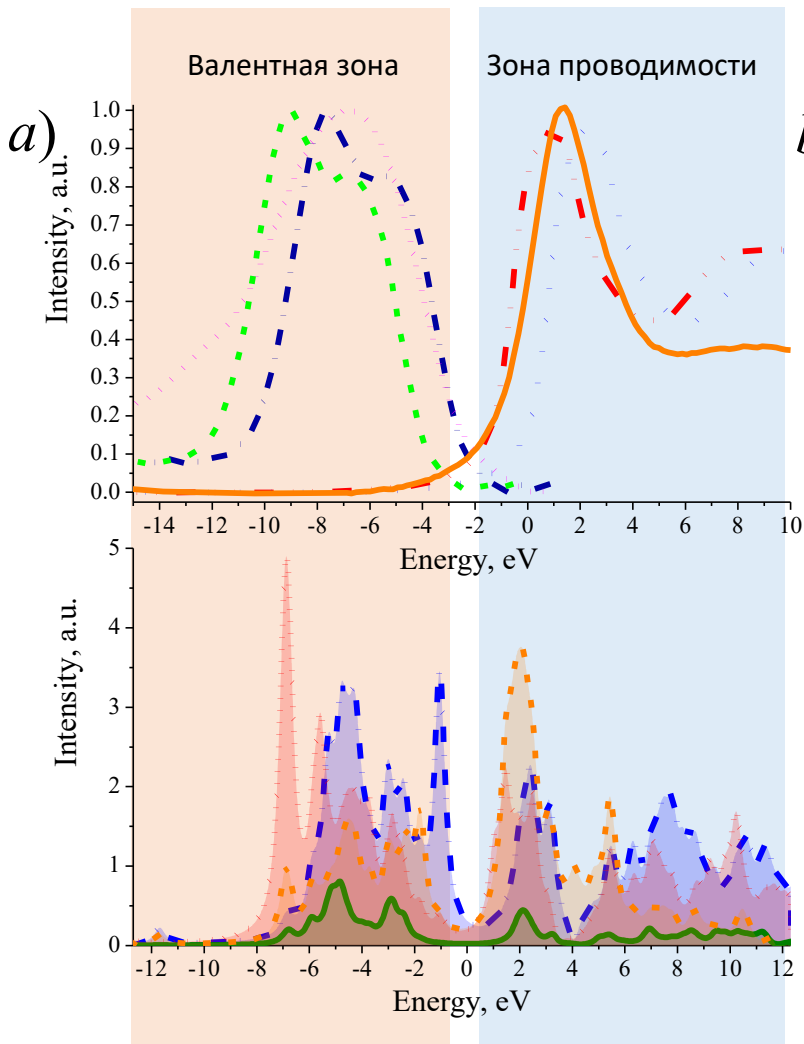
S(eq):S(ap):S(br)		
2	2	1
DFT calculations		
Q, e		
-0.095	-0.111	-0.100
XPS		
blue:red:green		
163.4 eV	161.8 eV	162.3 eV
2	2	5
2	2	1



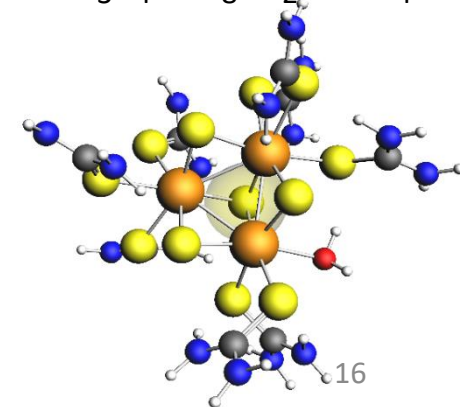
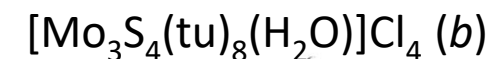
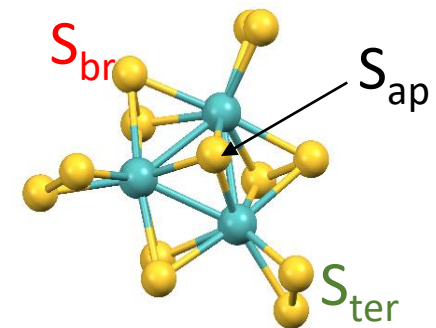
Рентгеновские спектры в единой энергетической шкале



Спектры в единой энергетической шкале

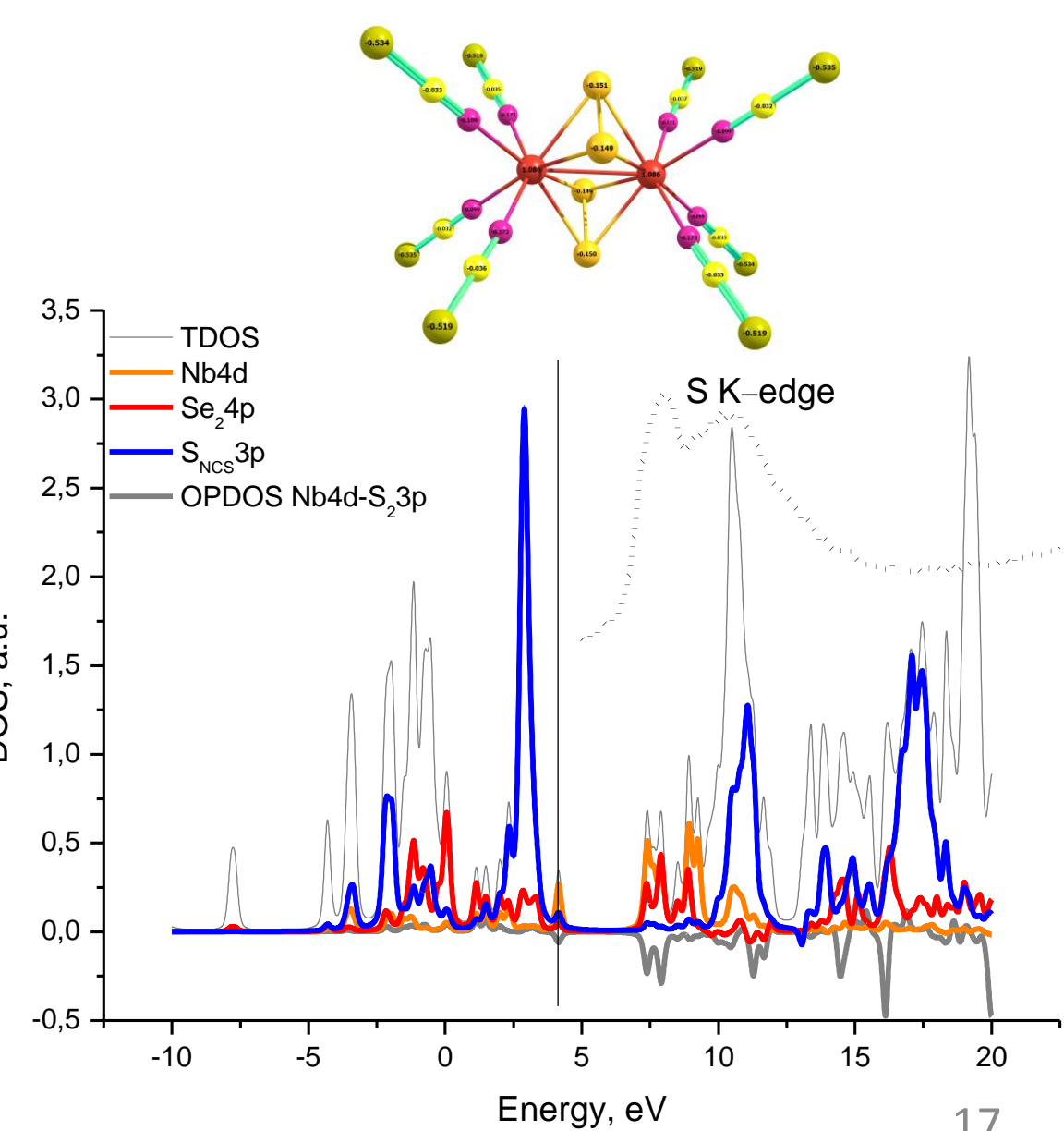
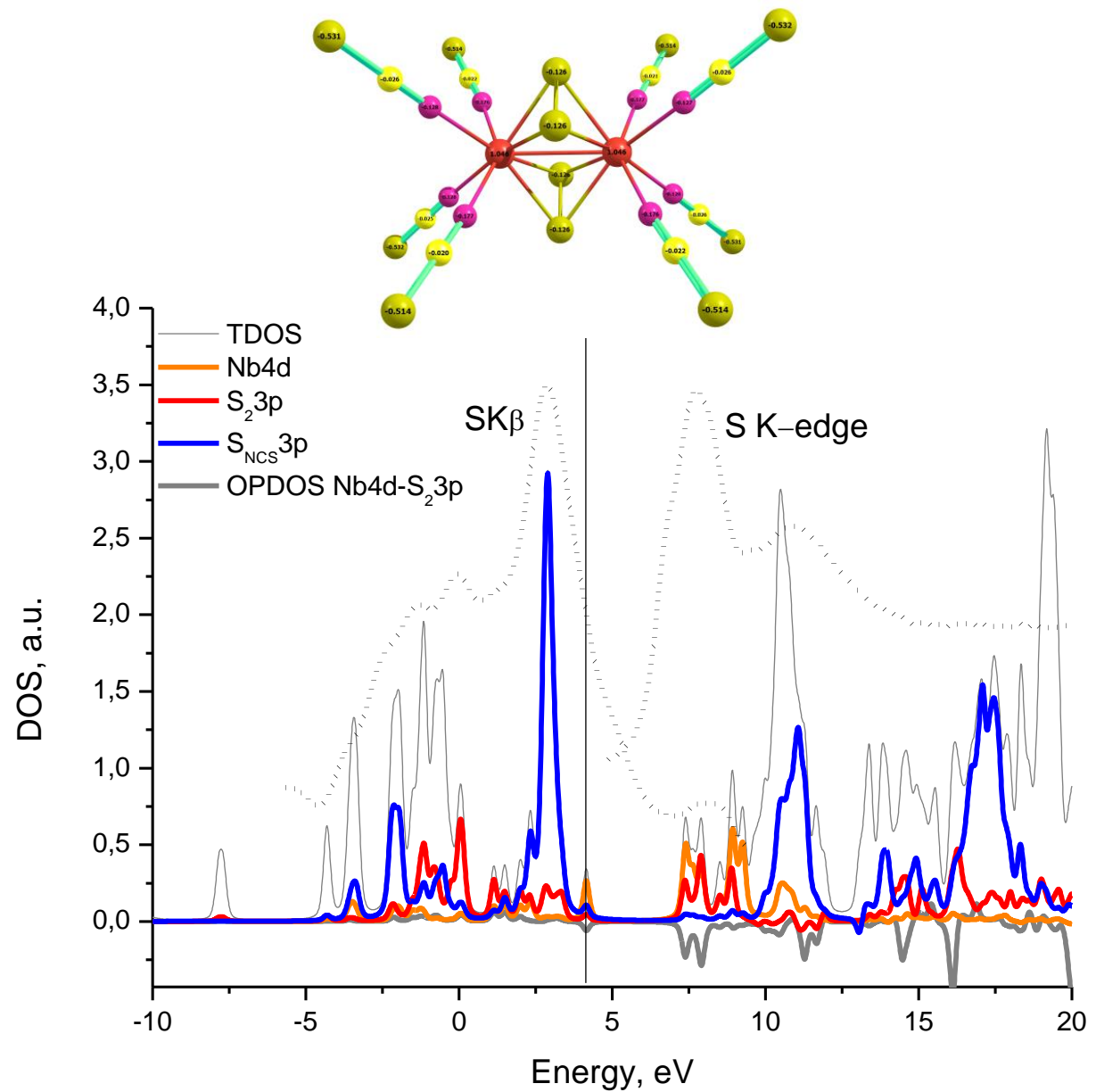


Размещение рентгеновских эмиссионных спектров валентной полосы и рентгеновских спектров поглощения в единой энергетической шкале позволяет получить картину распределения парциальных атомных плотностей в области валентной полосы и зоны проводимости для изучения общей энергетической схемы.



