

На правах рукописи

МАКСИМОВА Анна Владимировна

**АТОМНОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КОМПОЗИТОВ С
НАНОЧАСТИЦАМИ МАРГАНЦА И КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА ПО РЕНТГЕНОВСКИМ
СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЭМИССИИ**

01.04.07 – *Физика конденсированного состояния*

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Ростов-на-Дону – 2017

Работа выполнена в отделе рентгеновской и электронной спектроскопии Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону

*Научный
руководитель:*

кандидат физико-математических наук
Козинкин Александр Владимирович
(Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики, ОРЭС, ведущий научный сотрудник)

*Официальные
оппоненты:*

доктор физико-математических наук, профессор
Петров Иван Дмитриевич
(Ростовский государственный университет путей сообщения, кафедра физика, профессор)

кандидат физико-математических наук, доцент

Русакова Елизавета Борисовна
(Донской государственный технический университет, Академия строительства и архитектуры, кафедра физики, профессор)

Ведущая организация: **Кубанский государственный университет**

Защита диссертации состоится **19 апреля 2016 года в 14³⁰** часов на заседании диссертационного состояния Д **212.208.05** по физико-математическим наукам, спец. **01.04.07** – физика конденсированного состояния в здании НИИ физики Южного федерального университета по адресу: Ростов-на-Дону, просп. Стачки 194, ауд. 411

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени Ю.А. Жданова ЮФУ по адресу: Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21 Ж и на сайте ЮФУ: <http://hub.sfedu.ru/diss/announcement/7d60518b-4481-46c8-a90e-88cbf4b90850/>

Автореферат диссертации разослан « ____ » февраля 2017 года

Отзывы на автореферат диссертации (*укажите дату, полностью свои фамилию, имя, отчество, учёную степень со специальностью и звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail и с нумерацией страниц*) с заверенной Вашей подписью и с печатью диссертационного совета Д 212.208.05 при ЮФУ по почте на адрес: 344090, Ростов-на-Дону, прос. Стачки, 194, НИИ физики ЮФУ, а также в формате *pdf* на e-mail: geguzina@sfedu.ru и/или gal-geg@rambler.ru

Учёный секретарь диссертационного совета

Д 212.208.05 при ЮФУ

Гегузина Галина Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Металлокомплексы и композиционные материалы на основе наночастиц, стабилизированных в различных матрицах, в последние годы являются предметом интенсивных исследований. Использование металлокомплексов в качестве прекурсоров для получения наночастиц ставит актуальную для физики конденсированного состояния задачу определения особенностей их электронного и атомного строения при создании на их основе композиционных материалов. Изучение атомной и электронной структуры композиционных материалов, в составе которых присутствуют наночастицы, связано с их особыми свойствами, отличающимися от свойств объёмных аналогов. Например, наночастицы марганца и бинарные наночастицы соединений $Fe_{1-x}Mn_x$ обладают уникальными магнитными свойствами, определяющими их практическое применение в устройствах магнитоэлектроники [1]. Металлокомплексы кобальта активно используются в катализе и медицине.

Молекулярные магнетики (Single-Molecule Magnets, SMMs), к которым относятся $[Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4]$ и $Co(CO)_4FeCl_3$, представляют собой новые перспективные системы для научных исследований и дальнейших практических применений [2]. Основная их особенность - это проявление магнитного гистерезиса в отсутствие магнитного порядка, однако магнитная память сохраняется при сравнительно низкой температуре. Тем не менее, эти молекулярные магнетики в последнее время являются доступными, универсальными и эффективными магнитными системами. Для увеличения температуры, при которой магнитная память существует, создаются новые композиционные магнитные материалы на основе этих доступных молекулярных магнетиков. Определение особенностей атомного и электронного строения наночастиц, входящих в состав композитов, позволит выявить закономерности формирования их основных физико-химических свойств.

Среди методов исследования электронного и атомного строения вещества, в том числе комплексных соединений и композиционных материалов на основе наночастиц, важное место занимают методы рентгеновской эмиссионной спектроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения. Эти методы позволяют определять валентное состояние и локальную структуру окружения каждого атома как в кристаллических, так и в аморфных соединениях и в наночастицах. Кроме того, методы рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопий позволяют ответить на вопросы о составе многокомпонентных систем и взаимодействии химически активных наночастиц со стабилизирующими их полимерами, что также **актуально** при исследовании композиционных материалов на основе наночастиц и полимерных матриц. В связи с выше изложенным тема диссертации, посвящённой определению электронного и атомного строения композитов на основе наночастиц марганца и комплексных соединений кобальта методами рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии является **актуальной**.

Цель работы: установить закономерности формирования атомного и электронного строения наночастиц марганца, наночастиц железо-марганец, стабилизированных различными полимерными матрицами и комплексных соединений кобальта из совокупности экспериментальных данных рентгеновской спектроскопии поглощения и рентгеновской эмиссионной спектроскопии.

Для достижения поставленной цели необходимо решить **задачи**:

1. Получить рентгеновские эмиссионные и абсорбционные спектры молекулярного магнетика $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$, композиционного материала на его основе в полиэтиленовой матрице, наночастиц состава $Fe_{1-x}Mn_x$, стабилизированных в матрице полиэтилена высокого давления и наночастиц Mn на поверхности микрогранул политетрафторэтилена;

2. Провести детальную интерпретацию полученных рентгеновских эмиссионных и абсорбционных спектров исследуемых композитов и

установить закономерности формирования их электронного и атомного строения;

3. Установить изменения электронного и атомного строения исследуемых композитов в зависимости от стабилизирующих полимерных матриц и концентрации атомов железа и марганца в наночастицах $Fe_{1-x}Mn_x$;

4. На основе анализа экспериментальных данных определить степень окисления и число неспаренных $3d$ -электронов атомов металлов, входящих в состав исследованных наночастиц;

5. Провести детальную интерпретацию рентгеновских эмиссионных $CoK\beta_5$ -спектров комплексов: $(CO)_4CoGeCl_3$ и $[P(C_6H_5)_3](CO)_3CoGe(C_6H_5)_3$ на основе квантово-химических расчётов методом теории функционала плотности.

Объекты исследования:

1. Молекулярный магнетик $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ и композит с наночастицами, полученный из этого магнетика в полиэтилене;
2. Композит на основе наночастиц марганца, полученных из $(Mn_2(CO)_{10})$ на поверхности микрогранул политетрафторэтилена;
3. Композиты на основе наночастиц составов $Fe_{0.9}Mn_{0.1}$, $Fe_{0.88}Mn_{0.12}$ и $Fe_{0.8}Mn_{0.2}$, стабилизированных в матрице полиэтилена высокого давления;
4. Двухъядерные комплексные соединения кобальта $(CO)_4CoGeCl_3$ и $[P(C_6H_5)_3](CO)_3CoGe(C_6H_5)_3$.

Научная новизна

• Получены экспериментальные рентгеновские спектры поглощения, рентгеновские эмиссионные спектры для молекулярного магнетика $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ и композита на его основе в полиэтиленовой матрице.

• Получены экспериментальные рентгеновские спектры поглощения, рентгеновские эмиссионные спектры для композитов с наночастицами марганца на поверхности микрогранул политетрафторэтилена и с наночастицами состава $Fe_{1-x}Mn_x$ в матрице полиэтилена высокого давления.

- Проведена интерпретация рентгеновских спектров поглощения и эмиссии и установлены особенности формирования атомного и электронного строения исследованных соединений.

