

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

СМОЛЕНЦЕВ Григорий Юрьевич

**РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ С РАЗРЕШЕНИЕМ ПО
ВРЕМЕНИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ И
ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

01.04.15 – Физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Ростов-на-Дону

2019

Работа выполнена в Международном исследовательском центре «Интеллектуальные материалы» Южного федерального университета, институте Пауля Шеррера (Швейцария) и Университете Люнда (Швеция).

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор **Солдатов Александр Владимирович** (Южный федеральный университет, Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов, директор)

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, **Турищев Сергей Юрьевич** (Воронежский государственный университет, кафедра физики твёрдого тела и наноструктур, доцент)

доктор физико-математических наук, **Виноградов Александр Степанович** (Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра электроники твердого тела, профессор)

доктор физико-математических наук, **Мигаль Юрий Федорович** (Южный научный центр Российской академии наук, главный научный сотрудник)

Защита диссертации состоится «**20**» **декабря 2019 г.** в **14⁰⁰** часов на заседании диссертационного совета ЮФУ01.01 по физико-математическим наукам (*специальность 01.04.15*) при Южном федеральном университете по адресу: 344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге 5, физический факультет, ауд.012.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке ЮФУ им. Ю. А. Жданова по адресу: г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж и на сайте: <http://hub.sfedu.ru/diss/announcement/3f999460-fc0e-40b3-82cc-15993b6af2ca/>

Автореферат разослан «___»_____2019 года

Отзыв на автореферат (в нем укажите дату, а также полностью свои фамилию, имя, отчество, учёную степень со специальностью, звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail) с заверенной подписью рецензента и печатью учреждения просим направлять в 2 экз. учёному секретарю диссертационного совета ЮФУ01.01 при ЮФУ по адресу: 344090, г.Ростов-на-Дону, ул. Андрея Сладкова, 178/24, МИИ ИМ, а также в формате .pdf – на e-mail: podkovyrina@sfedu.ru

Учёный секретарь

диссертационного совета

_____ Ю.С. Подковырина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Изучение изменений локальной атомной и электронной структуры компонент молекулярных систем в результате фотовозбуждения и в ходе фотохимических реакций важно как с фундаментальной точки зрения для понимания механизмов реакций на атомном уровне, так и для прикладных исследований, в силу значимости такой информации при разработке новых фотокатализаторов для производства водорода или, например, новых материалов для преобразования солнечной энергии в электричество. При исследованиях промежуточных состояний катализаторов в ходе фотохимических реакций чаще всего наиболее важным являются исследования в микросекундном диапазоне. Изменения локальной атомной и электронной структуры могут быть определены на основе анализа ближней тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения (международный термин XANES) [1]. Тем не менее, возможность определения структуры промежуточных состояния фотокатализаторов до проведения данной работы не была использована, что связано с недостаточной развитостью установок для измерения спектров поглощения в микросекундном диапазоне. Поэтому разработка методов измерения спектров рентгеновского поглощения в микросекундном диапазоне **является актуальной задачей.**

Кроме того, до проведения данного исследования, определение структуры промежуточных состояний катализаторов было ограничено недостаточным развитием алгоритмов и программного обеспечения для количественного определения локальной атомной структуры из спектров поглощения, измеренных с разрешением по времени. Поэтому разработка подходов и программного обеспечения для определения параметров локальной структуры из спектров XANES и исследования электронной структуры, используя этот метод, является актуальной задачей.

Разработка красителей имеющих в своем составе лишь недорогие и широко распространенные химические элементы, которые обладают большим временем жизни возбужденного состояния является важной задачей в силу их применения в солнечных батареях на красителях, фотоэлектрохимических ячейках и других устройствах для преобразования солнечной энергии [2]. В настоящее время имеется ясный запрос общества на разработку и внедрение технологий, использующих возобновляемые источники энергии, в частности, излучение солнца. Красители, представляющие собой координационные соединения, имеют большой потенциал в силу того, что их свойства, в частности время жизни фотовозбужденного состояния, могут быть настроены необходимым образом, изменяя лиганды металла. Тем не менее, эта возможность еще полностью не реализована в силу недостаточных знаний о структуре их фотовозбужденных состояний. Поэтому исследования механизмов, приводящих к уменьшению времени жизни фотовозбужденного состояния, **является актуальным.**

В последнее время появился большой запрос от общества на использование солнечной энергии для производства топлива, ввиду того что в долгосрочной перспективе необходимым является уход от ископаемого топлива и уменьшение выбросов парниковых газов [3]. Для того чтобы достичь этой цели

многообещающим является подход, основанный на имитации фотосинтеза и разработке молекулярных систем для расщепления воды и производства водорода. Чаще всего промежуточные состояния катализатора не могут быть изолированы для проведения структурных исследований. Поэтому большая часть информации об их структуре получается на основе теоретических расчетов, которые требуют экспериментальной проверки. Поэтому исследование механизмов фотохимических реакций по производству водорода является актуальной задачей.

Для того чтобы соединить краситель и катализатор в функционирующую систему могут использоваться две стратегии, многокомпонентная и супрамолекулярная. Если мостик в супрамолекулярной системе [4], который соединяет краситель и катализатор, выбран рационально, то можно на несколько порядков увеличить скорость переноса заряда в сравнении с соответствующей скоростью в многокомпонентной системе. Основной трудностью для при супрамолекулярной организации является обратный перенос заряда, который тоже может быть быстрым [5],[6], что значительно уменьшает общую производительность такого молекулярного устройства. Поэтому измерения скорости обратного переноса заряда в супрамолекулярных каталитических системах или их прототипах, селективно зондируя металлические центры красителя и катализатора, а также определение структуры таких систем при фотокаталитических условиях являются актуальными.

Развитие рентгеновской эмиссионной спектроскопии на синхротронных станциях с высокой интенсивностью пучка и появление рентгеновских лазеров на свободных электронах (эксплуатация European XFEL начинается в 2017 году), открывают возможности для использования малоинтенсивных эмиссионных линий, соответствующих переходам с валентных состояний на основной уровень, для исследования материалов, в частности, координационных соединений содержащих 3d металлы [7]. Чувствительность этих линий к таким эффектам, как например, протонирование лиганда до настоящего исследования не была изучена. Кроме того, важным является развитие рентгеновской эмиссионной спектроскопии с разрешением по времени на синхротронных источниках, так как такого рода эксперименты необходимы как первый шаг перед исследованиями на лазерах на свободных электронах. Поэтому исследования чувствительности эмиссионных спектров, соответствующих переходам с валентных состояний на основной уровень, и развитие рентгеновской эмиссионной спектроскопии с разрешением по времени являются актуальными задачами.

В соответствии с изложенным, целью настоящей работы являлось развитие рентгеновской спектроскопии поглощения и эмиссии для исследований с разрешением по времени молекулярных систем, их применение для исследования систем для преобразования солнечной энергии и фотокаталитического производства водорода, в частности изучение электронной и локальной атомной структуры вокруг атомов металла для некоторых красителей, супрамолекулярных систем содержащих донор и акцептор электронов и катализаторов для производства водорода. Для этого были решены следующие задачи:

1. Разработка методов для измерения спектров рентгеновского поглощения с разрешением по времени в микросекундном диапазоне и установки, реализующей эти методы и оптимизированной для разбавленных систем;

2. Разработка программного обеспечения для расчетов спектров рентгеновского поглощения и эмиссии на основе молекулярных орбиталей полученных в рамках теории функционала электронной плотности;

3. Исследование структуры фотовозбужденных красителей, содержащих атом меди с лигандами на основе фенантролина и определение причин влияния замещающих групп на позициях 2,9 фенантролина на время жизни фотовозбужденного состояния;

4. Исследование чувствительности L3 спектров рентгеновского поглощения 5d элементов к изменениям электронной структуры вызванным фотовозбуждением на примере красителя $[\text{Os}(\text{bpy})_2\text{dcbpy}]^{2+}$ (dcbpy= 4,4'-дикарбокси -2,2'-бипиридин, bpy= 2,2'-бипиридин);

5. Определение изменений локальной структуры красителя $\text{RuII}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2$ в результате фотоиндуцированного переноса заряда с красителя на наночастицу TiO_2 ;

6. Исследование переноса заряда в супрамолекулярных системах содержащий донор электронов с атомом Ru и акцептор с Co, изучение влияния молекулярного моста между ними, а именно tpphz = тетрапиридо(3,2-а:2'3'-с:3'',2''-h:2''',3'''-j) феназин и bmbpe =1,2-бис(4-метил-2,2'-бипиридил-4'-ил) этан, на скорость переноса заряда и его рекомбинации;

7. Исследование локальной структуры каталитических центров супрамолекулярных фотокатализаторов RuPt и RuPd, имеющих тетрапиридофеназин в качестве моста между металлами, в активной форме в ходе реакций производства водорода;

8. Определение локальной атомной структуры интермедиата катализатора кобалоксима в многокомпонентной системе, содержащей краситель, катализатор и переносчик электронов;

9. Исследование чувствительности спектров рентгеновской эмиссии к протонированию лигандов и к замещению атомов в первой координационной сфере металла на атомы с близкими атомными номерами;

10. Измерение спектров рентгеновской эмиссии с разрешением по времени для модельного соединения с фотоиндуцированным спиновым переходом на атоме Fe.

Научная новизна и практическая ценность. В данной работе *впервые* определена структура промежуточного состояния катализатора в многокомпонентной фотокаталитической системе методом XANES с разрешением по времени. *Впервые* определены параметры локальной атомной структуры фотовозбужденного комплекса на основе расчетов XANES в полном потенциале. *Впервые* исследован перенос заряда между двумя металлами в супрамолекулярной системе методом рентгеновской спектроскопии поглощения с разрешением по времени. *Впервые* определены изменения локальной атомной структуры происходящие при фотовозбуждении красителя в системе краситель-полупроводник на основе данных рентгеновской спектроскопии поглощения с разрешением по времени.

Разработанная установка, находящаяся в международном центре коллективного пользования (синхротрон SLS) не имеет аналогов ни в России ни в Европе и может использоваться международным научным сообществом, включающим российских ученых, для проведения измерений спектров рентгеновского поглощения с разрешением по времени в микросекундном диапазоне.

Разработанное программное обеспечение может использоваться для широкого круга задач связанных с расчетом спектров рентгеновского поглощения и эмиссии молекулярных систем.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Разработан метод определения локальной атомной структуры интермедиатов фотокаталитических реакций, основанный на измерениях спектров рентгеновского поглощения с разрешением по времени в микросекундном диапазоне и их последующего анализа на основе метода многомерной интерполяции;

2. Формирование эксимерного комплекса с пятикоординированным атомом Cu является причиной малого времени жизни возбужденного состояния $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$. Ограничение доступа растворителя к металлу используя замещения массивными группами на позициях 2,9 фенантролина является эффективным для увеличения времени жизни возбужденного состояния;

3. Перенос заряда в супрамолекулярных системах $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{-B-Co}(\text{bpy})_2]^5+$ происходит быстрее для жесткого молекулярного моста $\text{B}=\text{tpphz}$ чем при использовании более гибкого $\text{B}=\text{bmbpe}$, а состояние с разделенными зарядами имеет в первом случае большее время жизни, поэтому жесткий мостик является предпочтительным для применений требующих разделенных зарядов;

4. Фотовозбуждение комплекса $[\text{Pt}(\text{ppy})(\mu\text{-tBu}_2\text{pz})]_2$ приводит к формированию состояния с переносом заряда с металлов на лиганд, в котором расстояние Pt-Pt сокращается приблизительно на 0.2 Å, по сравнению с основным состоянием, а расстояние до соединяющих металлы пиразольных групп уменьшается более чем на 0.1 Å;

5. Co(I) интермедиат катализатора кобалоксима является единственным промежуточным состоянием катализатора, наблюдаемым в микросекундном диапазоне в изученной многокомпонентной системе, состоящей из красителя катализатора и переносчика электронов. Определена структура этого интермедиата, в которой атом кобальта выходит из плоскости формируемой лигандами dmg , а две молекулы ацетонитрила образуют с ним связь.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на следующих международных конференциях в форме устных докладов: 47th IUPAC World Chemistry Congress (Париж, 2019), The 17th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (Краков, 2018), Second International Solar Fuel Conference (Сан Диего, 2017), The 28th International Conference on Photochemistry (Страсбург, 2017), Faraday Discussion: Emerging Photon Technologies for Chemical Dynamics (Шефилд, 2014), European Symposium Current Challenges in Supramolecular Artificial Photosynthesis (Йена, 2014), The 15th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (Пекин, 2012), First International Conference on Ultrafast Structural

Dynamics (Лозанна, 2010), The 14th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (Камерино, 2009). Результаты также были представлены в форме лекций на международных летних школах: Summer School "Light to Chemical Energy Conversion 2016" (Дьяблере, 2016), Smart Nanomaterials and X-ray Optics 2015: Modeling, Synthesis and Diagnostics" (Постов-на-Дону, 2015), 10th Summer school on Condensed Matter research (Цуг, 2011), Short course on quantitative analysis of XANES (Ванкувер, 2010). В форме стендовых докладов результаты представлены на: The 39th International conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (Цюрих, 2016), The 16th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (Карлсруэ, 2015), 1st International Solar Fuel Conference (Уппсала, 2015).

Установка для измерения спектров рентгеновского поглощения с разрешением по времени использовалась рядом групп пользователей из Европы, США и России, включая группы из Университета Саутгемптона (Великобритания), Университета Амстердама (Нидерланды), Университета Бремена (Германия), Университета Пурдю (США), Южного Федерального Университета (РФ).

Публикации по теме диссертации. По материалам диссертации опубликовано 46 статей в отечественных и международных реферируемых изданиях, список которых приводится в конце автореферата.

Личный вклад автора. Установки для измерения спектров рентгеновского поглощения с разрешением по времени в микросекундном диапазоне на станции SuperXAS синхротрона SLS разрабатывались и реализовывались лично автором при технической поддержке сотрудников SLS.

Компьютерная программа ADFEmis для расчета спектров рентгеновского поглощения и эмиссии и программный комплекс FitIt 2.0 для анализа спектров XANES, измеренных с разрешением по времени, разрабатывались лично автором. Тестирование ADFEmis на модельных комплексах Ru и Os проводилось совместно с И. Альперовичем и К. Ломаченко (ЮФУ).

Все расчеты спектров XANES, полученных с разрешением по времени и расчеты спектров эмиссии соединений Mn и Cr проведены лично автором.

Постановка задач, анализ данных и формулирование основных выводов проводилась лично автором и обсуждалась для разных задач с L.X.Chen и X.Y.Zhang (ANL, США), А.В. Солдатовым (ЮФУ), J. Evans (Университет Саутгемптона, Великобритания), V. Sundstrom и S. Canton (Университет Люнда, Швеция), M. Nachtegaal, J van Bokhoven (PSI, Швейцария), V. Artero (CEA Франция), P. Glatzel (ESRF, Франция) и C Bressler (European XFEL, Германия). Измерения на синхротронах APS, ESRF и SLS проводились совместно с сотрудниками из групп упомянутых выше ученых.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, перечня основных результатов и выводов. Изложена на 295 страницах машинописного текста, включая 95 рисунков, 8 таблиц и список литературы, содержащий 318 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении показана актуальность темы, сформулированы цели и задачи работы, а также основные положения, выносимые на защиту, указана научная новизна, научная и практическая ценность полученных результатов.

Первая глава посвящена описанию установок для измерения спектров рентгеновского поглощения с разрешением по времени. Сначала проводится обзор методов, описанных в литературе. Среди них основным является метод возбуждение-зондирование с лазерным импульсом для возбуждения и рентгеновским импульсом для зондирования. На синхротронных источниках такой подход в основном применяется для экспериментов с разрешением по времени ~ 100 пс. Обсуждаются возможности, ограничения и современные тенденции для оптимизации данного подхода. Основным параметром, влияющим на эффективность метода, является соотношение между частотой следования лазерных импульсов и временем жизни фотовозбужденного состояния.

