

УДК 541(49+64):543.422.8

ИССЛЕДОВАНИЯ π -КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА С ПОЛИСТИРОЛ-ПОЛИБУТАДИЕНОВЫМ БЛОК-СОПОЛИМЕРОМ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЭМИССИОННОЙ И EXAFS-СПЕКТРОСКОПИИ

© 1995 г. В. Г. Власенко**, Ф. М. Овсянников**, А. В. Козинкин**,
А. Т. Шуваев**, Л. М. Бронштейн*, П. М. Валецкий*

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

**Научно-исследовательский институт физики при Ростовском государственном университете
344104 Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194

Поступила в редакцию 14.07.94 г.

Исследовано электронное и атомное строение металлокомплексного полимера, полученного при взаимодействии полистирол-полибутадиенового блок-сополимера с карбонилем кобальта и последующим отжигом в вакууме. Методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии установлено, что в металлокомплексном полимере атомы кобальта образуют π -комплексы с бутadiеновыми фрагментами полимера и находятся в высокоспиновом состоянии. Методом EXAFS-спектроскопии выявлено, что атомы кобальта в указанном полимере образуют димеры, где каждый атом металла взаимодействует с одним из бутadiеновых фрагментов блок-сополимера и тремя карбонильными группами. Определены соответствующие расстояния металл-металл и металл-углерод. Термодеструкция металлокомплексного полимера приводит к образованию фазы металлических кластеров кобальта со средним диаметром ≈ 10 Å.

В работах [1, 2] приведены результаты исследования электронного и атомного строения поли(стирол-бутадиен)железотрикарбонильного блок-сополимера и продуктов его термических превращений методами мессбауэровской, рентгеновской эмиссионной и EXAFS-спектроскопии. Установлено, что электронная структура этого соединения формируется за счет взаимодействия атомной орбитали (АО) железа с молекулярной орбиталью (МО) π -типа одного бутadiенового фрагмента. После термического отжига электронная структура полимера изменяется и соответствует образованию связей атома железа с двумя бутadiеновыми фрагментами.

В настоящей работе проведено исследование электронного и атомного строения металлокомплексного полимера (МКП-Со), полученного взаимодействием полистирол-полибутадиенового блок-сополимера ДСТ-30 с карбонилем кобальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и последующим отжигом в вакууме при 220°C в течение 2 ч.

Рентгеновские эмиссионные $\text{CoK}\beta_{1\beta}'$ - $\text{CoK}\beta_5$ -спектры были получены на длинноволновом рентгеновском спектрографе ДРС-2М [3] с кварцевым кристаллоанализатором (плоскость отражения 1340), изогнутым по круговому цилиндру с радиусом $R = 500$ мм. Энергетическое разрешение спектров 0.7 эВ. К-флуоресценцию кобальта возбуждали излучением рентгеновской трубки БХВ-7Сi при напряжении 40 кВ и токе 80 мА.

EXAFS-спектры получены на лабораторном EXAFS-спектрометре [4] с энергетическим разрешением 3.5 эВ и статистической ошибкой при измерении интенсивности $\approx 0.1\%$. Точность в определении расстояний от атома кобальта до атомов в ближайшей координационной сфере ≈ 0.01 Å; в последующих – $\sim 2\%$. Ошибка при оценке координационных чисел составила $\sim 20\%$.

$\text{CoK}\beta_{1\beta}'$ -спектры возникают в результате переходов, не принимающих участия в химическом связывании $3p$ -электронов кобальта на $1s$ -вакансию, и характеристики этих спектров (положение максимума, центр тяжести, ширина на половине высоты) могут служить для оценки числа незаполненных $3d$ -электронов, локализованных на атоме кобальта [5]. $\text{CoK}\beta_5$ -спектры отображают переходы валентных p -электронов кобальта на $1s$ -вакансию, и в них проявляются МО лигандов, координационно связанных с атомом кобальта. Интерпретация $\text{K}\beta_5$ -спектров комплексов переходных $3d$ -металлов основывается на том факте, что уровни лигандов слабо возмущены вследствие малой примеси $4p$ -состояний металла в МО комплекса. В связи с этим, энергетическое положение компонент $\text{K}\beta_5$ -спектра будет определяться практически энергиями уровней лигандов [6, 7].

