

# Теоретическое моделирование L<sub>2,3</sub>-краев спектров рентгеновского поглощения (XANES) с использованием теории функционала плотности (DFT)

И. Г. Альперович<sup>1)</sup>, А. В. Солдатов, Д. Мунширам<sup>+</sup>, Ю. Н. Пушкарь<sup>+</sup>

Физический факультет, Южный федеральный университет, 344058 Ростов-на-Дону, Россия

<sup>+</sup>Department of Physics, Purdue University, West Lafayette, 47907 IN, USA

Поступила в редакцию 11 марта 2012 г.

После переработки 12 апреля 2012 г.

Представлен метод теоретического моделирования рентгеновских спектров поглощения в ближней области (XANES) за L<sub>2,3</sub>-краями Ru с помощью вычислений в рамках теории функционала плотности (DFT) с учетом релятивизма. Для спектров XANES катализатора расщепления воды и комплекса гексаамминрутения проведено сравнительное исследование влияния параметров DFT-расчетов на форму теоретических кривых. Даны рекомендации по выбору наилучших параметров, обеспечивающих хорошее согласие с экспериментом, включая наилучший обменно-корреляционный потенциал.

**1. Введение.** Метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) позволяет изучать электронное состояние иона металла в различном окружении, включая его спиновую конфигурацию и зарядовое состояние. Спектры чувствительны к степени окисления поглотителя и дают ценную информацию о плотности свободных электронных состояний, на которые разрешены переходы с возбуждаемого уровня ( $2p$  в случае L<sub>2,3</sub>-краев). Однако эффективность экспериментальных исследований XANES существенно снижается из-за отсутствия во многих случаях методов адекватного теоретического моделирования. Геометрическая информация о симметрии лигандов или кристаллической решетки и углах связей также может быть получена при моделировании спектров XANES. Поэтому данный метод широко применяется для характеристики материалов и катализаторов, содержащих ионы металлов.

В данной работе описан метод вычисления рентгеновских спектров поглощения XANES в области L<sub>2,3</sub>-краями Ru с учетом спин-орбитального взаимодействия. Этот метод потенциально применим для любого молекулярного комплекса, содержащего ион(ы) переходного 4d-металла. Его апробация выполнена для двух координационных соединений рутения. Одно из них представляет практическую ценность, являясь катализатором расщепления воды. Это [Ru<sup>III</sup>O(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(bpy)<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>, где bpy обозначает 2,2-бипиридин (в англоязычной литературе это соединение часто называют blue dimer). Несмотря на то что

его высокая эффективность как катализатора данной реакции была открыта достаточно давно [1], до сих пор нет ясного понимания электронной структуры комплекса, объясняющего его необычные свойства. В частности, нет единого мнения о том, как взаимодействуют два неспаренных электрона рутениевых центров через связывающий их кислород ( $\mu$ -оxo лиганд), а именно какие молекулярные орбитали они занимают и в каком спиновом состоянии находятся комплекс [2]. Данную информацию можно получить из элемент-чувствительных спектров Ru L<sub>2,3</sub> XANES, отражающих переходы на молекулярные орбитали с преимущественным вкладом 4d-состояний рутения, что и определило выбор в пользу этого метода исследования. При решении проблемы теоретического описания изучаемых спектров нам пришлось проделать большую методическую работу по выбору корректного способа моделирования, поскольку оказалось, что хорошее согласие с экспериментом получается лишь с помощью одного специфического метода вычисления спектров, который ранее для подобных соединений не применялся.

Этот метод базируется на применении “золотого правила Ферми” к молекулярным орбитальным [3], полученным из релятивистских расчетов с помощью теории функционала плотности (DFT). Он хорошо зарекомендовал себя в случае исследуемых комплексов рутения [4]. В частности, в работе [4] было показано, что по сравнению с популярными программами получения теоретических спектров методами многократного рассеяния в формализме функций Грина (пакет FEFF [5]) и численного решения уравнения Шредингера на сетке (FDMNES [6]) описываемый здесь спо-

<sup>1)</sup> e-mail: igor.alper@gmail.com

соб оказался более эффективным. При этом он имеет ряд преимуществ:

- 1) воспроизводит экспериментально наблюдаемую разницу в форме спектров Ru  $L_2$ - и  $L_3$ -краев;
- 2) позволяет проводить вычисления для комплексов с ненулевым суммарным зарядом;
- 3) одновременно с формой спектров предоставляет информацию об энергетических уровнях молекулы, спиновой и электронной плотности и другие сведения, получаемые в ходе DFT-расчетов;
- 4) отсутствие ограничений на симметрию молекул позволяет использовать геометрическую структуру в качестве исходных данных, в отличие от альтернативного мультиплетного подхода к расчету спектров поглощения для атома в кристаллическом поле лигандов [7].

