

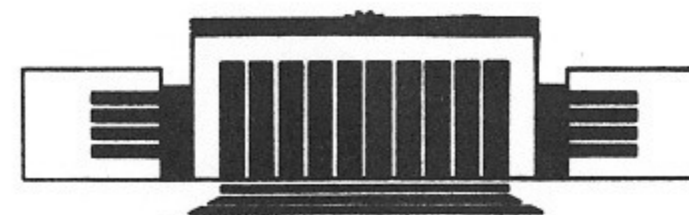


**ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ  
им. Г.И. Будкера СО РАН  
СИБИРСКИЙ ЦЕНТР СИНХРОТРОННОГО  
ИЗЛУЧЕНИЯ**

**С.В. Чернов, С.Ф. Рузанкин, А.Л. Яковлев**

**МОДЕЛИРОВАНИЕ XANES-СПЕКТРОВ  
МОЛИБДЕНА ДЛЯ СТРУКТУР  
С КОВАЛЕНТНЫМ ХАРАКТЕРОМ  
СВЯЗЕЙ**

**ИЯФ 94-74**



**НОВОСИБИРСК  
1994**

Моделирование XANES-спектров  
молибдена для структур  
с ковалентным характером связей

С.В. Чернов\*, С.Ф. Рузанкин\*\*, А.Л. Яковлев\*\*

Институт ядерной физики  
630090, Новосибирск 90, Россия

АННОТАЦИЯ

На основе сравнений численных и экспериментальных XANES-спектров поглощения молибдена в  $\text{NiMoO}_4$  и  $\text{MoO}_3$  демонстрируются недостатки моделирования ближайшего кристаллического окружения с помощью традиционно заряженного кластера для атома с существенно ковалентным характером связей. Предлагается модель граничных условий, адекватно учитывающая в методе  $X\alpha$ -РВ ковалентный характер связей. Делается вывод о ближайшем кислородном окружении молибдена в  $\text{NiMoO}_4$ .

© Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера, Россия

\* Институт Химии Твердого Тела и Переработки Минерального Сырья СО РАН, 630091, Новосибирск-91, ул. Державина, 18.

\*\* Институт катализа СО РАН, 630090, Новосибирск, ул. Лаврентьева, 5.

## 1 Введение

Цель данной работы заключается в исследовании ближайшего кислородного окружения молибдена в структуре  $\text{NiMoO}_4$  на основе численного моделирования Mo XANES-спектров для структур, где ближайшие Mo-O расстояния близки друг к другу как для тетраэдрического, так и для октаэдрического окружений. Из-за большого различия рассеивающих способностей тяжелых атомов металлов (Mo, Ni) и легких кислородных атомов расшифровка дифракционных данных для  $\text{NiMoO}_4$  содержит некоторую условность в определении позиций кислорода относительно металлов. Поэтому, приступая к исследованию "in situ" механизма синтеза  $\text{NiMoO}_4$  в реакции  $\text{NiO} + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{NiMoO}_4$ , мы попытались получить альтернативное подтверждение правильности определения ближайшего кислородного окружения молибдена в этой структуре.

Сравнение Mo EXAFS-спектра  $\text{NiMoO}_4$  с аналогичным спектром  $\text{MoO}_3$ , в котором ближайшее кислородное окружение молибдена хорошо известно, не дали однозначного ответа на этот вопрос. Из-за малой разницы ( $\sim 0.2 \text{ \AA}$ ) длин связи двух пар Mo-O в кислородном октаэдре их EXAFS-сигналы сливаются в один пик и не различимы. Mo XANES-спектры этих соединений, кроме общего ожидаемого сходства, содержали существенное отличие в положении предкраевого пика поглощения молибдена [1]. С другой стороны, явилось неожиданным то, что положения предкраевых пиков Mo XANES-спектров  $\text{NiMoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  практически совпадают, хотя амплитуда пика в первом случае меньше. Так как в последней структуре молибден имеет почти идеальное тетраэдрическое

кислородное окружение, то в этом случае естественно выглядит предположение о том, что кислород в  $\text{NiMoO}_4$  также находится внутри кислородных тетраэдров с некоторым смещением из их центров. Последнее обстоятельство должно приводить к уменьшению амплитуды предкраевого пика из-за снятия вырождения молекулярного уровня, с переходом на который и связано появление этого пика. Поэтому для объяснения вышеупомянутых особенностей экспериментальных XANES-спектров было выполнено их численное моделирование.