Экспериментальные рентгеновские эмиссионные и NEXAFS спектры в единой энергетической шкале и теоретические парциальные плотности состояний атомов молибдена и серы для комплексов $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]$ (a) и $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4$ (b) (экспериментальные спектры: **1** – РЭС SKВ-спектр атомов серы S_{ter} , **2** – РЭС SKВ-спектр атомов серы S_{br} , **3** – РЭС $\text{MoL}_{2,15}$ -спектр атомов молибдена, **4** – SK NEXAFS спектры атомов серы S_{ter} , **5** – SK NEXAFS спектры атомов серы S_{br} , **6** – MoL_3 NEXAFS спектры атомов молибдена; теоретические парциальные плотности состояний: **7** – $S_{ter}3p$ -GPDOS, **8** – $S_{br}3p$ -GPDOS, **9** – $S_{ap}3p$ -GPDOS, **10** – $\text{Mo}4d$ -GPDOS)

Парциальные плотности состояний и экспериментальные S K и Nb L₃ XANES спектры в единой энергетической шкале для исследуемых соединений (Bu₄N)₄[Nb₂S₄(NCS)₈] (слева) и (Bu₄N)₄[Nb₂Se₄(NCS)₈] (справа)

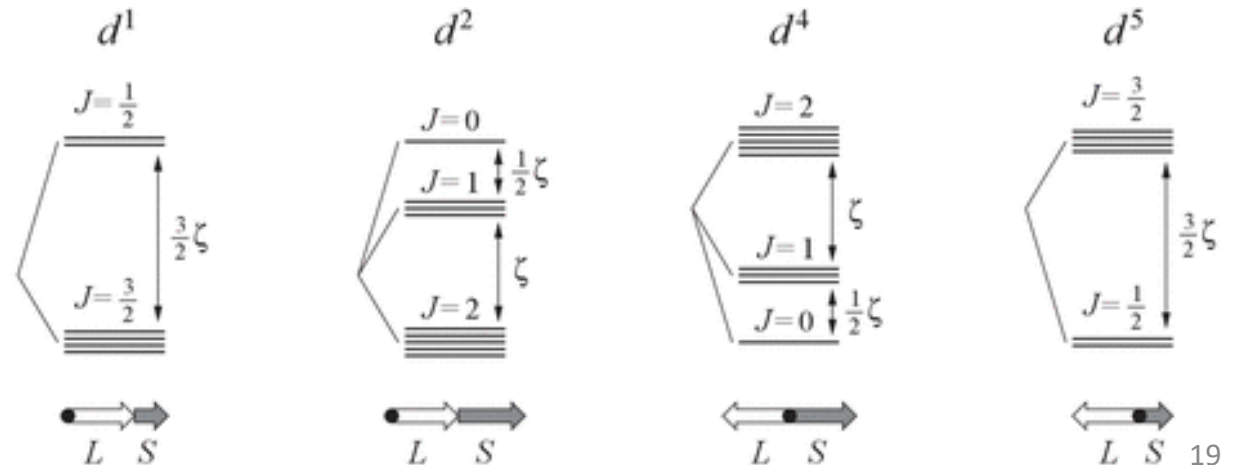
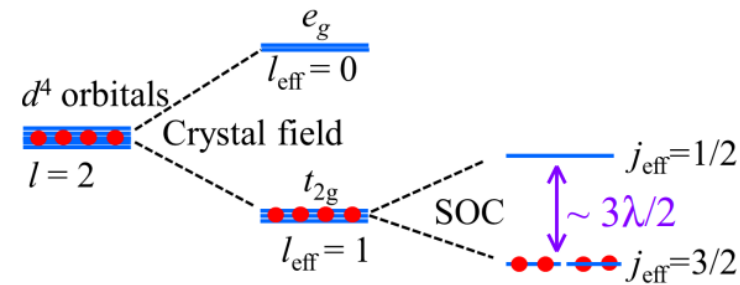
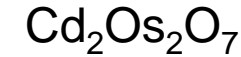
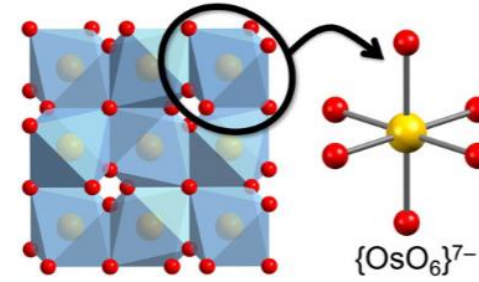


Хлориды переходных металлов

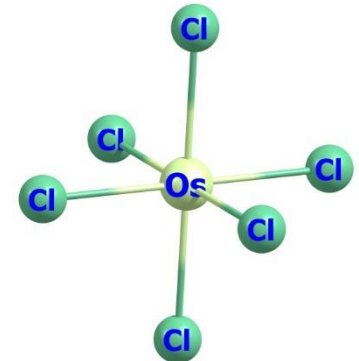
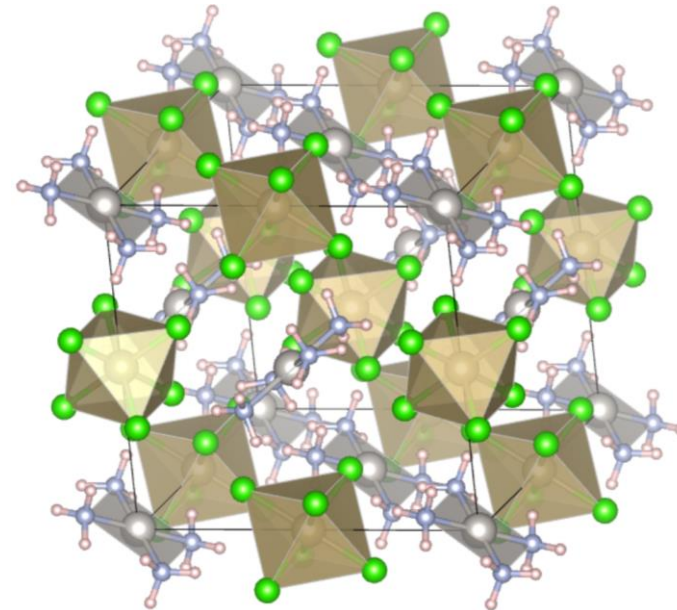
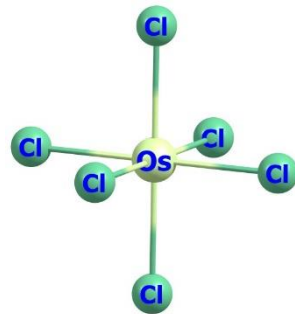
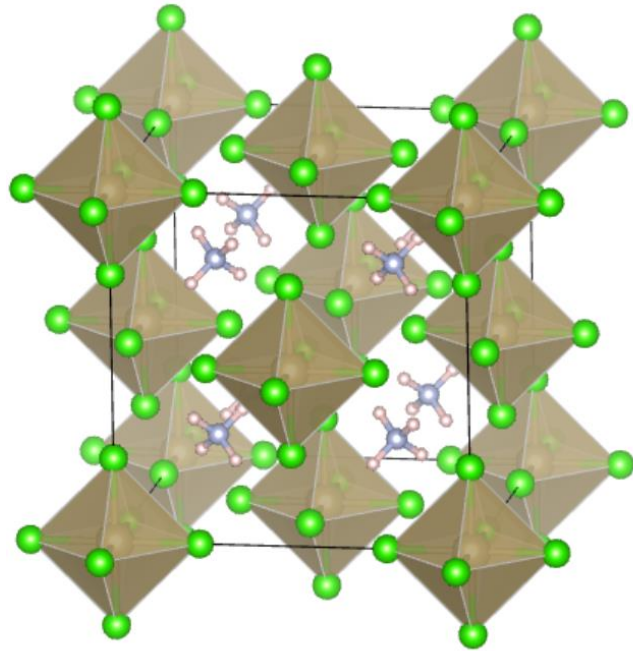
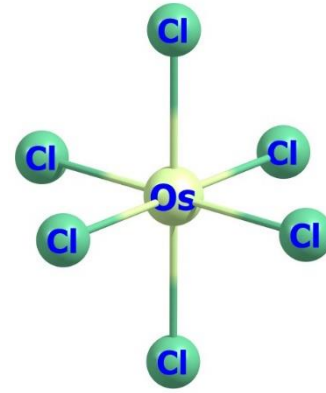
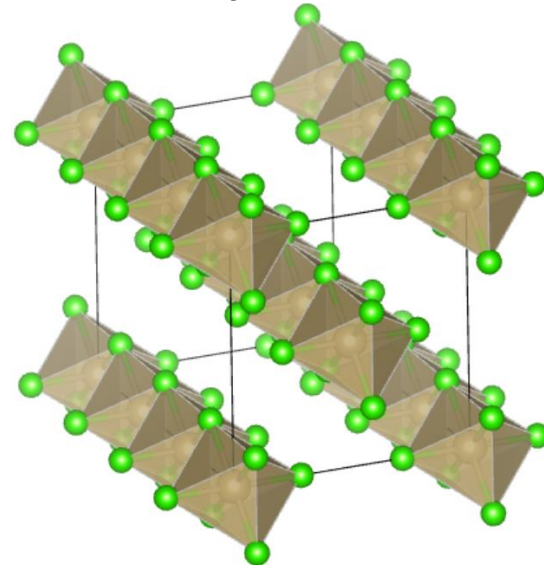
Применение

Соединения 5d переходных металлов демонстрируют очень экзотические магнитные свойства из-за наличия сильного спин-орбитального взаимодействия (SOC), которое сравнимо по энергии с кулоновским отталкиванием, взаимодействием кристалл-электрическое поле.

Баланс этих взаимодействий приводит к разнообразию физических свойств и свойств основного состояния. Возможные степени окисления Os могут быть 4+, 5+ и 6+, что для ионов Os в октаэдрическом окружении дает возможность возникновения синглетного магнетизма ($5d^4$, $J_{\text{eff}}=0$), спинового магнетизма ($5d^3$, $S=3/2$) и магнетизма, связанного с орбитальными степенями свободы ($5d^2$, $S=1/J_{\text{eff}}=1$).



Исследуемые соединения Os



Core-level X-ray spectroscopy for electronic characterization compounds

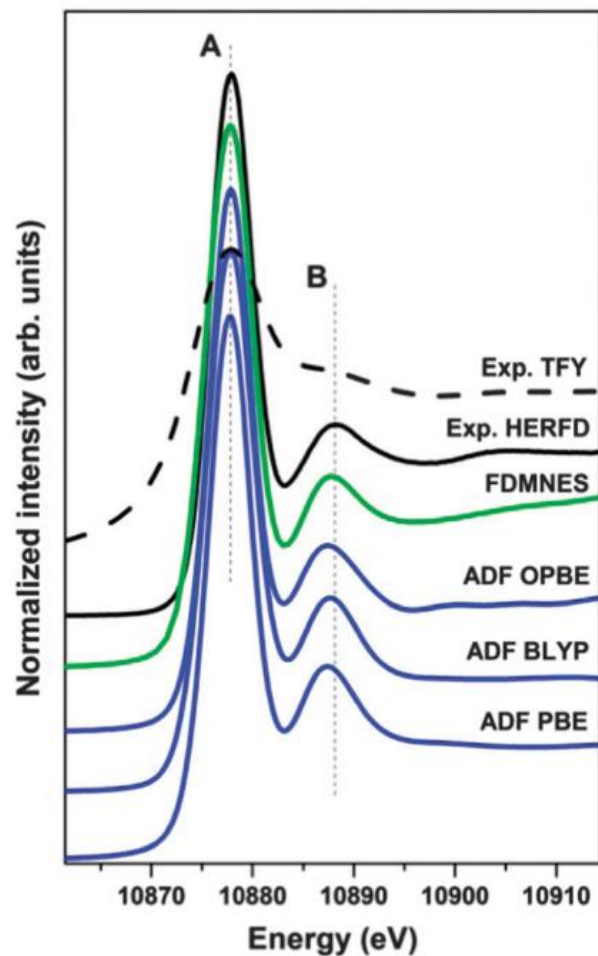


Fig. 3 Experimental and theoretical XANES spectra of Os L_3 -edge in $OsCl_3$. Spectra are shifted along the vertical axis for the sake of clarity.

Phys. Chem. Chem. Phys., 2013,15, 16152-16159
10.1039/C3CP51880A

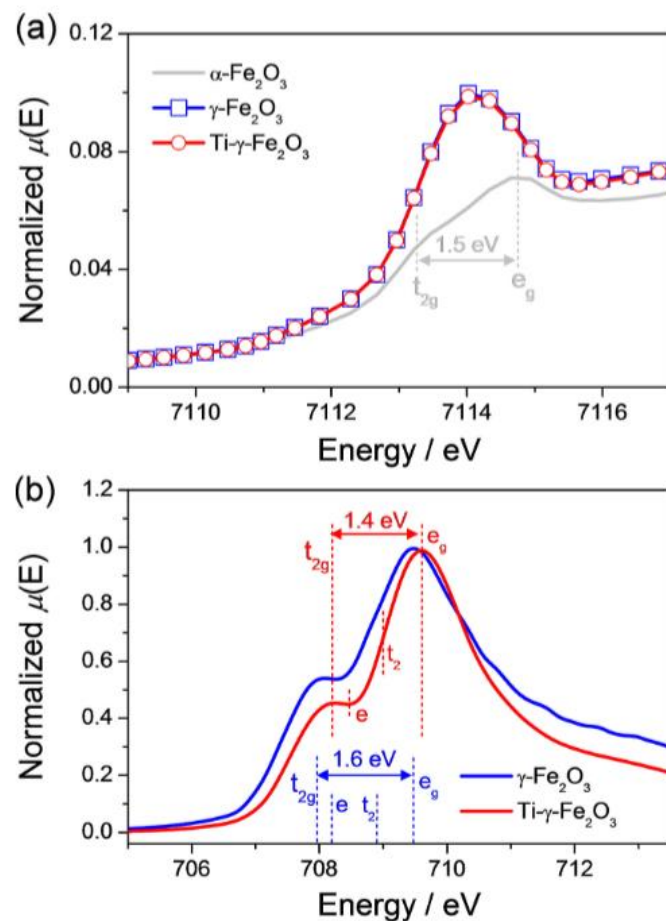


Figure 5. (a) Fe K -edge pre-edge XANES spectra of γ - Fe_2O_3 , Ti - γ - Fe_2O_3 , and α - Fe_2O_3 . (b) Fe L_3 -edge X-ray absorption spectra of γ - Fe_2O_3 and Ti - γ - Fe_2O_3 .