Известно, что вычисления с помощью DFT подразумевают ряд полуэмпирических упрощений (например, тип обменно-корреляционного потенциала), которые могут ощутимо влиять на результаты [8]. В настоящей работе выполнен более детальный анализ устойчивости полученных в [4] результатов в зависимости от параметров DFT-моделирования. Здесь описана техника получения Ru  $L_{2,3}$ -спектров XANES с помощью DFT (п.2). Проводится сравнение полученных теоретических спектров с данными эксперимента для двух координационных соединений рутения при различных параметрах DFT-вычислений (п.3). Рассматриваются перспективы дальнейшего применения этой методики (п.4).

**2. Метод.** Представленный подход к моделированию  $L_{2,3}$ -краев спектров рентгеновского поглощения Ru заключается в использовании спиноров, получаемых из релятивистских DFT-расчетов на основе двухкомпонентного регулярного приближения нулевого порядка к уравнению Дирака "ZORA" (Zeroth-order Regular Approximation) [9]. Расчеты проводились в программном пакете ADF2010 [10], который в качестве базиса использует орбитали слайтеровского типа в теории функционала плотности Конна–Шама. В принципе любой программный пакет квантовомеханических расчетов может быть использован, если он позволяет проводить релятивистские расчеты типа ZORA и получаемые молекулярные орбитали-спиноры доступны в численном формате для дальнейшего вычисления интегралов соответствующих матричным элементам дипольного перехода.

Использование релятивистского гамильтониана системы типа ZORA предпочтительней, чем расчеты с классическим гамильтонианом Паули, и рекомендуется авторами программы ADF2010. В частности, спин-орбитальное приближение ZORA дает более

точные энергии низколежащих уровней и не имеет сингулярности на атомах [11]. Такие вычисления дают энергию и пространственное распределение молекулярных орбиталей (МО), представляющие собой двухкомпонентные спиноры ( $\Psi_\alpha, \Psi_\beta$ ) и, таким образом, содержащие волновые функции в координатном пространстве, которые соответствуют электронным состояниям как со спином вверх ( $\alpha$ ), так и со спином вниз ( $\beta$ ).

Отметим, что применение опции спин-неограниченных (unrestricted) вычислений одновременно с включением спин-орбитального взаимодействия для задания разного числа электронов с противоположными знаками проекций спинов  $\alpha$  и  $\beta$  (желательно в случае, когда известна мультиплетность изучаемой молекулы) невозможно как таковое, поскольку из-за спин-орбитального взаимодействия электроны более напрямую не связаны с определенными проекциями спинового момента. В этом случае симметрия Крамера (наличие у каждого электрона с определенным направлением спина "партнера" с его противоположной проекцией) не обязательно должна удовлетворяться, а волновые функции-спиноры содержат смесь состояний с обеими проекциями спинового момента. Поэтому такие расчеты в пакете ADF2010, будучи более трудоемкими, допускают указание только полного заряда комплекса без задания спиновой поляризации. В результате каждый энергетический уровень вмещает только один электрон, а сами расчеты реализуются в collinear или uncollinear приближении [12] в зависимости от направления спиновой поляризации в каждой точке пространства. Выполненные для обоих приближений расчеты показали, что этот выбор не влияет на форму спектров.

Полученное пространственное распределение молекулярных орбиталей далее используется для нахождения интенсивностей соответствующих XANES  $L_2$ - и  $L_3$ -возбуждений с  $2p$ -уровней рутения на незанятые МО. Они отражают вероятность переходов электрона оставной оболочки атома-поглотителя Ru на незанятые уровни под действием рентгеновского излучения. Эти интенсивности рассчитываются путем интегрирования матричных элементов дипольного перехода между МО, имеющими вклад  $2p$ -состояний рутения ( $\Psi_{2p_k}$ ), и серией незанятых уровней ( $\Psi_j$ ) в соответствии с "золотым правилом Ферми":

$$I_{L_2} = \sum_{k=1}^2 \sum_{j=1}^N |\langle \psi_j | \hat{\mu} | \psi_{2p_k} \rangle|^2, \quad I_{L_3} = \sum_{k=3}^6 \sum_{j=1}^N |\langle \psi_j | \hat{\mu} | \psi_{2p_k} \rangle|^2,$$