В расчете методом  $X\alpha$ -РВ кристалл традиционно моделируется кластером. При этом возникает сложный вопрос о граничных условиях, которые должны адекватно учесть влияние внешнего кристаллического окружения. В связи с этим, настоящую работу можно рассматривать и как анализ корректности использования некоторых граничных условий при моделировании спектра поглощения для ковалентного кристалла. Выполнив расчет XANES-спектров молибдена для кластеров с различными граничными условиями и сравнив их с экспериментальными данными, мы предложили, на наш взгляд, корректный способ моделирования XANES-спектров для ковалентных кристаллов и на его основе сделали вывод о ближайшем кислородном окружении молибдена в структуре  $\text{NiMoO}_4$ .

В части 2 подробно описаны кластерные расчеты XANES-спектров поглощения для молибдена в структурах  $\text{NiMoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{MoO}_3$ , и проведено их сравнение с экспериментальными спектрами. Отмечаются трудности корректного моделирования спектров при традиционном выборе граничных условий. В части 3 приведены результаты расчетов с более аккуратным моделированием граничных условий. В части 4 приводится заключительное обсуждение полученных результатов.

## 2 Расчет кластерных уровней для тетраэдрического и октаэдрического кислородного окружения молибдена

Численный расчет XANES спектра молибдена для  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  впервые был выполнен в [2]. Молибден в этой структуре расположен в центрах кислородных тетраэдров. Расстояния Mo-O составляют  $\sim 1.75 \text{ \AA}$  [3]. Согласно этой работе предкраевой пик поглощения молибдена вызван переходом электрона с  $1s$  уровня молибдена на  $t_2$  молекулярный уровень ( $T_d$ -тип симметрии). В структурах  $\text{NiMoO}_4$  [4,5] и  $\text{MoO}_3$  [6] молибден расположен внутри кислородных октаэдров и смещен относительно их центров

на  $\sim 0.4 \text{ \AA}$ . Размеры этих октаэдров близки в обеих структурах. Mo-O расстояния внутри октаэдров разбиваются на три пары:  $\sim 1.72$ ,  $1.93$  и  $2.3 \text{ \AA}$ . Если взять только две ближайшие пары, то получим деформированный тетраэдр со смещенным из его центра молибденом. Поэтому были выполнены расчеты для следующих кластеров:

1.  $\text{MoO}_4^{2-}$  — идеальный тетраэдр структуры  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $T_d$  — тип симметрии.
2.  $(\text{MoO}_4^{2-})^*$  — деформированный тетраэдр, фрагмент октаэдра структур  $\text{NiMoO}_4$  и  $\text{MoO}_3$ .  $C_{2v}$  — тип симметрии с центром на молибдене.
3.  $(\text{MoO}_6)^n$  — деформированный октаэдр с различной степенью заряда  $n$  на сфере Ватсона. Расчеты проводились для  $n = 2^+$ ,  $0$ ,  $2^-$ ,  $4^-$ ,  $6^-$ .  $C_{2v}$  — тип симметрии с центром на молибдене.

Расчеты молекулярных уровней проводились методом  $X\alpha$ -РВ по программе [7]. Коэффициенты  $\alpha$  в обменном потенциале Слэтера для каждой сферической области кластера, для внешней (out) и межсферной (in) областей выбирались одинаковыми для всех кластеров:  $\alpha(\text{O})=0.74367$ ,  $\alpha(\text{Mo})=0.70342$ ,  $\alpha(\text{out})=\alpha(\text{in})=0.71562$ . Радиусы сфер, окружающих атомы кластера, выбирались почти касающимися и соответствовали минимальным скачкам потенциалов на границах сферических областей (см. Таб.1). Внешний компенсирующий заряд располагался на сфере Ватсона, совпадающей с внешней сферой, описывающей все внутренние сферические области.

Таблица 1

$R(\text{O})$  и  $R(\text{Mo})$  — радиусы сфер в методе  $X\alpha$ -РВ, описывающие атомы кислорода и молибдена в различных кластерах (в  $\text{ \AA}$ ). O1, O2 и O3 — атомы кислорода с различными Mo-O расстояниями.  $R(\text{out})$  — радиус внешней сферы.