- Определены изменения в атомной и электронной структуре исследованных соединений в зависимости от влияния полимерных матриц и концентрации атомов марганца и железа в наночастицах $Fe_{1-x}Mn_x$.

- Проведена интерпретация рентгеновских эмиссионных $CoK\beta_5$ -спектров комплексов $(CO)_4CoGeCl_3$ и $[P(C_6H_5)_3](CO)_3CoGe(C_6H_5)_3$ на основе квантово-химических расчетов методом теории функционала плотности и выявлены изменения в структуре валентных полос этих соединений.

Практическая значимость полученных результатов состоит в том, что они позволят расширить фундаментальные представления об атомной и электронной структуре композитов с наночастицами марганца и железо-марганец. Обнаруженные закономерности формирования электронного и атомного строения новых композитов и комплексных соединений с использованием методов рентгеновской спектроскопии позволят развить методы определения электронного и атомного строения при направленном получении аналогичных материалов с новыми свойствами для более широкого их использования в катализе, магнетоэлектронике и медицине.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Локальная атомная структура наночастиц марганца, полученных в полиэтиленовой матрице из молекулярного магнетика $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$, близка к атомной структуре этого молекулярного магнетика. В наночастицах при сохранении расстояний Mn-O наблюдается уменьшение координационных чисел по кислороду от 6 до 5 и по марганцу - от 4 до 3, по сравнению с молекулярным магнетиком.

2. В полиэтиленовой матрице наночастицы $Fe_{1-x}Mn_x$ ($x = 0,1; 0,12$ и $0,2$) имеют структуру «ядро – оболочка», в которой ядро состоит из атомов Fe, над ним формируется слой Fe_2O_3 , а поверхностный слой формируется из

окисленных атомов Mn, причём содержание α -Fe в системе Fe – Fe₂O₃ увеличивается с ростом концентрации атомов Mn до $\approx 25\%$ и $\approx 29\%$ при $x = 0,12$ и $x = 0,2$, соответственно.

3. Электронное строение двухъядерных комплексов (CO)₄CoGeCl₃ и [P(C₆H₅)₃](CO)₃CoGe(C₆H₅)₃ в основном определяется взаимодействием атомов Co с карбонильными группами. Взаимодействие атомов Co и Ge осуществляется за счёт валентных *p*- и *d*-орбиталей кобальта и *s*- и *p*-орбиталей германия. Замена атомов хлора в (CO)₄CoGeCl₃ на фенильные группы и CO - на [P(C₆H₅)₃] приводит к увеличению такого взаимодействия атомов Co и Ge в 3 раза.

Достоверность основных результатов обусловлена привлечением современных методов, широко используемых для определения атомной и электронной структуры различных соединений: рентгеновской спектроскопии поглощения, рентгеновской эмиссионной спектроскопии, рентгеновской дифракции и мёссбауэровской спектроскопии. Экспериментальные данные обрабатывали на современных персональных компьютерах с помощью программ, использующих известные и апробированные математические алгоритмы. Анализ экспериментальных данных проведён на основе современных теоретических представлений.

Личный вклад автора. Автором самостоятельно получены, обработаны и проанализированы рентгеновские эмиссионные MnK $\beta_{1,3}\beta'$ и FeK $\beta_{1,3}\beta'$ - спектры, рентгеновские спектры поглощения и проведена их математическая обработка. Дифракционные спектры и рентгеновские спектры поглощения получены Власенко В.Г., совместно с которым автором проведены квантово-механические расчёты комплексных соединений кобальта и молекулярного магнетика. Мёссбауэровские спектры получены Стащенко В.В. и Сарычевым А.Д. Интерпретация рентгеновских эмиссионных спектров, рентгеновских спектров поглощения и мёссбауэровских данных, формулировка основных выводов и основных

научных положений, выносимых на защиту, а также подготовка совместных публикаций проведена совместно с научным руководителем.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, в рамках базовой части внутреннего гранта ЮФУ №213.01-2014/011-ВГ.

Апробация основных результатов диссертации проходила на 2 - 5 Междунар. молодёж. симп. "Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов» (Ростов-на-Дону-Туапсе, 2013, 2014, 2015 и 2016); X - XIII Междунар. конф. «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2013, 2014, 2015 и 2016); XXI- XXII Всерос. конф. "Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь" (Новосибирск, 2013, Владивосток, 2016); 20 - 22 Всерос. науч. конф. студентов-физиков и молодых учёных (Ижевск, 2014, Омск, 2015 и Ростов-на-Дону, 2016); Нац. молодёж. науч. школа «Син-нано-2015» (Москва, 2015); IX Всерос. конф. «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, 2016); 49, 50 Школа ПИЯФ НИЦ КИ по физике конденсированного состояния (Зеленогорск, 2015 и 2016).

Публикаций автора по теме диссертации 20, из которых 3 статьи в ведущих рецензируемых отечественных журналах из Перечня ВАК Минобрнауки РФ и 17 статей и тезисов докладов в сборниках трудов всероссийских и международных конференций.

Объём и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 разделов, заключения, списка цитируемой литературы (136 наименований) и публикаций автора (20 наименований, снабженных литерой А), изложенных на 139 страницах, включая 34 рисунка и 12 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы и объектов исследования, сформулированы цель и задачи, представлена научная новизна и практическая значимость основных результатов, сформулированы научные положения, выносимые на защиту.

В первом разделе представлен литературный обзор об атомном и электронном строении комплексных соединений $3d$ -переходных металлов, композитов с наночастицами марганца и железа, свойствах и применениях этих соединений. Рассмотрены физические основы методов рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии. Показано, что совместное использование методов рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии позволяет провести детальное исследование особенностей атомного и электронного строения композитов с наночастицами переходных металлов с высокой достоверностью.

Второй раздел – методический, где приводится описание экспериментальной аппаратуры и методов, применяемых для исследования атомного и электронного строения композитов с наночастицами марганца и комплексных соединений кобальта. Рентгеновские $MnK\beta_{1,3}\beta'$, $MnK\beta_5$, $FeK\beta_{1,3}\beta'$ и $CoK\beta_5$ эмиссионные спектры получены на спектрографе ДРС–2М конструкции Блохина М.А. [3] с возбуждением флуоресценции образцов излучением запаянной рентгеновской трубки БХВ7Cu при напряжении 40 кВ и токе 60 мА. Спектры K -края поглощения Mn и Fe получены на EXAFS-спектрометре Сибирского центра СИ (Новосибирск) с накопительным кольцом, работающим при энергии пучка 2 ГэВ и среднем токе 80 мА в режиме на прохождение. Рассмотрены методики и программное обеспечение, использованные при обработке экспериментальных данных. Кратко описана аппаратура и методика получения рентгеновских дифракционных и мессбауэровских данных. Подробно рассмотрено использование различных обменно-корреляционных функционалов $E_{xc}[\rho]$ и базисных функций в методе теории функционала плотности. На примере Cr $K\beta_5$ -спектра комплексного соединения Cr(CO)₆ показан выбор конкретной схемы расчётов электронного строения для различных функционалов и базисных функций с использованием программы Gaussian 03.

Третий раздел посвящён результатам исследования атомного и электронного строения композитов с наночастицами марганца. Рассмотрен композит с наночастицами на основе молекулярного магнетика $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ [A2, A8, A16] в матрице полиэтилена, далее композит $[Mn_{12}O_{12}] + PE$.