где индекс  $k$  перечисляет шесть оставных  $2p$ -уровней Ru;  $j$  нумерует первые  $N$  незанятых орбиталей;  $\Psi_{2p_k}$  и  $\Psi_j$  соответствуют начальным и конечным состояниям электрона;  $\hat{\mu}$  – матричный оператор дипольного перехода; суммы  $I_{L_{2,3}}$  отражают спектр поглощения, состоящий из дискретных переходов – вероятностей возбуждения оставшегося  $2p$ -электрона на  $j$ -е уровни.

ЭнергииМО, используемых для интегрирования дискретных переходов, определяют абсциссы на энергетической шкале спектров XANES. Энергетический диапазон спектров  $L_{2,3}$ -краев Ru составляет  $\sim 40$  эВ. Его моделирование требует учета первых нескольких сотен низших незанятыхМО. Чтобы превратить дискретный спектр, полученный по результатам интегрирования, в сравнимый с экспериментальными данными гладкий график, проводилось сглаживание дискретного набора интенсивностей (“broadening”, “convolution”) путем свертки с функцией Лоренца для учета уширения экспериментальных спектров. Так были учтены конечное время жизни  $Ru2p$  фотондуцированной вакансии ( $\Gamma_{\text{Hole}} = 1.92$  эВ для спектров  $L_2$ -краев Ru и 1.75 эВ для спектров  $L_3$ -краев [13]), а также разрешение монохроматора ( $\Delta E \sim 0.3$  эВ).

**3. Результаты и обсуждение.** Представленный метод вычисления спектров XANES позволяет учитывать эффекты спин-орбитального взаимодействия, в чем заключается одно из его главных преимуществ. Рассмотрим, как различные параметры расчета влияют на результат, и покажем, как достигается сходимость формы спектров для рассматриваемых здесь соединений. Прежде всего, значения компонент спиноров были извлечены на трехмерной пространственной сетке в непосредственной близости от поглощающего атома рутения. В то время как электронная плотность атомоподобных уровней  $\Psi_{2p_k}$  локализована вблизи атома Ru, незанятые MO, на которые осуществляется переход электрона, могут быть делокализованы. Поскольку трудоемкость расчетов растет пропорционально объему охватываемой области, возникает вопрос о том, в каких пределах проводить численное интегрирование. Рассмотрим это на примере катализатора расщепления воды  $[Ru_2^{III}O(H_2O)_2(bpy)]^{4+}$  и высокосимметричного комплекса гексаамминрутения  $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ . Для последнего наблюдается заметное различие в форме спектров между  $L_2$ - и  $L_3$ -краями, что делает его хорошей моделью для отработки методики.

Так как вклад в интегралы идет от области, где  $\Psi_{2p_k}$  существенно отличается от нуля, интегрирование ограничивалось кубом с ребром 0.45 Å вокруг поглощающего атома. Оказалось, что этого достаточно для покрытия более 99% электронной плотности ор-

биталей  $\Psi_{2p_k}$ . Дополнительные тесты показали, что так действительно достигается сходимость по размеру сетки, а дальнейшее расширение области интегрирования не приводит к заметным изменениям формы спектров.

Действительно, первая, чисто теоретическая оценка на основе анализа решения уравнения Шредингера для водородоподобных атомов показала, что более 99% от электронной плотности  $2p$ -уровней атома(ов) Ru локализовано уже в пределах 0.15 Å от атома Ru. Меньшее значение получается в приближении Хартри–Фока для  $2p$ -электронной плотности рутения. Еще один способ оценки локализации  $2p$ -волновых функций Ru – построение эквипотенциальной поверхности  $|\Psi_{2p}|$  в трехмерном пространстве с помощью программы ADF2010. Соответствующая визуализация молекулярных орбиталей согласуется с приведенными оценками.

Перейдем теперь к анализу влияния выбора базисного набора и обменно-корреляционного потенциала на результаты вычисления спектров. Было проверено несколько комбинаций обменно-корреляционных потенциалов с базисными наборами различных размеров. Для комплекса  $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$  для оценки сходимости по размеру базиса использовались базисы орбиталей слэйттеровского типа: так называемые double- $\zeta$ , triple- $\zeta$  и quadruple- $\zeta$ . Для соединения  $[Ru_2^{III}O(H_2O)_2(bpy)]^{4+}$  был использован только triple- $\zeta$  базисный набор, поскольку набор большего размера неприменим из-за вычислительной сложности задачи, а меньшего – из-за падения точности с понижением размера базиса.