ChemCatChem, 2018, 10, 4683
10.1002/cctc.201801169

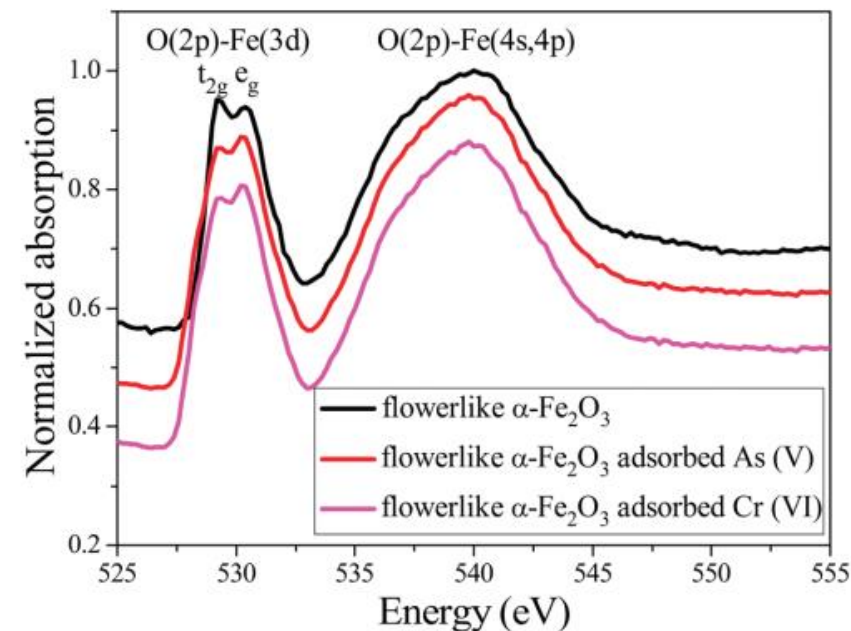
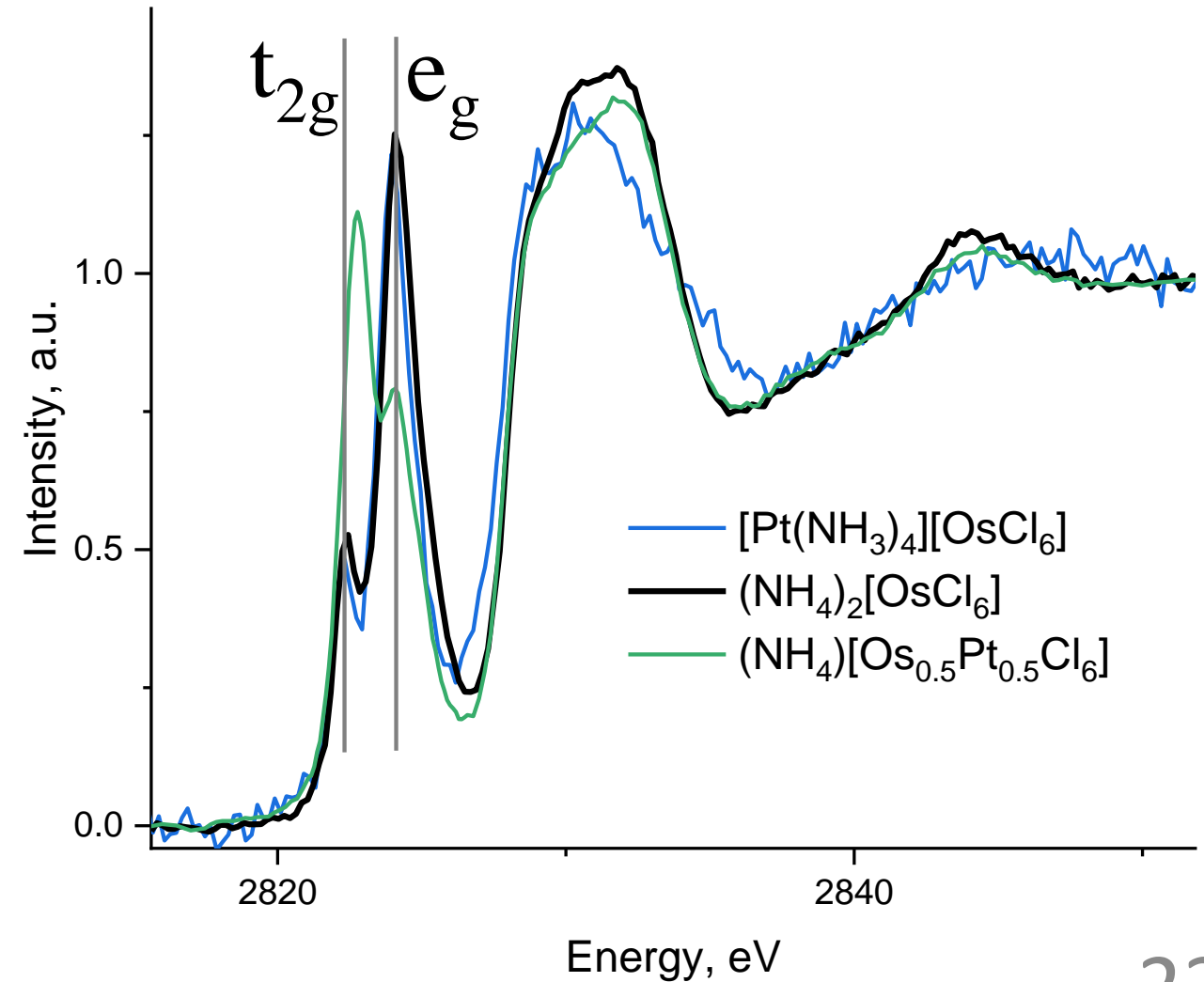
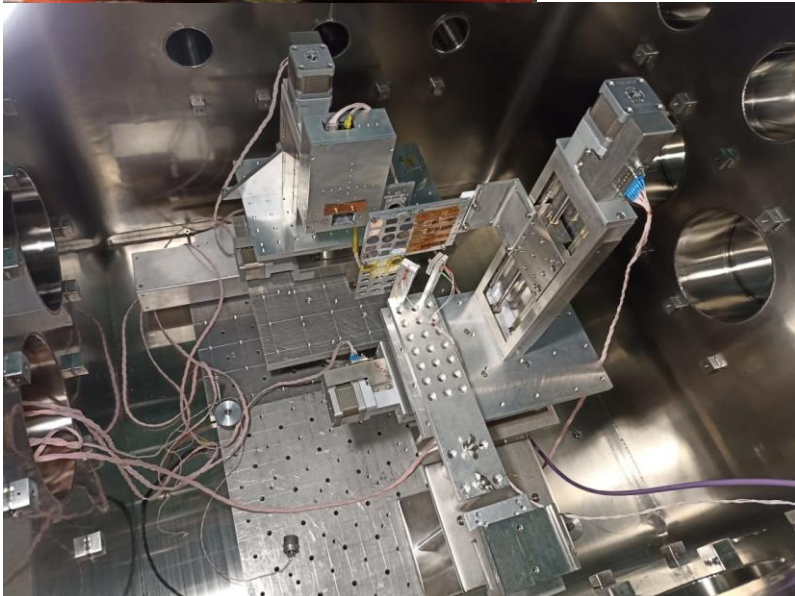
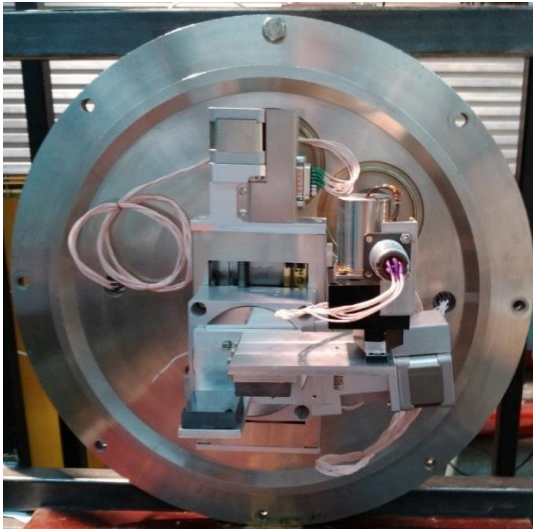


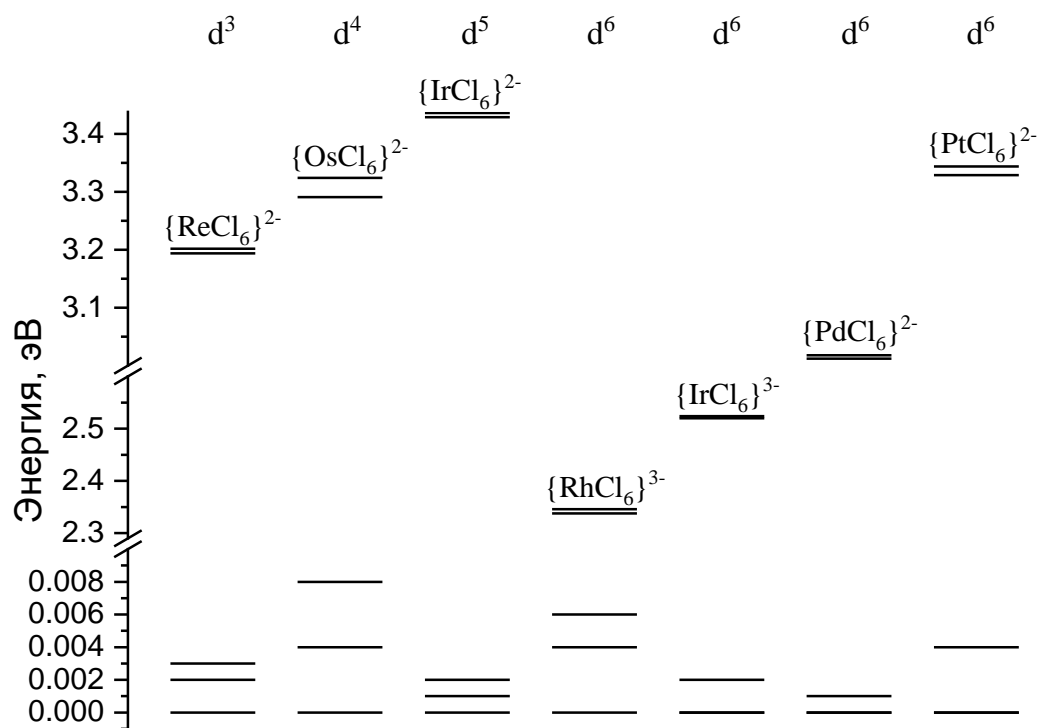
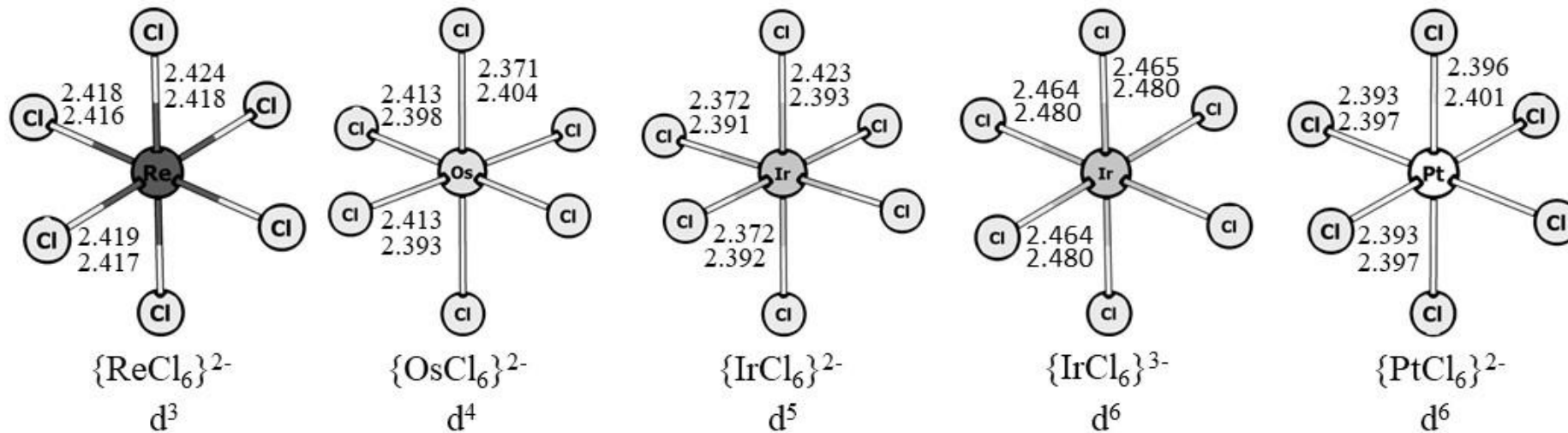
Figure 7. O K -edge XANES spectra of flowerlike α - Fe_2O_3 - and flowerlike α - Fe_2O_3 -adsorbed As^V and Cr^{VI} nanostructures.

Langmuir, 2012, 28, 9, 4573–4579
10.1021/la300097y

Cl K-edge XANES

Станция Космос
ВЭПП-4М (ИЯФ СО РАН)