Кластер	$R(\text{Mo})$	$R(\text{O1})$	$R(\text{O2})$	$R(\text{O3})$	$R(\text{out})$
$\text{MoO}_4^{2-}$	1.056	0.714	0.714	—	2.585
$(\text{MoO}_4^{2-})^*(\text{a})$	1.056	0.714	0.714	—	2.585
$(\text{MoO}_4^{2-})^*(\text{б})$	1.056	0.714	0.873	—	2.624
$(\text{MoO}_6)^n(\text{a})$	1.056	0.714	0.714	0.714	2.714
$(\text{MoO}_6)^n(\text{б})$	1.056	0.714	0.873	0.873	2.878

Результаты расчетов приведены в Таб.2. Для удобства сравнения с экспериментальными данными приводятся не только абсолютные положения вакантных уровней  $a_1$  и  $b_1$ , но также разница между их положениями относительно  $1s(\text{Mo})$ -уровня в рассматриваемом кластере и положением  $t_2$  вакантного уровня относительно  $1s(\text{Mo})$ -уровня в идеальном тетраэдре:  $\Delta(a_1)$  и  $\Delta(b_1)$ . Величины  $1s(\text{Mo})$  и  $t_2$  уровней для идеального тетраэдра  $\text{MoO}_4^{2-}$  равны 19319.4889 и 1.7006 эВ соответственно.

Далее, найденные волновые функции использовались в расчетах матричных элементов перехода для описания процессов поглощения фотона при переходе электронов с  $1s(\text{Mo})$  уровня в непрерывный спектр или на вакантные молекулярные уровни [2,8]. Переход на вакантный связанный уровень проявляется появлением предкраевого пика в XANES-спектре. Однако, такой переход с  $1s(\text{Mo})$  уровня возможен только тогда, когда парциальный электронный вклад в волновую функцию для орбитального момента  $l = 1$  в окрестности молибдена ( $q_1$ ) отличен от нуля.

При переходе от идеального к деформированному тетраэдру или к деформированному октаэдру трехкратно вырожденный вакантный уровень  $t_2$  расщепляется на три однократно вырожденных уровня  $a_1$ ,  $b_1$  и  $b_2$ . Согласно нашим расчетам, предкраевой пик поглощения в XANES-спектре молибдена можно ожидать для  $1s(\text{Mo}) \rightarrow a_1$  и  $1s(\text{Mo}) \rightarrow b_1$  электронных переходов, где  $a_1$  и  $b_1$  — вакантные молекулярные уровни кластеров  $(\text{MoO}_4^{2-})^*$  и  $(\text{MoO}_6)^n$ . Основной вклад вносит переход на  $b_1$  уровень, так как его парциальный электронный вклад в сфере молибдена как в случае октаэдра, так и в случае деформированного тетраэдра (см.Таб.2 для  $n = 0, 2^-, 2^+$ ), был весьма близок по величине аналогичному вкладу для идеального тетраэдра ( $q_1 = 0.021$ ). Уменьшение амплитуды пика связано с меньшей вырожденностью уровня  $b_1$ . Переход на  $a_1$  уровень из-за малой величины  $q_1$  лишь слегка изменяет форму предкраевого пика. Так как для  $b_2$  уровня  $q_1$  в 5 и более раз меньше, чем для уровня  $b_1$ , то его влияние не существенно.

Несмотря на то, что предкраевой пик в деформированном октаэдре и тетраэдре вызван одной и той же причиной, а именно  $1s(\text{Mo}) \rightarrow b_1$  электронным переходом, положения его существенно отличаются. Как видно из Таб.2, положение уровня  $b_1$  в деформированном тетраэдре должно привести к незначительному сдвигу предкраевого пика по отношению к положению его в идеальном тетраэдре,  $\Delta(b_1) \sim 0.1$  эВ. Изменение радиусов кислородных сфер для более удаленной кислородной пары до величины касания сферы молибдена (Таб.1) приводит только к уменьшению этого сдвига. В то же время, для октаэдрического окружения молибдена  $\Delta(b_1) \sim 1.6$  эВ, что больше соответствует XANES-спектру

молибдена в структуре  $\text{MoO}_3$  (рис.1 [1]). Однако, расчеты для кластера  $\text{MoO}_6$ , который по традиционной схеме должен быть заряжен до заряда  $-6$ , вообще не воспроизводят экспериментально наблюдаемую ситуацию, так как вакантные уровни  $a_1$  и  $b_1$  выдавливаются при этом в непрерывный спектр. Более глубокие уровни той же симметрии имеют очень маленькие парциальные электронные вклады для  $l = 1$ .