Результаты тестирования размера DFT-базиса для комплекса гексаамминрутения вместе с экспериментом из [4] представлены на рис. 1 (кривые пронормированы по максимуму пика  $B$ , позиции которого присвоен 0 на шкале энергии). Простота комплекса  $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$  позволила провести расчеты с использованием самого большого базисного набора программы ADF2010 – quadruple- $\zeta$  (QZ4P). Этот базис включает по 3–4 атомные орбитали слэйттеровского типа для каждой пары значений главного и орбитального квантовых чисел заполненных электронных состояний, а также пять дополнительных “поляризационных” функций для атома Ru (две  $5p$  и три  $4f$ ), всего 39 базисных функций для Ru. Самый примитивный из представленных базисов – double- $\zeta$  – имеет всего одну  $5p$  “поляризационную” функцию для Ru и преимущественно по 2 волновые функции слэйттеровского типа для каждой оболочки рутения, что дает для него в сумме 23 базисные функции. Промежуточный набор triple- $\zeta$  (TZP) содержит преимущественно по 3

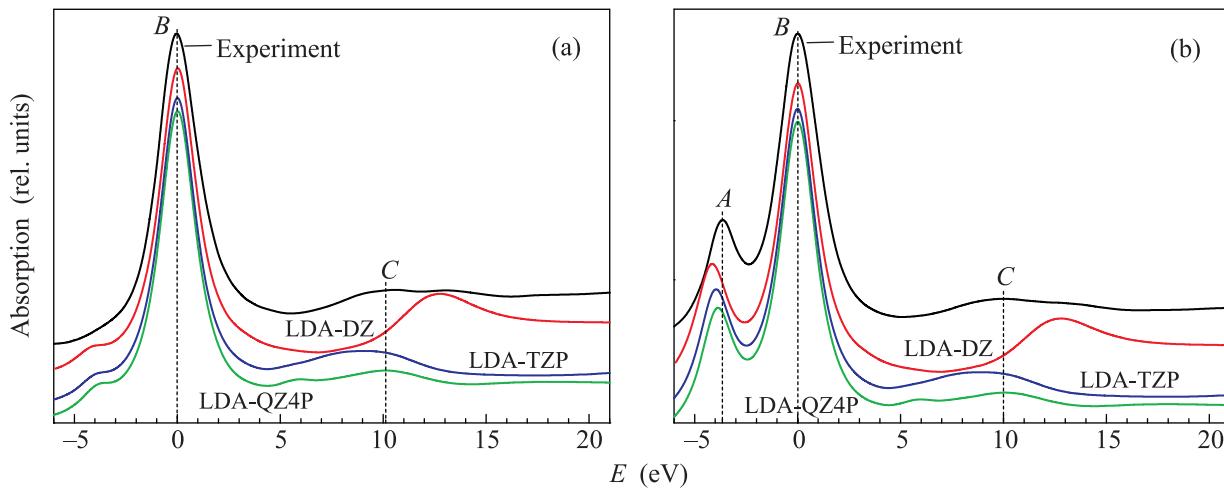


Рис. 1. Влияние размера базисного набора на результаты DFT-вычислений. Сравнение экспериментальных Ru L<sub>2</sub> (а) и L<sub>3</sub> (б) краев XANES комплекса [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> с теоретическими расчетами, проведенными с обменно-корреляционным потенциалом LDA и базисными наборами разного размера: double- $\zeta$  (DZ), triple- $\zeta$  (TZP) и quadruple- $\zeta$  (QZ4P). Спектры совмещены по положению пика B

орбитали для каждой электронной оболочки и одну 5p “поляризационную” функцию, что дает в сумме 26 базисных функций для атома Ru.