EXAFS-спектры представляют собой малые осцилляции коэффициента поглощения μ рентгеновского излучения в зависимости от энергии фотонов, которые проявляются в области от 40 до

400 эВ и более за краем поглощения [8]. В результате фурье-преобразования EXAFS-спектров можно получить модуль фурье-трансформанты, который является преобразованием парной радиальной функции распределения атомов. Положение пиков модуля фурье-трансформанты (r_i) не совпадает с положением максимумов парной радиальной функции распределения атомов (R_i) и связаны между собой соотношением $R_i = r_i + \alpha_i$, где α_i – фазовая поправка, которая может быть найдена с помощью модельных соединений с известной атомной структурой. Амплитуда пиков модуля фурье-трансформанты ϕ_i пропорциональна N_i – координационному числу.

С помощью $\text{CoK}\beta_5$ -спектров МКП-Со было определено число неспаренных $3d$ -электронов кобальта ($N3d$ Со), локализованных на атомах металла. Нами получена зависимость энергетических расстояний ΔE между центрами тяжести и положением максимумов $\text{CoK}\beta_5$ от величины $N3d$ Со для различных комплексов кобальта с известными значениями $N3d$ Со. Из этой зависимости следует, что в МКП-Со на атомах кобальта локализовано ~ 2.5 неспаренных $3d$ -электронов.

Характер химической связи атомов кобальта с атомами окружения был исследован по $\text{CoK}\beta_5$ -спектру МКП-Со, который представлен на рис. 1. На этом же рисунке приведен $\text{FeK}\beta_5$ -спектр МКП-Fe из работы [2] и фотоэлектронные спектры (ФЭС) бутадиена и бутадиен-железотрикарбонила [9, 10]. Штриховыми линиями изображены $\text{K}\beta_5$ -спектры, исправленные на ширину внутреннего K -уровня по вероятностной процедуре Байеса [11]. Совмещение $\text{CoK}\beta_5$ и $\text{FeK}\beta_5$ -спектров в единой энергетической шкале осуществляли путем учета разности энергий K -уровней кобальта и железа [12]. Интерпретация компонент $\text{CoK}\beta_5$ -спектра МКП-Со приведена в табл. 1 на основе сравнения с расчетом ФЭС бутадиена [9] и бутадиен-железотрикарбонила [10] и с интерпретацией $\text{FeK}\beta_5$ -спектра МКП-Fe [2].

Как видно из рис. 1 и табл. 1, в $\text{CoK}\beta_5$ -спектре МКП-Со повторяются все особенности изученного ранее $\text{FeK}\beta_5$ -спектра МКП-Fe [2], которые соответствуют проявлению МО *цис*-бутадиена, принимающих участие во взаимодействии с $4p$ АО металла. Кроме того, в $\text{CoK}\beta_5$ -спектре МКП-Со, по сравнению с $\text{FeK}\beta_5$ -спектром МКП-Fe, проявляются некоторые отличительные особенности, которые мы рассмотрим ниже.

Проинтерпретируем коротковолновую часть $\text{CoK}\beta_5$ -спектра МКП-Со (компоненты А, А' и Х). Компонент А проявляется в $\text{K}\beta_5$ -спектрах в случае нецентросимметричного окружения атома металла, когда становится возможной гибридизация p - d АО на одном атоме металла [2, 6, 7], и в случае p - d -взаимодействия АО соседних атомов металла со связью металл-металл. В $\text{K}\beta_5$ -спектре