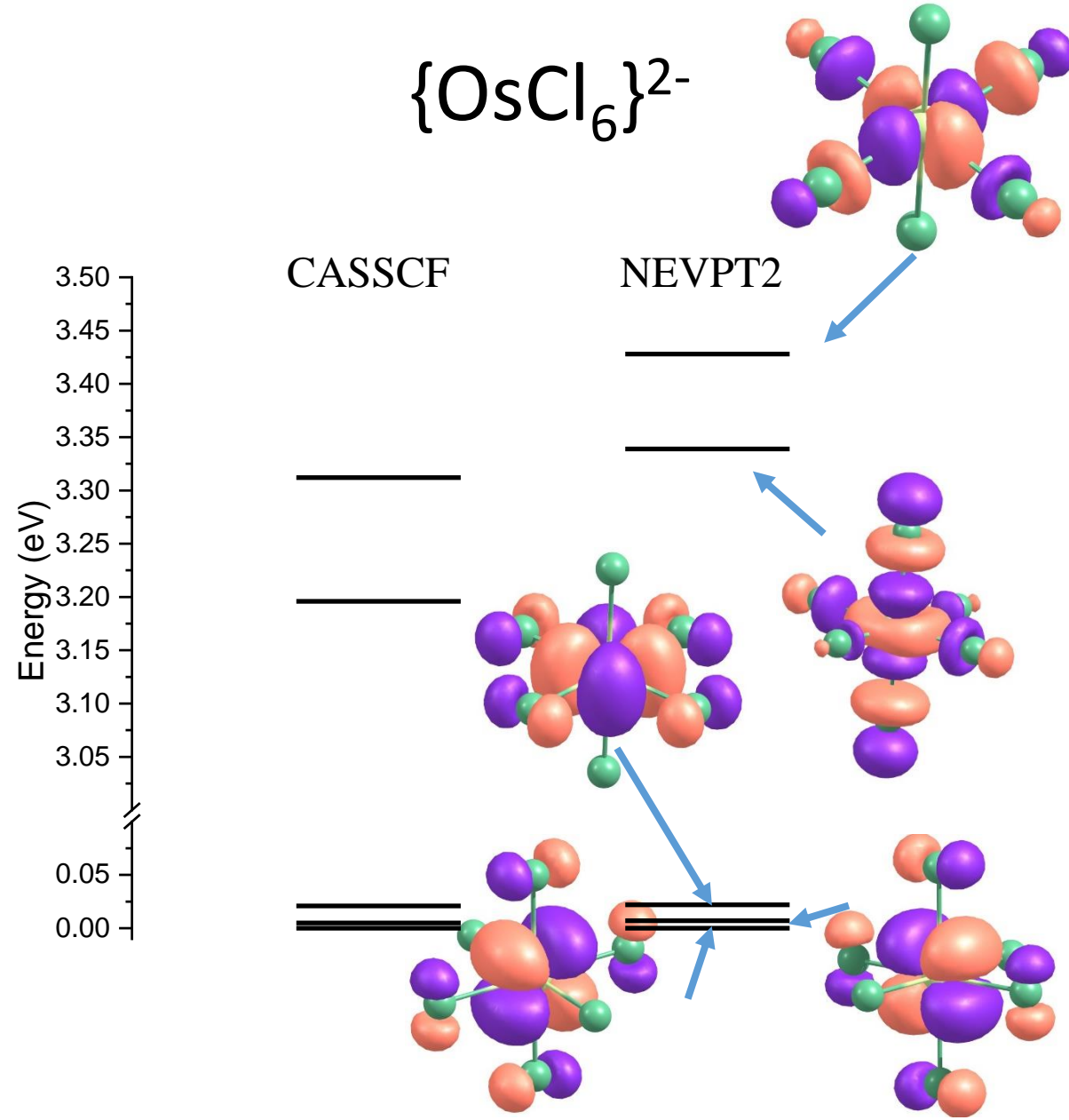


Соединени е	Конфигурация	R, Å	R _{COB} , Å	ξ, эВ	Δ, эВ	J _H , эВ
$\{\text{ReCl}_6\}^{2-}$	d^3	2.420	2.417	0.33	3.20	0.41
$\{\text{OsCl}_6\}^{2-}$	d^4	2.399	2.398	0.37	3.32	0.40
$\{\text{IrCl}_6\}^{2-}$	d^5	2.389	2.392	0.41	3.44	0.38
$\{\text{RhCl}_6\}^{3-}$	d^6	2.466	2.468	0.14	2.35	0.52
$\{\text{IrCl}_6\}^{3-}$	d^6	2.465	2.480	0.44	2.52	0.48
$\{\text{PdCl}_6\}^{2-}$	d^6	2.391	2.391	0.12	3.02	0.24
$\{\text{PtCl}_6\}^{2-}$	d^6	2.394	2.398	0.41	3.34	0.31

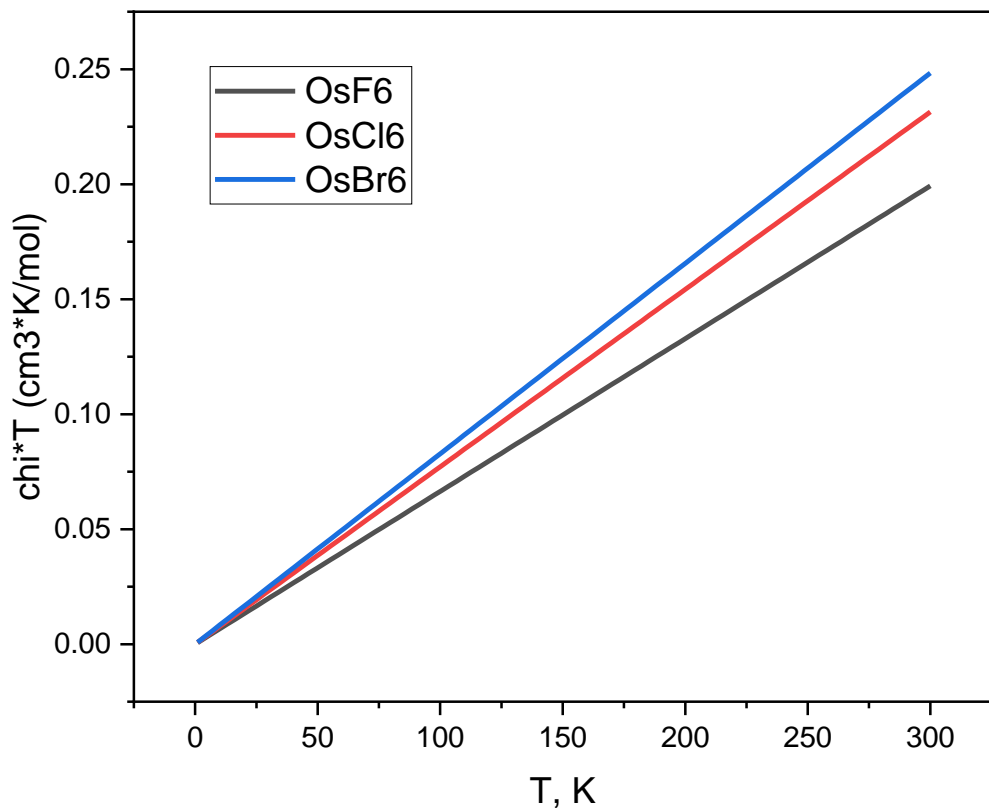
AILFT-derived orbital energy level diagram computed at the NEVPT2 level of theory for $\{\text{OsCl}_6\}^{2-}$

```
casscf  
nel 4  
norb 5  
mult 5,3,1  
roots 5,45,50  
nevpt2 true  
dosoc true
```

Скалярные релятивистские эффекты учитывались в приближении ДКН, спин-орбитальные взаимодействия учитываются с помощью квазивырожденной теории возмущения QDPT. Учет динамических корреляций проводился с помощью теории возмущений n -электронного валентного состояния NEVPT2. Для расчета энергий расщепления d -орбиталей в поле лигандов использовали метод *ab initio* теории поля лигандов AILFT.



Магнитная восприимчивость

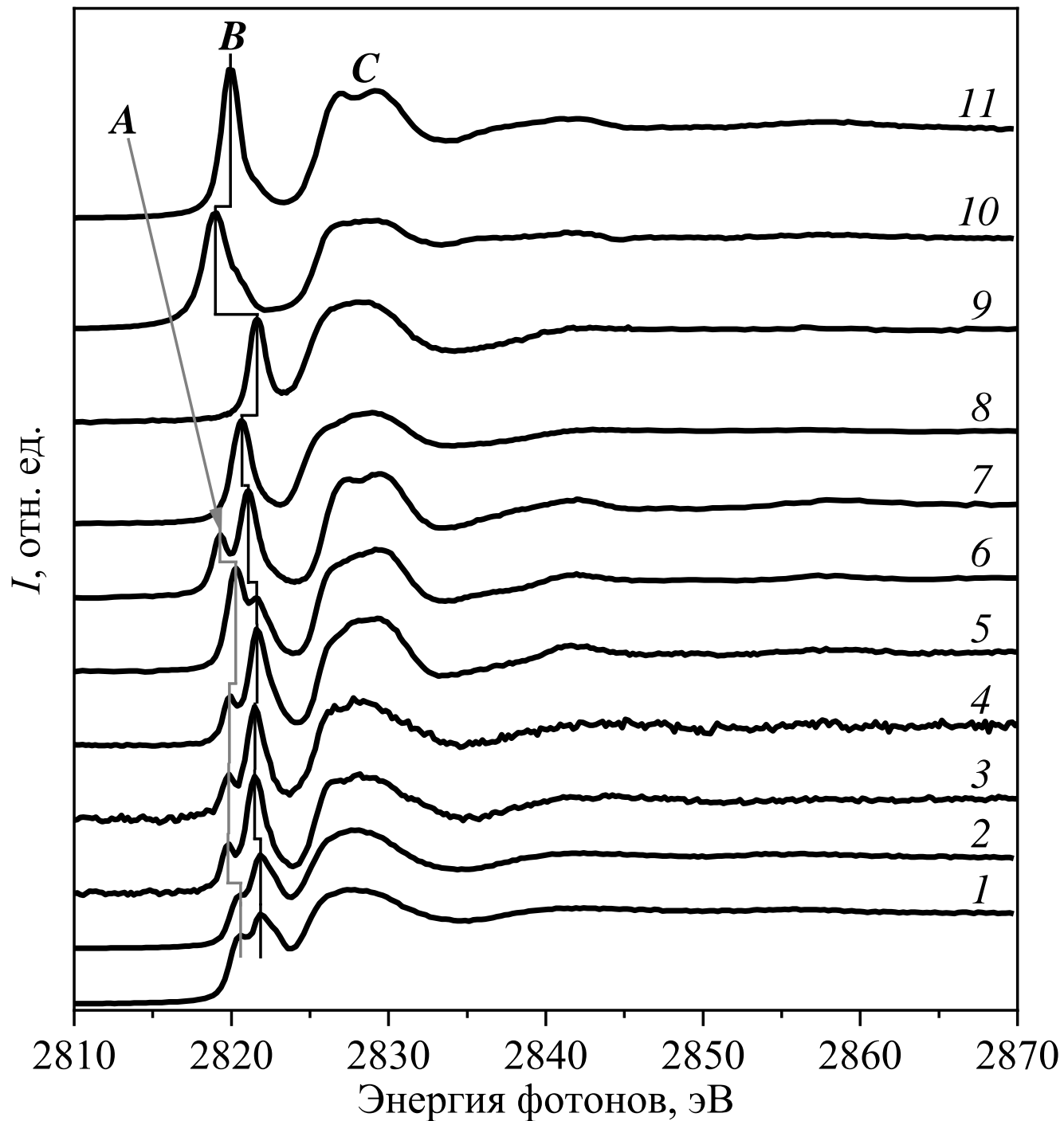


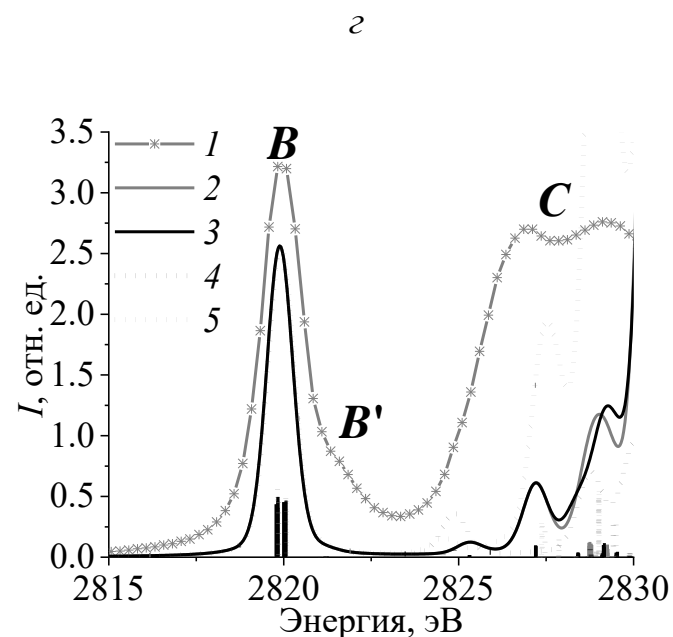
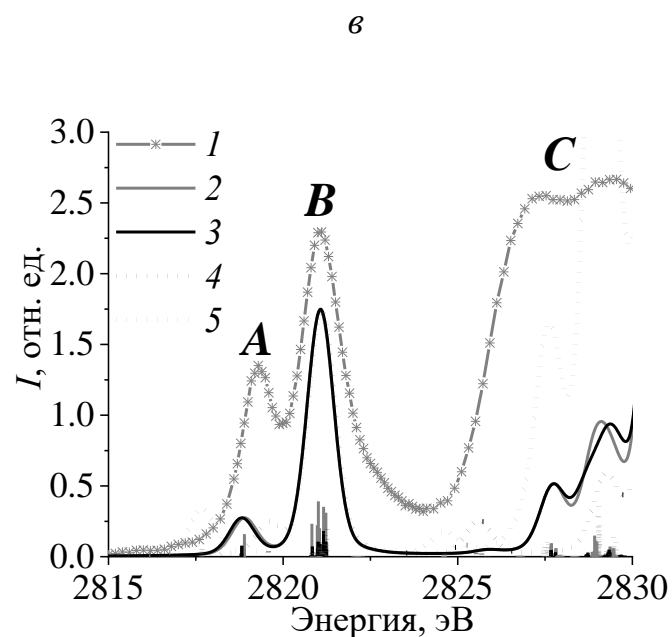
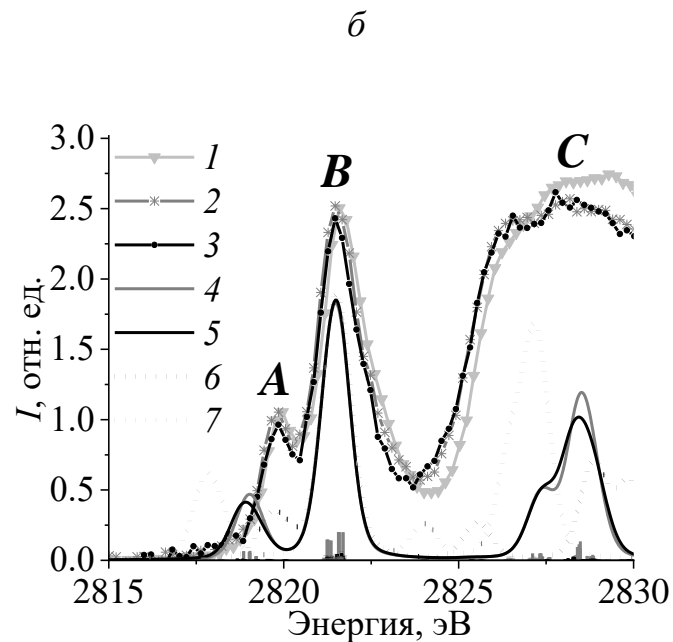
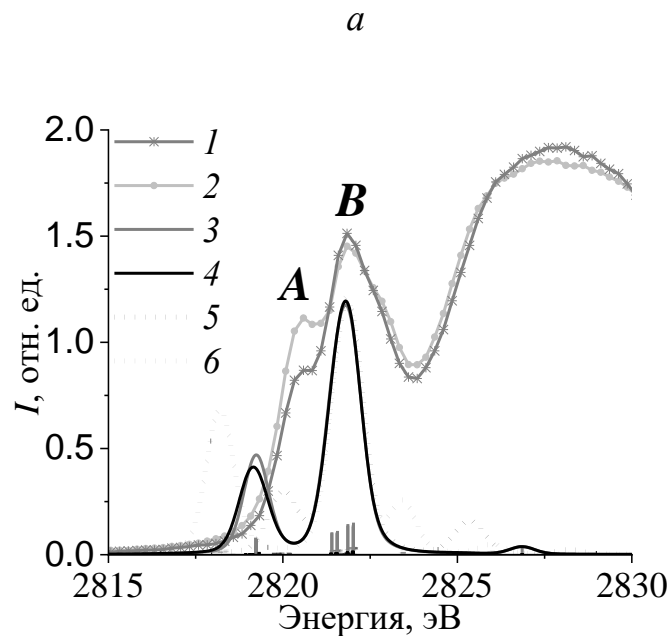
Оптимизированные межатомные расстояния R (Os–Hal), заряд Малликена на атомах q и заселенности на Os, константа COB на Os ζ , расщепление кристаллического поля Δ , спиновая плотность $\rho_\alpha - \rho_\beta$ на Os, Магнитная восприимчивость χ в кластерах $\{\text{OsHal}_6\}^{2-}$ (Hal = F, Cl, Br).