Из рис. 1 видно, что самый маленький по размеру базис дает неудовлетворительные результаты, тогда как два более полных набора отличаются лишь положением пика C, демонстрируя в целом неплохое согласие с экспериментом. При этом анализ спектра Ru L<sub>3</sub> (панель б на рис. 1) интересен сопоставлением положения пика A с экспериментом. Наблюдаемая особенность появляется из-за переходов возбуждающегося электрона на t<sub>2g</sub>-уровень, возникающий из-за расщепления 4d-атомной орбитали рутения в октаэдрическом кристаллическом поле (состояния t<sub>2g</sub> и e<sub>g</sub>), см. рис. 2. Для иона Ru в 4d<sup>5</sup>-конфигурации шесть нижележащих уровней t<sub>2g</sub>-симметрии имеют одну дырку, которая может заполняться только электронами, имеющими полный момент j = 3/2 [14], что как раз и соответствует L<sub>3</sub>-краю поглощения. Соответствующие переходы для Ru L<sub>2</sub> XANES запрещены правилами отбора при учете спина (т.е. двойной группы симметрии [13], см. рис. 2). Именно это обстоятельство и послужило толчком к поиску адекватного способа учета релятивизма при теоретическом моделировании обсуждаемых спектров, поскольку различие в форме L<sub>2</sub>- и L<sub>3</sub>-краев Ru не воспроизводится ранее предложенными методами расчетов [5–7]. Положение пиков A/B дает важную информацию о параметре расщепления в кристаллическом поле 10Dq, равном, с точностью до поправок от спин-орбитального и тетрагонального расщеплений, которые более чем на один порядок меньше, расстоянию

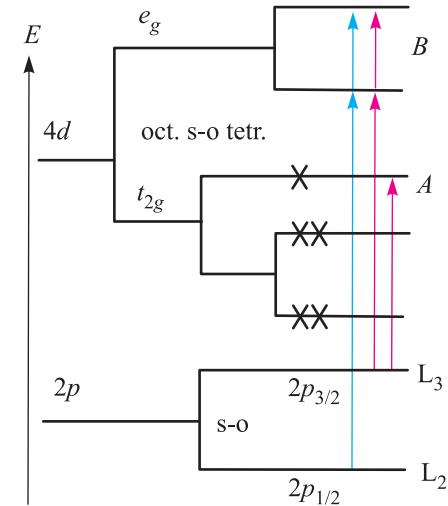


Рис. 2. Схематическое изображение MO комплекса [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, содержащих вклад 2p- и 4d-атомных орбиталей рутения. Слева направо показаны расщепление в октаэдрическом кристаллическом поле лигандов NH<sub>3</sub>, снятие вырождения из-за спин-орбитального взаимодействия и слабого тетрагонального искажения (Ян-Теллера). Крестиками обозначены валентные электроны 4d<sup>5</sup>-конфигурации иона Ru. Соответствующие спектральным особенностям A и B разрешенные переходы изображены в виде стрелок (одна – для L<sub>2</sub>, а две – для L<sub>3</sub>-края). Разница между L<sub>2</sub> и L<sub>3</sub> XANES состоит в том, что для последнего разрешен переход на t<sub>2g</sub>-уровень

между ними. Видно, что с увеличением размера базисного набора энергетическое положение особенности A плавно приближается к эксперимету, незначи-