Несмотря на существенное изменение абсолютного положения  $1s(\text{Mo})$ ,  $b_1$  и  $a_1$  уровней кластера при изменении его заряда, взаимное расположение их мало меняется для октаэдра. Для деформированного тетраэдра ситуация совершенно другая (см.Таб.2). Относительные смещения уровней ( $\Delta$ ) здесь весьма значительны и колеблются от того, что есть в идеальном тетраэдре, до величин, соответствующих больше октаэдру.

Таблица 2

Положения вакантных ( $a_1$ ,  $b_1$ ) и  $1s(\text{Mo})$  уровней и разница ( $\Delta(a_1)$ ,  $\Delta(b_1)$ ) между их положением относительно  $1s(\text{Mo})$  уровня в кластерах и положением вакантного  $t_2$  уровня относительно  $1s(\text{Mo})$  в кластере  $\text{MoO}_4^{2-}$  (эВ).  $q_1$ -парциальный электронный вклад для орбитали  $L = 1$  в сфере молибдена.

Кластер	$1s(\text{Mo})$	$a_1$	$\Delta(a_1)$	$q_1(a_1)$	$b_1$	$\Delta(b_1)$	$q_1(b_1)$
$(\text{MoO}_4^{2-})^*(a)$	-19320.263	-3.131	-0.64	0.007	-2.616	-0.12	0.022
$(\text{MoO}_4^{2-})^*(b)$	-19320.349	-2.965	-0.61	0.008	-2.548	-0.04	0.024
$(\text{MoO}_4^0)^*(a)$	-19322.833	-4.313	0.75	0.016	-4.130	0.93	0.029
$(\text{MoO}_4)^{2+}(a)$	-19325.776	-6.833	1.18	0.015	-6.593	1.41	0.030
$(\text{MoO}_6)^{2+}(a)$	-19324.649	-5.802	1.08	0.011	-5.168	1.71	0.026
$(\text{MoO}_6)^0(a)$	-19322.805	-3.881	1.15	0.011	-3.339	1.70	0.025
$(\text{MoO}_6)^0(b)$	-19323.342	-4.605	0.96	0.011	-4.092	1.48	0.024
$(\text{MoO}_6)^{2-}(a)$	-19321.050	-1.597	1.68	0.002	-1.601	1.68	0.024
$(\text{MoO}_6)^{4-}(a)$	-19319.473	-0.370	1.33	0.001	-0.434	1.27	0.004
$(\text{MoO}_6)^{6-}(a)$	-19318.788	-	-	-	-	-	-

Суммируя это, можно сделать вывод, что для октаэдрического кислородного окружения мы не можем различить спектры поглощения молибдена в структурах  $\text{NiMoO}_4$  и  $\text{MoO}_3$ , хотя на экспериментальных XANES спектрах такое различие явно наблюдается. Кроме того, наши расчеты показали, что для традиционного в согласии с валентностью атомов заряженного кластера нельзя получить наблюдаемый на эксперименте предкраевой пик поглощения молибдена в структуре  $\text{MoO}_3$ . Однако, для меньших зарядов кластера такой пик существует и его

смещение относительно наблюдаемого пика в структуре  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  моделируется качественно правильно, но несколько меньше количественно. Закономерно встает вопрос о правильном учете граничных условий. В связи с этим, по-видимому, будет поспешно трактовать малую величину смещения  $\Delta(b_1)$  для  $(\text{MoO}_4^{2-})^*$  как доказательство тетраэдрического кислородного окружения молибдена в структуре  $\text{NiMoO}_4$ , тем более, что изменение заряда кластера в этом случае может сильно изменить  $\Delta(b_1)$ .