Кластер	R (Os-Hal), Å	Заряд q, e					ζ , eV	Δ , eV	Спин. плот. на Os	Магнитная воспр. χ , см³/моль
		Os				Hal, q				
		q	6s	6p	5d					
OsF₆²⁻	1.94	2.47	0.26	0.39	4.88	0.74	0.438	4.18	1.77	$6.64 \cdot 10^{-4}$
OsCl₆²⁻	2.38	1.79	0.40	0.53	5.28	0.63	0.373	3.43	1.56	$7.71 \cdot 10^{-4}$
OsBr₆²⁻	2.54	0.48	0.45	1.08	5.99	0.41	0.336	3.25	1.49	$8.28 \cdot 10^{-4}$

XANES спектры Cl К-края хлоридов:

- 1 – $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{ReCl}_6]$,
- 2 – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{ReCl}_6]$,
- 3 – $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4[\text{OsCl}_6]$,
- 4 – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$,
- 5 – $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$,
- 6 – $(\text{NH}_4)[\text{OsCl}_6]_{0.5}[\text{PtCl}_6]_{0.5}$,
- 7 – $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$,
- 8 – $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$,
- 9 – $(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6]$,
- 10 – $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$,
- 11 – $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$





Экспериментальные и теоретические спектры XANES Cl K-края следующих соединений:

(*a*) $\{\text{ReCl}_6\}^{2-}$: 1 – $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{ReCl}_6]$, 2 – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{ReCl}_6]$, 3 – без учета COB, 4 – с учетом COB, 5 – увеличенные длины связей Cl–Re, 6 – укороченные длины связей Cl–Re;

(*б*) $\{\text{OsCl}_6\}^{2-}$: 1 – $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$, 2 – $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$, 3 – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$, 4 – без учета COB, 5 – с учетом COB, 6 – увеличенные длины связей Cl–Os, 7 – укороченные длины связей Cl–Os;

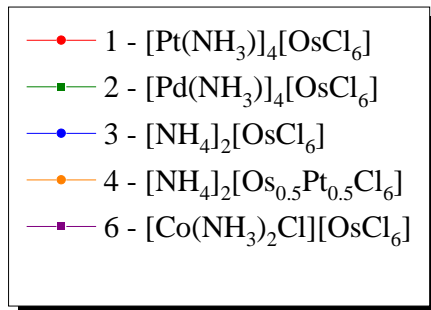
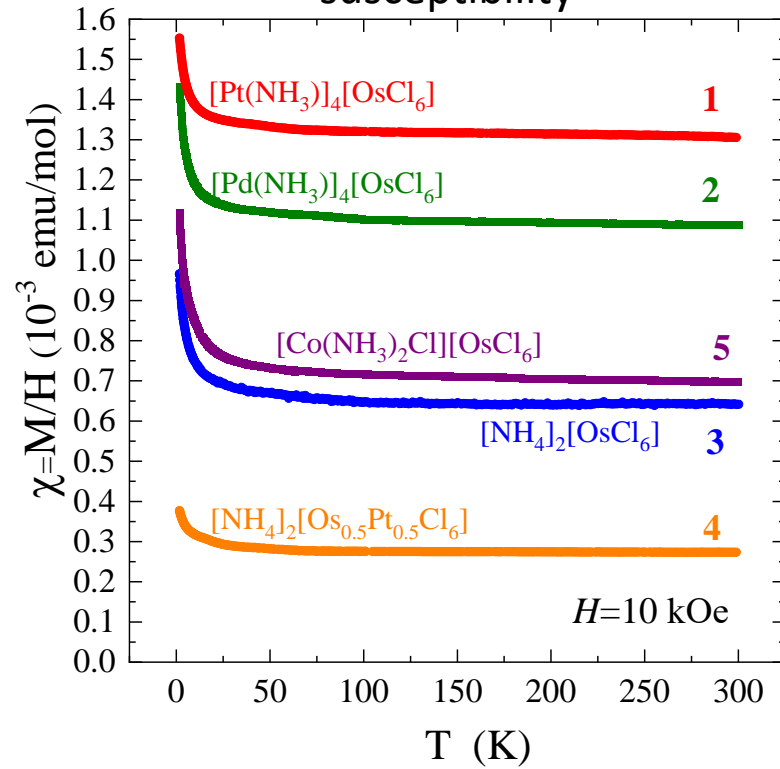
(*в*) $\{\text{IrCl}_6\}^{2-}$: 1 – $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$, 2 – без учета COB, 3 – с учетом COB, 4 – увеличенные длины связей Cl–Ir, 5 – укороченные длины связей Cl–Ir;

(*г*) $\{\text{PtCl}_6\}^{2-}$: 1 – $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, 2 – без учета COB, 3 – с учетом COB, 4 – увеличенные длины связей Cl–Pt, 5 – укороченные длины связей Cl–Pt.

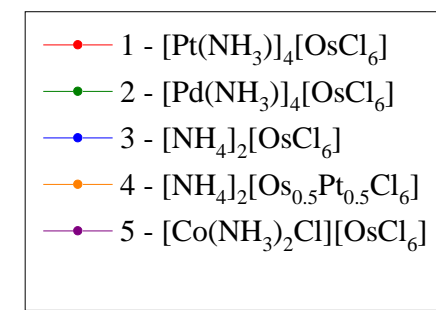
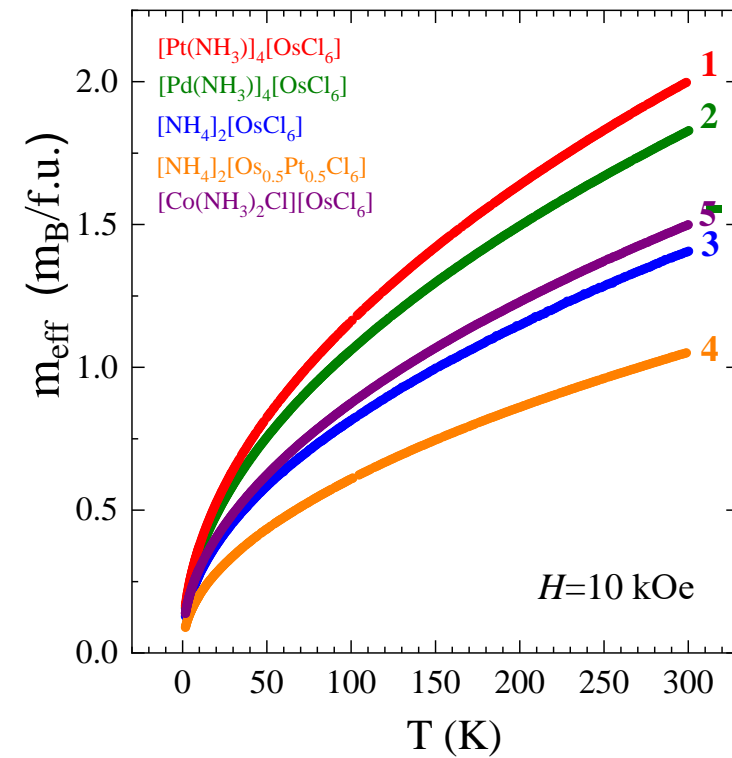
Рентгеновские переходы $1s \rightarrow p$ рассчитывались с использованием ограниченный метода конфигурационного взаимодействия с открытой оболочкой DFT/ROCIS с учетом и без COB, реализованного в программном пакете Orca 5.0.3.

Magnetic properties

Temperature dependence of magnetic susceptibility



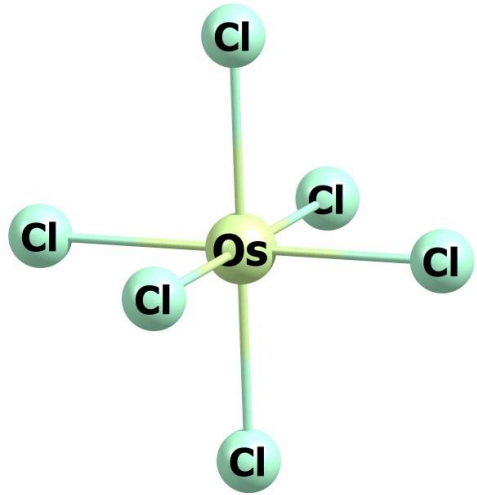
Temperature dependence of the effective magnetic moment



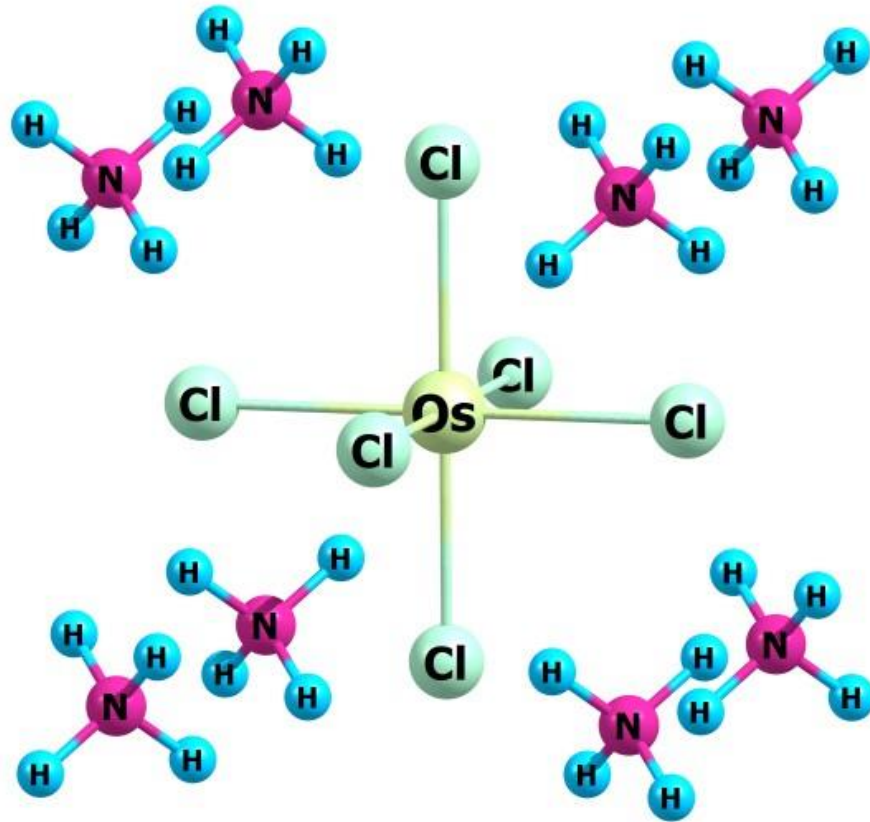
$$\mu_{\text{eff}} (\text{e}) \approx 1,73 \mu_{\text{B}}$$

The magnetic properties of the measured complexes exhibit properties characteristic of Van Vleck paramagnetism.