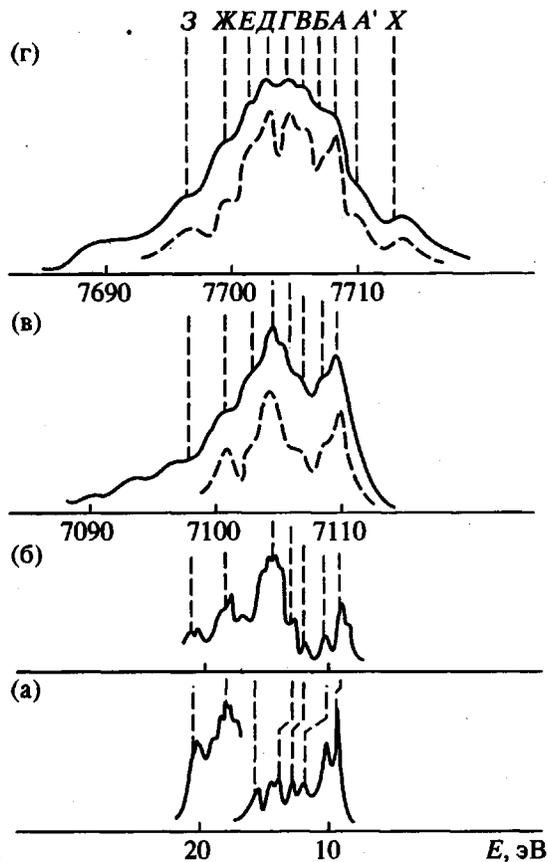


Рис. 1. Фотоэлектронные спектры бутадиена [9] (а), бутадиен-железотрикарбонила [10] (б), а также рентгеновские эмиссионные $\text{FeK}\beta_5$ -спектр МКП-Fe [2] (в) и $\text{CoK}\beta_5$ -спектр МКП-Со (г).

МКП-Со проявление компонента А обусловлено этими двумя случаями, поскольку, как следует ниже из EXAFS-данных, в исследуемом соединении присутствует смесь двух составов – металлокомплексного и кластеров металлического кобальта. Кроме того, в диеновых комплексах $3d$ -металлов,

$3d$ АО металла взаимодействует с вакантной $2b_1^*$ МО *цис*-бутадиена с образованием донорно-акцепторной $3d-2b_1^*$ связи [10]. МО, отвечающая такому взаимодействию, по своему энергетическому положению также совпадает с компонентом А (табл. 1). Компонент А' проявляется в виде наплыва даже в исправленном спектре, что обусловлено малым расстоянием между компонентами А и А' (≈ 1 эВ). Наличие этого компонента свидетельствует о расщеплении состояний, отвечающих связи металл-металл. Компонент Х расположен на значительном расстоянии в коротковолновую сторону от максимума $\text{CoK}\beta_5$ -спектра и компонентом А и А' и, в соответствии с работой [13], может являться только сателлитной линией, обусловленной кратной KL -ионизацией атома металла.

Таблица 1. Характеристики компонентов $\text{CoK}\beta_5$ -спектра МКП-Со

Компонент $\text{K}\beta_5$ -спектра	E_i , эВ	I_i , эВ	I_i^0 , эВ	Вклады МО лигандов в состав компонентов
X	7714.4	—	—	Сателлит
A'	7710.0	7.6	—	3d АО Со
A	7708.8	8.8	9.2	$2p_\pi^*(\text{C}_4\text{H}_6) + 3d$ АО Со
Б	7707.2	10.4	11.5	$2p_\pi(\text{C}_4\text{H}_6) + 3d$ АО Со
B	7706.0	11.6	12.2	$2p_\pi(\text{C}_4\text{H}_6)$
Г	7704.5	13.1	13.4	$2p_\sigma(\text{C}_4\text{H}_6)$
Д	7703.8	13.8	13.8 - 14.5	$5\sigma \text{ CO} + 2p_\sigma(\text{C}_4\text{H}_6)$
Е	7701.6	16.0	15.3 - 16.5	$1\pi \text{ CO} + 2p_\sigma(\text{C}_4\text{H}_6)$
Ж	7698.5	19.1	19.2	$4\sigma \text{ CO} + (2p_\sigma + 2s)\text{C}_4\text{H}_6$
З	7696.0	22.2	22.4	$2p_\sigma(\text{C}_4\text{H}_6) + 2s(\text{C}_4\text{H}_6)$

Примечание. E_i — энергии компонентов, I_i — потенциалы ионизации, вычисленные по теореме Кумпанса, I_i^0 — потенциалы ионизации бутадиена, полученные из ФЭС [9].