Моделирование влияния внешней кристаллической структуры на кластер с помощью заряда, размещенного на сфере Ватсона (в нашем случае на внешней сфере) хорошо зарекомендовало себя для ионных кристаллов. В нашем случае для  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  приближение ионной связи хорошо воспроизводит взаимодействие комплекса  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{Na}^{2+}$ . Однако, для моделирования кристаллов  $\text{NiMoO}_4$  и  $\text{MoO}_3$  кластерами  $\text{MoO}_6$ , видимо, становится существенным учет ковалентности связи. С другой стороны, успешность моделирования кристалла  $\text{NiO}$  кластерами с граничными условиями на основе ионной связи [9] возможно означает корректность описания в  $\text{NiMoO}_4$  взаимодействия комплекса  $\text{MoO}_4^{2-}$  с  $\text{Ni}^{2+}$  как ионное. Присоединение двух пар более удаленных кислородных атомов вносит в этот тип связи существенное возмущение, так как их взаимодействие с другим соседним молибденом имеет существенно ковалентный характер. Поэтому мы попытались найти способ учета влияния внешнего кристаллического окружения с ковалентным характером связи и с единых позиций описывать спектры поглощения молибдена в структурах  $\text{NiMoO}_4$  и  $\text{MoO}_3$ .

### 3 Расчет XANES-спектров с ковалентным характером связи

Как хорошо известно, в случаях ковалентных кристаллов оборванные электронные связи кластера насыщают водородными атомами или псевдоатомами [9-11]. Такой подход связан с увеличением размера кластера, что в нашем случае было не желательно из-за ограниченности ресурсов компьютера. В [12-13], был успешно использован другой прием. Электроны кластера, участвующие в оборванных связях, удалялись из кластера и помещались на внешнюю сферу Ватсона. Эффективность и точность такой модели продемонстрированы в этих работах на примере кластерных расчетов электронных спектров для совершенного кристалла  $\text{GaAs}$  и идеальной вакансии в  $\text{Si}$ . Учет способа сочленения окта-

эдров, предположение о равновероятном распределении кислородных связей между несколькими смежными октаэдрами и использование этой модели, привело нас к моделированию  $\text{NiMoO}_4$  кластером  $\text{MoO}_6^{2+}$ , а  $\text{MoO}_3$  —  $\text{MoO}_6^0$ . Как видно из Таб.2, и тот и другой кластер приводят практически к одному и тому же смещению  $\Delta(b_1)$ , и, следовательно, положения предкраевых пиков не различаются.

Следующий этап нашего моделирования заключался в учете маделунговских вкладов в потенциалы атомных сфер кластера от распределенных по решетке кристалла зарядов. Для ионных кристаллов такой прием применялся и ранее [2,14]. Если рассчитать вклады потенциалов Маделунга в потенциалы кластера от точечных ионов  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$ , то величины  $\Delta(b_1)$  и  $\Delta(a_1)$  практически не изменяются. Пытаясь воспроизвести более реалистичное распределение заряда в кристалле, мы оставили в узлах решетки ионы:  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{O}^{4+}$ . Величина заряда ионов рассчитывалась из того сколько электронов должно уйти на образование общей молекулярной связи. Так для  $\text{Mo}$  и  $\text{Ni}$  это все  $d$ -электроны, а для  $\text{O}$  — все  $p$ -электроны. Электроны размещались посередине между ионами металлов и кислородом. Количество электронов, отдаваемое атомами на каждую такую связь, определялось из предположения равновероятного распределения их между ближайшими соседями. Был рассчитан также вариант с пятивалентным молибденом и трехвалентным никелем для решетки  $\text{NiMoO}_4$  ( $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{O}^{4+}$ ). В связи с тем, что трудно корректно учесть вклад потенциала Маделунга в сложную межсферную область, рассчитывался относительный сдвиг потенциалов только в кислородных сферах относительно потенциала в сфере молибдена. Последний, как и потенциал в межсферной области, оставался без изменения. Потенциальные сдвиги для атомов кислорода в  $(\text{MoO}_6)^n$ :

- I ( $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$  в  $\text{NiMoO}_4$ ) — +0.27 эВ(O1), +21.4 эВ(O2), +19.0(O3) эВ;
- II ( $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  в  $\text{NiMoO}_4$ ) — -2.7 эВ(O1), +25.8 эВ(O2), +19.7(O3) эВ;
- III ( $\text{Mo}^{6+}$  в  $\text{MoO}_3$ ) — -24.5 эВ(O1), +5.7 эВ(O2), +16.3(O3) эВ.