Далее приводится детальное описание установки для экспериментов методом возбуждение-течение-зондирование, разработанной автором. Основная идея метода состоит в использовании рентгеновского и лазерного пучков, сфокусированные на разных точках быстро текущей струи образца, чтобы достичь временного разрешения. Расстояние между пучками и скорость течения задают время задержки, тогда как фокусировка лазерного и рентгеновского пучков определяет временное разрешение. Данный подход позволяет проводить эксперименты во временном диапазоне от десятков до сотен микросекунд. Вопрос эффективности возбуждения детально обсуждается на основе теоретических оценок на примере многокомпонентной фотокаталитической системы. Временное разрешение метода зависит от распределения скорости течения образца, поэтому сравнивается влияние на разрешение по времени течения образца в капилляре или в свободной струе. Обсуждены параметры детекторов рентгеновской флуоресценции, которые влияют на эффективность метода. Сравниваются возможности использования рентгеновских эмиссионных спектрометров, полупроводниковых дрейфовых камер и лавинных фотодиодов в комбинации с фильтром и коллиматором.

В третьем разделе первой главы описывается установка для измерения спектров методом возбуждение-последовательное-зондирование, разработанная автором. Ее основными компонентами являются наносекундный лазер с частотой следования импульсов порядка 10 кГц и система регистрации данных, которая позволяет измерить полную информацию о кинетике без какого-либо сканирования задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами. Максимальное разрешение по времени, которого можно достичь методом возбуждение-последовательное-зондирование составляет 30 наносекунд. Далее в работе приводится аргументация по выбору лазерной системы, наиболее подходящей для экспериментов в области фотокатализа и описывается система регистрации данных. Ее главной особенностью является использование метода детектирования отдельных фотонов с маркировкой времени. Такой подход позволяет эффективно использовать весь поток рентгеновских фотонов на

синхротронной станции. При этом регистрируется время прилета и энергия каждого фотона, достигшего детектор рентгеновской флуоресценции с точностью 30 нс. Система может работать как синхронизировано с накопительным кольцом синхротрона, что необходимо при проведении экспериментов с самым высоким временным разрешением, так и асинхронно, что является предпочтительным при проведении экспериментов в микросекундном диапазоне. В качестве детекторов в установке могут использоваться как лавинные фотодиоды, так и полупроводниковые дрейфовые камеры. Последние обладают хорошим энергетическим разрешением. Измерения показали, что их временное разрешение составляет приблизительно одну микросекунду. В том случае если необходимо более высокое временное разрешение используются лавинные фотодиоды. Для них был разработан специальный коллиматор, который в комбинации с Z-1 фильтром позволяет эффективно избавляться от фона упругого рассеяния. В результате этого, измерения с низким уровнем шума возможны для образцов с низкими концентраций поглощающего атома порядка 1 мМоль/Литр. Для того чтобы проводить эксперименты в анаэробных условиях была разработана камера образца, совместимая со всеми элементами установки.

В четвертом разделе первой главы проведено сравнение результатов измерения спектров рентгеновского поглощения методами возбуждение-течение-зондирование и возбуждение-последовательное-зондирование. Сначала сравниваются первые версии установок, одна из которых реализована автором на станции SuperXAS синхротрона SLS (возбуждение-течение-зондирование), а вторая уже имелась на станции 11ID-D синхротрона APS (возбуждение-последовательное-зондирование). Анализ приведен на примере многокомпонентной системы содержащей краситель $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$, переносчик электронов $\text{MV}(\text{PF}_6)_2$ ($\text{MV} = \text{N,N'-диметил-4,4'-дипиридилий}$) и катализатор $\text{Co}(\text{dpgBF}_2)_2(\text{OH}_2)_2$ ($\text{dpgH}_2 = \text{дифенилглиоксим}$). Были измерены разностные спектры XANES за K- краем Co, а также кинетика в диапазоне до 3.7 мкс методом возбуждение-последовательное-зондирование и до 350 мкс методом возбуждение-течение-зондирование. Показано, что форма разностных спектров, полученная разными методами, почти идентичная. Также обсуждаются параметры, влияющие на амплитуду разностного спектра. Далее детально сравниваются параметры экспериментальных установок и условий эксперимента с точки зрения их влияния на уровень шума разностных спектров. Достаточно большой шум отдельных спектров, измеренных методом возбуждение-последовательное-зондирование, обусловлен несовпадением частот следования лазерного и рентгеновского импульсов, однако усреднение нескольких спектров по времени позволяет получить спектры с лучшим соотношением сигнала к шуму. Основным ограничивающим фактором на данном этапе проведения экспериментов методом возбуждение-течение-зондирование являлось использование Ge детектора, с низкой максимальной скоростью счета фотонов. В качестве заключительного элемента сравнения установок, реализованных на линии 11ID-D синхротрона APS и SuperXAS синхротрона SLS, рассматривается вопрос о деградации образца, происходящей в течение измерений спектров поглощения с разрешением по времени, требующих продолжительного облучения образца лазерным и

рентгеновским пучками. Из сравнения влияния доз рентгеновского и лазерного излучений на форму спектров можно заключить, что рентгеновское излучение является основным источником деградации образца, тогда как лазерное излучение вносит малый вклад в данных экспериментах. Для дальнейшей оптимизации установок для измерения методом возбуждение-течение-зондирование и при разработке установки возбуждение-последовательное-зондирование на линии SuperXAS синхротрона SLS мы постарались преодолеть основные ограничения, описанные выше. Тестирование было проведено для сходной многокомпонентной фотокаталитической системы, но с немного другим катализатором $\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2$ (dmgH_2 = диметилглиоксим). Оптимизация системы детектирования для метода возбуждение-течение-зондирование позволила измерить разностный спектр, имеющий в 4 раза меньшую амплитуду без существенного увеличения длительности измерений. Также показано, что, не смотря на существенно меньший поток падающих фотонов на станции SuperXAS синхротрона SLS в сравнении со станцией 11ID-D синхротрона APS, разработанные установки позволяет эффективно измерять спектры с разрешением по времени для разбавленных образцов в микросекундном диапазоне.

Вторая глава посвящена описанию методов анализа спектров поглощения XANES координационных соединений. Сначала проводится обзор методов расчета спектров XANES, опубликованных в литературе. Они классифицируются на базисные, в которых используется дискретный набор молекулярных орбиталей или атомных уровней, и безбазисные методы, которые стартуют с описания непрерывного спектра соединения. Далее описывается подход к расчетам спектров на основе метода молекулярных орбиталей, реализованный автором в программном комплексе ADFEmis. Для расчетов $L_{2,3}$ спектров поглощения 4d элементов важен учет спин-орбитального взаимодействия для конечного состояния. Поэтому метод позволяет использовать полностью релятивистские волновые функции (спиноры) в двукомпонентном приближении ZORA (международное сокращение для zeroth-order regular approximation) в рамках теории функционала плотности. Молекулярные орбитали, используемые в расчетах, получаются самосогласованным методом используя программный комплекс ADF [8,9]. Метод был протестирован для расчета $L_{2,3}$ спектров Ru в $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и L_3 спектров Os в OsCl_3 и $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{Cl}]^+$. Важно отметить, что ввиду использования дискретного набора орбиталей метод становится менее точным при увеличении энергии значительно за край рентгеновского поглощения, где электронные состояния имеют непрерывный спектр. Поэтому ключевым вопросом тестирования было понять, как далеко по энергии удастся продвинуться от края поглощения, используя данный подход. Показано, что, интегрируя вероятности переходов для нескольких сотен виртуальных молекулярных орбиталей, можно рассчитывать спектры поглощения в диапазоне до 25 эВ от края поглощения в хорошем согласии с экспериментом. Было исследовано влияния на спектры базисного набора, типа обменно-корреляционного функционала, метода оптимизации локальной структуры и учета остовой вакансии. Показано, что

абсолютно необходимым является использования большего базиса, такого как QZ4P.

Предложенный метод сравнивается с более распространенными методами расчета XANES, используя теорию полного многократного рассеяния (программный комплекс FEFF), и метод конечных разностей в полном потенциале (программный комплекс FDMNES). В случае $L_{2,3}$ спектров Ru как FDMNES, так и FEFF не позволяют воспроизвести различия L_2 и L_3 спектров, тогда как в релятивистских расчетах на основе молекулярных орбиталей эти различия описываются адекватно. Как FDMNES так и программные комплексы, использующие теорию полного многократного рассеяния, например FEFF [10], проводят достаточно грубую оценку энергии Ферми и включают параметр для варьирования, который описывает положение границы между занятыми и незанятыми состояниями. Варьирование этого параметра приводит к значительным изменениям интенсивности белой линии спектра, а иногда и ее формы. Напротив, подход, основанный на молекулярных орбиталях, не имеет этой неопределенности в силу того, что дискретные орбитали имеют четко определенное заполнение электронами. В целом, можно заключить, что использование молекулярных орбиталей является предпочтительным для описания структуры белой линии, формы самого края поглощения, тогда как метод конечных разностей дает немного более точное описание структур, которые находятся дальше за краем поглощения.

Второй раздел второй главы посвящен методам определения локальной атомной структуры из спектров XANES. Сначала приводится обзор методов, ранее опубликованных в литературе. Ввиду того что такие методы как правило основываются на расчетах XANES для различных структур и минимизации расхождения между теорией и экспериментом предлагается, что универсальный инструмент для определения структуры из спектров XANES должен позволять выбор того, какой использовать подход для расчета XANES для заданных структур. Кроме того, важно минимизировать число расчетов для различных структур исследуемого соединения. Далее приводится описание подхода для определения структуры из спектров XANES, реализованном в программном комплексе FitIt, разработанном нами ранее [11],[12]. Он включает в себя два шага: интерполяцию спектров как функций структурных параметров и минимизацию расхождения между теорией и экспериментом. Кратко описано приближение многомерной интерполяции.

В третьем разделе второй главы описываются методы анализ серий спектров, измеренных с разрешением по времени. Первый важным вопросом, который возникает при анализе таких данных, - какое количество промежуточных продуктов реакции вносят вклад в эти спектры. Второй вопрос - как выделить индивидуальные спектры промежуточных продуктов с наилучшей статистикой. На основе этих данных возможно дальнейшее определение структуры промежуточных продуктов реакции. Для того чтобы ответить на вопрос о количестве наблюдаемых промежуточных состояний мы используем метод анализа основных компонент (международный термин *principal component analysis* - PCA). Соответствующий алгоритм был реализован в программном комплексе FitIt. Для выделения спектров этих компонент могут использоваться физико-химические ограничения общего

характера (положительные значения коэффициентов рентгеновского поглощения для всех точек по энергии и для всех компонент; все точки в зависимостях весов спектров от времени должны быть в пределах от 0 до 1; каждая зависимость концентрации от времени должна иметь всего лишь один максимум для неосциллирующих реакций). В дополнение к этому возможно использовать данные, специфичные для исследуемой задачи, например, спектры образцов сравнения или данные о кинетике реакции, полученные другим методом. В программном комплексе FitIt мы реализовали алгоритм, при котором спектр промежуточного продукта, выделяемый из эксперимента, сравнивается с теоретическим спектром, рассчитываемым варьируя структурные параметры.

Предлагаемый метод был протестирован на численно смоделированном примере спектров комплекса Ni в ходе реакции активации одного из лигандов. Показано, что метод позволяет правильно определить количество промежуточных продуктов реакции. Применение только физико-химические ограничения общего характера недостаточно для выделения спектра промежуточного продукта даже в случае смеси из 3 спектральных компонент, две из которых известны. Применение подхода, использующего сравнение с теоретическими спектрами промежуточного продукта, зависящего от неструктурных параметров, позволяет найти единственное правильное решение.

Третья глава посвящена применению рентгеновской спектроскопии поглощения с разрешением по времени для исследования красителей. Во вводной части главы обсуждается, какие основные параметры красителей важны для их применения в фотокаталитических системах, какие методы используются для их исследования, и подчеркивается взаимодополняемость стандартных физико-химических методов и исследований методом рентгеновской спектроскопии поглощения.

Далее приводятся результаты исследования красителей на основе комплексов меди с лигандами на основе 1,10-фенантролина. Такие комплексы являются многообещающей альтернативой классическим красителям на основе рутения, так как они недорогие, предпочтительны с экологической точки зрения и содержат только широко распространенные на земле химические элементы [13], [14]. Они хорошо поглощают свет в голубой части спектра, сравнимо с тем, как это делают эталонные соединения Ru. Нами была исследована структура триплетного состояния в таких комплексах, характеризующихся переносом заряда с металла на лиганд. Сначала был проведен количественный анализ спектров XANES для комплекса $\text{Cu}(\text{dmp})_2^+$, (dmp =2,9 диметил-1,10-фенантролин) в сравнении с опубликованными ранее экспериментальными данными [15]. Для этого соединения время жизни возбужденного состояния в ацетонитриле составляет 1.7 нс. Для применений красителя в многокомпонентных фотокаталитических системах оно должно быть увеличено на несколько порядков.

Атом меди в центре красителя четырех-координированный с окружением близким к тетраэдрическому. После фотовозбуждения конфигурация валентных электронов меди – $3d^9$, поэтому вокруг металла происходят искажения типа Яна-Теллера, которые приводят к уплощению молекулы. Это в свою очередь упрощает

доступ молекул растворителя к центральной меди. Первый вопрос, который в связи с этим возникает, это приводит ли взаимодействие между растворителем и возбужденным комплексом к формированию эксимерного комплекса? Искажения типа уплощения можно частично блокировать, используя лиганды, вносящие пространственные ограничения [16],[17]. В качестве альтернативного способа можно использовать такие производные фенантролина, которые сделают сложным подход молекул растворителя к меди. Для того чтобы разработать более эффективные красители необходимо разобраться по какой причине время жизни зависит от растворителя и в зависимости от этого выбрать стратегию для того, чтобы увеличить время жизни триплетного состояния с переносом заряда с металла на лиганд. С использованием спектроскопии рентгеновского поглощения мы определили как изменения лигандов влияют на искажения геометрической структуры комплекса вызванные фотовозбуждением.

Для фотовозбужденного комплекса $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ мы рассмотрели ряд моделей: пятикоординированный комплекс с значительными искажениями уплощения, шестикоординированный комплекс и пятикоординированный комплекс с значительными искажениями типа качание. Расстояние от меди до ближайшего атома ацетонитрила варьировалось в больших пределах переходя от ситуации с почти несвязанной молекулой растворителя к ситуации с сильной координацией металла растворителем. Спектры, рассчитанные теоретически для нескольких моделей возбужденного состояния, и экспериментальные данные показаны на рисунке 1.