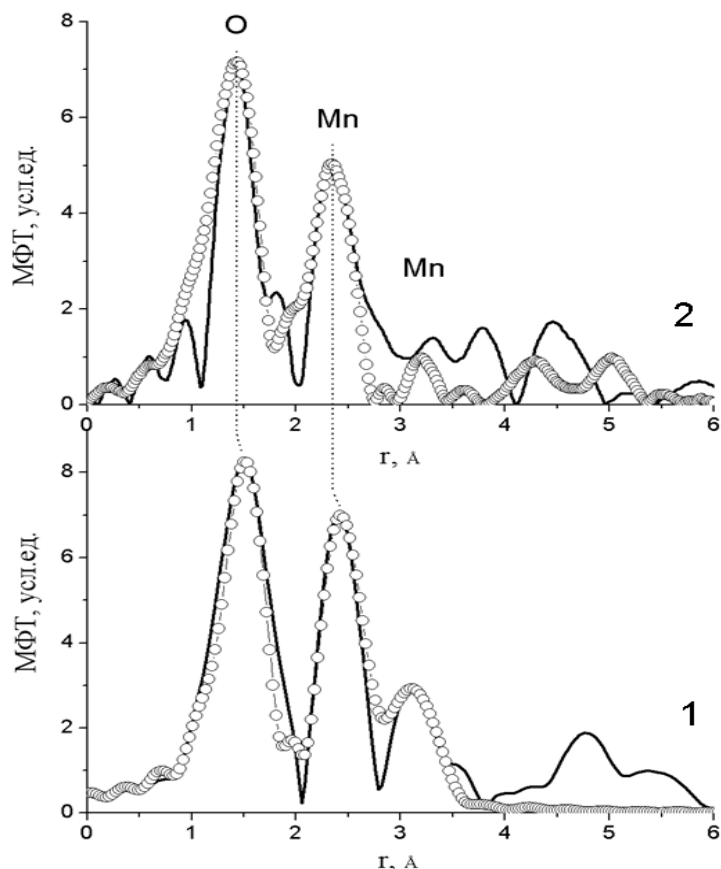


Рисунок 1 - Модуль Фурье Трансформант EXAFS MnK–краев поглощения комплекса 1- $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ и 2 - композита $[Mn_{12}O_{12}] + PE$ (эксперимент - сплошная линия, теория- кружки)

Таблица 1 - Структурные характеристики, полученные из многосферной подгонки EXAFS MnK-края комплекса $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ и композита $[Mn_{12}O_{12}] + PE$

Соединение	R, Å ± 0,0	N	σ^2 , Å	КС	Q, %
Комплекс $Mn_{12}O_{12}$	1,90± 0,01 (1,825-1,978)	6 (6)	0,010	O	3,0
	2,84±0,02 (2,631, 2,757, 2,919, 3,063)	4 (4)	0,005	Mn	
	3,43±0,02 (3,448, 3,453)	2 (2)	0,007	Mn	
$[Mn_{12}O_{12}] + PE$	1,86± 0,01	5,2	0,003	O/C	2,0
	2,75±0,02	2,8	0,007	Mn	
	3,52±0,02	0,6	0,009	Mn	

Модули Фурье трансформант (МФТ) EXAFS MnK–краев поглощения $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ и композита $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}]+\text{PE}$ (рис. 1) близки друг к другу и содержат два основных пика примерно одинаковой амплитуды для первой координационной сферы при $r \approx 1,50$ и $r \approx 1,44$ Å и для второй сферы при $r \approx 2,43$ и $r \approx 2,33$ Å, соответственно (табл. 1). Значения (табл. 1 в скобках) межатомных расстояний для $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ по данным рентгеновской дифракции [4] для расстояния Mn – O имеют разброс от 1,825 до 1,978 Å, что хорошо согласуется с результатами наших EXAFS данных (среднее значение $R \approx 1.90$ Å), однако такой разброс длин связей Mn – O в молекулярном кристалле приводит к существенному увеличению фактора Дебая - Валлера для первой координационной сферы (см. табл. 1).

Для первой координационной сферы (КС) в композите $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}]+\text{PE}$ установлено небольшое уменьшение её радиуса до 1,86 Å и значения координационного числа (КЧ) – до 5,2, что характерно при образовании наночастиц. Проявление пиков в МФТ при больших r соответствуют второй и третьей координационным сферам, отвечающим расстояниям Mn - Mn.

Средние значения кристаллографических данных расстояний Mn – Mn (2,84 Å и 3,45 Å) для молекулярного кристалла также хорошо согласуется с результатами EXAFS данных (см. табл. 1). При переходе от комплекса к композиту $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}]+\text{PE}$ наблюдается небольшое уменьшение расстояний Mn – Mn от 2,84 до 2,75 Å для второй КС и увеличение расстояний Mn – Mn от 3,43 до 3,52 Å для третьей КС. Более существенные изменения для второй и третьей КС в уменьшении КЧ от 4 до 2,8 и от 2 до 0,6, соответственно (см. табл.1). Наблюдаемые отличия в координационных числах и расстояниях в наночастицах и комплексе обусловлены потерей небольшого числа внешних атомов марганца и кислорода при образовании наночастиц. Таким образом, локальная атомная структура наночастиц марганца, полученных в полиэтиленовой матрице из молекулярного магнетика $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$, близка [A16] к его атомной структуре. На основании выше изложенного сформулировано *первое* научное положение, выносимое на защиту.

Далее приведены результаты нашего исследования [А6, А15] атомного строения композита с наночастицами марганца, стабилизированных на поверхности микрогранул политетрафторэтилена (ПТФЭ), далее Mn+ПТФЭ. Наночастицы получены из $(Mn_2(CO)_{10})$ и согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, имеют размер $\approx 10...20$ нм. Положение XANES MnK-краёв нанокompозита Mn+ПТФЭ практически совпадает с положениями MnK-края MnO и MnF_2 (рис. 2, левая панель), поэтому степень окисления атомов марганца в композите Mn+ПТФЭ, равна +2.