* Энергия К-края $E = 7717.6$ эВ.

Мо *цис*-бутадиена $1a_2$ и $1b_1$, представляющие в основном $2p_\pi$ -АО углерода, проявляются в $\text{CoK}\beta_5$ -спектре соответственно как компоненты Б и В. Вследствие связующего взаимодействия этих МО

с АО кобальта энергия их в МКП-Со уменьшается по сравнению с энергиями МО свободного бутадиена на 0.4 и 1.2 эВ соответственно. Это близко к значениям сдвига этих МО в *цис*-бутадиене при образовании π -комплексов железа в МКП-Fe (0.3 и 1.6 эВ) [2]. При этом интенсивность компонент Б и В существенно больше интенсивности аналогичных компонент для МКП-Fe (рис. 1), что можно объяснить наложением на эти компоненты максимума $\text{K}\beta_5$ -спектра фазы металлического кобальта.

Компоненты Г, Д и Е отвечают взаимодействию валентных p -орбиталей кобальта соответственно с $2p_\sigma$ -АО углерода бутадиенового фрагмента МКП-Со ($7a_1$, $6b_2$, $5b_2$, $6a_1$) и $2p$ -АО углерода карбонильных групп (5σ - и 1π -МО СО). Следующие компоненты Ж и З определяются как проявление МО *цис*-бутадиена, состоящие в основном из $2s$ - $2p_\sigma$ -АО углерода и 4σ -МО СО (компонент Ж).

Данные по атомной структуре ближайшего окружения атомов кобальта в МКП-Со получены из рассмотрения EXAFS-спектров. Интегрирование при проведении фурье-анализа осуществляли в интервале волновых векторов фотоэлектрона от 3 \AA^{-1} до 12 \AA^{-1} для модуля фурье-трансформанты, изображенного на рис. 2а и в интервале от 6 \AA^{-1} до 12.8 \AA^{-1} для модуля фурье-трансформанты на рис. 2б. В качестве соединения-стандарта с известной атомной структурой взят карбонил кобальта — $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