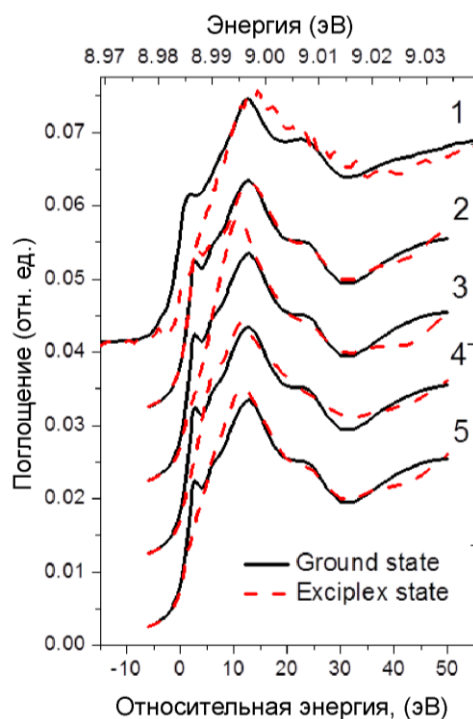


Рисунок 1 - Cu K-XANES спектры $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ для структуры основного состояния (сплошные черные линии) и различных структур фотовозбужденного состояния (красные прерывистые линии). Кривые 1 - экспериментальные данные, а 2-5 - теоретические. Прерывистая кривая 2 соответствует модели 1 с длинной связью Cu – $\text{N}_{\text{CH}_3\text{CN}}$; прерывистая кривая 3 - модели 2 с коротким расстоянием Cu – $\text{N}_{\text{CH}_3\text{CN}}$; прерывистая кривая 4 - модели 3 с коротким расстоянием Cu – $\text{N}_{\text{CH}_3\text{CN}}$, а кривая 5 - модели 1 с коротким расстоянием Cu – $\text{N}_{\text{CH}_3\text{CN}}$

Для расчетов, показанных кривыми 3-5, использовалась достаточно короткая длина связи Cu-ацетонитрил (2.0-2.2 Å, что соответствует координированию металла растворителем). В том случае, если расстояние между молекулой растворителя и медью большое (3.05 Å, что соответствует очень слабой

координационной связи) для всех моделей в расчетах получается достаточно интенсивный пик при относительных энергиях ~ 3 эВ (смотрите, например, кривые 2), что сильно отличается от экспериментальных наблюдений (кривые 1). Отсюда можно заключить, что растворитель находится в координационной сфере металла в возбужденном состоянии комплекса. При более детальном сравнении спектров можно заметить, что для 6-координированной модели (кривая 3) пик при энергии ~ 11 эВ намного более интенсивный, чем наблюдаемый в эксперименте. Плоская форма экспериментального спектра в интервале 15-28 эВ воспроизводится только в 5-координированной модели с искажениями типа качания (кривые 4). Поэтому модель 4 является наиболее вероятной.

Дальнейший анализ включал в себя уточнение этой модели и количественное определение параметров локальной структуры. Спектры, дающие наилучшее согласие с экспериментом, показаны на Рисунке 2, а соответствующие значения структурных параметров: расстояния Cu-N_{dmp}, 2.04 Å; Cu-растворитель, 2.0 Å; угол N_{CH₃CN}-Cu-C₂ ось dmp, 108°; и вращение dmp лигандов вокруг собственной оси симметрии 16°. Таким образом, было получено, что наиболее реалистичной моделью для [Cu(dmp)₂]⁺ в возбужденном состоянии является эксимерный комплекс с короткой связью Cu – ацетонитрил.

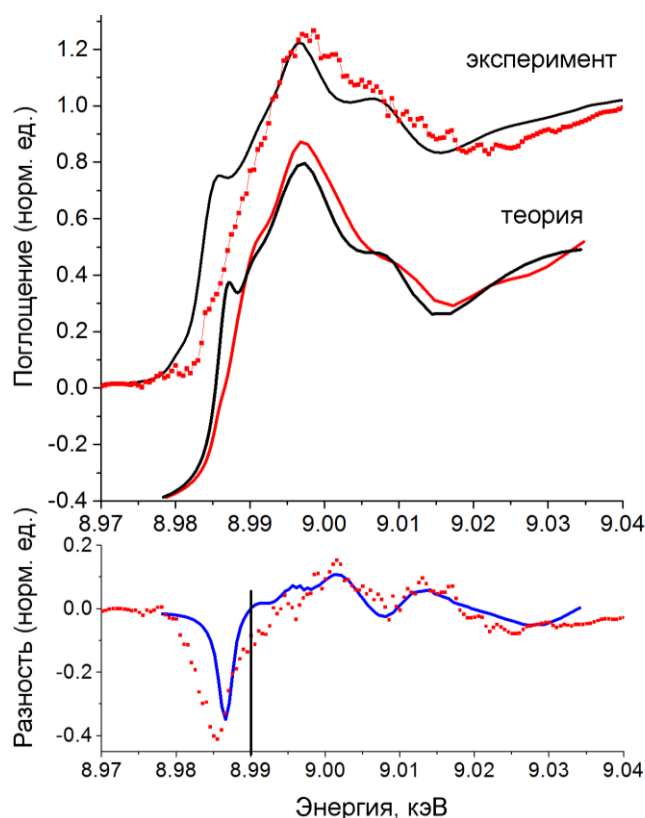


Рисунок 2 - Вверху: Экспериментальные и теоретические Cu K- XANES спектры [Cu(dmp)₂]⁺. Черные линии соответствуют спектру основного состояния, тогда как красные – возбужденному состоянию. Внизу: красными квадратами показан экспериментальный спектр [Cu(dmp)₂]⁺, соответствующий разнице возбужденного и основного состояний; синим – соответствующий теоретический разностный спектр

Похожий анализ спектров был проведен нами для [Cu(dbp)₂]⁺ (dbp = 2,9-ди-н-бутил-1,10-фенантролин) и [Cu(dbtmp)₂]⁺ (dbtmp = 2,9-ди-н-бутил-3,4,7,8-тетрамethyl-1,10-фенантролин) [18]. Длинные атомные цепочки на позициях 2 и 9 фенантролина затрудняют искажения типа качания. С другой стороны, по аналогии с [Cu(dmp)₂]⁺ можно представить похожую структуру эксимерного комплекса.

Такая модель была сконструирована и ее структура оптимизирована, используя теорию функционала электронной плотности, но соответствующий теоретический разностный спектр не согласуется с экспериментальным. Напротив, если разрешить искажения типа уплощения, то согласие между экспериментальными и теоретическими спектрами очень хорошее. Отсюда можно заключить, что длинные атомные цепочки в позициях 2 и 9 ограничивают доступ растворителя к медному центру и затрудняют соответствующие искажения типа качания. Время жизни возбужденного состояния $[\text{Cu}(\text{dbtmp})_2]^+$ в ацетонитриле 181 нс, что намного больше, чем тот же параметр для $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ (1.7 нс). Аналогичные результаты были получены для комплекса $[\text{Cu}(\text{dsbtmp})_2]^+$ (dsbtmp = 2,9-ди-сек-бутил-3,4,7,8-тетраметил-1,10-фенантролин). Время жизни возбужденного состояния для этого соединения становится еще больше: 1 мкс, а форма разностного спектра совпадает с той, которая наблюдалась для $[\text{Cu}(\text{dbtmp})_2]^+$. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что эффективной стратегией при разработке красителей с большим временем жизни является блокирование доступа растворителя к медному центру.

Следующий раздел третьей главы посвящен исследованию красителей на основе Os. Красители, содержащие тяжелые ионы металлов переходные элементы с электронной конфигурацией d^6 (в частности, Ru(II)), Ir(III), Os(II) и Re(I)), привлекают внимание благодаря уникальной комбинация таких свойств как химическая стабильность, поглощение света в широком диапазоне видимого спектра, восстановительные способности, люминесценция, большое время жизни возбужденного состояния и реакционная способность в возбужденном состоянии. В частности, красители на основе Os(II) способны поглощать фотоны низкой энергии, быстро переносить электроны на полупроводник как из синглетного состояния с возбужденными колебательными степенями свободы так и из релаксированного триплетного возбужденного состояния. Поэтому они применяются как материал для солнечных батарей на красителях.

Красители на основе осмия и меди похожи в том, что в обоих имеются возбужденные состояния с переносом заряда с металла на лиганд. Тем не менее, ряд их свойств, которые исследуются методами рентгеновской спектроскопии поглощения, в значительной степени отличаются. Os^{2+} обычно шести координированный, а структурные изменения, которые сопровождают электронные переход $\text{Os}^{2+} \rightarrow \text{Os}^{3+}$ являются очень малыми [19]. Os остаётся шести координированным и после фотовозбуждения, вследствие чего не появляется пространство для взаимодействия растворителя с металлическим центром. Ключевым вопросом в этом случае является то, как электронная структура меняется после фотовозбуждения, в частности, если какой-то сдвиг d- состояний Os и что представляют из себя молекулярные орбитали, которые вносят вклад в фотохимический процесс. Данная информация важна ввиду того, что детали структуры орбиталей и распределения заряда в молекуле контролируют перенос электрона между красителем и полупроводниковым акцептором. Далее в качестве примера Os(II) красителя мы рассмотрим $[\text{Os}(\text{bpy})_2\text{dcbpy}]^{2+}$.

Основные тенденции в изменении электронной структуры могут быть объяснены в модели октаэдрического поля лигандов. До фотовозбуждения ион Os

имеет электронную конфигурацию $5d^6$. Орбитали t_{2g} симметрии при этом полностью заполнены, а e_g орбитали свободны. В спектре основного состояния имеется один интенсивный пик (B) при энергии 10874.7 эВ, который соответствует переходу на e_g орбитали (рисунок 3). Возбужденное состояние комплекса характеризуется переносом заряда с металла на лиганд, что приводит к появлению дополнительной вакансии с симметрией e_g . Это является причиной появления дополнительного плеча (A'). На рисунке 4 мы привели некоторые важные молекулярные орбитали, которые вносят вклад в спектр красителя в возбужденном состоянии.

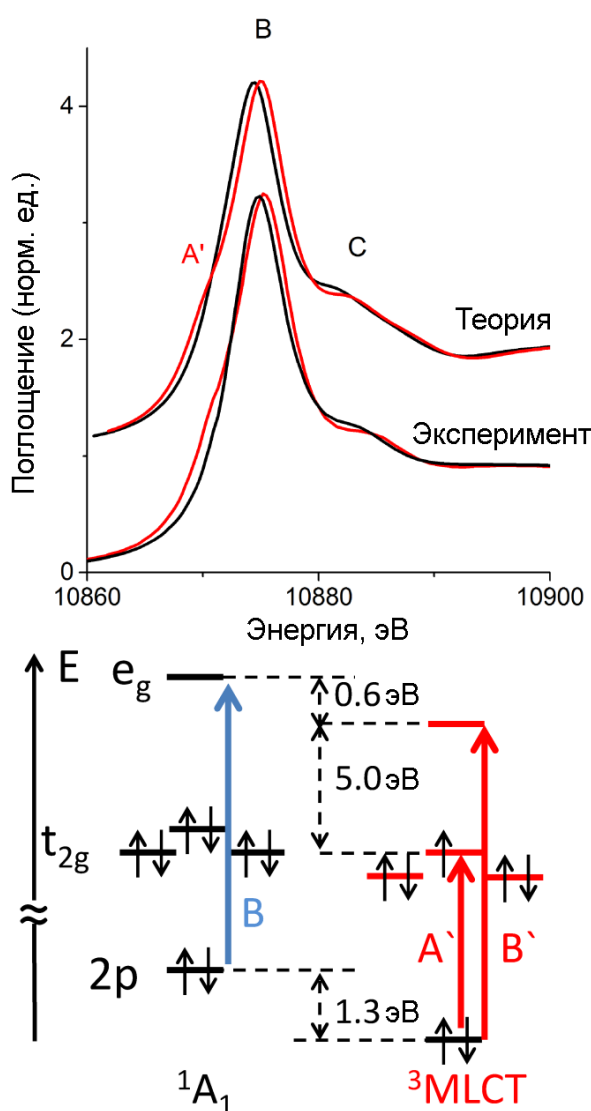


Рисунок 3- Вверху: Рассчитанные $Os\ L_3$ XANES спектры для основного (1A_1) (черная линия) и триплетного состояний с переносом заряда с металла на лиганд (красная линия) для $[Os(dcbpy)(bpy)_2]^{2+}$ сравниваются с экспериментальным спектром до (черная линия) и 400 пс после фотовозбуждения (красная линия). Внизу: Полученная на основе расчетов схема энергий молекулярных орбиталей, вовлеченных в $2p \rightarrow 5d$ переходы

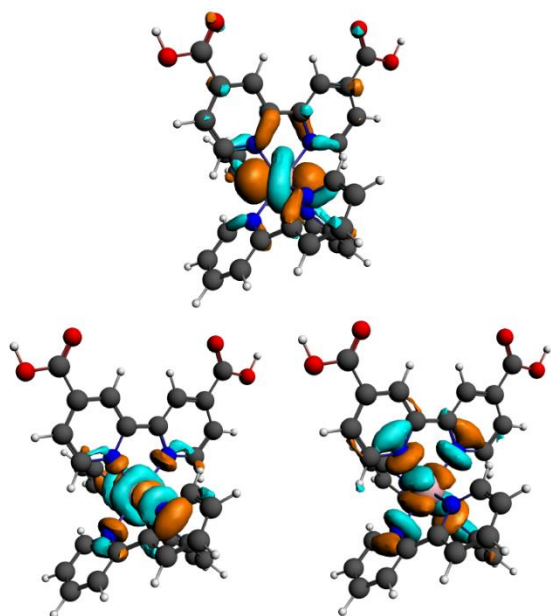


Рисунок 4 - Наиболее важные молекулярные орбитали, которые вносят вклад в особенность А' (вверху) и в главный максимум В (внизу) спектра возбужденного состояния красителя $[\text{Os}(\text{dcbpy})(\text{bpy})_2]^{2+}$

Основной максимум В спектра возбужденного состояния сдвинут относительно спектра основного состояния в сторону больших энергий (рисунок 3). Означает ли это, что e_g орбиталь в основном состоянии имеет более низкую энергию, чем в возбужденном? Чтобы ответить на этот вопрос, нами были проведены расчеты электронной структуры с использованием теории функционала плотности, реализованной в программном комплексе ADF [20]. Результаты этих расчётов представлены в нижней части рисунка 3. Мы получили, что как 2p так и 5d орбитали Os сдвигаются в сторону более низких энергий для спектра возбужденного состояния. Сдвиг для 2p уровней больше, чем для 5d, и поэтому белая линия рентгеновского спектра сдвигается в сторону больших энергий. Сдвиг 2p уровня обусловлен изменением его экранировки электронами с 5d.

Преимуществом подхода, основанного на теории функционала плотности, для расчётов XANES спектров является то, что он даёт возможность интерпретации данных на языке молекулярных орбиталей. Ни метод конечных разностей, ни теория полного многократного рассеяния не дают такой интуитивно понятной картины. Эти подходы позволяют лишь получить парциальные плотности электронных состояний различной симметрии. Другим преимуществом является то, что интенсивность особенности А' спектра возбужденного состояния, которая соответствует переходу на частично занятый уровень t_{2g} , рассчитывается без использования параметров. Это не представляется возможным с использованием методов конечных разностей и полного многократного рассеяния, для которых правильная интенсивность этой особенности может быть получена только путём ручного выставления уровня Ферми, являющегося параметром.

Далее приводятся результаты исследования комплексов $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2$ [где, dcbpy = bis(4,4'-дикарбокси -2,2'-бипиридин)] на диоксиде титана. Мы исследовали изменения локальной и электронной структуры красителя на основе Ru при фотоиндуцированном переносе заряда на наночастицы, что моделирует

процесс первоначального разделения заряда в солнечных батареях на красителях. Метод определения структуры основывался на приближении многомерной интерполяции спектров, как функций структурных параметров, и расчетах XANES методом полного многократного рассеяния.