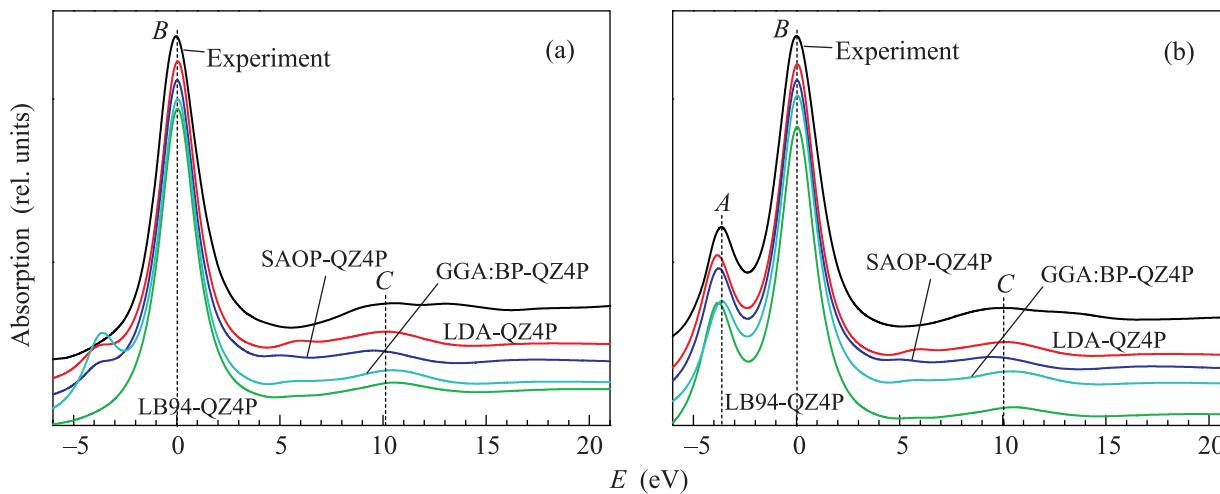


Рис. 3. Влияние типа обменно-корреляционного потенциала на результаты DFT-вычислений. Сравнение экспериментальных Ru L<sub>2</sub> (а) и L<sub>3</sub> (б) краев XANES комплекса [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> с теоретическими расчетами, проведенными с базисным набором quadruple- $\zeta$  (QZ4P) и различными обменно-корреляционными потенциалами: LDA, SAOP, GGA:BP, LB94. Спектры совмещены по положению пика B

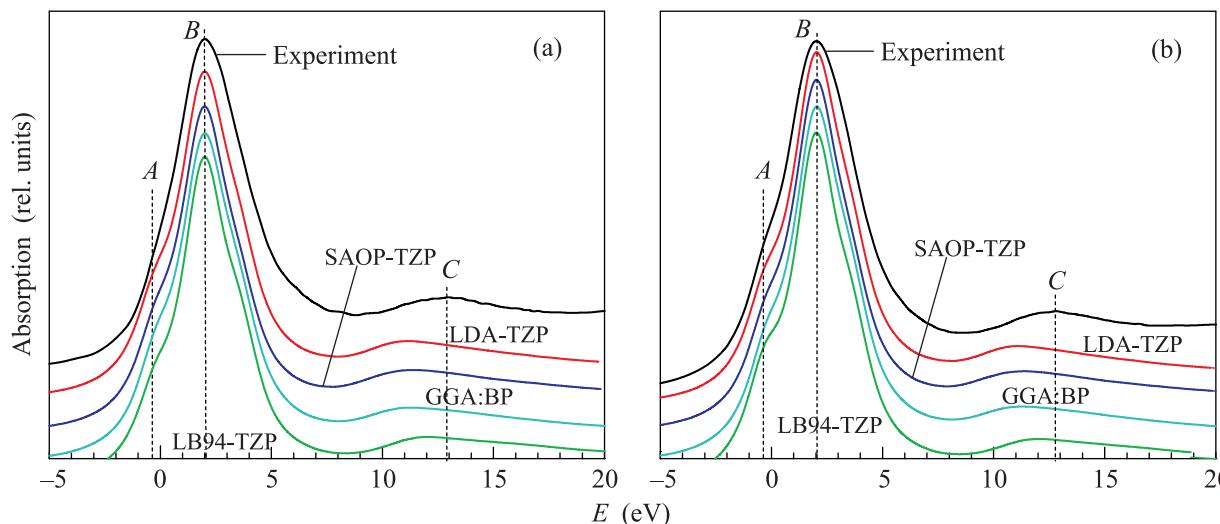


Рис. 4. Влияние типа обменно-корреляционного потенциала на результаты DFT-вычислений. Сравнение экспериментальных Ru L<sub>2</sub> (а) и L<sub>3</sub> (б) краев XANES комплекса [Ru<sup>III</sup>O(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(bpy)<sub>4</sub>]<sup>4+</sup> с теоретическими расчетами, проведенными с базисным набором triple- $\zeta$  (TZP) и различными обменно-корреляционными потенциалами: LDA, SAOP, GGA:BP, LB94. Спектры совмещены по положению пика B

тельно отличаясь от него для самого большого базиса QZ4P (нижняя кривая на рис. 1).

Рассмотрим влияние типа обменно-корреляционного (международный термин "ХС") потенциала на спектры поглощения (рис. 3 и 4). В целях проверки основных групп обменно-корреляционных потенциалов были использованы приближение локальной плотности (LDA) с параметризацией по [15], обобщенное градиентное приближение с ХС-частью по [16] (GGA:BP), а также асимптотически правильный потенциал LB94 [17], статистическое среднее орбитальных потенциалов (SAOP) [18] и

гибридный потенциал HYBRID-B3LYP, имеющий смешанный обменно-корреляционный вклад от энергии Хартри–Фока и локальной плотности [19]. Следует отметить, что все перечисленные потенциалы, кроме последнего, дают хорошие результаты на этапе вычисления спектров XANES. Поэтому, несмотря на то что ХС-часть в виде B3LYP широко применяется в квантохимических расчетах в программе Gaussian, для указанной цели получения спектров поглощения в пакете ADF2010 ее рекомендовать нельзя и результаты для этого потенциала не приводятся.