Size of clusters

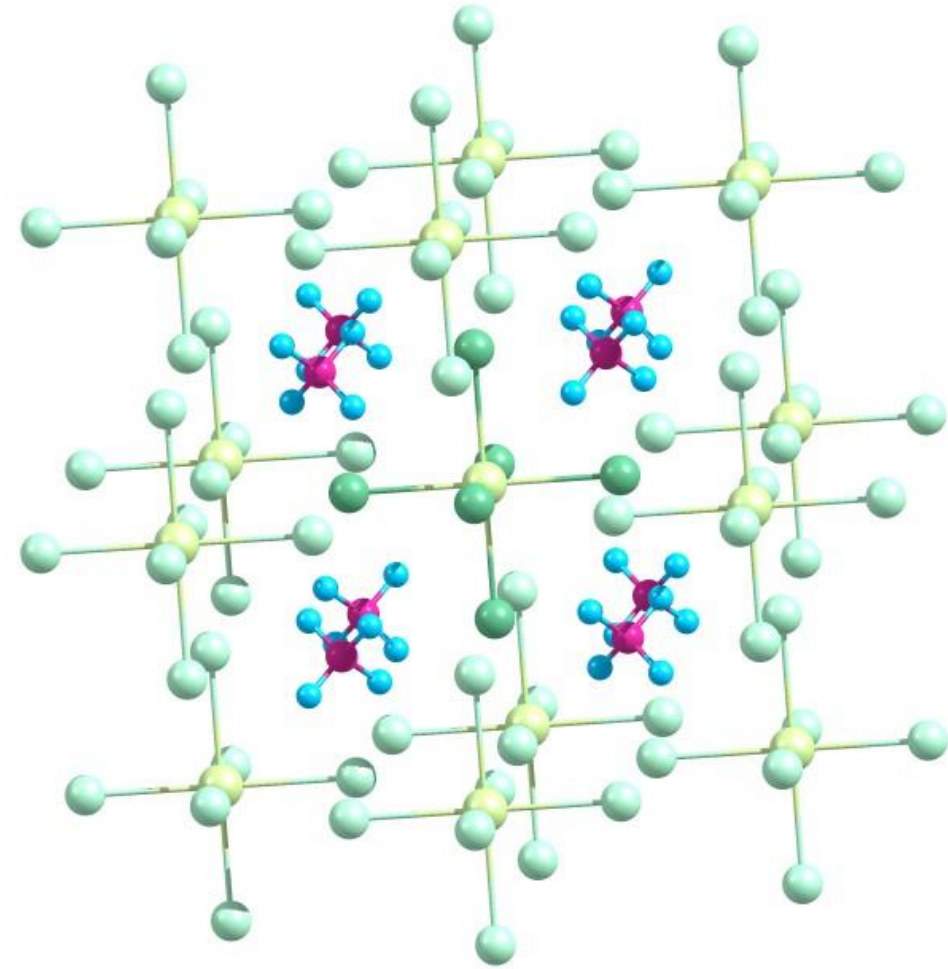


$$Q=-2, m=3$$



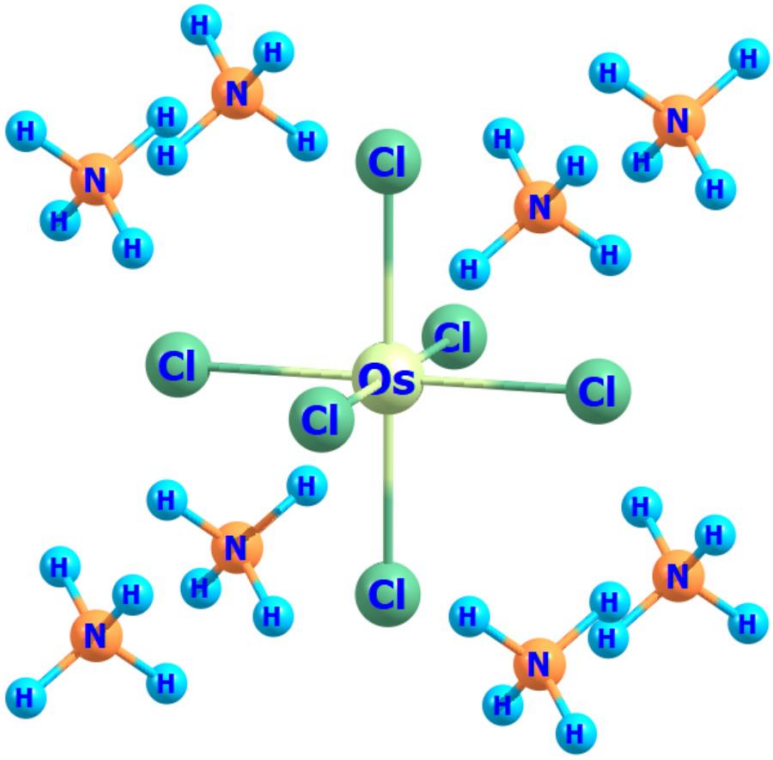
small cluster

$$Q=6, m=3$$

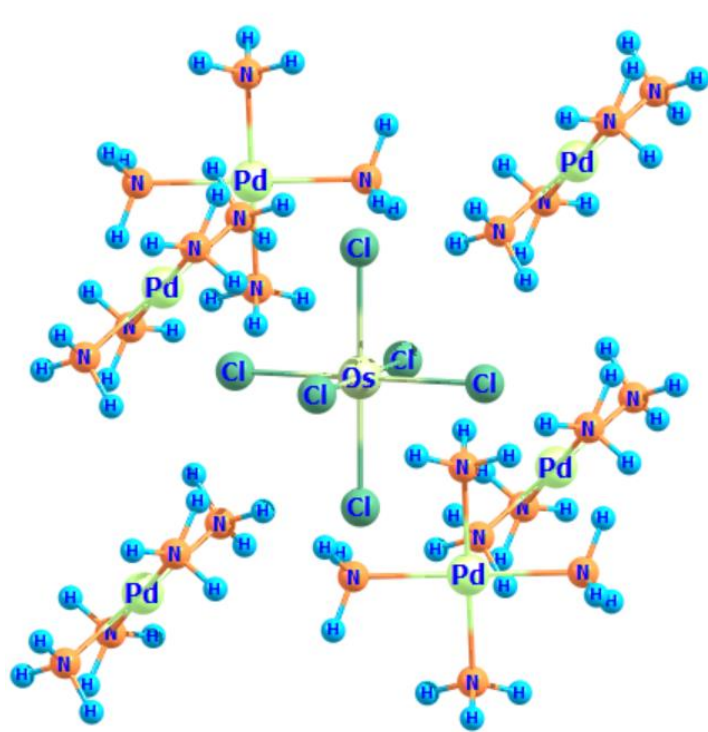


large cluster

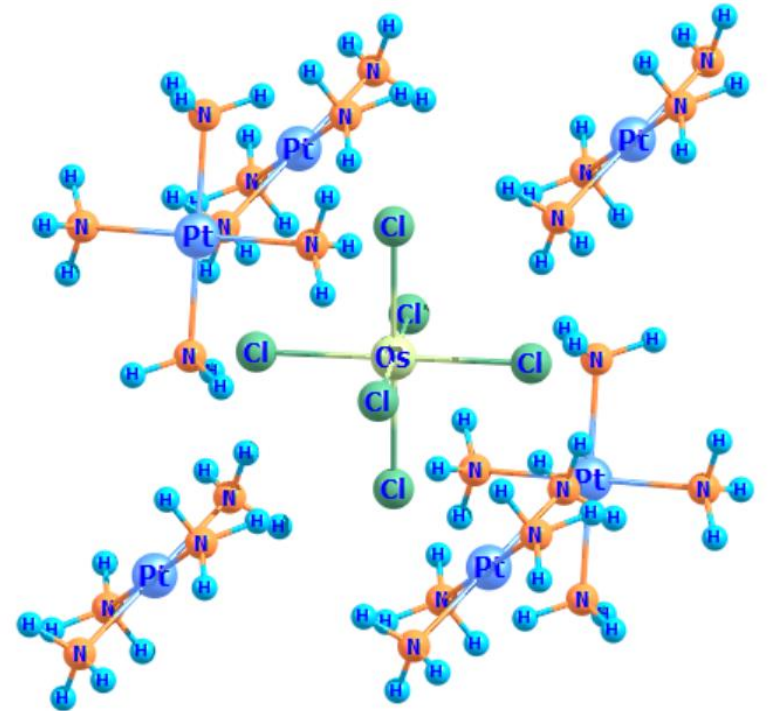
$$Q=-18, m=27$$



а



б



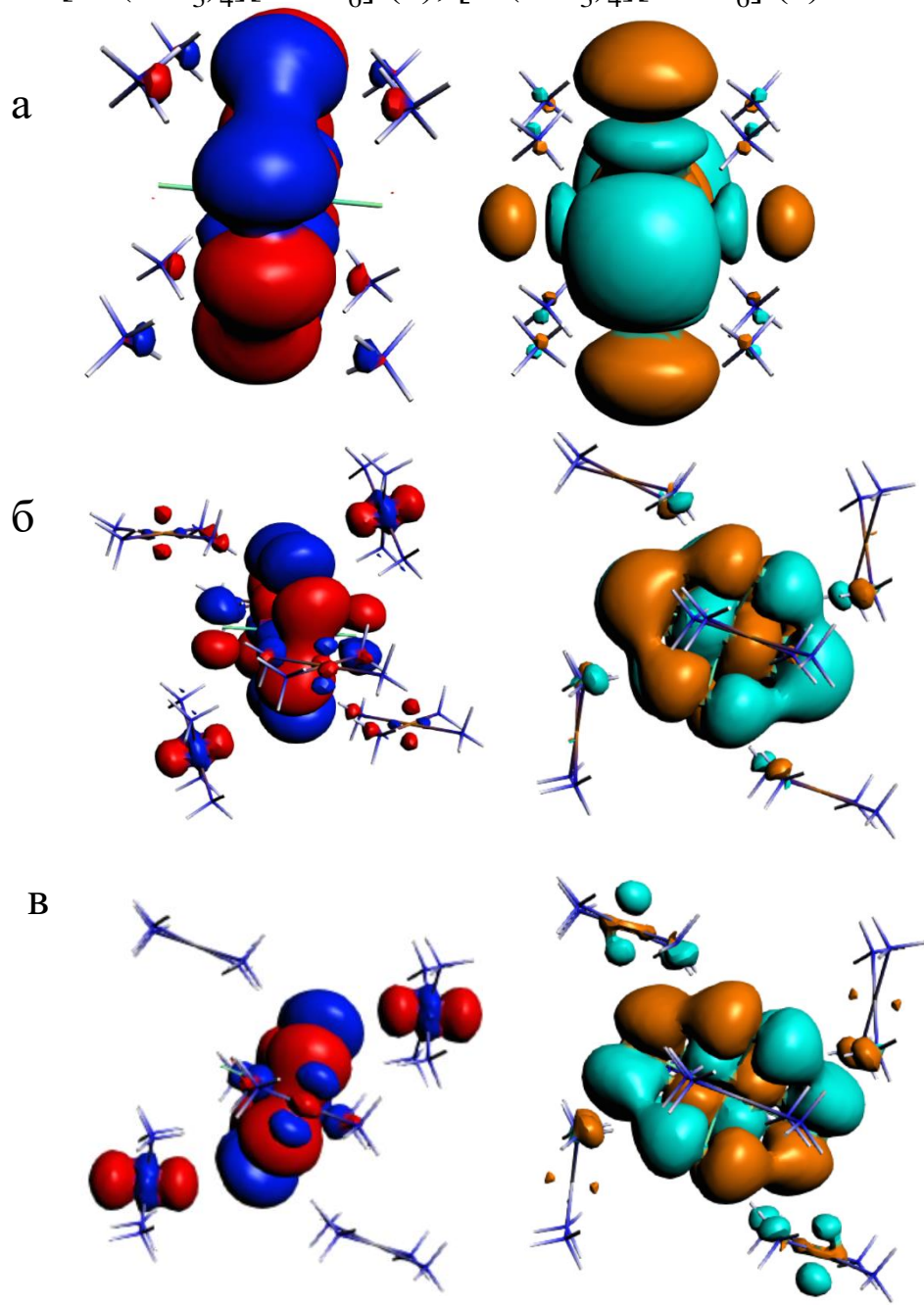
в

Фрагменты для расчета влияния катионной подрешетки (а – $(\text{NH}_4)^+$, б – $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, в – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) на электронную структуру $[\text{OsCl}_6]^{2-}$

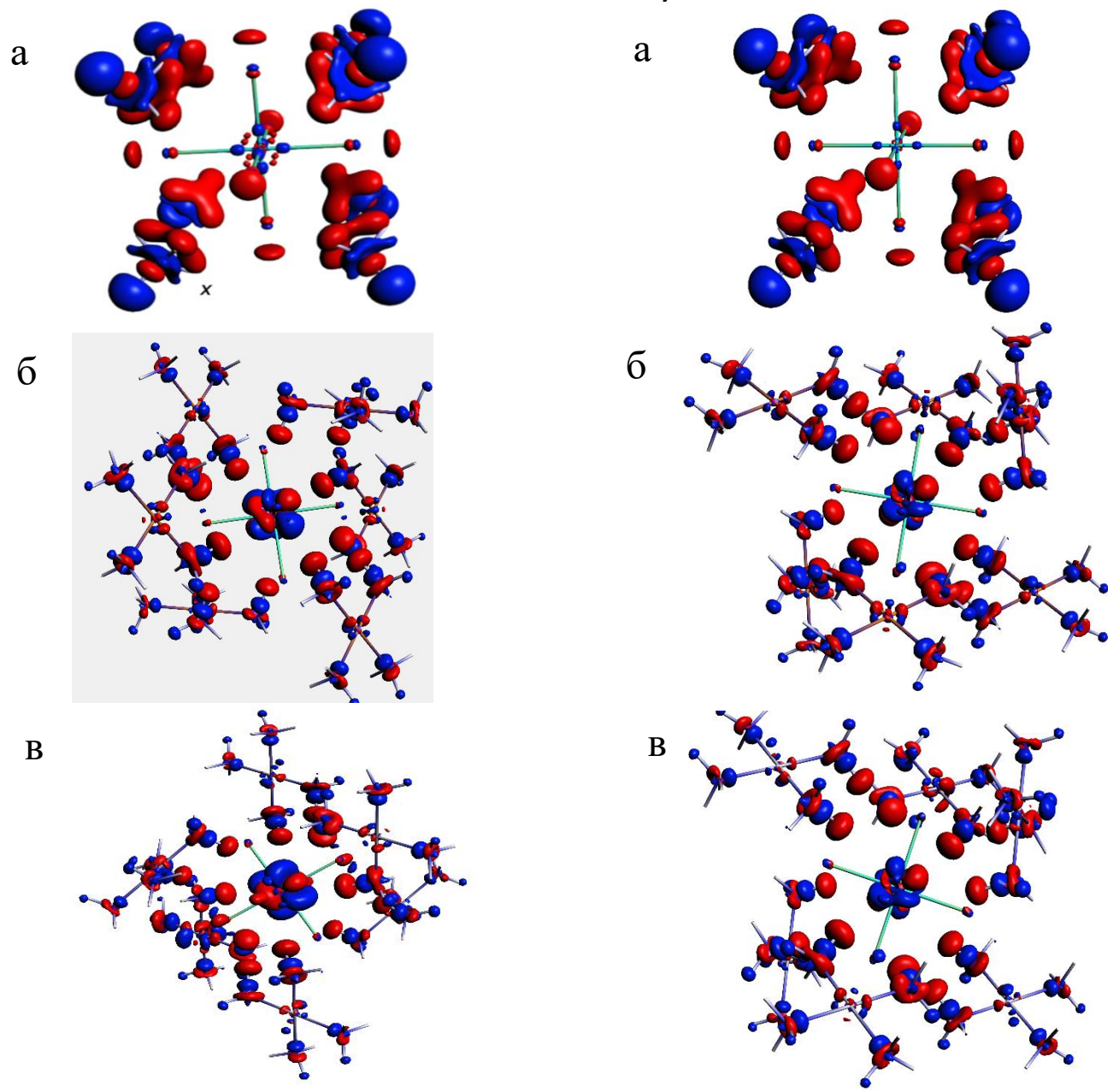
Параметры взаимодействия аниона $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ с катионами в рамках анализ разложения энергии EDA, эВ