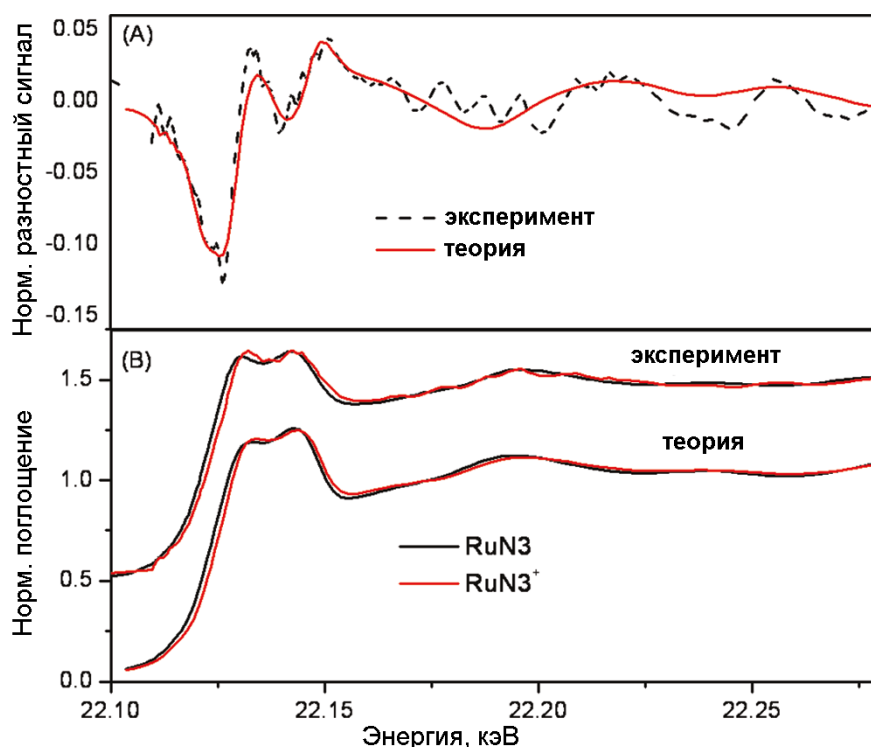


Рисунок 5- (А) Разностный XANES спектр RuN3 измеренный для времени задержки 50 пс (прерывистая черная кривая) и рассчитанный спектр для значений структурных параметров, дающих наилучшее согласие с экспериментом (сплошная красная кривая). (В) Измеренные и рассчитанные К- XANES спектры Ru в RuN3. Черные кривые соответствуют основному состоянию, а красные – фотоиндуцированному

На Рисунке 5 показаны разностный спектр, измеренный для времени задержки между импульсами возбуждения и зондирования 50 пс, в сравнении с расчетом, дающим наилучшее согласие с экспериментом. В нижней части Рисунка 5 (В) приведено сравнение соответствующих экспериментальных и теоретических спектров, которые довольно хорошо согласуются друг с другом. Из сравнения величин структурных параметры, соответствующих наилучшему согласию с экспериментом, со структурой основного состояния видно, что фотоиндуцированный перенос заряда приводит к различному отклику связей Ru с азотом различных лигандов. При переходе из основного состояния в состояние RuN3⁺/TiO₂⁻ среднее расстояние Ru-N(NCS) сокращается на ~0.06 Å, с 2.05 до 1.99 Å, тогда как длина связей Ru-N_{dcby} практически не изменяется.

Данное исследование расширило сферу применения метода рентгеновской спектроскопии поглощения методом возбуждение-зондирование с гомогенных систем на гетерогенные системы с переносом заряда через границу раздела краситель-полупроводник, что является важным и необходимым шагом при разработки солнечных батарей и гетерогенных катализаторов, и демонстрирует

потенциал метода для исследования связи структуры и функции при исследовании солнечных батарей и гетерогенных систем для искусственного фотосинтеза.

Четвертая глава посвящена применению рентгеновской спектроскопии поглощения с разрешением по времени для исследования комплексов, содержащих два металлических центра. Сначала приводятся результаты исследования супрамолекулярных систем, содержащих Ru центр, являющейся красителем и донором электронов и Co центр, который является акцептором (рисунок 6). Супрамолекулярный подход, при котором есть химическая связь между красителем и катализатором, является перспективным при разработке фотокаталитических систем в силу того, что позволяет на несколько порядков увеличить скорость переноса заряда в сравнении с соответствующей скоростью в многокомпонентной системе. В этом случае время переноса заряда находится в пикосекундном диапазоне [21],[22], и может быть еще короче. Отсюда следует, что время жизни возбужденного состояния красителя, являющегося частью супрамолекулярной системы, может быть значительно меньше, чем для многокомпонентных систем. Основной трудностью при супрамолекулярной организации является обратный перенос заряда, который тоже может быть быстрым [5],[6], что значительно уменьшает общую производительность такого молекулярного устройства. Благодаря избирательности по химическим элементам рентгеновская спектроскопия поглощения с разрешением по времени дополняет оптические методы измерений с разрешением по времени и позволяет определить эффективен ли перенос заряда между донором и акцептором электронов, а также исследовать изменения структуры, сопровождающие такой переход.

Нами было исследовано влияние молекулярного моста между Ru и Co центрами на скорость рекомбинации заряда.

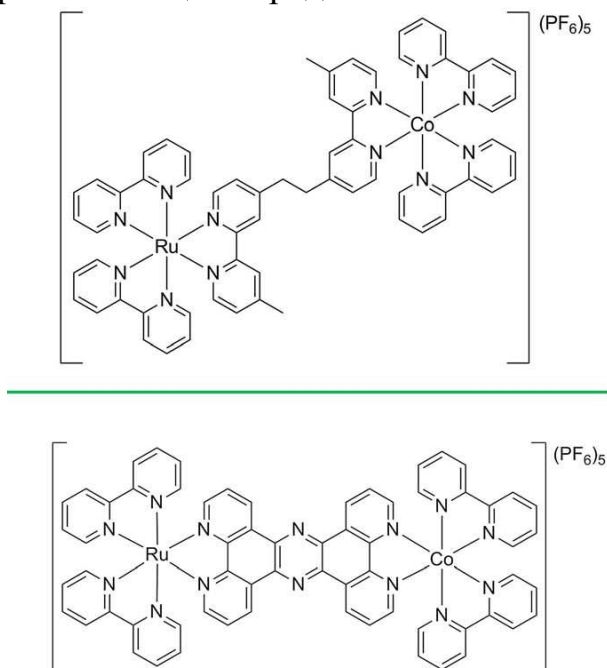


Рисунок 6 - Структура комплексов Ru~Co (вверху) и Ru=Co (внизу)

Измерения проводились вблизи *K*-края поглощения Co, тогда как свет поглощался только Ru центром. Результаты приведены на Рисунке 7.

Кинетика рекомбинации заряда описывается постоянной времени 45 ± 2 нс для $\text{Ru}=\text{Co}$ и всего лишь 13.4 ± 0.4 нс для $\text{Ru} \sim \text{Co}$. Принимая во внимание схожие значения разностей энергий основного и релаксированного состояния с разделёнными зарядами, идентичность спиновых и зарядовых конфигураций комплексов можно предположить, что различие во временах обратного переноса заряда имеют конформационное происхождение, которое, возможно, включает перестройку сольватной оболочки. В отличие от $\text{Ru}=\text{Co}$ комплекса, в соединении с гибким молекулярным мостиком не исключено сближение Ru и Co частей вследствие структурных флуктуаций, что ускоряет рекомбинацию заряда. Разделение донора и акцептора электронов на большее расстояние является предпочтительным для того, чтобы увеличить время жизни состояния с разделёнными зарядами. Жесткая архитектура $\text{Ru}=\text{Co}$ одновременно как помогает ультра-быстрому разделению заряда посредством непосредственного вовлечения электронных уровней локализованных на мостике, так и замедляет рекомбинацию заряда фиксируя расстояние и относительную ориентацию Ru красителя и Co центра. В итоге, выход фотоиндуцированного состояния, которое затем может использоваться для последующих химических реакций выше для супрамолекулярного комплекса с жестким молекулярным мостиком.

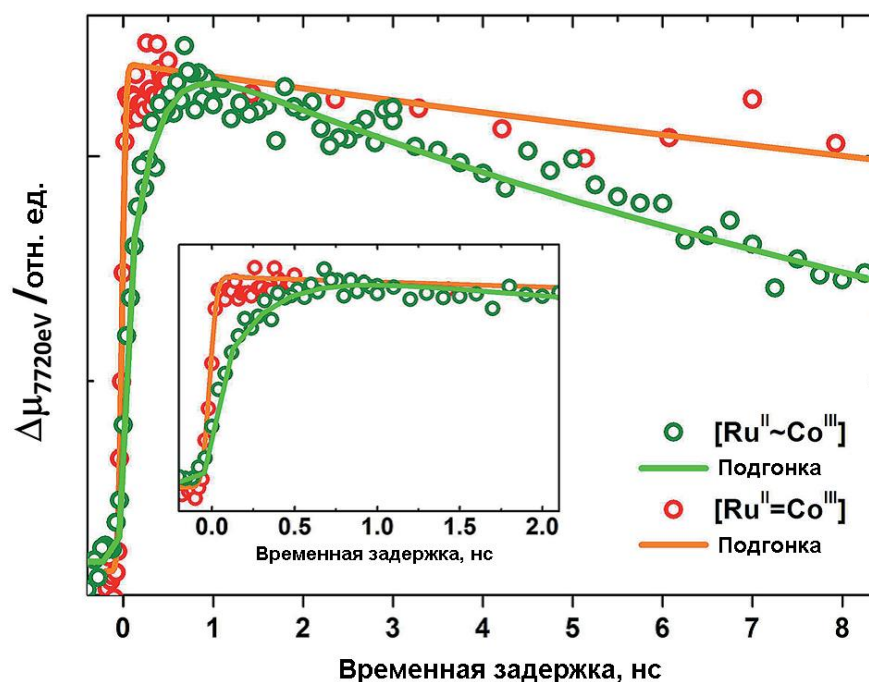


Рисунок 7 - Кинетика спектральных изменений, измеренная при энергии 7720 эВ, для $\text{Ru} \sim \text{Co}$ (зеленые окружности) и $\text{Ru}=\text{Co}$ (красные окружности), а также наилучшее описание этих данных в экспоненциальной модели для $\text{Ru} \sim \text{Co}$ (зеленая линия) и $\text{Ru}=\text{Co}$ (оранжевая линия). На вставке показаны данные для малых времен задержки. Длина волны лазерного возбуждения 527 нм

Что касается структурных изменений вокруг центра Co, дополнительный электрон на e_g уровне, который носит разрыхляющий характер, приводит к ослаблению связи между металлом и лигандом, что может вызвать удлинение связи

Co-N на ~ 0.2 Å. Влияние этого эффекта было продемонстрировано на основе расчетов спектров XANES. Для основного Co(III) состояния мы использовали структуру $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}$, полученную ранее методом рентгеноструктурного анализа [23]. В ней расстояние Co-N составляет 1.93 Å. Расчеты для такой модели находятся в хорошем согласии с экспериментом, что подтверждает правильность выбранного метода. При интерпретации разностного XANES спектра значение длины связи Co-N, которое даёт наилучшее согласие с экспериментом, составляло 2.11 Å.

Вторым типом соединений с двумя металлическими центрами были соединения с двумя одинаковыми атомами металла, в которых взаимодействие металл-металл определяется связывающими их молекулярными мостиками. В частности, исследовался комплекс $[\text{Pt}(\text{ppy})(\mu\text{-}^t\text{Bu}_2\text{pz})]_2$ (ppy=2-фенилпиридин $^t\text{Bu}_2\text{pz}$ =3,5-ди-tert-бутилпиразолат). Триpletное состояние с наименьшей энергией для циклометаллированного би платинового комплекса можно описать как перенос заряда с двух металлов на лиганд. Оно связано с переходом с $d\sigma^*$ на π^* орбиталь группы ppy. Уменьшение заполнения разрыхляющей σ^* орбитали увеличивает взаимодействие между атомами платины, приводя к более короткой связи метал-метал.

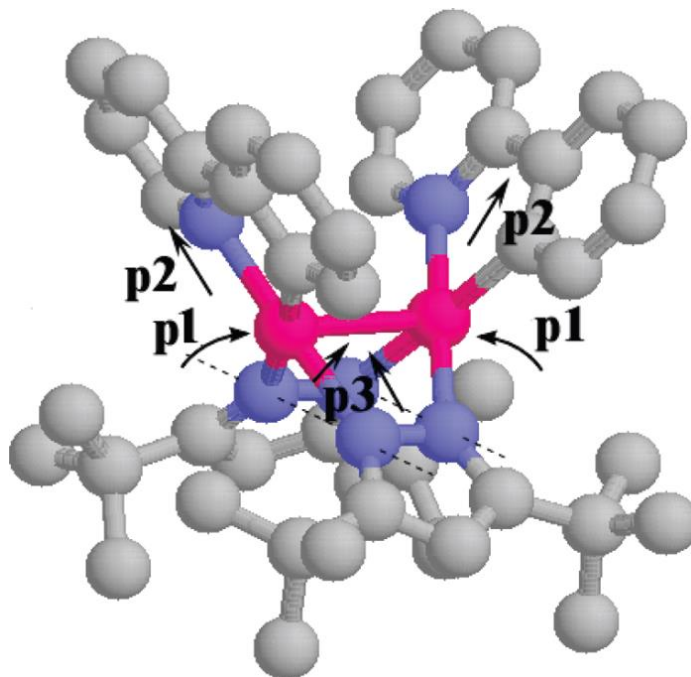


Рисунок 8- Структурные параметры, которые использовались при оптимизации разностных спектров XANES

Уточнение структуры возбужденного состояния проводилось, одновременно варьируя вес возбужденного состояния в спектре смеси с основным состоянием и структурные параметры. Минимизировалось расхождение между разностными спектрами фотовозбужденного и основного состояния, полученными экспериментально и теоретически. На рисунке 8 показаны структурные параметры, которые использовались в расчетах. Были протестированы 4 модели, во всех расстояние Pt-Pt сокращалось по сравнению с основным состоянием, однако пиразол и лиганды ppy двигались в различных направлениях. Экспериментально

наблюдаемые в разностных спектрах тенденции воспроизводились только в модели с одновременным сокращением расстояний Pt-N пиразола и увеличением длины связей Pt с атомами С и N лигандов рру. Далее было проведено уточнение значений этих параметров на основе количественного сравнения теоретических спектров с экспериментальными данными.

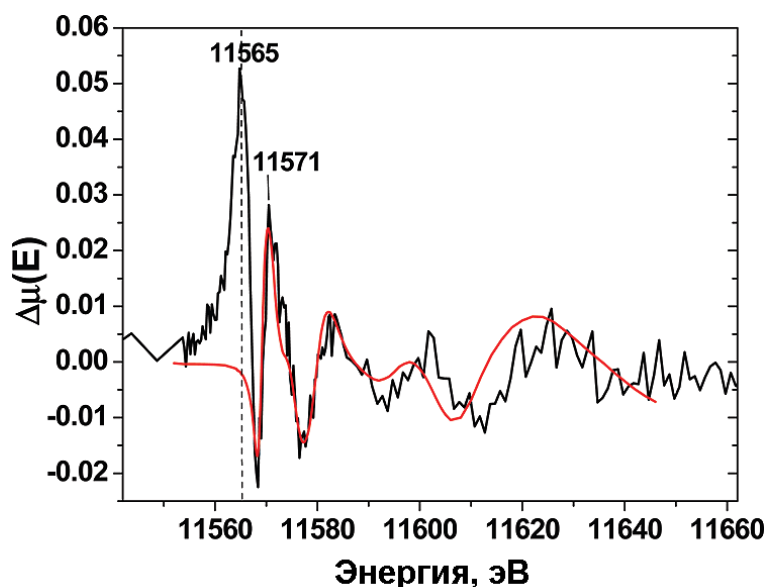


Рисунок 9 - Сравнение экспериментального (черная линия) и теоретического (красная линия) разностных L_3 XANES спектров Pt $[\text{Pt}(\text{ppy})(\mu\text{-tBu}_2\text{pz})]_2$, соответствующих переходу из основного в фотовозбужденное состояние

Экспериментальный разностный спектр, полученный при времени задержки 100 пс, сравнивается с теоретическим, дающим наилучшее согласие с экспериментом, на Рисунке 9. Первый положительный острый пик при энергии 11565 эВ в экспериментальном разностном спектре появляется вследствие переходов с 2р уровня на 5d орбиталь, которая становится незанятой в результате возбуждения лазерным импульсом. Этот пик не воспроизводится в теоретических расчетах вследствие того, что все неструктурные параметры, включая энергию Ферми, были абсолютно одинаковы для основного и фотовозбужденного состояний. Вследствие этого, первый пик был исключен из рассмотрения при минимизации расхождения теория-эксперимент. Ограничения на неструктурные параметры необходимы, чтобы избежать слишком большого числа параметров, одновременное варьирование которых может приводить к нереалистичным результатам. Таким образом, только те особенности спектра, которые имеют структурное происхождение, использовались при минимизации расхождения между экспериментальными данными и теоретическим спектром с применением метода многомерной интерполяции. В результате минимизации расхождения между теоретическими и экспериментальными разностными спектрами XANES за L_3 - краем Pt мы получили, что расстояние Pt-Pt уменьшается приблизительно на 0.2 Å в триплетном возбужденном состоянии, что коррелирует с предсказаниями методом теории функционала электронной плотности.