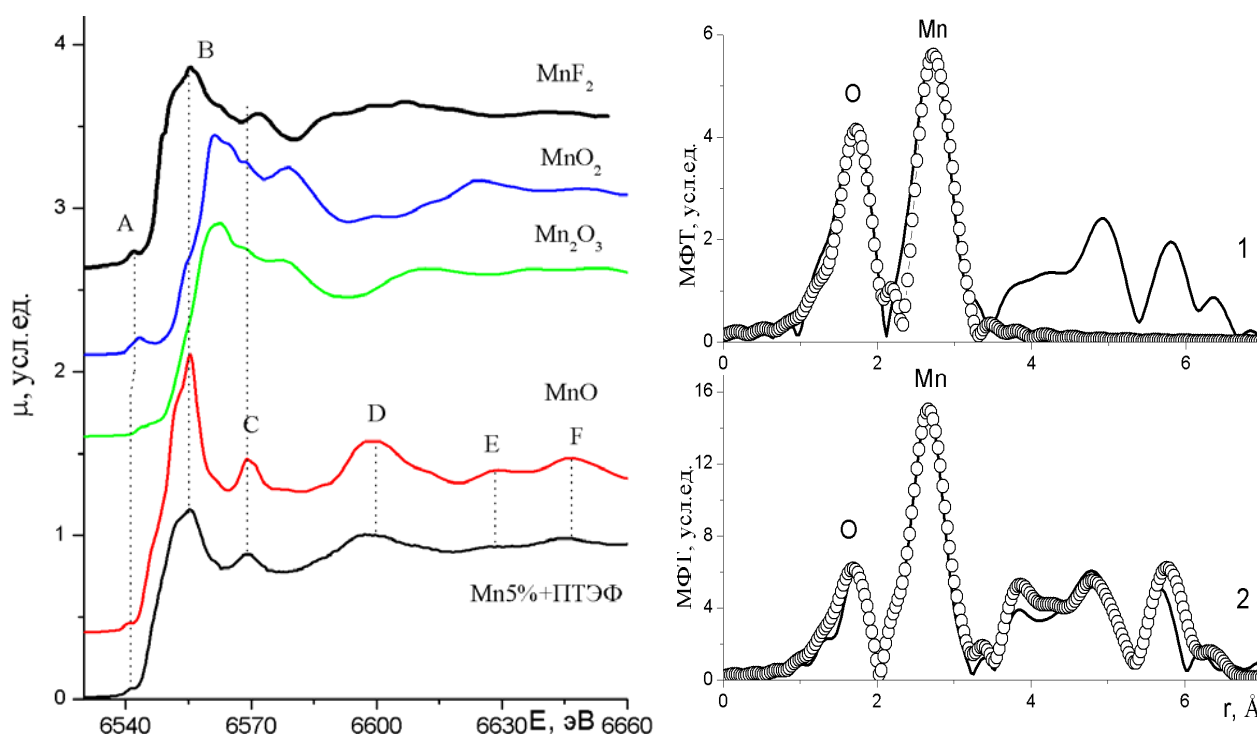


Рисунок 2 - XANES MnK-краев нанокompозита Mn+ПТФЭ и соединений стандартов: MnO, Mn_2O_3 , MnO_2 и MnF_2 (левая панель), MFT EXAFS Mn+ПТФЭ (1), MnO (2). Эксперимент - сплошная линия, теория - кружки (правая панель)

Детали тонкой структуры XANES MnK-краёв, как по форме, так и по энергетическому положению особенностей спектров (A, B, C, D, E и F) наилучшим образом совпадают для композита Mn+ПТФЭ и стандарта MnO. Таким образом, в композите Mn+ПТФЭ образуются в основном наночастицы состава MnO. Проявление в MFT (правая панель) нескольких КС указывает на формирование кристаллической структуры в наночастицах, что хорошо

согласуется с достаточно большими их размерами $\approx 10 \dots 20$ нм. Полученные из многосферной подгонки параметры локального атомного окружения атомов марганца в Mn+ПТФЭ близки для объёмно-центрированного кубического оксида марганца ($R_{\text{Mn-O}} = 2.21 \text{ \AA}$, $R_{\text{Mn-Mn}} = 3.13 \text{ \AA}$).

Далее изложены результаты наших исследований [A3, A12-14, A17] атомного и электронного строения наночастиц состава $\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ (1), $\text{Fe}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}$ (2), $\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ (3), синтезированных из прекурсоров $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ и стабилизированных в матрице полиэтилена высокого давления (ПЭВД). Средний размер таких биметаллических наночастиц ≈ 3 нм.

Показаны рентгеновские дифрактограммы композитов с наночастицами составов $\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$, $\text{Fe}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}$, $\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ (рис. 3, левая панель), содержащие только пики, характерные для дифракции рентгеновского излучения в ПЭВД, что указывает на отсутствие дальнего атомного порядка в фазах железа и марганца в исследуемых композитах.

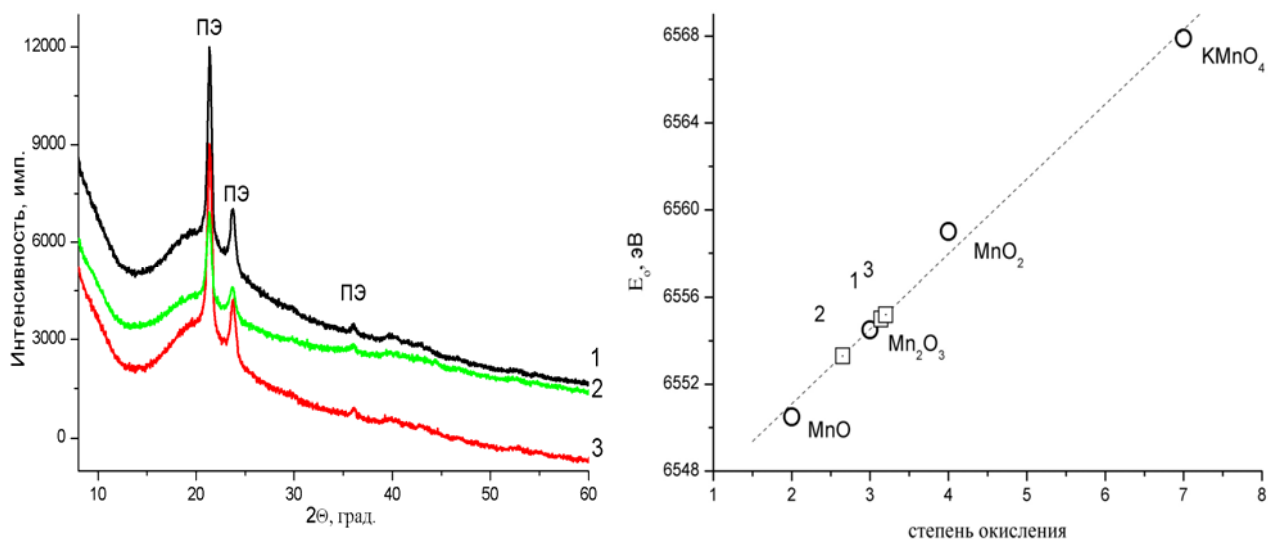


Рисунок 3 - Рентгеновские дифрактограммы композитов 1 - $\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$; 2- $\text{Fe}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}$; 3 - $\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ (левая панель). Зависимость энергетического положения MnK- края от степени окисления для стандартов MnO, Mn_2O_3 , MnO_2 , KMnO_4 , квадратами нанесены энергетические положения MnK- краев композитов 1, 2, 3 (правая панель)

Энергетические положения рентгеновских XANES MnK-краев поглощения соединений: MnO, Mn_2O_3 , MnO_2 , KMnO_4 и образцов наночастиц $\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$, $\text{Fe}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}$, $\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ зависят от заряда поглощающего иона и при

изменении степени окисления марганца от 2+ (MnO) до 7+ (KMnO₄) сдвиг MnK-края ≈ 14 эВ имеет линейную зависимость от степени окисления иона марганца (см. рис. 3, правая панель). Энергетическое положение MnK-краёв композитов Fe_{1-x}Mn_x одинаково и близко к положению MnK-краёв Mn₂O₃, указывая на тот факт, что ион Mn в исследуемых наночастицах имеет степень окисления ≈ 3 .

Энергетические положения предкраевого пика A и максимума поглощения C- «белой линии» XANES FeK-краёв композитов 1 - 3 совпадают с соответствующими особенностями XANES Fe₂O₃, указывая на тот факт, что ионы железа в этих соединениях имеют близкие геометрию и атомное окружение к Fe₂O₃ (рис. 4, левая панель).