**Сравнение характеристик некоторых спектральных особенностей для катализатора  $[Ru_2^{III}O(H_2O)_2(bpy)_4]^{4+}$  для различных XC-потенциалов и необходимое расчетное время**

XC-потенциал	Приблизительное время DFT-вычислений на двухъядерном процессоре Intel Xeon E5345	Расщепление $A/B$ , эВ	Смещение пика $C$ от экспериментального положения для Ru $L_3$ -края XANES (при совмещении спектров по максимуму $B$ ), эВ
Эксперимент	–	2.30	–
LDA	12 ч	2.39	1.7
SAOP	5 дн.	2.48	1.4
GGA:BP	3.5 дн.	2.28	1.6
LB94	8 дн.	2.28	0.7

На рис.3 сравниваются спектры комплекса  $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ . Здесь разница между кривыми заметнее, чем в случае вариации размера базиса (см. рис.1). По-прежнему наблюдаются небольшие изменения в положении пика  $C$ . Вместе с тем на некоторых теоретических Ru  $L_2$ -спектрах появляется “паразитная” ненулевая интенсивность в области пика  $A$ , которая отсутствует в эксперименте. Хуже всех в этом плане выглядит спектр, полученный с использованием обменно-корреляционного потенциала GGA:BP. Это явилось неожиданным результатом, так как данный потенциал более совершенен, чем приближение локальной плотности LDA. На основе приведенных результатов можно рекомендовать для вычислений потенциал LB94. Он не только не имеет “лишней” интенсивности в спектрах  $L_2$ -края, но и удовлетворительно описывает все остальные особенности спектров при их сравнении с экспериментом. Этот вывод подтверждается результатами сравнения тех же потенциалов для более сложного комплекса  $[Ru_2^{III}O(H_2O)_2(bpy)_4]^{4+}$  (рис. 4).

Сравнительные изменения в теоретических спектрах для этого сложного комплекса меньше, чем для высокосимметричного соединения  $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ . Видно, что потенциал LB94 вновь лучше остальных, поскольку меньше отличается по энергии пика  $C$  от эксперимента. Отметим, что для соединения  $[Ru_2^{III}O(H_2O)_2(bpy)_4]^{4+}$  вариации размера базиса или типа потенциала мало влияют на относительные интенсивности пиков  $A/B$  и расщепление максимумов  $A/B$ . В целом все рассмотренные комбинации обменно-корреляционных потенциалов и базисных наборов дают близкие к эксперименту теоретические спектры и хорошо воспроизводят различия между  $L_2$ - и  $L_3$ -краями поглощения (см. рис.1,3 и 4). Окончательный вывод в пользу одного из протестированных обменно-корреляционных потенциалов можно сделать на основе анализа положения спектральных особенностей. При этом следует

учитывать трудоемкость вычислений (см. таблицу). Видно, что если принять во внимание положение особенности  $C$ , то следует использовать в качестве обменно-корреляционного потенциала LB94, хотя это и сопряжено с дополнительными временными затратами.

**4. Выводы.** Представленные в данной работе результаты тестирования метода вычисления рентгеновских спектров поглощения на основе релятивистских DFT-расчетов свидетельствуют о его применимости для координационных соединений ртутия. Для них спин-орбитальное взаимодействие играет ключевую роль в наблюдаемой разнице между формой спектров Ru  $L_2$ - и  $L_3$ -краев, которая не воспроизводится обычными нерелятивистскими методами моделирования [4, 7, 14]. Только его учет позволяет теоретически получить особенность  $A$  на спектре Ru  $L_3$  XANES в  $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$  (см. рис. 3). Это свидетельствует в пользу описанной методики. Показано, что при правильном выборе базисного набора метод дает хорошее согласие с экспериментом. Приведены оптимальные параметры для численного интегрирования матричных элементов переходов, дающих вклад в спектры XANES за  $L_{2,3}$ -краями Ru.