Результат расчета кластеров  $\text{MoO}_6$  с учетом таких потенциальных маделунговских сдвигов для кислородных сфер (различный для различных позиций O) суммирован в Таб.3. Видно, что выбранная нами модель воспроизводит малое смещение предкраевого пика поглощения в  $\text{NiMoO}_4$  по отношению к пику в  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  ( $\Delta(b_1) \sim 0.5 - 0.6$  эВ) и, в то же время, относительное положение пиков в  $\text{NiMoO}_4$  и  $\text{MoO}_3$  различается на  $\sim 3$  эВ. Расчет XANES спектров молибдена для всех трех типов структур приведен на рис.1. Аппаратное и естественное уширение спектра моделировалось лоренцовским "размазыванием" уровней на 3 эВ. Наблюдается хорошее согласие с экспериментальными кривыми на рис.1.

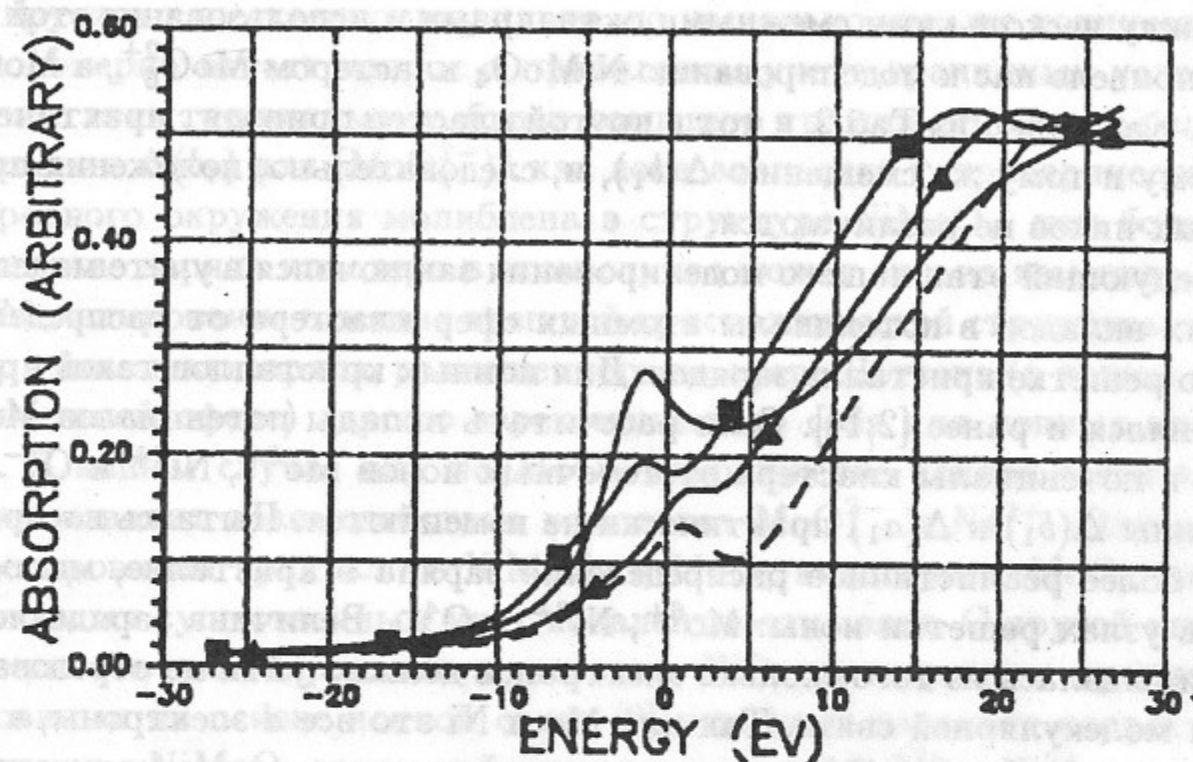


Рис. 1. Расчитанные XANES-спектры молибдена в структурах: а)  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  ———, б)  $\text{NiMoO}_4$  —■—,  $\text{MoO}_3$  (с коррекцией) —▲—,  $\text{MoO}_3$  (без коррекции) - - -.