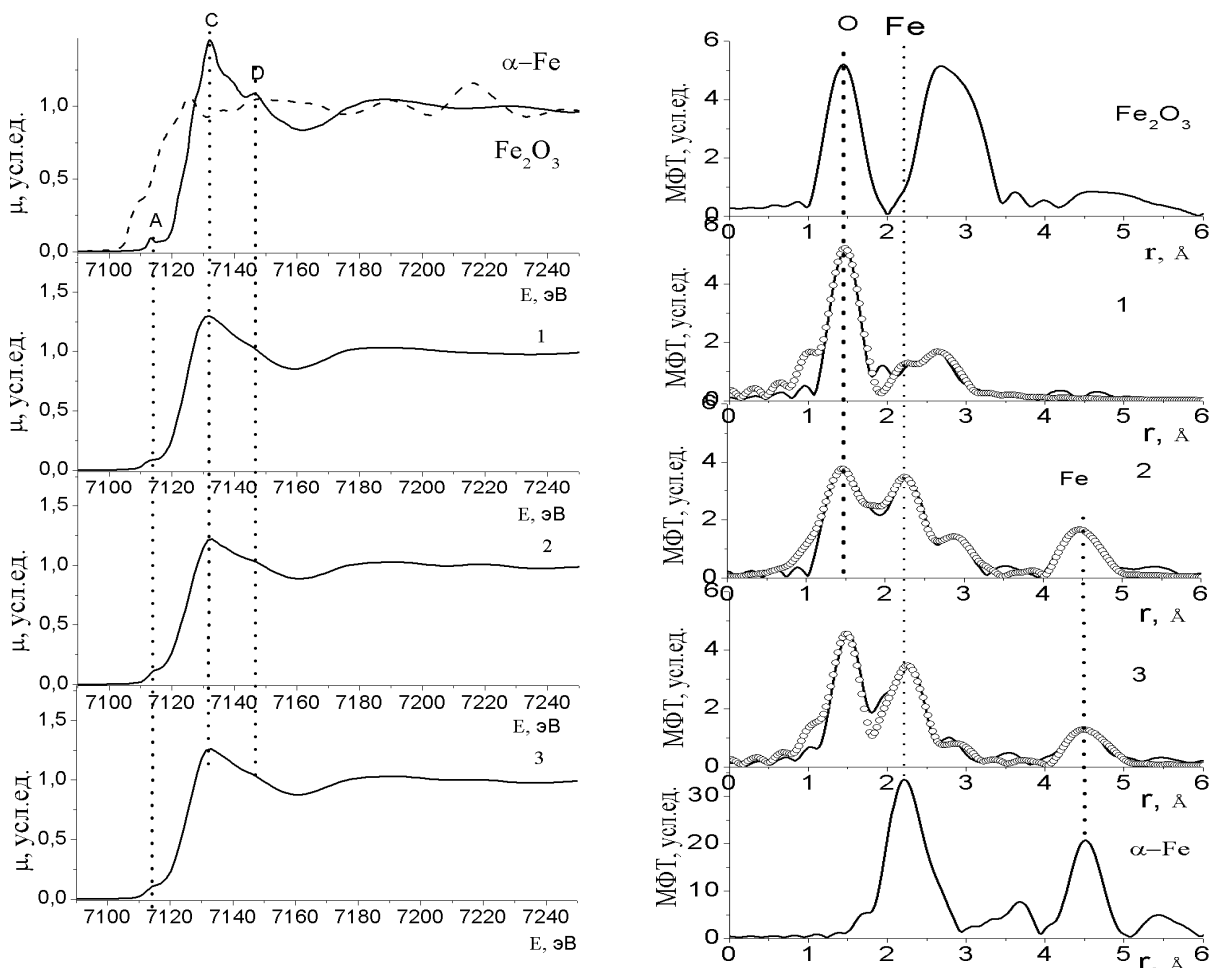
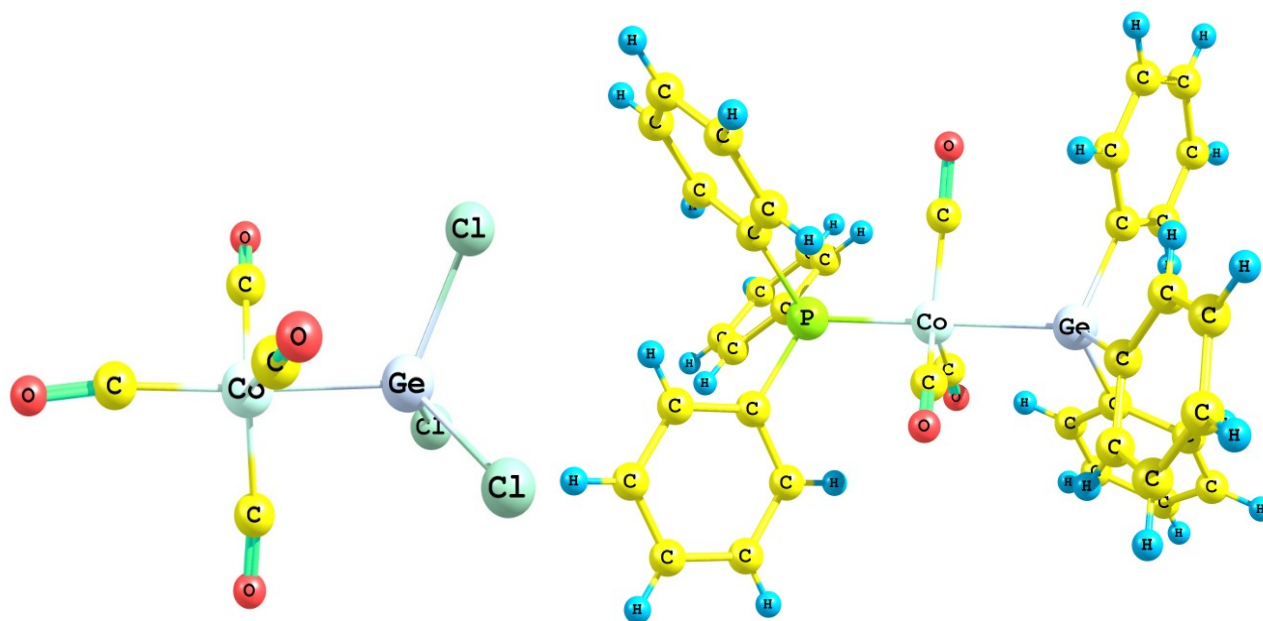


Рисунок 4 - Нормированные XANES FeK-краёв соединений: Fe₂O₃, α -Fe, 1 - Fe_{0.9}Mn_{0.1}; 2- Fe_{0.88}Mn_{0.12} и 3 - Fe_{0.8}Mn_{0.2} (левая панель), МФТ EXAFS FeK-краёв соединений: Fe₂O₃, α -Fe, 1 - Fe_{0.9}Mn_{0.1}; 2- Fe_{0.88}Mn_{0.12} и 3 - Fe_{0.8}Mn_{0.2} (правая панель)