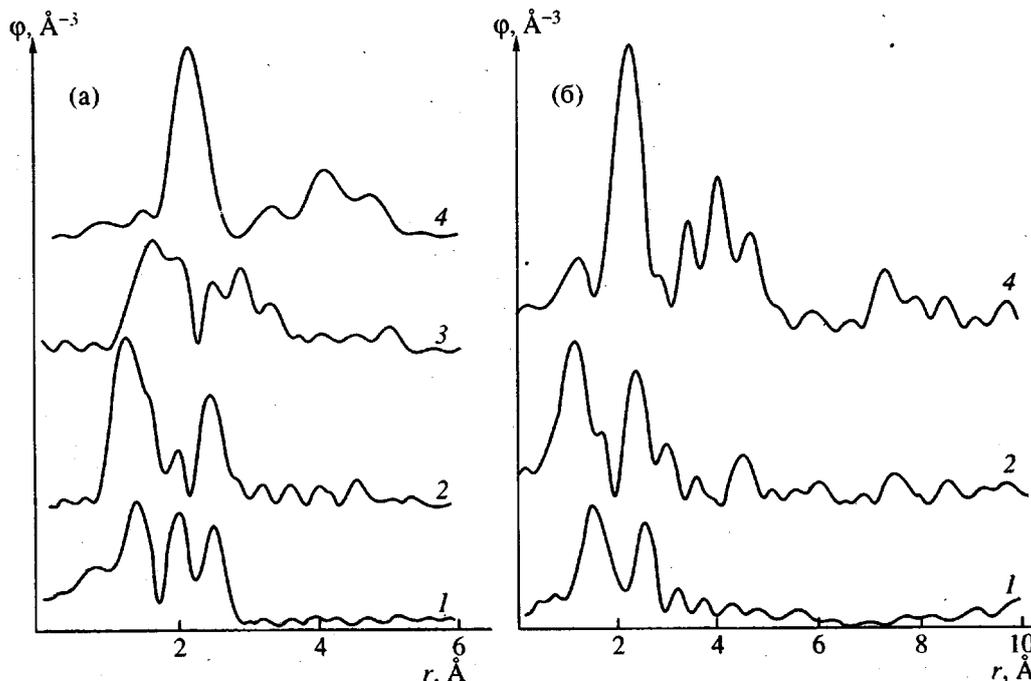


Рис. 2. Модули фурье-трансформанты EXAFS-спектров в области К-края поглощения Со для $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (1), МКП-Со (2, 3) и металлического Со (4). Фурье-анализ проводили в интервале волновых векторов фотоэлектрона 3 - 12 (а) и 6 - 12 \AA^{-1} (б). 3(а) — фурье-анализ выполнен с фазовой и амплитудной корреляцией для координационной сферы углерода.

Таблица 2. Параметры модуля фурье-трансформанты (МФТ) МКП-Со и соединений-стандартов (амплитуда пика модуля фурье-трансформанты (ϕ) и его абсцисса (r), а также структурные данные, полученные при анализе спектров поглощения и табличные для стандартов (радиус координационной связи R и ее координационное число N)

Соединение	Пределы интегрирования, Å	Параметры МФТ		Структурные данные		Тип атома
		r , Å	ϕ , Å ⁻³	R , Å	N	
Co ₂ (CO) ₈	3 - 12	1.42	1.45	1.83	4	C(CO)
		1.99	1.39	1.90*	4.0*	Co
		2.49	1.16	2.52	1	O(CO)
				2.50*	1.0*	
		3.10	4			
	6 - 12.8	1.53	0.84			C(CO) + Co
		2.58	0.71			O(CO)
Со-МКП	3 - 12	1.25	1.97	1.82*	3.2*	C(CO) + C(диен)
		1.99	0.69	2.07*	4.8*	Co(МКП)
		2.45	1.30	2.45*	0.5*	O(CO) + Co(кл)
	6 - 12.8	1.19	1.15			C(CO) + C(диен)
		1.73	0.52			Co(МКП)
		2.38	0.94	2.64*	3.9*	Co(кл)
		3.00	0.45			O(CO)
		3.57	0.29			Co(кл)
		4.01	0.29			То же
		4.52	0.34			»
Со _{объем}	6 - 12.8	2.20	3.90	2.50	12	Со(об)
		3.34	1.57	3.54	2	То же
		3.99	2.14	4.07 + 4.34	2 + 18	»
		4.60	1.39	4.78 + 5.01	12 + 6	»
	3 - 12	2.14	5.34	2.50	12	
			2.51*	12*	Со(об)	

* Параметры, полученные в результате нелинейной подгонки экспериментального EXAFS-сигнала, выделенных координационных сфер к рассчитанному.

Три доминирующих пика модуля фурье-трансформанты Co₂(CO)₈ с $r = 1.42$ Å и $r = 2.49$ Å (рис. 2а, кривая 1) соответствуют: координационной сфере четырех атомов углерода, расположенных от каждого атома кобальта на расстоянии 1.83 Å; расстоянию между атомами кобальта 2.52 Å и координационной сфере четырех атомов кислорода СО-групп, расположенных от атомов кобальта на расстоянии 3.1 Å. Аномально большая амплитуда пика модуля фурье-трансформанты атомов кислорода карбонильных групп является результатом эффекта фокусировки фотоэлектронной волны [8].

Выделение EXAFS-сигнала, формируемого атомами первой и второй координационной сфер, из спектра поглощения Co₂(CO)₈ и последующая односферная нелинейная подгонка их к расчи-

тываемому спектру, результаты которой отражены в табл. 2, показывают точность определения структурных параметров и позволяют оценить параметры, необходимые при подгонке исследуемого спектра поглощения МКП-Со. Сравнивая кривые 1 и 2 на рис. 2, можно отметить, что при идентичности общего вида модуля фурье-трансформанты МКП-Со и Co₂(CO)₈ наблюдается ряд существенных отличий. Ближайшее окружение атомов Со в МКП-Со, в отличие от Co₂(CO)₈ состоит из двух координационных сфер углерода, которые проявляются в асимметрии первого доминирующего пика модуля фурье-трансформанты МКП-Со.