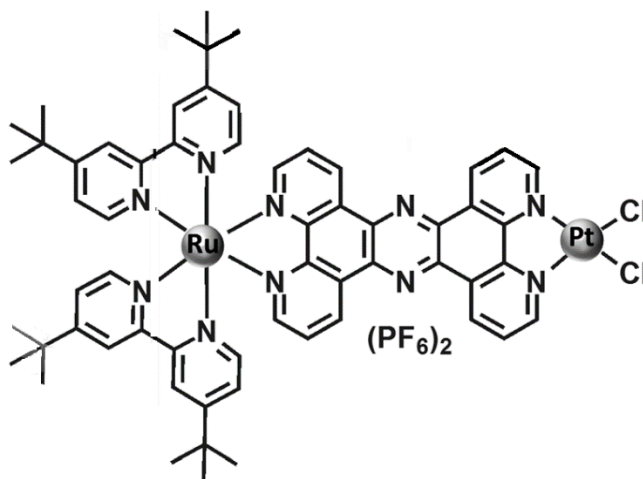


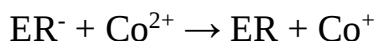
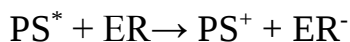
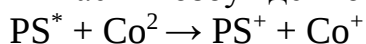
Рисунок 10 - Структура фотокатализатора RuPt. RuPd идентичен RuPt с заменой только атома Pt на Pd

В заключительной части четвертой главы приводятся результаты исследования структуры супрамолекулярных фотокатализаторов RuPt RuPd показанных на Рисунке 10. При их облучении светом видимого диапазона, при наличии расходуемого донора электронов, происходит каталитическое выделение молекулярного водорода [24]. В литературе для ряда родственных соединений с центрами Ru и Pd или Pt шло обсуждение, работают ли такие системы как молекулярные катализаторы при фотокаталитических условиях, или происходит разрушение их структуры с формированием коллоидных наночастиц. Мы исследовали этот вопрос, проводя измерения за *K*-краем Pd и *L*₃ краем Pt при облучении образца постоянным источником света от 5 минут до 19 часов.

Показано, что спектр RuPd заметно изменяется в течение первых десятков минут облучения светом. Его спектр при этом становится все более похожим на спектр металлического Pd. RuPt при каталитических условиях ведет себя совсем по-другому. *L*₃ XANES спектры Pt не изменяются в ходе каталитической реакции. Даже после 6 часов облучения светом при каталитических условиях форма XANES спектра катализатора идентична спектру образца сравнения [(bpy)PtCl₂]. Таким образом, показано, что RuPd быстро перестраивается в течение первых 35 минут с появлением металлоподобных центров, тогда как RuPt обладает высокой стабильностью в ходе катализа, сохраняя окружение атома Pt типа N-N-Cl-Cl. В ходе количественного анализа серии Pt *L*₃ спектров методом анализа основных компонент (РСА) выявил только одну статистически значимую компоненту в пределах предела детектирования 10-12%, тогда как в случае *K*-спектра Pd таких компонент две. Более того, сравнение спектров образцов сравнения [(bpy)MCl₂] (M=Pd или Pt) и соответствующих металлических фольг показывает, что они достаточно сильно отличаются, что позволяет определять тип окружения металла катализатора с высокой чувствительностью.

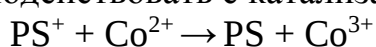
В **пятой главе** приведены результаты исследования многокомпонентных систем, в которых краситель и катализатор не связаны химической связью. Сначала исследуется перенос заряда от фотовозбужденного красителя к катализатору для системы, состоящей из красителя Ru(bpy)₃²⁺, катализатора [Co(dpgBF₂)₂] и переносчика электронов MV²⁺, растворенных в ацетонитриле в присутствии

электролита NBu_4PF_6 (NBu_4 – тетрабутиламмоний). В начальном состоянии степень окисления металла катализатора 2^+ . Основным процессом, который ожидался это перенос электрона с возбужденного красителя (PS^*) либо напрямую, либо, что более вероятно, посредством переносчика электронов (ER), в данном случае MV^{2+} , который гасит возбужденное состояние красителя:



При этом атом кобальта восстанавливается.

Однако возможен и дополнительный процесс. После того, как возбужденное состояние красителя погашено, окисленная форма красителя может напрямую взаимодействовать с катализатором, в результате чего атом кобальта окисляется:



Целью нашего исследования было определить наблюдаются ли оба этих процесса, или формируется только один из интермедиатов. Кроме того, интерес представляло определение структуры интермедиатов. Исследование проводилось методом рентгеновской спектроскопии поглощения с разрешением по времени в микросекундном временном диапазоне. Измерения проводились на станции SuperXAS синхротронного источника SLS, методом возбуждение-последовательное-зондирование, как описано в первой главе.

Показано, что разностные спектры, измеренные для разных времен задержки имеют очень схожую форму, что говорит о том, что наблюдается только одно новое состояние образца в ходе облучения светом фотокаталитической системы. Такой же результат был получен при количественном рассмотрении набора спектров поглощения, содержащего 200 спектров соответствующих различным временам задержки, методом анализа основных компонент (PCA). Положительный знак разностного XANES сигнала в области скачка поглощения (7715-7730 эВ) является признаком восстановления кобальта. Поэтому можно заключить, что Co(I) является единственным интермедиатом, образующимся в многокомпонентной системе во временном интервале 0.5-100 мкс.

Чтобы определить структуру интермедиата Co(I) сначала были рассмотрены 3 модели: модель 1 - пятикоординированная с окружением типа квадратная пирамида. В ней связь металла с растворителем короткая, с расстоянием Co-N 1.97 Å а сам атом Co смещен из плоскости, формируемой 4 атомами азота лигандов на 0.27 Å. Молекула ацетонитрила ориентирована почти перпендикулярно плоскости основания пирамиды с углом Co-N-C составляющим 174 градуса. Модель 2 - четырехкоординированная. В ней обе молекулы растворителя ориентированы группами CH_3 к атому Co , так что расстояния Co-C значительны: 3.7 Å и 4.8 Å. Модель 3 интермедиата Co(I) была сконструирована, стартуя с модели начального Co(II) состояния, имеющей разупорядоченную ориентацию молекул растворителя около металла. При этом одна из молекул растворителя была смещена от атома Co так, чтобы расстояние до нее составляло 2.18 Å, в то время как вторая молекула

растворителя была зафиксирована на расстоянии 2.06 Å. В дополнение к этому, атом Со был выдвинут из плоскости на 0.14 Å.

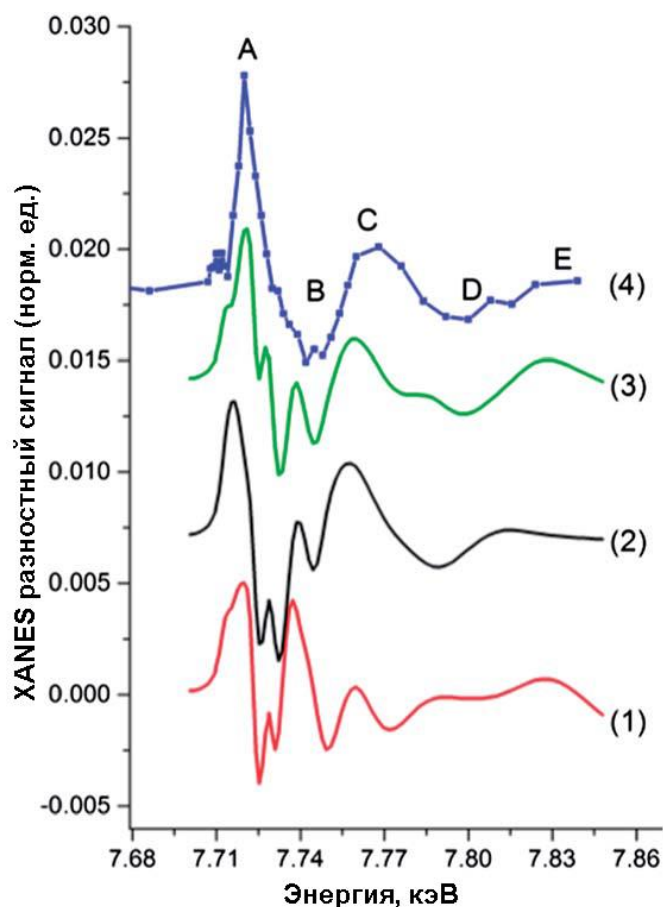


Рисунок 11- Разностный спектр рентгеновского поглощения, соответствующий переходу из Co(II) в Co(I) состояние. Приведены расчеты для различных моделей состояния Co(I): рентгеноструктурная модель – красная кривая (1), модель полученная оптимизацией методом теории функционала плотности – черная кривая (2), модель с не очень большим выходом Со из плоскости и разупорядоченными молекулами растворителя – зеленая кривая (3). Экспериментальные данные для многокомпонентной фотокаталитической системы с катализатором $\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2$ – синяя кривая (4)

На рисунке 11 мы сравниваем теоретические разностные спектры, рассчитанные для этих трех моделей, с экспериментальными данными, полученными методом возбуждение-последовательное-зондирование. Как видно, наилучшее согласие с экспериментом получено для модели 3, однако необходимо ее дальнейшее уточнение, чтобы получить количественное согласие с экспериментом.

На следующем этапе мы провели количественное моделирование спектров XANES, стартуя с модели 3 и варьируя структурные параметры. Мы варьировали 4 параметра: r_1 and r_2 это расстояния между Со и молекулами растворителя. Они варьировались в пределах 2.00-1.85 Å и 2.00-2.15 Å соответственно. Параметр r_3 соответствует смещению атома Со из плоскости, образованной атомами N групп dmg^{2-} и такие смещения были получены вращая группы dmg^{2-} так, чтобы изменялся угол между растворителем, Со и осью симметрии C_2 групп dmg^{2-} . Такое смещения

из плоскости было в пределах 0.0 - 0.3 Å. Параметр r_4 это расстояние между Co и атомами N групп dmg^{2-} , которое варьировалась от 1.85 Å до 1.93 Å. При поиске оптимальных значений параметров, дающих наилучшее согласие с экспериментом, использовался метод многомерной интерполяции. Получены расстояния Co-N(dmg^{2-}) 1.88 Å, длины связи Co-N(CH_3CN) 2.00 Å и 2.11 Å, а смещения атома Co из плоскости - 0.08 Å. Таким образом, одна из связей с растворителем остается практически неизменной по сравнению с Co (II) состоянием, тогда как другая становится немного слабее.

В данной главе приведены также исследования того, являются ли различными структуры интермедиатов, которые формируются на коротких, микросекундных временах и состояний катализатора с такой же степенью окисления металла, которые могут быть накоплены в присутствии расходуемого донора электронов в растворе. В качестве системы, в которой происходит накопление Co(I), мы исследовали смесь Co(III) кобалоксима как катализатора, эозина Y, в качестве красителя, триэтаноламина как расходуемого донора электронов в растворе ацетонитрила. Показано, что Co(III) состояние в течение первых минут облучения системы светом восстанавливается до Co(II) состояния, практически неотличимого методом XANES от $\text{Co}(\text{dpgBF}_2)$. Однако, Co(I) состояние, которое накапливается при более длительном облучении, имеет структуру сильно отличающуюся от описанного выше интермедиата, что видно по сдвигу пика разностного спектра с 7720 до 7725 эВ. Это показывает важность определения структуры интермедиатов, используя методы, обладающие разрешением по времени.

В **шестой главе** приводятся результаты проведенного нами развития рентгеновской эмиссионной спектроскопии для исследования координационных соединений. После вводного раздела о преимуществах этого метода описаны спектрометры для измерения эмиссионных спектров, используемые на станции SuperXAS синхротрона SLS. Один из них работает по схеме Йогана, а другой - вон Хамоса [25,26]. Приведены результаты измерения энергетического разрешения спектрометров, сравниваются преимущества использования каждого из них для различных приложений.

В следующем разделе описывается реализованный автором метод расчета спектров эмиссии, соответствующим переходам с валентных уровней на остоновый. Он базируется на расчете вероятностей перехода, используя молекулярные орбитали, полученные программным комплексом ADF. Предлагаемый подход сравнивается с расчетами спектров, используя теорию полного многократного рассеяния.

Для того чтобы более детально исследовать чувствительность спектров и проинтерпретировать их в терминах молекулярных орбиталей мы провели расчеты спектров XES, используя описанный выше подход. Были исследованы 3 комплекса Mn: $[\text{LMn}(\text{acac})\text{N}_3]\text{BPh}_4$, $[\text{LMn}(\text{B}_2\text{O}_3\text{Ph}_2)(\text{ClO}_4)]$, и $[\text{LMn}(\text{acac})\text{N}]\text{BPh}_4$

где L = 1,4,7-триметил-1,4,7-триазадициклононан, acac = анион 2,4-пентандиоата, $\text{B}_2\text{O}_3\text{Ph}_2$ = дианион 1,3-дифенил-1,3-дибор-2-оксопропан-1,3-диолат.

Их структура была ранее определена рентгеноструктурным методом [27,28] и показана на рисунке 12. Формальная степень окисления Mn – 3+ для $[\text{LMn}(\text{асас})\text{N}_3]\text{BPh}_4$ и $[\text{LMn}(\text{B}_2\text{O}_3\text{Ph}_2)(\text{ClO}_4)]$ и 5+ для $[\text{LMn}(\text{асас})\text{N}]\text{BPh}_4$. На рисунке 13 мы сравнили экспериментальные спектры, измеренные соавторами [29], и результаты расчетов для исследуемых трех комплексов. В целом, форма экспериментальных спектров хорошо воспроизводится в теоретических расчетах, что доказывает применимость предлагаемого вычислительного подхода.