Дальнейшее развитие методики следует проводить путем учета фотоиндуцированной дырки на 2-уровне рутения. Результаты такой попытки в рамках простейшего  $Z + 1$ -приближения не позволяют однозначно предпочесть его моделированию спектров в основном состоянии [4], и требуют дальнейшего тестирования. Описанная здесь техника может быть полезна при моделировании спектров XANES других соединений, особенно тех, для которых важен учет релятивистских эффектов, например при исследовании методами рентгеновской спектроскопии поглощения электронного строения комплексов, координированных ионами 4d- и 5d-переходных металлов. Простота и возможность использования исходных данных о структуре и химическом состоянии изучаемых веществ делают ее привлекатель-

ной в случаях, когда более точные пост-хартрифоковские или специфические теоретические методики (типа конфигурационного взаимодействия [20], уравнения Бете–Салпетера [21], многоканального расщепления [22] или мультиплетного подхода [7]) невозможно применить ввиду чрезмерной вычислительной сложности и низкой симметрии изучаемых объектов.

Работа была поддержана грантом Министерства энергетики США (DOE) # DE-SO0004833. Мы признательны персоналу станции Beamline BM-9 (в особенности, доктору Trudy Bolin) синхротрона APS Аргонской национальной лаборатории (Чикаго, США) за помощь в проведении эксперимента, который был обеспечен контрактом # W-31-109-ENG-38). Теоретические вычисления были проведены на суперкомпьютере кафедры физики твердого тела Южного федерального университета (г. Ростов-на-Дону) при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации # 14.740.11.0886. Авторы благодарны Г.С. Смоленцеву за написание программы для интегрирования и плодотворные консультации.

1. J. A. Gilbert, D. S. Eggleston, W. R. Murphy et al., *J. Am. Chem. Soc.* **107**(13), 3855 (1985); S. W. Gersten, G. J. Samuels, and T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **104**(14), 4029 (1982).
2. X. Yang and M. H. Baik, *J. Am. Chem. Soc.* **128**(23), 7476 (2006); E. R. Batista and R. L. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **129**(23), 7224 (2007); F. Liu, J. J. Concepcion, J. W. Jurss et al., *Inorg. Chem.* **47**(6), 1727 (2008).
3. G. Smolentsev, A. V. Soldatov, J. Messinger et al., *J. Am. Chem. Soc.* **131**(36), 13161 (2009).
4. I. Alperovich, G. Smolentsev, D. Moonshiram et al., *J. Am. Chem. Soc.* **133**(39), 15786 (2011).
5. J. J. Rehr and A. L. Ankudinov, *Coord. Chem. Rev.* **249**(1,2), 131 (2005).
6. Y. Joly, *Phys. Rev. B* **63**(12), 125120 (2001).
7. F. d'Groot and A. Kotani, *Core Level Spectroscopy of Solids*, 2008, p. 225.
8. P. Canepa, E. Schofield, A. V. Chadwick, and M. Alfredsson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**(28), 12826 (2011).
9. E. van Lenthe, A. Ehlers, and E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **110**(18), 8943 (1999).
10. G. T. Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends et al., *J. Comput. Chem.* **22**(9), 931 (2001).
11. E. van Lenthe, R. van Leeuwen, E. J. Baerends, and J. G. Snijders, *Int. J. Quantum Chem.* **57**(3), 281 (1996).
12. C. van Wullen, *J. Comput. Chem.* **23**(8), 779 (2002).
13. W. Gawelda, M. Johnson, F. M. F. de Groot et al., *J. Am. Chem. Soc.* **128**(15), 5001 (2006).
14. T. K. Sham, *J. Am. Chem. Soc.* **105**(8), 2269 (1983).
15. S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**(8), 1200 (1980).
16. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko et al., *Phys. Rev. B* **46**(11), 6671 (1992).
17. E. van Lenthe and E. J. Baerends, *J. Comput. Chem.* **24**(9), 1142 (2003).
18. V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. M. Tao, and J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **119**(23), 12129 (2003).
19. M. Reiher, O. Salomon, and B. Artur Hess, *Theor. Chem. Acc.* **107**(1), 48 (2001).
20. K. Ogasawara, T. Iwata, Y. Koyama et al., *Phys. Rev. B* **64**(11), 115413 (2001).
21. A. L. Ankudinov, A. I. Nesvizhskii, and J. J. Rehr, *Phys. Rev. B* **67**(11), 115120 (2003).
22. P. Kruger, *Phys. Rev. B* **81**(12), 125121 (2010).