Проведение фурье-анализа EXAFS МКП-Со с фазовой и амплитудной коррекцией [14] для пары атомов Со-С приводит к появлению двух

углеродных координационных сфер с радиусами 1.60 Å и 2.02 Å (кривая 3, рис. 2). Значения этих радиусов приближенные и могут служить исходной точкой в процессе нелинейной подгонки. Вследствие сложной структуры строения МКП-Со и присутствия неуглеродных координационных сфер, для которых фазовая и амплитудная функции пары атомов Со-С неверны, происходит искажение структурных параметров в общем виде получаемой парной радиальной функции распределения атомов. Точные количественные значения структурных параметров могут быть получены в результате двухсферной подгонки вклада первого доминирующего пика модуля фурье-трансформанты в общий EXAFS-сигнал МКП-Со (табл. 2). Из данных табл. 2 следует, что в МКП-Со атом металла связан с четырьмя атомами углерода бутандиенового фрагмента блок-сополимера, тремя атомами углерода карбонильных групп и вторым атомом кобальта, образуя димеры. Межатомные расстояния близки к таковым для диеновых комплексов карбонила кобальта [15].

Уточнение структуры ближайшего окружения атомов Со в МКП-Со следует из рассмотрения следующих характеристик спектров. С одной стороны, не происходит уменьшения амплитуды пика модуля фурье-трансформанты с $r = 2.49$ Å, соответствующего фокусированной координационной сфере кислорода по сравнению с таковой в $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, несмотря на уменьшение количества СО-групп в МКП-Со. С другой стороны, наблюдается уменьшение амплитуды пика модуля фурье-трансформанты, соответствующего связи Со-Со в МКП-Со по сравнению с соответствующим пиком модуля фурье-трансформанты $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Эти два факта свидетельствуют о том, что в составе МКП-Со присутствует еще одна фаза соединения, содержащего атомы кобальта. А именно, сопоставление общего вида модуля фурье-трансформанты МКП-Со с модулем фурье-трансформанты металлического объемного Со, имеющего гексагональную структуру, приводит к заключению об образовании фазы металлокластеров Со.

Для доказательства этого факта был использован описанный в работе [8] прием учета высокоэнергетических фотоэлектронов для выделения вкладов координационных сфер, составленных из атомов с большими атомными номерами Z . На рис. 26 представлен общий вид модуля фурье-трансформанты МКП-Со и стандартных соединений, полученных в результате фурье-анализа EXAFS-спектров в интервале волновых векторов фотоэлектрона от 6 Å⁻¹ до 12.8 Å⁻¹. Наряду с пиками модуля фурье-трансформанты, соответствующих связям Со-Со_{со}, Со-С_{диен}, Со-Со_{диен} и Со-О_{со} присутствуют пики, которые отвечают структуре гексагонального массивного кобальта ($r = 2.38, 4.01$ и 4.52 Å) (табл. 2). Положения первых двух из них искажены по сравнению с по-

ложениями объемного Со ($r = 2.20, 3.34, 4.01$ и 4.52 Å). Это обусловлено тем, что при наличии ряда близкорасположенных пиков модуля фурье-трансформанты происходит корреляция их положения. При анализе общего вида модуля фурье-трансформанты МКП-Со обращает на себя внимание также искажение соотношения амплитуд второго, третьего и четвертого пиков модуля фурье-трансформанты, соответствующих фазе объемного металла в МКП-Со, что может быть следствием неполного заполнения координационных сфер. Это обстоятельство служит указанием на то, что фаза Со в МКП-Со формируется в виде мелкодисперсных частиц кобальта.