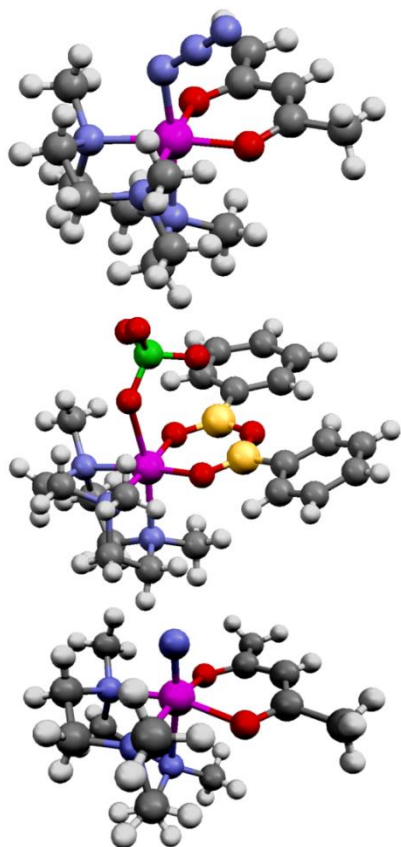


Рисунок 12 - Структуры $\text{LMn}(\text{асас})\text{N}_3]\text{BPh}_4$ (вверху), $[\text{LMn}(\text{B}_2\text{O}_3\text{Ph}_2)(\text{ClO}_4)]$ (посередине) и $[\text{LMn}(\text{асас})\text{N}]\text{BPh}_4$ (внизу). Атомы С показаны черным, О - красным, N - синим, В- желтым, Cl - зеленым, Н - серым и Mn - сиреневым

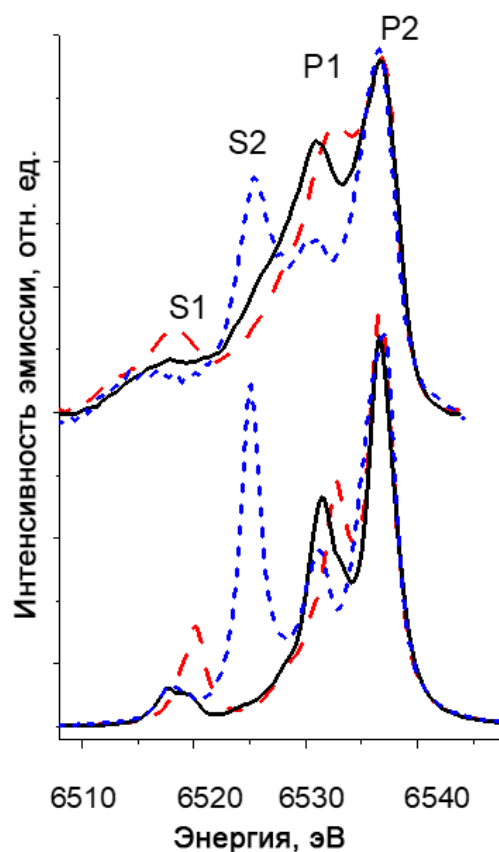


Рисунок 13 - Экспериментальные (вверху) и теоретические (внизу) спектры рентгеновской эмиссии, соответствующие переходам с валентных на остоный уровни. Спектры $[\text{LMn}(\text{асас})\text{N}_3]\text{BPh}_4$ показаны сплошной черной линией, $[\text{LMn}(\text{B}_2\text{O}_3\text{Ph}_2)(\text{ClO}_4)]$ – красной прерывистой, а $[\text{LMn}(\text{асас})\text{N}]\text{BPh}_4$ – синим пунктиром

Далее мы исследовали чувствительность спектров рентгеновской эмиссии, соответствующих переходам с валентных на остоные уровни к протонированию лиганда и замене атомов в первой координационной сфере на атомы с близким атомным номером. Известно, что такого рода эффекты затруднительно наблюдать методом рентгеновской спектроскопии поглощения. Исследование проводилось на

примере серии модельных соединений Mn: $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NH}_2]^+$ и $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NH}_3]^{2+}$. Для проведения детального сравнения использовались как модели, в которых структура была оптимизирована методом теории функционала плотности, так и модели, в которых расстояния металл-лиганд зафиксированы.

На рисунке 14 показано сравнение XES и XANES для $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$ и $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NH}_2]^+$ для обоих вариантов геометрии молекул. Начнем с обсуждения спектров комплексов с оптимизированной структурой. В спектре XES $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ наблюдается 3 пика S1, P1 and P2 (см. левую верхнюю часть рисунка 14). При сравнении со спектром $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$ видно, что наблюдается расщепление пиков в области низких энергий (S1 и S2) в том случае, если молекула H_2O заменяется группой OH^- . В спектре $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NH}_2]^+$ наблюдается новая особенность P3 в области более высоких энергий в добавление к расщепленной особенности S1 и S3. В соответствующих спектрах XANES (правая верхняя часть Рисунка 14) наблюдаются явные различия между $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и двумя другими модельными соединениями. При этом XANES спектры $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$ и $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NH}_2]^+$ похожи, а различия наблюдаются лишь в предкраевой области. Все спектры XANES для структур с зафиксированными расстояниями Mn - лиганд (внизу справа Рисунка 14) остаются практически неизменными при замене одного из лигандов, тогда как в спектрах XES появляются дополнительные особенности, которые зависят от типа лиганда. Положение пиков в эмиссионных спектрах почти не зависят от межатомных расстояний, меняется лишь их интенсивность. В этом состоит фундаментальное различие со спектрами рентгеновского поглощения. Межатомные расстояния влияют на форму К- края поглощения, тогда как пики рентгеновской эмиссии отражают тип лиганда и локальную симметрию. В силу этого спектры рентгеновской эмиссии, соответствующие переходам с валентных уровней на остоновый могут использоваться для определения различий лигандов даже если он находится в том же положении в пространстве.

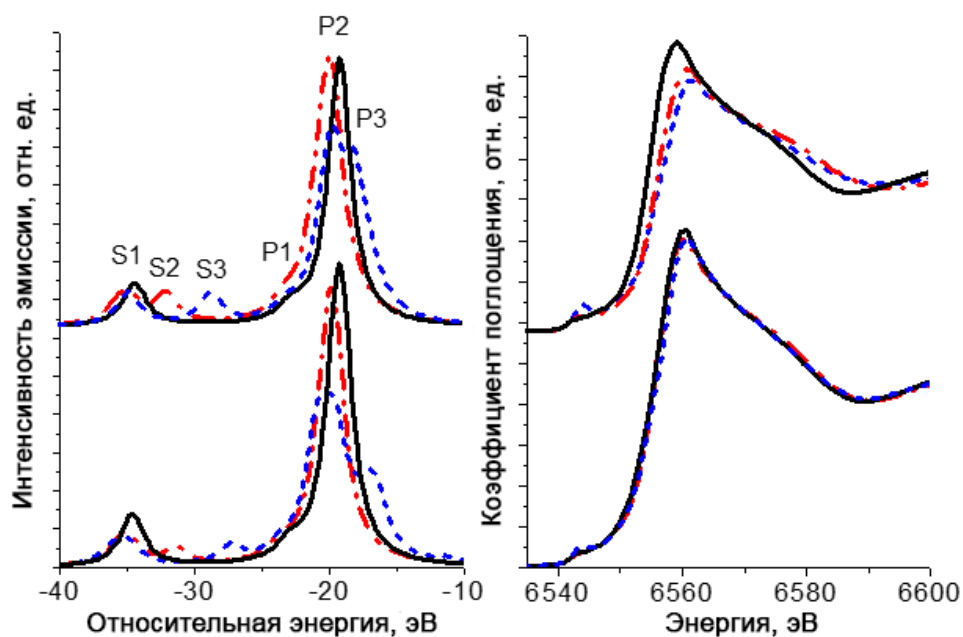


Рисунок 14 - Теоретические рентгеновские эмиссионные спектры, соответствующие переходам с валентных на основной уровни (слева) и спектры XANES (справа) для $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (сплошная черная линия), $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$ (красная линия точка-тире) и $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NH}_2]^+$ (синий пунктир). Сверху показаны спектры для оптимизированных локальных структур, а снизу – для структур с зафиксированными расстояниями металл – лиганд.

В последнем разделе приводятся результаты одного из первых экспериментов по измерению спектров рентгеновской эмиссии с разрешением по времени в пикосекундном диапазоне. Измерения проводились для модельного соединения $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$. Эксперимент был проведен, используя ондулятор линии ID26 синхротрона ESRF. До этой работы удавалось лишь измерить 9 точек эмиссионного спектра с не очень хорошей статистикой, а ее накопление для каждой из точек занимало порядка 8 часов [30], тогда как после нашей работы, показывающей возможность такого типа экспериментов, измерения эмиссионных спектров с разрешением по времени были проведены на синхротронах [31,32] и на лазерах на свободных электронах [33–35].

Ключевыми элементами, позволившими провести эксперимент рентгеновской эмиссии с разрешением 100 пс, на станции ID26 синхротрона ESRF являются: i) высокая интенсивность падающего на образец рентгеновского излучения, благодаря использованию ондулятора в качестве источника излучения ii) использование лазера с большой частотой следования импульсов для фотовозбуждения iii) использование режима работы накопительного кольца синхротрона с небольшим количеством импульсов, но высокой интенсивностью каждого из них.

На рисунке 15 показаны разностные $K\alpha$ спектры, полученные методом возбуждение-зондирования измеренные для водного раствора $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ и статический разностный сигнал между спектрами образцов сравнения, имеющими высокоспиновую и низкоспиновую конфигурации.

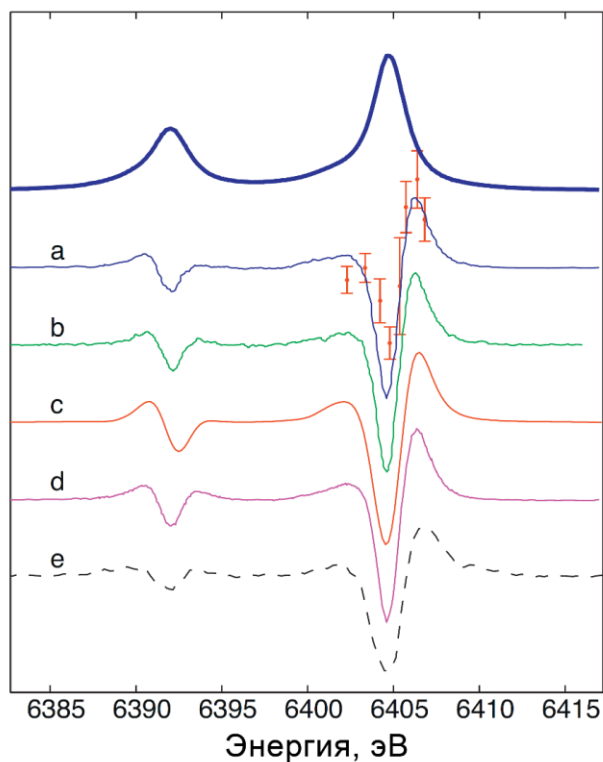


Рисунок 15 - К α спектры водного раствора низкоспинового состояния $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (верхняя жирная синяя линия, масштабирована) и эмиссионные разностных спектры, соответствующие переходу из низкоспинового в высокоспиновое состояние: (а) спектр полученный методом возбуждение-зондирования для $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, измеренный на синхротроне APS на линии 7-ID (время задержки 80 пс); для сравнения точками с указанными погрешностями показаны опубликованные в литературе данные [30]. (б) Спектр, полученный методом возбуждение-зондирования для $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ измеренный на синхротроне ESRF на линии ID26 (время задержки 77 пс). (с) Разностный спектр, рассчитанный методом атомных мультиплетов с учётом переноса заряда, между высокоспиновым и низкоспиновым состояниями иона Fe^{2+} в симметрии Oh опубликованный в [30]. (д) Разность между спектрами высокоспинового комплекса $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ и низкоспинового комплекса $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$. (е) Разностный спектр полученный для $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ при изменении спинового состояния, варьируя температуру образца от комнатной (высокоспиновая форма) до 80 K (низкоспиновая форма).

Таким образом, продемонстрирован успешный переход от статической рентгеновской эмиссионной спектроскопии к ее динамической разновидности и применение такого подхода для исследования фотоиндуцированных спиновых переходов в комплексах Fe(II). Результаты показывают эффективность и надёжность предложенного метода измерений, базирующегося на комбинации рентгеновского спектрометра в комбинации с лазером с высокой частотой следования импульсов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методы возбуждение-последовательное-зондирование и возбуждение-течение-зондирование являются эффективными для измерения спектров рентгеновского поглощения в микросекундном диапазоне для молекулярных фотокаталитических систем.

2. При анализе серий спектров, полученных с разрешением по времени, подход, основанный на комбинации метода основных компонент (PCA), многомерной интерполяции спектров как функций структурных параметров и *ab-initio* расчетов XANES позволяет определять величины нескольких структурных параметров для промежуточных продуктов реакций.

3. Определена структура комплекса $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ в возбужденном состоянии, которая представляет собой эксимерный комплекс с короткой связью Cu – ацетонитрил (2.0 Å) и значительными искажениями ориентации лигандов типа качания (угол $\text{NCH}_3\text{CN-Cu-C2}$ ось dmp, 108°).

4. Эффективной стратегией при разработке медных красителей с лигандами на основе фенантролина, имеющими большее время жизни триплетного возбужденного состояния, является блокирование доступа растворителя к медному центру используя замещение на позициях 2,9 фенантролина.

5. Сдвиг белой линии L3 спектра рентгеновского поглощения Os в $[\text{Os}(\text{bpy})_2\text{dcbpy}]^{2+}$ в сторону больших энергий в результате фотовозбуждения связан с большим сдвигом 2p уровней вниз по энергии чем у 5d состояний, а наплыв на крае поглощения связан с появлением вакансии на 5d уровне с симметрией близкой к t_{2g} .

6. Фотоиндуцированный перенос заряда с красителя $\text{RuII}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2$ на наночастицу TiO_2 приводит к различному отклику связей Ru с азотами различных лигандов: среднее расстояние Ru-N(NCS) сокращается на ~ 0.06 Å, тогда как длина связей Ru-N(dcbpy) практически не изменяется в состоянии с разделенными зарядами.

7. Перенос заряда с атомов Ru на Co в супрамолекулярных комплексах $\text{Ru}=\text{Co}$ и $\text{Ru}\sim\text{Co}$ является эффективным, сопровождается удлинением связей Co-N на 0.18 Å, а рекомбинация заряда описывается постоянной времени 45 ± 2 нс для $\text{Ru}=\text{Co}$ и 13.4 ± 0.4 нс для $\text{Ru}\sim\text{Co}$.

8. Определена структура фотовозбужденного состояния комплекса $[\text{Pt}(\text{ppy})(\mu\text{-tBu}_2\text{pz})]_2$. В ней расстояние Pt-Pt сокращается приблизительно на 0.2 Å по сравнению со структурой основного состояния этого комплекса.

9. Супрамолекулярный комплекс RuPt остается молекулярным фотокатализатором реакции получения водорода при облучении светом, тогда как аналогичный комплекс с Pd центром RuPd разрушается при каталитических условиях с формированием металлических наночастиц.

10. Co(I) интермедиат катализатора $\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2$ является единственным, образующимся в многокомпонентной системе, содержащей краситель, катализатор и переносчик электронов во временном интервале 0.5-100 мкс. Определена структура этого интермедиата имеющая расстояния Co-N(dmg2-) 1.88 Å, длины

связи Co-N(CH₃CN) 2.00 Å и 2.11 Å, а смещения атома Co из плоскости, формируемой атомами Ndmg - 0.08 Å.

11. Спектры рентгеновской эмиссии, соответствующие переходам с валентных уровней на остоновый, чувствительны к протонированию лигандов и к замещению атомов в первой координационной сфере металла на атомы с близкими атомными номерами. Чувствительность сохраняется даже в том случае, если замещаемые атомы находятся в том же положении в пространстве.