Все МФТ EXAFS FeK-краев поглощения композитов 1, 2 и 3 (рис. 4, правая панель) имеют пик при $r = 1,45 \text{ \AA}$, который совпадает с положением пика в Fe_2O_3 , обусловленного рассеянием на КС, состоящей из атомов кислорода. Второй пик МФТ композитов при $r = 2,24 \text{ \AA}$ совпадает с пиком в МФТ $\alpha\text{-Fe}$ и отвечает КС, содержащей атомы железа. В МФТ композитов присутствует пик при $r = 4,5 \text{ \AA}$, который также соответствует КС $\alpha\text{-Fe}$. Установлено, что в композитах $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ в составе наночастиц присутствует Fe_2O_3 и $\alpha\text{-Fe}$, что подтверждается мёссбауэровскими спектрами, состоящими из дублета с параметрами характерными для Fe_2O_3 и секстета с параметрами $\alpha\text{-Fe}$. В композите биметаллические наночастицы $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ имеют структуру «ядро – оболочка», в которой ядро состоит из $\alpha\text{-Fe}$, затем следует слой Fe_2O_3 , а поверхностный слой образуется из окисленных атомов марганца. Поверхностный слой Mn_2O_3 с повышением содержания марганца ($x > 0,1$), препятствуют полному окислению металлического ядра и в образцах $\text{Fe}_{0,88}\text{Mn}_{0,12}$ и $\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}$, соответственно, присутствует около 25% и 29% $\alpha\text{-Fe}$, хорошо регистрируемых рентгеновской спектроскопией поглощения и эмиссии. На основании данных о составе и структуре биметаллических наночастиц $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ сформулировано *второе* научное положение, выносимое на защиту.

В **четвёртом** разделе проведено определение [A1, A5] электронного строения соединений кобальта $(\text{CO})_4\text{CoGeCl}_3$ и $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{CO})_3\text{CoGe}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и квантово-химических расчётов методом теории функционала плотности. Функционал и базис для расчётов молекулярных структур соединений $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{CO})_3\text{CoGe}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ и $(\text{CO})_4\text{CoGeCl}_3$ выбраны путём сравнения энергетического положения, интенсивности компонент и формы экспериментальных спектров с рассчитанными для различных функционалов плотности и базисных функций и выявлено, что минимальное отклонение рассчитанного и экспериментального $\text{CoK}\beta_5$ -спектра даёт базис волновых функций TZVP и функционал плотности V3LYP.



1

2

Рисунок 5 – Оптимизированные структуры $(\text{CO})_4\text{CoGeCl}_3$ (1) и $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{CO})_3\text{CoGe}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (2)

Совместно проанализированы (рис. 6) тонкая структура $\text{CoK}\beta_5$ -спектров и данные расчёта. Компоненты В и С в $\text{CoK}\beta_5$ -спектрах двух комплексов отвечает взаимодействию с 5σ - ($p_\sigma\text{C}$) и 4σ - ($s_\sigma\text{C}$) уровням CO, как и в спектрах других карбонилы переходных металлов. Коротковолновая компонента А в $\text{CoK}\beta_5$ -спектрах комплексов $(\text{CO})_4\text{CoGeCl}_3$ и $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{CO})_3\text{CoGe}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ имеет высокую интенсивность и, согласно данным расчёта, отображает проявление самых верхних, молекулярных орбиталей, которые имеют вклады $3d$ ($\sim 46\%$) и $4p$ ($\sim 2\%$) атомных орбиталей кобальта. Большая интенсивность компонента А является признаком того, что тип координации в комплексах кобальта (см. рис. 5) благоприятствует смешиванию $4p$ - и $3d$ -состояний металла вследствие отсутствия центра симметрии. Взаимодействие атомов Co и Ge осуществляется за счёт валентных p -орбиталей кобальта и s -орбиталей германия (компонента D), а также за счёт валентных d -орбиталей кобальта и p -орбиталей германия (компонента А').

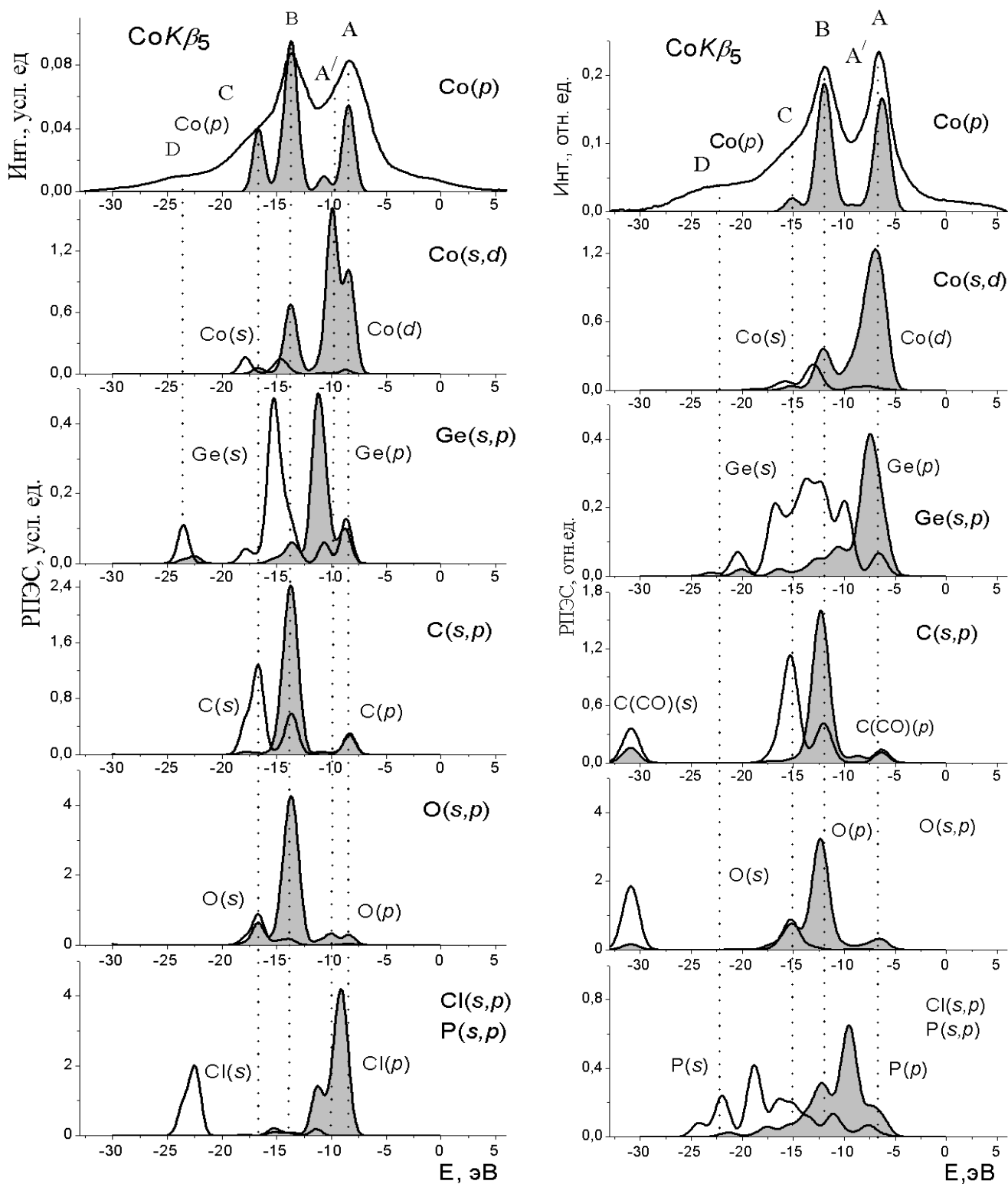


Рисунок 6 - Рентгеновские эмиссионные $\text{CoK}\beta_5$ спектры (6) для $(\text{CO})_4\text{CoGeCl}_3$ (левая панель), $\text{Co}[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ (правая панель) и соответствующие плотности электронных состояний $\text{Co}(p)$ - (6), $\text{Co}(s, d)$ - (5), $\text{Ge}(s,p)$ - (4), $\text{C}(s,p)$ - (3), $\text{O}(s,p)$ - (2), $\text{Cl}(s,p)$ и $\text{P}(s,p)$ - (1)