Необходимо пояснить характер коррекции спектра для  $\text{MoO}_3$ . Непосредственно расчет для  $\text{MoO}_3$  воспроизводит пунктирную кривую на рис.1. Граница непрерывного спектра сдвинута вправо от предкраевого пика на большую величину, чем в  $\text{NiMoO}_4$ . Причина этого в отсутствии маделунговского сдвига для потенциала в межсферной области, так как именно его величина и определяет начало непрерывного спектра. Положение же уровней  $b_1$  и  $a_1$  главным образом связано с потенциалами в кислородных и молибденовской сферах. Согласно [15], XANES-теория многократного рассеяния, позволяет получить формулу:

$$(E_r - E_b)R = \text{const},$$

где  $E_b$ —связанный резонансный уровень,  $E_r$ —резонансный пик континуума,  $R$ —расстояние до первой координационной сферы. Основываясь на этом можно предполагать, что сдвиги для  $a_1$  и  $b_1$  уровней и начало континуума, около которого они близко расположены, должны сдвигаться под воздействием внешнего кристаллического окружения почти одинаково. С учетом этого и был выполнен сдвиг положения континуума для  $\text{MoO}_3$  на

ту же величину, что и сдвиг уровня  $b_1$  по отношению к  $b_1$  в  $\text{NiMoO}_4$ . При этом сходство расчитанного XANES-спектра с экспериментальным улучшилось.

#### 4 Обсуждение полученных результатов

Полученное сходство экспериментальных и расчитанных с единых позиций спектров молибдена в  $\text{NiMoO}_4$  и  $\text{MoO}_3$  подтверждает октаэдрическое кислородное окружение молибдена в структуре  $\text{NiMoO}_4$ . Близкое расположение предкраевых пиков поглощения молибдена в  $\text{NiMoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  объясняется близостью расстояний в этих структурах от молибдена до ближайшей пары кислорода ( $\sim 1.72-1.75 \text{ \AA}$ ). Анализ распределения электронного заряда по областям кластера указывает на то, что положение уровня  $b_1$  в основном определяется связью именно с этой кислородной парой. Уровень  $a_1$  определяется связью молибдена со следующей кислородной парой ( $\sim 1.9 \text{ \AA}$ ). Сдвиг предкраевого пика поглощения в  $\text{MoO}_3$  по отношению к такому же пику в  $\text{NiMoO}_4$  вызван различием в распределении заряда в кристаллических решетках для этих структур. Так решетка  $\text{NiMoO}_4$  составлена из заряженных октаэдров молибдена и никеля, а решетка  $\text{MoO}_3$  — только из нейтральных октаэдров молибдена. Как для шестивалентного, так и для пятивалентного молибдена расчитанные XANES-спектры количественно и качественно мало отличаются друг от друга.

Моделирование кристаллов  $\text{NiMoO}_4$  и  $\text{MoO}_3$  традиционно для ионной связи заряженными кластерами  $(\text{MoO}_6)^{6-}$  не воспроизводит экспериментально наблюдаемую ситуацию. Положение не меняется и при учете маделунговских сдвигов потенциалов в кислородных сферах. В любом случае вакантные  $a_1$  и  $b_1$  уровни, связанные с предкраевым пиком поглощения, выдавливаются в непрерывный спектр. Результаты попытки сместить потенциал в межсферной области на такую величину, чтобы уровни  $a_1$  и  $b_1$  вернулись из континуума в область связанных состояний для кластеров  $(\text{MoO}_6)^{6-}$ , суммированы в Таб.3. Смещение потенциала в межсферной области составляло  $\sim -9.5 \text{ эВ}$ . В этом случае различия в положении уровней и, следовательно, предкраевых пиков в  $\text{NiMoO}_4$  и  $\text{MoO}_3$  с точки зрения экспериментального разрешения не существенны. Кроме того, на XANES-спектре появляется дополнительный пик, который лежит на 3 эВ левее основного и составляет по амплитуде 70% от него, что находится в явном противоречии с экспериментом.

Таблица 3

Те же величины, что и в таблице 2 с учетом маделунговских сдвигов для потенциалов в кислородных сферах. Валентность молибдена в решетке кристалла для: (I) +5 ( $\text{NiMoO}_4$ ), (II) +6 ( $\text{NiMoO}_4$ ), (III) +6 ( $\text{MoO}_3$ ).