12. Совместное использование лазера с частотой следования импульсов ~ МГц и многокристального эмиссионного спектрометра открывает возможность для измерений спектров рентгеновской эмиссии с разрешением по времени ~100 пс, что продемонстрировано для модельного соединения [Fe(bpy)₃]²⁺.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rehr, J.J. Albers R.C. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure/ Rehr, J.J., Albers R.C.// Rev. Mod. Phys. – 2000. – Vol. 72. – N. 3. – P. 621–654.
2. Armaroli, N. Solar Electricity and Solar Fuels: Status and Perspectives in the Context of the Energy Transition/ Armaroli, N., Balzani V. // Chem. – Eur. J. 2016. –Vol. 22. – N. 1. – P. 32–57.
3. Lewis, N.S. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization/ Lewis, N.S., Nocera D.G. // Proc. Natl. Acad. Sci. – 2006. – Vol. 103. – N. 43. – P. 15729–15735.
4. Schulz, M. The role of the bridging ligand in photocatalytic supramolecular assemblies for the reduction of protons and carbon dioxide/ Schulz M., Karnahl M., Schwalbe M., Vos J.G. // Coord. Chem. Rev. – 2012. – Vol. 256. – N. 15–16. – P. 1682–1705.
5. Mulfort, K.L. Structure–function analyses of solar fuels catalysts using in situ X-ray scattering/ Mulfort K.L., Mukherjee A., Kokhan O., Du P., Tiede D.M. // Chem. Soc. Rev. – 2013. – Vol. 42. – N. 6. – P. 2215–2227.
6. Mukherjee A. Detection of a charge-separated catalyst precursor state in a linked photosensitizer-catalyst assembly/ Mukherjee A., Kokhan O., Huang J., Niklas J., Chen L.X., Tiede D.M., Mulfort K.L. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – Vol. 15. – N. 48. – P. 21070–21076.
7. Glatzel, P. High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes—electronic and structural information/ Glatzel P., Bergmann U. // Coord. Chem. Rev. – 2005. – Vol. 249. – N. 1–2. – P. 65–95.
8. te Velde, G. Chemistry with ADF/ 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. – Vol. 22. – N. 9. – P. 931–967.
9. Guerra, C.F., Snijders J.G., Velde G. te, Baerends E.J. Towards an order-N DFT method / Guerra C.F., Snijders J.G., Velde G. te, Baerends E.J. // Theor. Chem. Acc. – 1998. – Vol. 99. – N. 6. – P. 391–403.

10. Rehr, J.J. Parameter-free calculations of X-ray spectra with FEFF9/ Rehr J.J., Kas J.J., Vila F.D., Prange M.P., Jorissen K. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 12. – N. 21. – P. 5503–5513.
11. Smolentsev, G. Quantitative local structure refinement from XANES: multi-dimensional interpolation approach/ Smolentsev G., Soldatov A. // *J. Synchrotron Radiat.* – 2006. – Vol. 13. – N. 1. – P. 19–29.
12. Smolentsev, G. FitIt: New software to extract structural information on the basis of XANES fitting/ Smolentsev G., Soldatov A.V. // *Comput. Mater. Sci.* – 2007. – Vol. 39. – N. 3. – P. 569–574.
13. Armaroli, N. Photoactive mono- and polynuclear Cu(I)–phenanthrolines. A viable alternative to Ru(II)–polypyridines?/ Armaroli N. // *Chem. Soc. Rev.* – 2001. – Vol. 30. – N. 2. – P. 113–124.
14. Bessho, T. An element of surprise—efficient copper-functionalized dye-sensitized solar cells/ Bessho T., Constable E.C., Graetzel M., Redondo A.H., Housecroft C.E., Kylberg W., Nazeeruddin M.K., Neuburger M., Schaffner S. // *Chem. Commun.* – 2008. – N. 32. – P. 3717–3719.
15. Chen, L.X. MLCT State Structure and Dynamics of a Copper(I) Diimine Complex Characterized by Pump–Probe X-ray and Laser Spectroscopies and DFT Calculations/ Chen L.X., Shaw G.B., Novozhilova I., Liu T., Jennings G., Attenkofer K., Meyer G.J., Coppens P. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125. – N. 23. – P. 7022–7034.
16. Lavie-Cambot, A. Improving the photophysical properties of copper(I) bis(phenanthroline) complexes/ Lavie-Cambot A., Cantuel M., Leydet Y., Jonusauskas G., Bassani D.M., McClenaghan N.D. // *Coord. Chem. Rev.* – 2008. – Vol. 252. – N. 23–24. – P. 2572–2584.
17. Mara, M.W. Interplays of excited state structures and dynamics in copper(I) diimine complexes: Implications and perspectives/ Mara M.W., Fransted K.A., Chen L.X. // *Coord. Chem. Rev.* – 2015. – Vol. 282–283. – P. 2–18.
18. Tromp, M. Energy Dispersive XAFS: Characterization of Electronically Excited States of Copper(I) Complexes/ Tromp M., Dent A.J., Headspith J., Easun T.L., Sun X.-Z., George M.W., Mathon O., Smolentsev G., Hamilton M.L., Evans J. // *J. Phys. Chem. B.* – 2013. – Vol. 117. – N. 24. – P. 7381–7387.
19. Demadis, K.D. Vibrational and structural mapping of [Os(bpy)₃]^{3+/2+} and [Os(phen)₃]^{3+/2+}/ Demadis K.D., Dattelbaum D.M., Kober E.M., Concepcion J.J., Paul J.J., Meyer T.J., White P.S. // *Inorganica Chim. Acta.* – 2007. – Vol. 360. – N. 3. – P. 1143–1153.
20. te Velde G., Chemistry with ADF/ 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. – Vol. 22. – N. 9. – P. 931–967.
21. Arrigo, A. On the effect of the nature of the bridge on oxidative or reductive photoinduced electron transfer in donor–bridge–acceptor systems/ Arrigo A., Santoro A., Indelli M.T., Natali M., Scandola F., Campagna S. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 16. – N. 3. – P. 818–826.
22. Tschierlei, S. Photophysics of an Intramolecular Hydrogen-Evolving Ru–Pd Photocatalyst / Tschierlei S., Presselt M., Kuhnt C., Yartsev A., Pascher T.,

Sundström V., Karnahl M., Schwalbe M., Schäfer B., Rau S., Schmitt M., Dietzek B., Popp J. // *Chem. – Eur. J.* – 2009. – Vol. 15. – N. 31. – P. 7678–7688.

23. Sieber, R. A thermal spin transition in $[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{LiCr}(\text{ox})_3]$ (ox = $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; bpy = 2,2'-bipyridine) / Sieber R., Decurtins S., Stoeckli-Evans H., Wilson C., Yufit D., Howard J.A., Capelli S.C., Hauser A. // *Chem. Weinh. Bergstr. Ger.* – 2000. – Vol. 6. – N. 2. – P. 361–368.

24. Rau, S. A Supramolecular Photocatalyst for the Production of Hydrogen and the Selective Hydrogenation of Toluene / Rau S., Schäfer B., Gleich D., Anders E., Rudolph M., Friedrich M., Görls H., Henry W., Vos J.G. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – Vol. 45. – N. 37. – P. 6215–6218.

25. Kleymenov, E. Five-element Johann-type x-ray emission spectrometer with a single-photon-counting pixel detector / Kleymenov E., van Bokhoven J.A., David C., Glatzel P., Janousch M., Alonso-Mori R., Studer M., Willmann M., Bergamaschi A., Henrich B., Nachtegaal M. // *Rev. Sci. Instrum.* – 2011. – Vol. 82. – N. 6. – P. 065107.

26. Szlachetko, J. A von Hamos X-ray spectrometer based on a segmented-type diffraction crystal for single-shot x-ray emission spectroscopy and time-resolved resonant inelastic x-ray scattering studies / Szlachetko J., Nachtegaal M., Boni E. de, Willmann M., Safonova O., Sa J., Smolentsev G., Szlachetko M., Bokhoven J.A. van, Dousse J.-C., Hoszowska J., Kayser Y., Jagodzinski P., Bergamaschi A., Schmitt B., David C., Lücke A. // *Rev. Sci. Instrum.* – 2012. – Vol. 83. – N.10. – P. 103105.

27. Bossek, U. The $[\text{Mn}^{2+}(\mu\text{-O})(\mu\text{-PhBO}_2)_2]^{2+}$ Unit: A New Structural Model for Manganese-Containing Metalloproteins / Bossek U., Hummel H., Weyhermüller T., Wieghardt K., Russell S., van der Wolf L., Kolb U. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1996. – Vol. 35. – N. 13–14. – P. 1552–1554.

28. Niemann, A. Synthesis and Characterization of Six-Coordinate Nitrido Complexes of Vanadium(V), Chromium(V), and Manganese(V). Isolation of a Dinuclear, Mixed-Valent μ -Nitrido Chromium(III)/Chromium(V) Species / Niemann A., Bossek U., Haselhorst G., Wieghardt K., Nuber B. // *Inorg. Chem.* – 1996. – Vol. 35. – N. 4. – P. 906–915.

29. Smolentsev, G. X-ray Emission Spectroscopy To Study Ligand Valence Orbitals in Mn Coordination Complexes / Smolentsev G., Soldatov A.V., Messinger J., Merz K., Weyhermüller T., Bergmann U., Pushkar Y., Yano J., Yachandra V.K., Glatzel P. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – N. 36. – P. 13161–13167.

30. Vankó, G. Picosecond Time-Resolved X-Ray Emission Spectroscopy: Ultrafast Spin-State Determination in an Iron Complex / Vankó G., Glatzel P., Pham V.-T., Abela R., Grolimund D., Borca C.N., Johnson S.L., Milne C.J., Bressler C. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – Vol. 49. – N. 34. – P. 5910–5912.

31. Vankó, G. Detailed Characterization of a Nanosecond-Lived Excited State: X-ray and Theoretical Investigation of the Quintet State in Photoexcited $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ / Vankó G., Bordage A., Pápai M., Haldrup K., Glatzel P., March A.M., Doumy G., Britz A., Galler A., Assefa T., Cabaret D., Juhin A., van Driel T.B., Kjær K.S., Dohn A., Møller K.B., Lemke H.T., Gallo E., Rovezzi M., Németh Z., Rozsályi E., Rozgonyi T., Uhlig J., Sundström V., Nielsen M.M., Young L., Southworth S.H., Bressler C., Gawelda W. // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119. – N. 11. – P. 5888–5902.

32. March, A.M. Probing Transient Valence Orbital Changes with Picosecond Valence-to-Core X-ray Emission Spectroscopy/ March A.M., Assefa T.A., Boemer C., Bressler C., Britz A., Diez M., Doumy G., Galler A., Harder M., Khakhulin D., Németh Z., Pápai M., Schulz S., Southworth S.H., Yavaş H., Young L., Gawelda W., Vankó G. // J. Phys. Chem. C. – 2017. – Vol. 121. – N. 5. – P. 2620–2626.

33. Haldrup, K. Observing Solvation Dynamics with Simultaneous Femtosecond X-ray Emission Spectroscopy and X-ray Scattering/ Haldrup K., Gawelda W., Abela R., Alonso-Mori R., Bergmann U., Bordage A., Cammarata M., Canton S.E., Dohn A.O., van Driel T.B., Fritz D.M., Galler A., Glatzel P., Harlang T., Kjær K.S., Lemke H.T., Møller K.B., Németh Z., Pápai M., Sas N., Uhlig J., Zhu D., Vankó G., Sundström V., Nielsen M.M., Bressler C. // J. Phys. Chem. B. – 2016. – Vol. 120. – N. 6. – P. 1158–1168.

34. Canton, S.E. Visualizing the non-equilibrium dynamics of photoinduced intramolecular electron transfer with femtosecond X-ray pulses/ Canton S.E., Kjær K.S., Vankó G., van Driel T.B., Adachi S., Bordage A., Bressler C., Chabera P., Christensen M., Dohn A.O., Galler A., Gawelda W., Gosztola D., Haldrup K., Harlang T., Liu Y., Møller K.B., Németh Z., Nozawa S., Pápai M., Sato T., Sato T., Suarez-Alcantara K., Togashi T., Tono K., Uhlig J., Vithanage D.A., Wärnmark K., Yabashi M., Zhang J., Sundström V., Nielsen M.M. // Nat. Commun. – 2015. – Vol. 6. – P. 6359.

35. Zhang W. Tracking excited-state charge and spin dynamics in iron coordination complexes/ Zhang W., Alonso-Mori R., Bergmann U., Bressler C., Chollet M., Galler A., Gawelda W., Hadt R.G., Hartsock R.W., Kroll T., Kjær K.S., Kubiček K., Lemke H.T., Liang H.W., Meyer D.A., Nielsen M.M., Purser C., Robinson J.S., Solomon E.I., Sun Z., Sokaras D., van Driel T.B., Vankó G., Weng T.-C., Zhu D., Gaffney K.J. // Nature. – 2014. – Vol. 509. – N. 7500. – P. 345–348.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Статьи, опубликованные в журналах, входящих в базы данных международных индексов научного цитирования Scopus и/или Web of Science

A1. Chernyshev, A. Operando XAS and UV-vis Characterization of the Photodynamic Spiropyran-Zinc Complexes / A. Chernyshev, A. Guda, A. Cannizzo, E. Solov'eva, N. Voloshin, Y. Rusalev, V. Shapovalov, **G. Smolentsev**, A. Soldatov, A. Metelitsa// J. Phys. Chem. B – 2019. – V.123. – N.6. – P. 1324-1331.

A2. **Smolentsev, G.** Structure of the CoI intermediate of a cobalt pentapyridyl catalyst for hydrogen evolution revealed by time-resolved X-ray spectroscopy/ **G. Smolentsev**, M. A. Soldatov, B. Probst, C. Bachmann, N. Azzaroli, R. Alberto, M. Nachtegaal, J. A. van Bokhoven// Chem. Sus. Chem. – 2018. – V.11. – N.18. – P. 3087-3091.

A3. Huijser, A. Shedding Light on the Nature of Photoinduced States Formed in a Hydrogen Generating Supramolecular RuPt Photocatalyst by Ultrafast Spectroscopy/ A. Huijser, Q. Pan, D. van Duinen, M. G. Laursen, A. El Nahhas, P. Chabera, L. Freitag, L. González, Q. Kong, X. Zhang, K. Haldrup, W. R. Browne, **G. Smolentsev**, J. Uhlig// J. Phys. Chem. A. – 2018. – V.122. – N.31. – P. 6396-6406.

A4. **Smolentsev, G.** Pump-probe XAS investigation of the triplet state of Ir photosensitizer with chromenopyridinone ligands/ **G. Smolentsev**, K. M.van Vliet, N. Azzaroli, J. A. van Bokhoven, A. M. Brouwer, B. de Bruin, M. Nachtegaal, M. Tromp// Photochem. Ptobiol. Sci. – 2018. – V.17. – N.7. – P. 896-902.

A5. Guda, A. A. Fluorescence-detected XAS with sub-second time resolution reveals new details about the redox activity of Pt/CeO₂ catalyst/ A. A. Guda, A. L. Bugaev, R. Kopelent, L. Braglia, A. V. Soldatov, M. Nachtegaal, O. V. Safonova, **G. Smolentsev**// J. Synchrotron Rad. – 2018. – V.25. – N.4. – P. 989-997.

A6. Worner, H. J. Charge migration and charge transfer in molecular systems /H. J. Worner, C. A. Arrell, N. Banerji, A. Cannizzo, M. Chergui, A. K. Das, P. Hamm, U. Keller, P. M. Kraus, E. Liberatore, P. Lopez-Tarifa, M. Lucchini, M. Meuwly, C. Milne, J.-E. Moser, U. Rothlisberger, **G. Smolentsev**, J. Teuscher, J. van Bokhoven, O. Wenger// Structural Dynamics – 2017. – V.4. – N.6. – P. 061508.

A7. Song, F. Co₄O₄ and Co_xNi_{4-x}O₄ cubane water oxidation catalysts as surface cut-outs of cobalt oxides/ F. Song, R. Moré, M. Schilling, **G. Smolentsev**, N. Azzaroli, T. Fox, S. Lubner, G.R. Patzke// J. Am Chem. Soc. – 2017. – V.139. – N.40. – P. 14198-14208.

A8. Santomauro, F. G. Localized holes and delocalized electrons in photoexcited inorganic perovskites: Watching each atomic actor by picosecond X-ray absorption spectroscopy/ F. G. Santomauro, J. Grilj, L. Mewes, G. Nedelcu, S. Yakunin, T. Rossi, G. Capano, A. Al Haddad, J. Budarz, D. Kinschel, D. S. Ferreira, G. Rossi, M. Gutierrez Tovar, D. Grolimund, V. Samson, M. Nachtegaal, **G. Smolentsev**, M. V. Kovalenko, M. Chergui// Structural Dynamics. – 2017. – V.4. – N.4. – P. 044002.