Компонента A' $CoK\beta_5$ -спектра $(CO)_4CoGeCl_3$ делает пик A несимметричным и соответствует МО Co-Ge, в то время как в $CoK\beta_5$ -спектре $[P(C_6H_5)_3](CO)_3CoGe(C_6H_5)_3$ компонента A' явно не проявляется, но отчётливо прослеживается увеличение интенсивности пика A , и по форме он становится узким и симметричным. По данным расчёта замена атомов хлора в $(CO)_4CoGeCl_3$ на фенильные группы и CO – на $[P(C_6H_5)_3]$ приводит к коротковолновому сдвигу компонента A' и увеличению взаимодействия d -кобальта и p -германия в 3 раза. Интегральная интенсивность компоненты D в два раза больше в $CoK\beta_5$ -спектре $[P(C_6H_5)_3](CO)_3CoGe(C_6H_5)_3$, чем в спектре $(CO)_4CoGeCl_3$ за счёт дополнительного вклада $3s$ -орбиталей фосфора.

На основании вышеизложенного сформулировано *третье* научное положение, выносимое на защиту.

В заключении приведены следующие основные результаты и выводы:

1. Получен рентгеновский эмиссионный $MnK\beta_5$ – спектр молекулярного магнетика $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ и проведена его детальная интерпретация методом теории функционала плотности.

2. Установлено, что в молекулярном магнетике $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ валентная полоса до 15 эВ образуется за счет $Mn-p$ и $O-2p$ электронных состояний, с небольшой примесью $Mn-3d$ электронных состояний, причем в $Mn-p$ распределении электронных состояний основной вклад вносят состояния внутренних атомов марганца, а в $Mn-3d$ распределении основной вклад вносят электронные состояния внешних атомов марганца.

3. Получены рентгеновские спектры поглощения и рентгеновские эмиссионные $MnK\beta_{1,3}\beta'$ - спектры для молекулярного магнетика $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ и композитного материала, содержащего наночастицы образованные из этого молекулярного магнетика в полиэтиленовой матрице.

4. Установлено, что при образовании наночастиц марганца в полиэтиленовой матрице из комплекса $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$, локальная атомная структура наночастиц близка к структуре молекулярного магнетика.

Наблюдаемые отличия в координационных числах и расстояниях в наночастицах по сравнению с молекулярным магнетиком обусловлены влиянием полиэтиленовой матрицы, и как следствие, потерей небольшого числа внешних атомов марганца и кислорода.

5. По $MnK\beta_{1,3}\beta'$ - спектрам проведена оценка числа неспаренных $3d$ – электронов, локализованных на атомах Mn в $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ и композитном материале на его основе. Показано, что в исходном молекулярном кристалле и в наночастицах композита число неспаренных $3d$ – электронов, локализованных на атомах марганца приблизительно одинаково и составляет $n_e \approx 3,7$ электронов и $n_e \approx 3,5$ электронов соответственно.

6. Получены рентгеновские спектры поглощения для наночастиц марганца, образованных из комплексов $(Mn_2(CO)_{10})$ на поверхности микрогранул политетрафторэтилена.

7. Установлено, что на поверхности микрогранул политетрафторэтилена из $Mn_2(CO)_{10}$ образуются наночастицы объёмно-центрированного кубического оксида марганца ($R_{Mn-O} = 2.21 \text{ \AA}$, $R_{Mn-Mn} = 3.13 \text{ \AA}$). Длины связей Mn-O в наночастицах по сравнению с MnO уменьшаются от $2,21 \text{ \AA}$ до $2,15 \text{ \AA}$, а длины связей Mn-Mn такие же как в MnO.

8. Получены дифрактограммы наночастиц $Fe_{1-x}Mn_x$ ($x=0,1; 0,12$ и $0,2$) стабилизированных в полиэтиленовой матрице и установлено, что дифрактограммы соответствуют проявлению только фазы полиэтилена при отсутствии дифракционных пиков, отвечающих кристаллическим фазам железа и марганца.

9. Получены рентгеновские спектры поглощения MnK- краев и FeK- краев и рентгеновские эмиссионные спектры $MnK\beta_{1,3}\beta'$ -и $FeK\beta_{1,3}\beta'$ наночастиц $Fe_{1-x}Mn_x$ ($x=0,1; 0,12$ и $0,2$)) стабилизированных в полиэтиленовой матрице.

10. Установлено, что атомы марганца в наночастицах $Fe_{1-x}Mn_x$ имеют степень окисления близкую к +3. При $x = 0,1$ практически все атомы железа также находятся в окисленном состоянии +3. С повышением концентрации атомов марганца ($x > 0.1$) в $Fe_{1-x}Mn_x$ степень окисления атомов железа уменьшается. Число неспаренных $3d$ – электронов, локализованных на атомах Mn в наночастицах $Fe_{0,9}Mn_{0,1}$ и $Fe_{0,8}Mn_{0,2}$ композита $n_e \approx 4$, как и для Mn_2O_3 , а в $Fe_{0,88}Mn_{0,12}$ - $n_e \approx 4,4$. Число неспаренных $3d$ – электронов, локализованных на атомах Fe в наночастицах $Fe_{0,9}Mn_{0,1}$ $n_e \approx 4$, тогда как для наночастиц $Fe_{0,88}Mn_{0,12}$ и $Fe_{0,8}Mn_{0,2}$ величина $n_e \approx 3,5$.

11. С повышением концентрации атомов марганца ($x > 0.1$) в наночастицах $Fe_{1-x}Mn_x$ образуется металлическая фаза ($\approx 25\%$) с локальной атомной структурой близкой к α -Fe, а оставшаяся часть атомов железа окисляется и имеет локальную атомную структуру близкую к Fe_2O_3 . Установлено, что биметаллические наночастицы $Fe_{1-x}Mn_x$ имеют структуру «ядро – оболочка», в которой ядро состоит из железа, затем следует слой оксида железа Fe_2O_3 , а поверхностный слой образуется за счет окисленных атомов марганца.

12. Методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и квантовохимических расчетов в приближении теории функционала плотности проведено исследование электронного строения полиядерных комплексных соединений кобальта $(CO)_4CoGeCl_3$ и $[P(C_6H_5)_3](CO)_3CoGe(C_6H_5)_3$.

13. Показано, что энергетические характеристики компонент рентгеновских эмиссионных $CoK\beta_5$ -спектров $(CO)_4CoGeCl_3$ и $[P(C_6H_5)_3](CO)_3CoGe(C_6H_5)_3$ соединений определяются уровнями лигандов, слабо возмущенных взаимодействиями с $4p$ - АО металла, а также показано, что наблюдается аддитивность вкладов в $CoK\beta_5$ -спектры от различных лигандов.