Кластер	$1s(\text{Mo})$	$a_1$	$\Delta(a_1)$	$q_1(a_1)$	$b_1$	$\Delta(b_1)$	$q_1(b_1)$
$\text{MoO}_6^+$ (I)	-19319.333	-2.090	-0.53	0.010	-2.070	-0.51	0.022
$\text{MoO}_4^{2+}$ (I)	-19321.657	-4.739	-0.85	0.014	-4.515	-0.63	0.029
$\text{MoO}_6^{2+}$ (II)	-19320.170	-3.229	-0.83	0.005	-2.997	-0.60	0.023
$\text{MoO}_6^0$ (III)	-19324.403	-4.614	+2.63	0.008	-4.601	+2.67	0.016
$\text{MoO}_6^{6-}$ (I)	-19319.987	-2.803	-0.58	0.005	-2.892	-0.67	0.018
$\text{MoO}_6^{6-}$ (II)	-19319.667	-2.725	-0.82	0.006	-2.923	-1.02	0.017
$\text{MoO}_6^{6-}$ (III)	-19322.132	-4.443	-0.08	0.004	-4.370	-0.01	0.008

Как уже упоминалось выше моделирование в традиционном подходе не устойчиво к расширению кластера от  $(\text{MoO}_4^{2-})^*$  до  $(\text{MoO}_6)^n$ . Расчеты же кластеров по предлагаемой модели к этому устойчивы. Так например, кластеру  $(\text{MoO}_6)^+$  для  $\text{Mo}^{5+}$  соответствует кластер меньшего размера  $(\text{MoO}_4^{2+})$ . Из Таб.3 видно, что результат расчета ( $\Delta$ ) в этом случае сильно не изменяется.

Необходимо однако заметить, что при удалении электронов внешних связей из кластера мы оставляем недозаполненными ряд молекулярных уровней, которые в действительности должны быть заполненными. Это может привести к появлению новых переходов и, следовательно, к появлению новых пиков поглощения. Поэтому описанный выше подход нуждается в искусственном удалении таких переходов. В нашей ситуации такой необходимости не было из-за отсутствия подходящих для таких переходов освобожденных уровней.

После этой оговорки, мы считаем подобный подход вполне работоспособным для расчетов XANES спектров поглощения в ковалентных кристаллах. Главная причина успеха такого подхода, на наш взгляд, является более реалистичная конструкция потенциала, хотя при этом мы и отходим несколько от реалистичного заполнения внешних орбиталей. Как видно из настоящей работы, погрешности заполнения мало сказываются на XANES-спектре, который в основном определяется поведением волновых функций в малой окрестности атома металла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (N 93-03-4235) и Международного научного фонда Сороса (N 6946-0925).

В заключении, мы выражаем благодарность Н.Н.Булгакову за полезное обсуждение некоторых аспектов этой работы.

## Литература

1. С.В.Чернов, С.В.Мытниченко, С.Ф.Рузанкин, В.А.Чернов, С.Г.Никитенко. ИЯФ 94-73, Новосибирск, 1994.
2. F.W.Kutzler, C.R.Natoli, and et al. J. Chem. Phys. 1980, 73, p.3274-3288.
3. K.Matsmoto, A.Koboushi, and Y.Sasaki. Bull. Chem. Soc. Jap. 1975, 48, p.1009-1022.
4. G.W.Smith, J.A.Ibers. Acta Cryst. 1965, 19, p.269-275.
5. G.W.Smith. Acta Cryst. 1962, 15, p.1054-1057.
6. E.M.McCarron, J.C.Calabrese. Jour. Sol. Stat. Chem. 1961, 91, p.121-125.
7. С.Ф.Рузанкин. Ж. структ. хим. 1972, 20, N5 с.953-954.
8. J.Storn. NEXAFS Spectroscopy. Springer-Verlag, 1992.-403p.
9. С.Ф.Рузанкин. Расширение метода  $X\alpha$ -РВ на ионные и ковалентные кристаллы и анализ фотоэлектронных спектров закиси никеля. Диссертация к.ф. м.н. Инст. Катализа СО РАН: Новосибирск, 1982, 181с.
10. B.G.Cartling, B.Roos, and U.Wahlgren. Chem. Phys. Lett. 1973, 21, p.380-387.
11. B.G.Cartling. J. Phys. C. 1975, 8, p.3171-3192.
12. A.Fazzio, M.J.Caldas, J.R.Leite. Int. J. Quant. Chem. (symposium). 1979, 13, p.349-361.
13. A.Fazzio, J.R.Leite, and M.L.Siqueira. J. Phys. 1979, C12., p.513-524.
14. С.Ф.Рузанкин, В.И.Авдеев. Ж. структ. хим. 1979, 20, N5, С.951-952. item C.R.Natoli. EXAFS and near-edge Str.III. Ed. R.O.Hodgson et al.(Springer Verlag, 1984), 38p.