Соединение	$(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$
Энергия электростатического взаимодействия	-51.1 97%	-58.1 96%	-58.3 95%
Энергия отталкивания Паули	2.3	3.2	3.4
Энергия орбитального взаимодействия	-1.7 3%	-2.6 4%	-3.1 5%
Энергия дисперсионного взаимодействия	-1.3	-1.9	-2.0
Полная энергия	-51.9	-59.4	-60.0

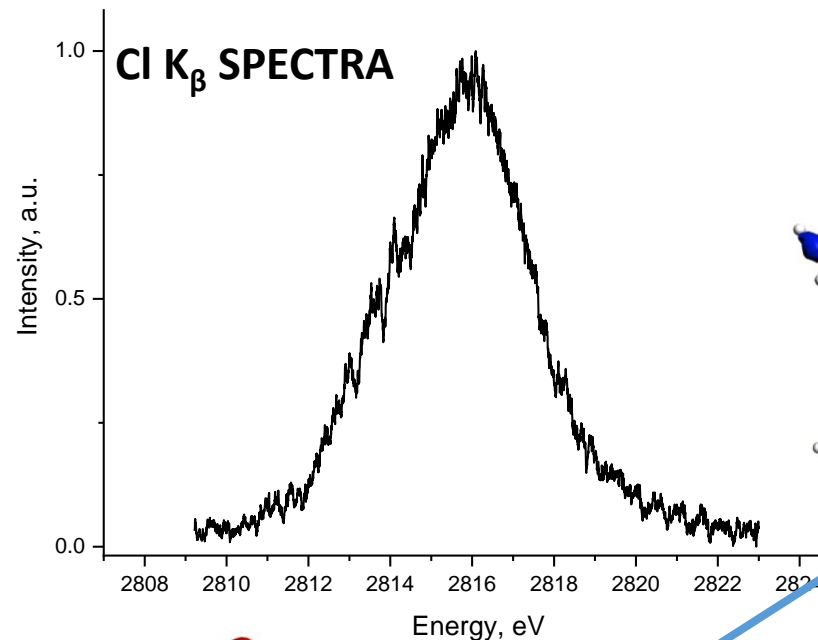
ВЗМО и НСМО для $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ (а),
 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ (б), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ (в)



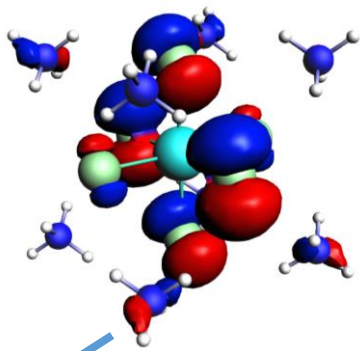
Изменение электронной плотности при учете катионной подрешетки для
 $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ (а), $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ (б), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ (в)
 Без учета COB С учетом COB



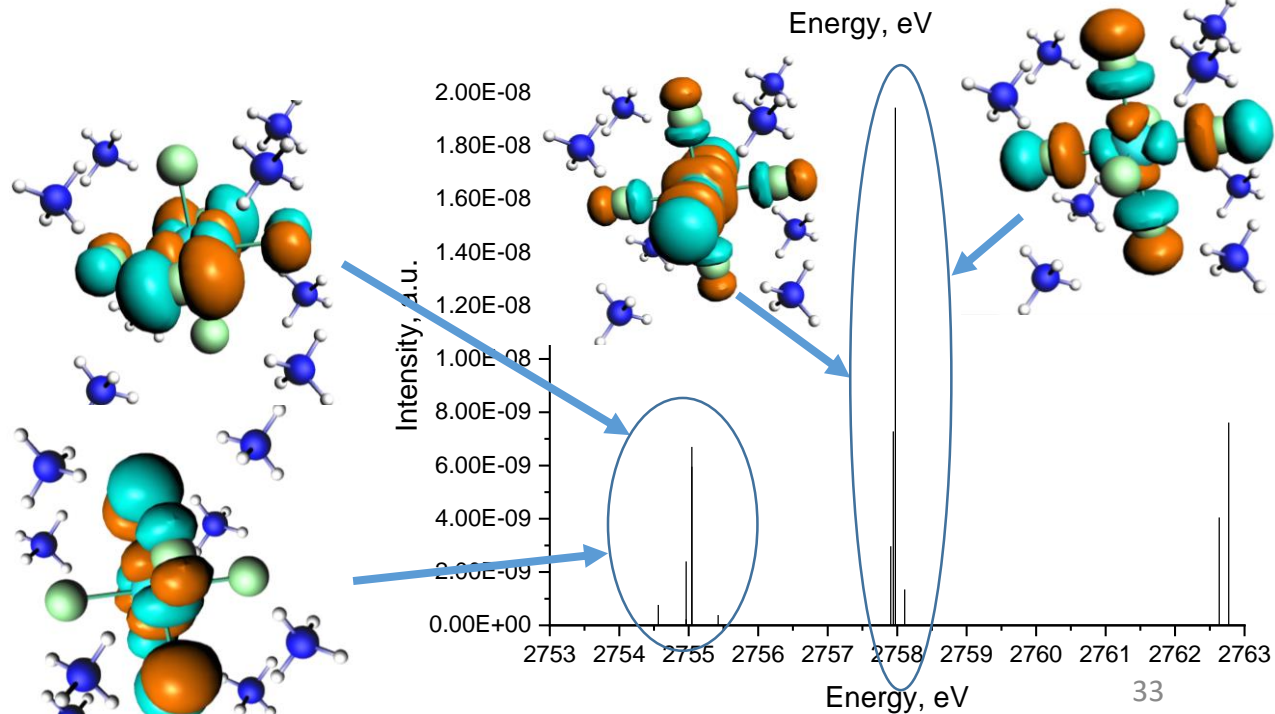
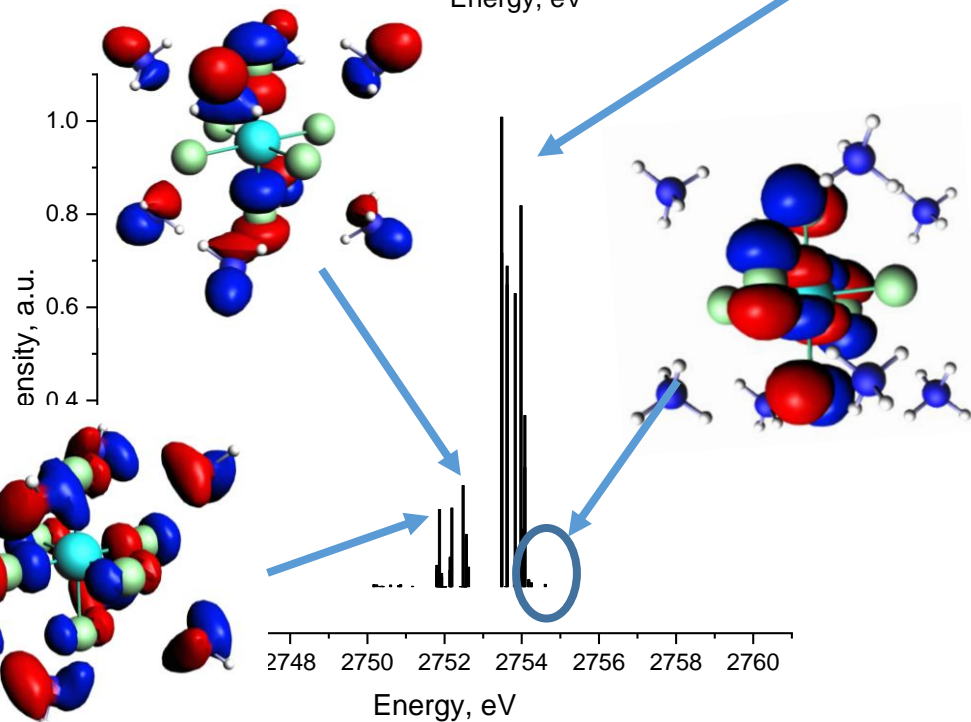
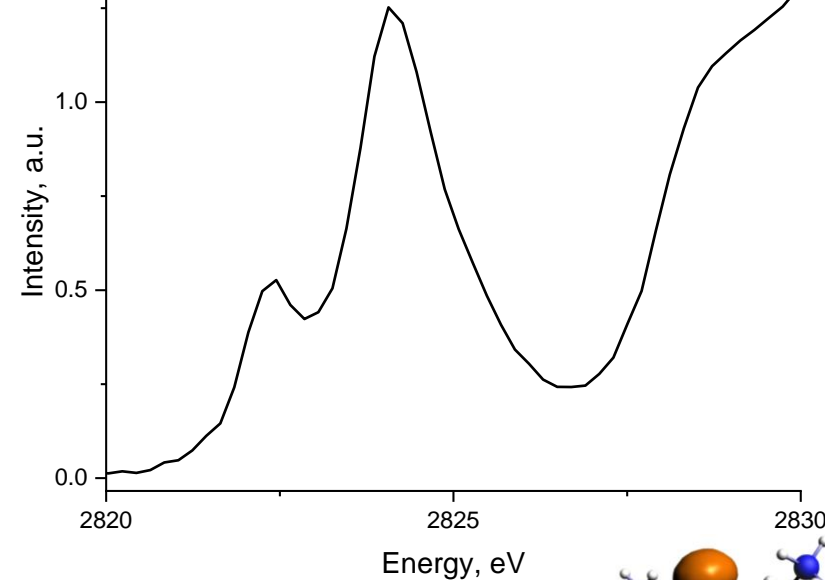
XANES Cl K AND X-RAY EMISSION Cl K β SPECTRA OF {OsCl $_6$ } $^{2-}$ COMPOUNDS



(NH $_4$) $_2$ [OsCl $_6$]

