

## Распределение сил осцилляторов в рентгеновских спектрах поглощения цианидов.

Некипелов С.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина,  
Сыктывкар, 167000, Россия  
e-mail: [NekipelovSV@mail.ru](mailto:NekipelovSV@mail.ru)

Мингалёва А.Е.<sup>2</sup>, Петрова О.В.<sup>2</sup>, Шомысов Н.Н.<sup>2</sup>, Шустова Е.Н.<sup>1</sup>, Сивков В.Н.<sup>2</sup>  
<sup>2</sup>Физико-математический институт, Коми научный центр УрО РАН,  
Сыктывкар, 167982, Россия

Изучение ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure, NEXAFS) является источником уникальной информации о фундаментальных закономерностях взаимодействия рентгеновского излучения с веществом и его электронной структуре. Фундаментальным спектроскопическим параметром, определяемым из NEXAFS исследований, является сила осцилляторов рентгеновских переходов (резонансов формы), доминирующих в ближней тонкой структуре рентгеновских спектров поглощения различных полиатомных систем. Число резонансов формы, а также их интенсивности, симметрия и энергетические положения характеризуют свойства незанятых электронных состояний и геометрическую структуру соответствующих полиатомных групп.

В докладе представлены NEXAFS-спектры цианидов железа, хрома и никеля  $K_4Fe(CN)_6$ ,  $K_3Fe(CN)_6$ ,  $Na_2Fe(CN)_6NO$ ,  $K_3Cr(CN)_6$  и  $K_2Ni(CN)_4$ . Исследования выполнены с использованием синхротронного излучения Российско-Германского канала BESSY-II (г.Берлин). Измерения распределения сил осцилляторов в спектрах поглощения проводились путем регистрации полного электронного выхода (TEY) внешнего рентгеновского фотоэффекта с использованием оригинальной методики учета степени монохроматичности СИ [1]. Интерпретация резонансных особенностей спектров выполнена в рамках расширенного квазимолекулярного подхода, используя сравнительный анализ  $CI_s-$ ,  $NI_s-$ ,  $OI_s-$ ,  $Fe2p-$ ,  $Cr2p-$ ,  $Ni2p-$  спектров поглощения октаэдрических  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ,  $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ ,  $[Cr(CN)_6]^{3-}$ , и плоского  $Ni(CN)_4^{2-}$  комплексов и свободных молекул NO и HCN. Выявлено, что кроме обычного  $\sigma$ -связывания заметную роль в играет  $\pi$ -связывание за счёт обратного дативного переноса  $3d$ -электронной плотности с атома металла на свободные разрыхляющие МО атомов лигандов  $CN^-$  и NO.

При этом из NEXAFS  $1s$  спектров поглощения атомов углерода, азота и кислорода показано: (i) наблюдаемые закономерности в спектральных зависимостях сечений поглощения и распределения парциальных сил осцилляторов имеют хорошее соответствие в рамках одноэлектронного приближения, (ii) наблюдается равенство в разных соединениях интегральных сумм парциальных  $1s$ -сил осцилляторов рентгеновских переходов. Были экспериментально измерены силы осцилляторов отдельных переход и проведено сравнение с теоретическими расчетами.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ и Республики Коми (№16-42-110610 р-а, 16-43-110350 р-а, 16-32-0044 мол\_а,)

### Литература

1. Kummer K., Sivkov V.N., D. V. Vyalikh, V.V. Maslyuk, A. Blüher, S. V. Nekipelov, T. Bredow, I. Mertig, M. Mertig, S. L. Molodtsov. Phys Rev B, 80 (2009). 155433.