14. Установлено, что электронное строение комплексов $(\text{CO})_4\text{CoGeCl}_3$ и $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{CO})_3\text{CoGe}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ в основном определяется взаимодействием атомов металла с карбонильными лигандами при σ -дотации электронной плотности от CO на переходной металл и обратной π -дотация электронной плотности от металла к CO. Взаимодействие атомов Co и Ge осуществляется за счет валентных p -, d - орбиталей кобальта и s -, p - орбиталей германия. Замена атомов хлора в $(\text{CO})_4\text{CoGeCl}_3$ на фенильные группы и CO на $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ приводит к увеличению этого взаимодействия в 3 раза.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кокшаров, Ю.А. Спектры электронного магнитного резонанса в аморфных наночастицах $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ / Ю.А. Кокшаров, Г.Ю. Юрков, Д.А. Баранов, А.П. Малахо, С.Н. Поляков, С.П. Губин // Физ. тв. тел. - 2006. Т. 48. - № 5. - С. 885-892.
2. Sessoli, R. Molecular nanomagnetism in Florence: Advancements and perspectives. / R. Sessoli // Inorg. Chim. Acta. - 2008. - V. 361. - № 12–13. - P. 3356–3364.
3. Блохин, М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. / М.А. Блохин // М.: Гос. изд. физ.мат. лит. – 1959. - 386 с.
4. Artus, P. Single-Molecule Magnets: Site-Specific Ligand Abstraction from $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ and the Preparation and Properties of $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{NO}_3)_4(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Bu}^t)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]$. / P. Artus, C. Boskovic, J. Yoo, W. E. Streib, L-C. Brunel, D. N. Hendrickson, G. Christou. – 2001. –V. 40. – P. 4199-4210.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

A1. **Максимова, А.В.** Электронная структура комплексов кобальта $\text{Co}(\text{CO})_4\text{GeCl}_3$ и $\text{Co}[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ / А.В. Максимова, В.Г. Власенко, А.В. Козинкин, О.В. Куликова, С.С. Подсухина, В.Н. Уваров // Журнал структурной химии. - 2015. – Т. 56. №3.- С.545-551.

А2. Максимова, А.В. Электронное и атомное строение полимерного нанокластерного материала на основе молекулярного магнетика $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ / А.В. Максимова, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко // *Фундаментальные исследования*. – 2016. – № 8-1. – С. 50-54.

А3. Максимова, А.В. Состав, электронное и атомное строение наночастиц железо-марганец в полиэтилене / А.В. Максимова, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко, А.Д. Сарычев, В.В. Стащенко, Г.Ю. Юрков // *Журнал Материаловедение*. – 2016. - № 10. - С. 11-18.

А4. Максимова, А.В. Электронное строение комплексов марганца по данным рентгеновской эмиссионной спектроскопии и квантовохимических расчётов / А.В. Максимова, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко, О.В. Куликова, Л.А. Бугаев. // *Сборник тезисов X Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» Туапсе, 2013 - Краснодар: «ПринтТера»*. - С.101-102.

А5. Максимова, А.В. Исследование электронного строения комплексов кобальта $Co(CO)_4GeCl_3$ и $Co[Ge(C_6H_5)_3](CO)_3[P(C_6H_5)_3]$ методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии / В.Г. Власенко, А.В. Максимова, А.В. Козинкин, О.В. Куликова, С.С. Подсухина., Д.Ю. Полякова / *Сборник тезисов X Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» Туапсе, 2013 - Краснодар: «ПринтТера»*. - С.73.

А6. Максимова А.В. Атомное строение наночастиц марганца и кобальта, стабилизированных на поверхности наногранул политетрафторэтилена / А.В. Максимова, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко, О.В. Куликова, В.Ю. Кузнецова, Г.Ю. Юрков // *Сборник трудов Второго международного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» Ростов-на-Дону – Туапсе, 2013. – Ростов-на-Дону: «Центр универсальной Полиграфии»* - С.7-11.

А7. Максимова, А.В. Локальное атомное строение наночастиц кобальта на поверхности наногранул политетрафторэтилена / А.В.

Максимова, В.Г. Власенко, А.В. Козинкин, А.В. Юрков. // Сборник материалов «Двадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых» Ижевск, 2014 - С.309-311.

A8. **Максимова, А.В.** Локальное атомное строение полимерного нанокластерного материала на основе молекулярного магнетика $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ по EXAFS-данным / А.В. Максимова, В.Г. Власенко, А.В. Козинкин // Сборник тезисов «Двадцать первой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых», Омск, 2015. -Омск: Издательство АСФ России - С. 150-151.

A9. **Максимова, А.В.** Атомное строение полимерного нанокластерного материала $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ / А.В. Максимова, В.Г. Власенко, А.В. Козинкин // Сборник тезисов 49-ой Школы ПИЯФ НИЦ КИ по физике конденсированного состояния (ФКС-2015) Зеленогорск, 2015. – Гатчина: ФГБУ «ПИЯФ» НИЦ «Курчатовский институт» - С.93-94.

A10. **Максимова, А.В.** Электронное и атомное строение нанокластерных композитов марганца / А.В. Максимова, В.Г. Власенко, А.В. Козинкин // Сборник трудов «Четвертого международного молодежного симпозиума "Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)», Ростов-на-Дону – Туапсе, 2015. - Ростов-на-Дону: «Центр универсальной Полиграфии» - С.56-58.

A11. **Максимова, А.В.** Определение степени окисления и спинового состояния ионов марганца в соединениях по характеристикам рентгеновских эмиссионных $MnK\beta_1\beta'$ -спектров / А.В. Максимова, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко // Сборник тезисов докладов XII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» Туапсе, 2015. – Краснодар: «ПринтТера» - С. 174-175.

A12. **Максимова, А.В.** Электронное и атомное строение наночастиц Mn-Fe / А.В. Максимова, В.Г. Власенко, А.В. Козинкин // Сборник материалов «Двадцать второй Всероссийской научной конференции

студентов-физиков и молодых ученых», Ростов-на-Дону, 2016. - Ростов-на-Дону: Издательство АСФ России - С.126-127.

A13. **Максимова, А.В.** Электронное и атомное строение наночастиц железо-марганец в полиэтилене / А.В. Максимова, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко, А.Д. Сарычев, В.В. Стащенко // Сборник тезисов XXII Всероссийской конференции «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» Владивосток, 2016 - С. 88.

A14. **Максимова, А.В.** Композитный материал на основе наночастиц Fe–Mn в полиэтилене и его локальное атомное строение / А.В. Максимова, В.Г. Власенко, А.В. Козинкин, О.В. Куликова // Сборник тезисов IX Всероссийской научной конференции «Керамика и композиционные материалы» Сыктывкар, 2016 – Коми научный центр УрО РАНС. – С. 140-141.

A15. **Максимова, А.В.** Атомное строение наночастиц марганца на поверхности наногранул политетрафторэтилена / А.В. Максимова // Сборник трудов XIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» Москва, 2016. - С. 109-110.

A16. **Максимова, А.В.** Атомное строение молекулярного магнетика $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ и нанокластерного материала на его основе / А.В. Максимова, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко // Сборник тезисов докладов XIII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений», Туапсе, 2016. - Краснодар: «ПринтТера» - С.209-210.

A17. **Максимова, А.В.** Атомное и электронное строение наночастиц железо-марганец в полиэтилене / А.В. Максимова, В.Г. Власенко, А.В. Козинкин // Сборник трудов Пятого Международного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов» Ростов-на-Дону – Туапсе, 2016. - Ростов-на-Дону: «Центр универсальной Полиграфии» - С.32-34.