A9. Newton, M. Kinetic Studies of the Pt Carbonate-Mediated, Room-Temperature Oxidation of Carbon Monoxide by Oxygen over Pt/Al₂O₃ Using Combined, Time-Resolved XAFS, DRIFTS, and Mass Spectrometry / M. Newton, D. Ferri, **G. Smolentsev**, V. Marchionni, M. Nachtegaal // J. Am. Chem. Soc. – 2016. – V. 138. – N. 42. – P. 13930-13940.

A10. Guda, A.A. Finite difference method accelerated with sparse solvers for structural analysis of the metal-organic complexes / A.A. Guda, S.A. Guda, M.A. Soldatov, K.A. Lomachenko, A.L. Bugaev, C. Lamberti, W. Gawelda, C. Bressler, **G. Smolentsev**, A.V. Soldatov, Y. Joly // J. Phys. Conf. Ser. – 2016. – V. 712. – N. 1. – P. 012004.

A11. **Smolentsev, G.** Microsecond X-ray Absorption Spectroscopy Identification of Co^I Intermediates in Cobaloxime-Catalyzed Hydrogen Evolution / **G. Smolentsev**, B. Cecconi, A. Guda, M. Chavarot-Kerlidou, J.A. van Bokhoven, M. Nachtegaal, V. Artero // Chem. – Eur. J. – 2015. – V. 21. – N. 43. – P. 15158-15162.

A12. **Smolentsev, G.** Time-resolved X-ray absorption spectroscopy for the study of molecular systems relevant for artificial photosynthesis / **G. Smolentsev**, V. Sundström // Coord. Chem. Rev. – 2015. – V. 304-305. – P. 117-132.

A13. Newton, M.A. Room-temperature carbon monoxide oxidation by oxygen over Pt/Al₂O₃ mediated by reactive platinum carbonates / M.A. Newton, D. Ferri, **G. Smolentsev**, V. Marchionni, M. Nachtegaal // Nat. Commun. – 2015. – V. 6. – P. 8675.

A14. Guda, S.A. Optimized Finite Difference Method for the Full-Potential XANES Simulations: Application to Molecular Adsorption Geometries in MOFs and

Metal–Ligand Intersystem Crossing Transients / S.A. Guda, A.A. Guda, M.A. Soldatov, K.A. Lomachenko, A.L. Bugaev, C. Lamberti, W. Gawelda, C. Bressler, **G. Smolentsev**, A.V. Soldatov, Y. Joly // *J. Chem. Theory Comput.* – 2015. – V. 11. – N. 9. – P. 4512-4521.

A15. Canton, S.E. Watching the dynamics of electrons and atoms at work in solar energy conversion / S.E. Canton, X. Zhang, Y. Liu, J. Zhang, M. Pápai, A. Corani, A.L. Smeigh, **G. Smolentsev**, K. Attenkofer, G. Jennings, C.A. Kurtz, F. Li, T. Harlang, D. Vithanage, P. Chabera, A. Bordage, L. Sun, S. Ott, K. Wärnmark, V. Sundström // *Faraday Discuss.* – 2015. – V. 185. – P. 51-68.

A16. Pfeffer, M.G. Palladium versus Platinum: The Metal in the Catalytic Center of a Molecular Photocatalyst Determines the Mechanism of the Hydrogen Production with Visible Light / M.G. Pfeffer, B. Schäfer, **G. Smolentsev**, J. Uhlig, E. Nazarenko, J. Guthmüller, C. Kuhnt, M. Wächter, B. Dietzek, V. Sundström, S. Rau // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V. 54. – N. 17. – P. 5044-5048.

A17. **Smolentsev, G.** X-ray absorption spectroscopy with time-tagged photon counting: application to study the structure of a Co(I) intermediate of H₂ evolving photocatalyst / G. Smolentsev, A.A. Guda, M. Janousch, C. Frieß, G. Jud, F. Zamponi, M. Chavarot-Kerlidou, V. Artero, J.A. van Bokhoven, M. Nachtegaal // *Faraday Discuss.* – 2014. – V. 171. – N. 0. – P. 259-273.

A18. Zhang, X. Highly Accurate Excited-State Structure of [Os(bpy)₂dcbpy]²⁺ Determined by X-ray Transient Absorption Spectroscopy / X. Zhang, S.E. Canton, **G. Smolentsev**, C.-J. Wallentin, Y. Liu, Q. Kong, K. Attenkofer, A.B. Stickrath, M.W. Mara, L.X. Chen, K. Wärnmark, V. Sundström // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – N. 24. – P. 8804-8809.

A19. Lomachenko, K.A. High energy resolution core-level X-ray spectroscopy for electronic and structural characterization of osmium compounds / K.A. Lomachenko, C. Garino, E. Gallo, D. Gianolio, R. Gobetto, P. Glatzel, N. Smolentsev, **G. Smolentsev**, A.V. Soldatov, C. Lamberti, L. Salassa // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – N. 38. – P. 16152-16159.

A20. **Smolentsev, G.** Pump-Flow-Probe X-ray Absorption Spectroscopy as a Tool for Studying Intermediate States of Photocatalytic Systems / G. Smolentsev, A. Guda, X. Zhang, K. Haldrup, E.S. Andreiadis, M. Chavarot-Kerlidou, S.E. Canton, M. Nachtegaal, V. Artero, V. Sundström // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117. – N. 34. – P. 17367-17375.

A21. Tromp, M. Energy Dispersive XAFS: Characterization of Electronically Excited States of Copper(I) Complexes / M. Tromp, A.J. Dent, J. Headspith, T.L. Easun, X.-Z. Sun, M.W. George, O. Mathon, **G. Smolentsev**, M.L. Hamilton, J. Evans // *J. Phys. Chem. B.* – 2013. – V. 117. – N. 24. – P. 7381-7387.

A22. Canton, S.E. Toward Highlighting the Ultrafast Electron Transfer Dynamics at the Optically Dark Sites of Photocatalysts / S.E. Canton, X. Zhang, J. Zhang, T.B. van Driel, K.S. Kjaer, K. Haldrup, P. Chabera, T. Harlang, K. Suarez-Alcantara, Y. Liu, J. Pérez, A. Bordage, M. Pápai, G. Vankó, G. Jennings, C.A. Kurtz, M. Rovezzi, P. Glatzel, **G. Smolentsev**, J. Uhlig, A.O. Dohn, M. Christensen, A. Galler, W. Gawelda, C. Bressler, H.T. Lemke, K.B. Møller, M.M. Nielsen, R. Lomoth, K. Wärnmark, V. Sundström // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2013. – V. 4. – N. 11. – P. 1972-1976.

A23. Szlachetko, J. In situ hard X-ray quick RIXS to probe dynamic changes in the electronic structure of functional materials / J. Szlachetko, J. Sá, O.V. Safonova, **G. Smolentsev**, M. Szlachetko, J.A. van Bokhoven, M. Nachtegaal // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. – 2013. – V. 188. – P. 161-165.

A24. Vankó, G. Spin-state studies with XES and RIXS: From static to ultrafast / G. Vankó, A. Bordage, P. Glatzel, E. Gallo, M. Rovezzi, W. Gawelda, A. Galler, C. Bressler, G. Doumy, A.M. March, E.P. Kanter, L. Young, S.H. Southworth, S.E. Canton, J. Uhlig, **G. Smolentsev**, V. Sundström, K. Haldrup, T.B. van Driel, M.M. Nielsen, K.S. Kjaer, H.T. Lemke // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. – 2013. – V. 188. – P. 166-171.

A25. Szlachetko, J. A von Hamos x-ray spectrometer based on a segmented-type diffraction crystal for single-shot x-ray emission spectroscopy and time-resolved resonant inelastic x-ray scattering studies / J. Szlachetko, M. Nachtegaal, E. de Boni, M. Willmann, O. Safonova, J. Sa, **G. Smolentsev**, M. Szlachetko, J.A. van Bokhoven, J.-C. Dousse, J. Hoszowska, Y. Kayser, P. Jagodzinski, A. Bergamaschi, B. Schmitt, C. David, A. Lücke // Rev. Sci. Instrum. – 2012. – V. 83. – N. 10. – P. 103105.

A26. Alperovich, I. Understanding the Electronic Structure of 4d Metal Complexes: From Molecular Spinors to L-Edge Spectra of a di-Ru Catalyst / I. Alperovich, **G. Smolentsev**, D. Moonshiram, J.W. Jurss, J.J. Concepcion, T.J. Meyer, A. Soldatov, Y. Pushkar // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V. 133. – N. 39. – P. 15786-15794.

A27. Zhang, X. Visualizing Interfacial Charge Transfer in Ru-Dye-Sensitized TiO₂ Nanoparticles Using X-ray Transient Absorption Spectroscopy / X. Zhang, **G. Smolentsev**, J. Guo, K. Attenkofer, C. Kurtz, G. Jennings, J.V. Lockard, A.B. Stickrath, L.X. Chen // J. Phys. Chem. Lett. – 2011. – V. 2. – N. 6. – P. 628-632.

A28. **Smolentsev, G.** Local structure of photoexcited bimetallic complexes refined by quantitative XANES analysis / G. Smolentsev, S.E. Canton, J.V. Lockard, V. Sundstrom, L.X. Chen // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. – 2011. – V. 184. – N. 3-6. – P. 125-128.

A29. Lockard, J.V. Triplet Excited State Distortions in a Pyrazolate Bridged Platinum Dimer Measured by X-ray Transient Absorption Spectroscopy / J.V. Lockard, A.A. Rachford, **G. Smolentsev**, A.B. Stickrath, X. Wang, X. Zhang, K. Attenkofer, G. Jennings, A. Soldatov, A.L. Rheingold, F.N. Castellano, L.X. Chen // J. Phys. Chem. A. – 2010. – V. 114. – N. 48. – P. 12780-12787.

A30. Chen, L.X. X-ray snapshots for metalloporphyrin axial ligation / L.X. Chen, X. Zhang, E.C. Wasinger, J.V. Lockard, A.B. Stickrath, M.W. Mara, K. Attenkofer, G. Jennings, **G. Smolentsev**, A. Soldatov // Chem. Sci. – 2010. – V. 1. – N. 5. – P. 642-650.

A31. Lockard, J.V. Influence of Ligand Substitution on Excited State Structural Dynamics in Cu(I) Bisphenanthroline Complexes / J.V. Lockard, S. Kabehie, J.I. Zink, **G. Smolentsev**, A. Soldatov, L.X. Chen // J. Phys. Chem. B. – 2010. – V. 114. – N. 45. – P. 14521-14527.

A32. **Smolentsev, G.** X-ray Emission Spectroscopy To Study Ligand Valence Orbitals in Mn Coordination Complexes / G. Smolentsev, A.V. Soldatov, J. Messinger, K. Merz, T. Weyhermüller, U. Bergmann, Y. Pushkar, J. Yano, V.K. Yachandra, P. Glatzel // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – V. 131. – N. 36. – P. 13161-13167.

A33. Glatzel, P. The electronic structure in 3d transition metal complexes: Can we measure oxidation states? / P. Glatzel, **G. Smolentsev**, G. Bunker // J. Phys. Conf. Ser. – 2009. – V. 190. – N. 1. – P. 012046.

A34. **Smolentsev, G.** Local structure of reaction intermediates probed by time-resolved x-ray absorption near edge structure spectroscopy / G. Smolentsev, G. Guilera, M. Tromp, S. Pascarelli, A.V. Soldatov // J. Chem. Phys. – 2009. – V. 130. – N. 17. – P. 174508.

A35. Guilera, G. Energy dispersive x-ray absorption spectroscopy for studies of catalysts in solution / G. Guilera, **G. Smolentsev**, A.V. Soldatov, M. Hii, M. Benfatto, M.A. Newton, S. Pascarelli // J. Phys. Conf. Ser. – 2009. – V. 190. – N. 1. – P. 012165.

A36. **Smolentsev, G.** Application of XANES spectroscopy to study local structure of photoexcited Cu complex / G. Smolentsev, G. Sukharina, A.V. Soldatov, L.X. Chen // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. – 2009. – V. 603. – N. 1. – P. 122-124.

A37. Glatzel, P. Hard X-ray photon-in photon-out spectroscopy / P. Glatzel, M. Sikora, **G. Smolentsev**, M. Fernández-García // Catal. Today. – 2009. – V. 145. – N. 3-4. – P. 294-299.

A38. Eeckhout, S.G. Cr local environment by valence-to-core X-ray emission spectroscopy / S.G. Eeckhout, O.V. Safonova, **G. Smolentsev**, M. Biasioli, V.A. Safonov, L.N. Vykhodtseva, M. Sikora, P. Glatzel // J. Anal. At. Spectrom. – 2009. – V. 24. – N. 2. – P. 215-223.

A39. **Smolentsev, G.** Three-dimensional local structure of photoexcited Cu diimine complex refined by quantitative XANES analysis / G. Smolentsev, A.V. Soldatov, L.X. Chen // J. Phys. Chem. A. – 2008. – V. 112. – N. 24. – P. 5363-5367.

A40. **Smolentsev, G.** Three-dimensional local structure refinement using a full-potential XANES analysis / G. Smolentsev, A.V. Soldatov, M.C. Feiters // Phys. Rev. B. – 2007. – V. 75. – N. 14. – P. 144106.

A41. **Smolentsev, G.** FitIt: New software to extract structural information on the basis of XANES fitting / G. Smolentsev, A.V. Soldatov // Comput. Mater. Sci. – 2007. – V. 39. – N. 3. – P. 569-574.

A42. Glatzel, P. Hard X-Ray Photon-In-Photon-Out Spectroscopy with Lifetime Resolution - of XAS, XES, RIXSS and HERFD / P. Glatzel, M. Sikora, S.G. Eeckhout, O.V. Safonova, **G. Smolentsev**, G. Pirngruber, J.A. van Bokhoven, J.-D. Grunewaldt, M. Tromp // AIP Conf. Proc. – 2007. – V. 879. – N. 1. – P. 1731-1734.

A43. **Smolentsev, G.** Valence-to-Core X-Ray Emission Spectroscopy as a Tool for Investigation of Organometallic Systems / G. Smolentsev, A.V. Soldatov, J. Messinger, K. Merz, T. Weyhermuller, Y. Pushkar, J. Yano, V.K. Yachandra, P. Glatzel // AIP Conf. Proc. – 2007. – V. 882. – N. 1. – P. 349-351.

A44. **Smolentsev, G.** New Approach for 3D Local Structure Refinement Using Non-Muffin-Tin XANES Analysis / G. Smolentsev, A.V. Soldatov, M.C. Feiters // AIP Conf. Proc. – 2007. – V. 882. – N. 1. – P. 83-84.

A45. Safonov, V.A. Valence-to-Core X-ray Emission Spectroscopy Identification of Carbide Compounds in Nanocrystalline Cr Coatings Deposited from Cr(III) Electrolytes Containing Organic Substances / V.A. Safonov, L.N. Vykhodtseva, Y.M.

Polukarov, O.V. Safonova, **G. Smolentsev**, M. Sikora, S.G. Eeckhout, P. Glatzel // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110. – N 46. – P. 23192-23196.

Статьи, опубликованные в журналах, входящих в базу РИНЦ

А46. Смоленцев, Г.Ю. Анализ XANES-спектров, измеренных с разрешением по времени, для определения структуры металлоорганических соединений в растворе / Г.Ю. Смоленцев, А.В. Солдатов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 5. –С. 74-77.

Работа выполнена в рамках Мега-гранта Правительства РФ для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих учёных 14.Y26.31.0001 (договор 14.Y26.31.0001 от 4 марта 2014 года).