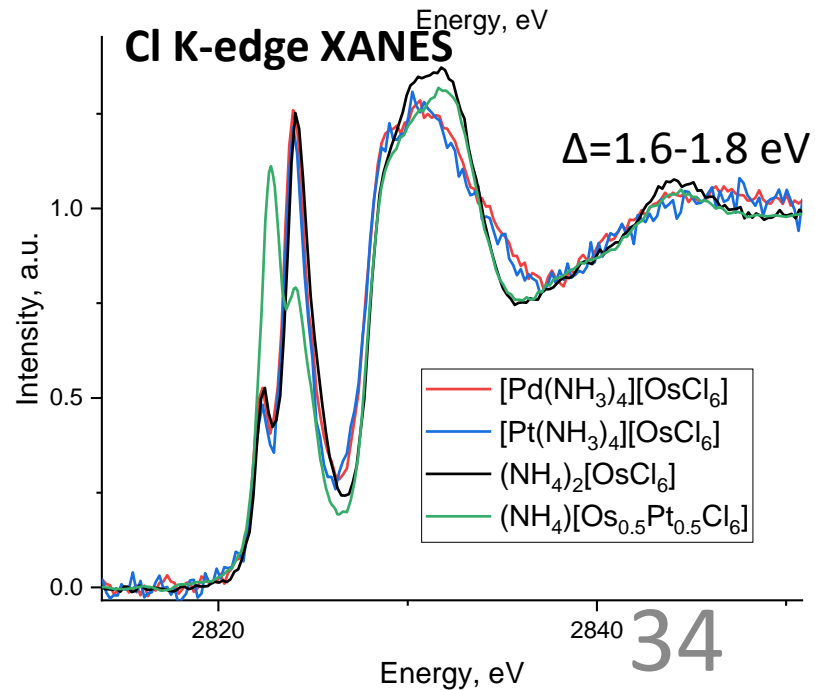
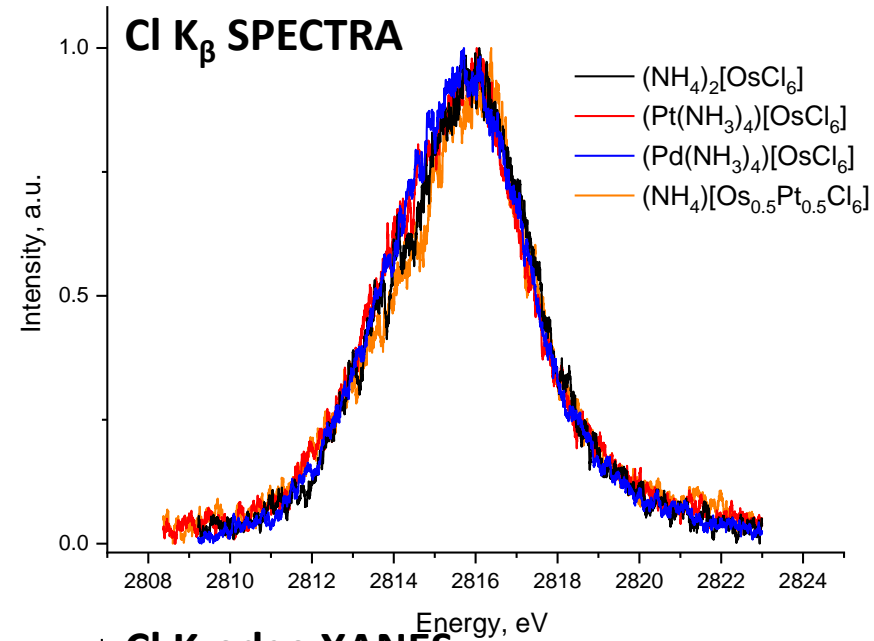
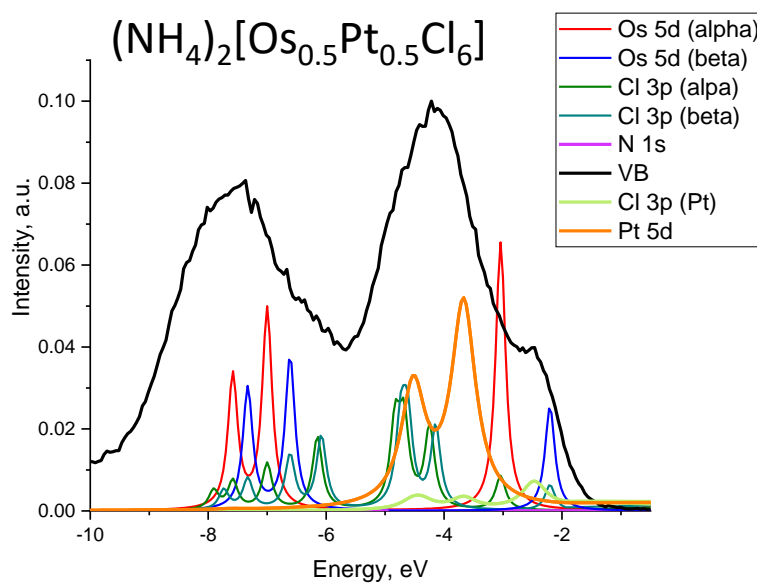
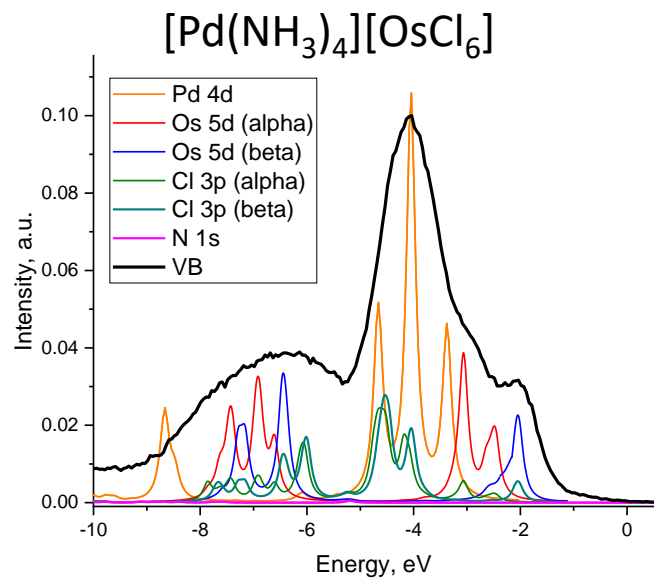
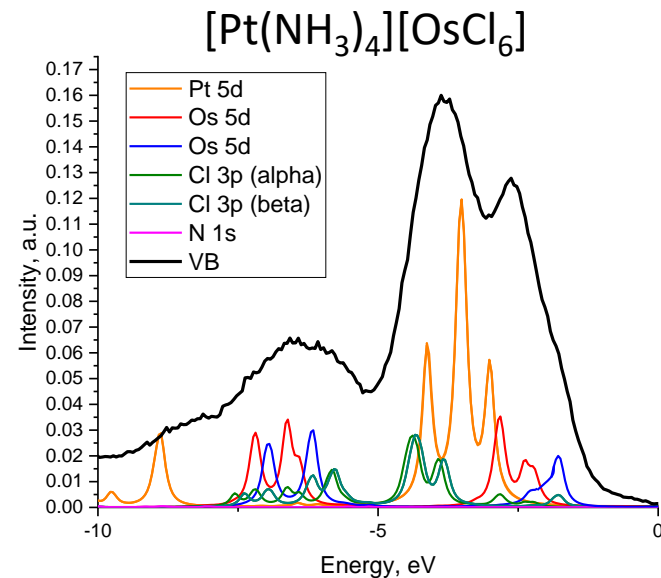
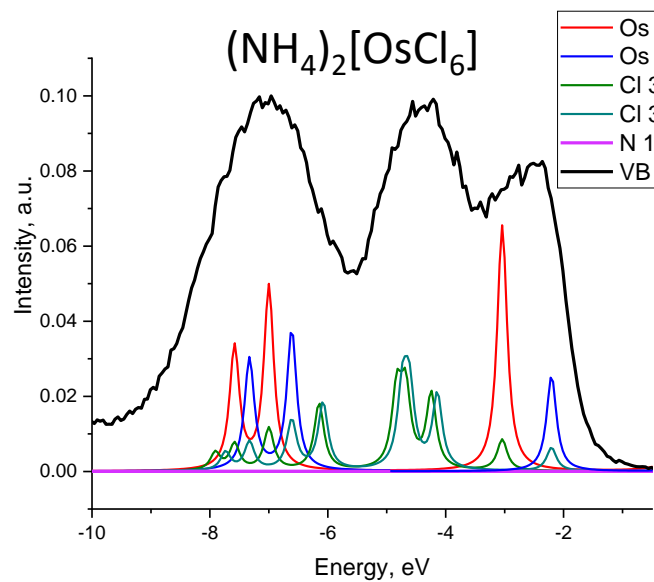


Cl K-edge XANES

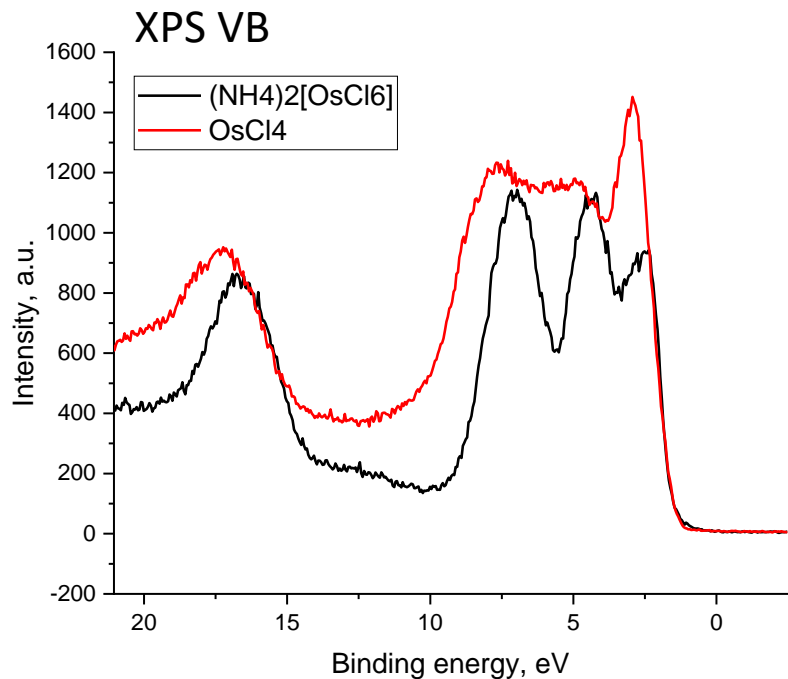


XANES Cl K AND X-RAY EMISSION Cl K β SPECTRA OF {OsCl $_6$ }²⁻ COMPOUNDS

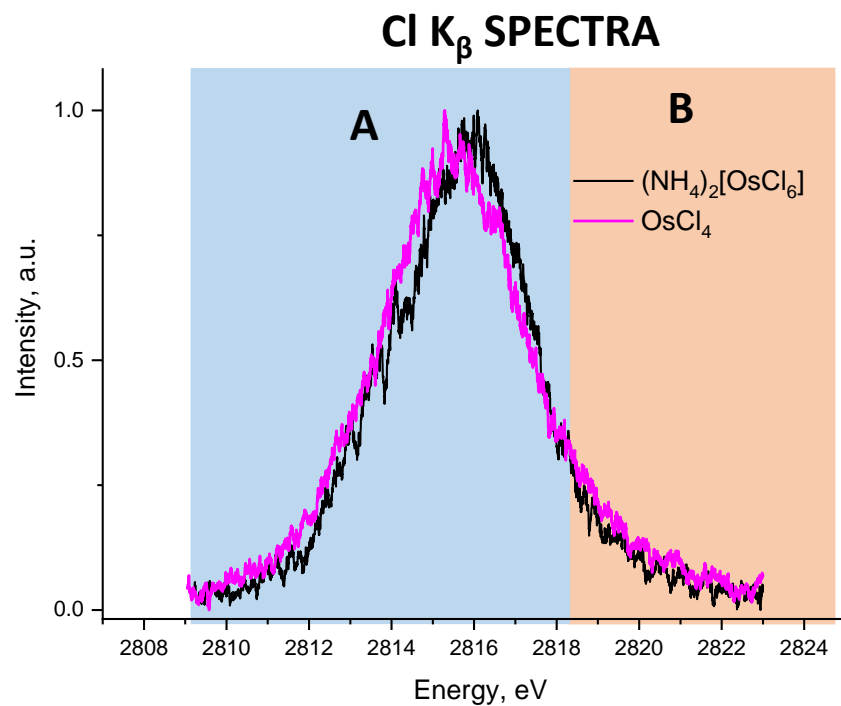
XPS VB



XANES Cl K AND X-RAY EMISSION Cl K β SPECTRA OF {OsCl $_6$ }²⁻ COMPOUNDS

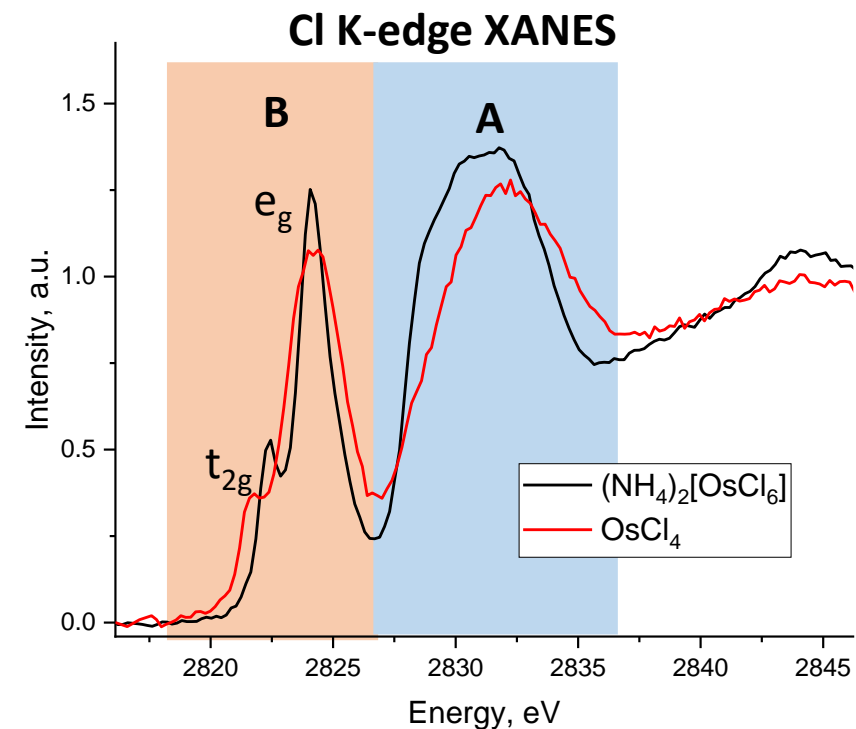


В спектрах РФЭС валентной полосы для OsCl $_4$ наблюдается увеличение плотности 5d-состояний осмия по сравнению с изолированными кластерами {OsCl $_6$ }²⁻.



Изменения в области **A** Cl K β и Cl K-edge XANES спектров наблюдаются связаны с перераспределением плотности состояний из-за изменения окружения атомов хлора для OsCl $_4$, где наблюдается образование мостиковой связи Os-Cl-Os, и комплекса (NH $_4$) $_2$ [OsCl $_6$] с изолированными кластерами {OsCl $_6$ }²⁻.

В области **B** Cl K-edge XANES спектра при переходе от (NH $_4$) $_2$ [OsCl $_6$] к OsCl $_4$ происходит смещение особенности, относящейся t $_{2g}$ уровням, в низкоэнергетическую область. В тоже время в Cl K β -спектрах в данной области наблюдается небольшое увеличение интенсивности, что в первую очередь связано с увеличением гибридизации 3p-состояний хлора и 5d-состояний металла.



Выводы

Предкраевая структура Cl K-edge XANES спектров соединений осмия связана с проявлением зоны 5d-состояний осмия из-за их гибридизации с 3p-состояниями хлора. Форма Cl K-край определяется распределением 3p-неподеленных пар хлора и их взаимодействием с ближайшим окружением (катионами). Потолок валентной зоны комплексов осмия состоит преимущественно из вкладов 5d- состояний осмия, вклады от хлора и катионов находятся глубже в валентной зоне.

При переходе от $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ к OsCl_4 происходит увеличение плотности 5d-состояний осмия и усиливается гибридизации 3p-состояний хлора и 5d-состояний металла.

Благодарности:

- Николенко А.Д. ИЯФ СО РАН
- Калинин А.В. ИК СО РАН
- Еняшин А.Н. ИХТТ УрО РАН
- Макарова А.А. RGBL BESSY II

ИНХ СО РАН

- Федоров В.Е., Леднева А.Ю., Артемкина С.Б., Фоменко Я.С., Гуштин А.Л.,
- Окотруб А.В., Булушева Л.Г., Асанов И.П., Шляхова Е.В., Гусельников А.В., Семушкина Г.И., Лаврухина С.А., Городецкий Д.В., Архипов В.Е., Попов К.М.