Для оценки размеров образуемых кластеров необходимо прежде всего рассчитать долю металлической фазы в общем составе соединения. Вследствие аддитивности вклада сигнала каждой фазы в общий EXAFS-сигнал МКП-Со, долю фазы можно определить по амплитуде пика модуля фурье-трансформанты, относящегося к данной фазе, к соответствующей амплитуде пика модуля фурье-трансформанты стандартного соединения ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$). Пиком модуля фурье-трансформанты, однозначно относящимся только к фазе МКП, можно с уверенностью назвать пик, соответствующий связи Со-Со ($r = 1.99$ Å). Соотношение его амплитуды в МКП-Со и в $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ приводит к заключению, что исследуемый образец состоит на ~50% ($0.69/1.39$ – табл. 2) из МКП-Со и 50% фазы мелкодисперсного кобальта. Достоверное разделение состава исследуемого соединения на фазы позволяет, во-первых, определить тип атомов, составляющих координационные сферы, которым отвечают пики модуля фурье-трансформанты вплоть до 5 Å, и, во-вторых, применить методику оценки размеров кластеров объемного Со [14], образующихся в МКП-Со. Согласно этой методике, оценка размеров кластерных частиц непосредственно следует из выражения амплитуды пиков модуля фурье-трансформанты

$$(N_{\text{кл}}/N_{\text{об}})_i \equiv (r_{\text{кл}}/r_{\text{об}})_i^2 (\varphi_{\text{кл}}/\varphi_{\text{об}})_i.$$

Обращаясь к данным табл. 2 и основываясь на том, что доля фазы α -Со равна 0.50, получаем, что отношение $(N_{\text{кл}}/N_{\text{об}})_i$ равно 0.56. Используя зависимость $N_{\text{кл}}$ от диаметра частиц для гексагональной решетки, изображенную на рис. 3, легко установить, что формируемые кластеры кобальта имеют средний диаметр ≈ 10 Å.

В заключение анализа структуры МКП-Со можно заметить, что стабилизация поверхности кластеров Со обеспечивается углеродсодержащими лигандами, для которых длина связи Со-С равна ≈ 2.0 Å. Это утверждение основывается на избыточном значении координационного числа для координационной сферы, составленной из атомов

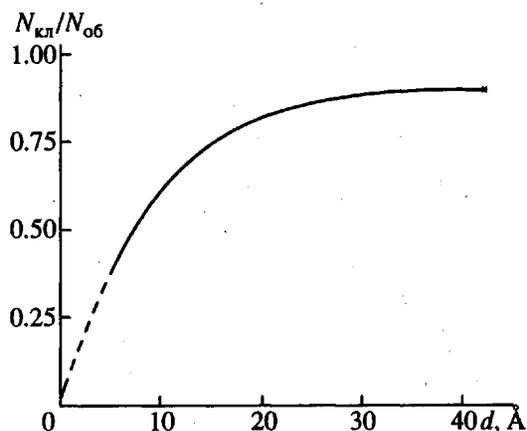


Рис. 3. Зависимость нормированного эффективного координационного числа первых двух координационных сфер кобальта с гексогональной решеткой от диаметра кластера. Штриховой линией показана область экстраполяции.

углерода диенового фрагмента полимерной цепочки, которое должно быть кратно четырем.

Таким образом, на основании совместных рентгеноспектральных и EXAFS-исследований установлено, что МКП-Со после отжига в вакууме представляет собой двухфазную систему, где половина атомов кобальта входит в состав кластеров Со со средним диаметром 10 Å и длиной связи 2.64 Å, а другая половина – в состав МКП в виде димеров Со–Со с длиной связи 2.45 Å, каждый атом которых взаимодействует с тремя группами СО и с бутадиеновыми фрагментами по типу π -комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Архипов И.Л., Стукан Р.А., Бронштейн Л.М., Валецкий П.М. // *Высокомолек. соед. А.* 1987. Т. 29. № 12. С. 2590.

2. Власенко В.Г., Козинкин А.В., Шуваев А.Т., Овсянников Ф.М., Хельмер Б.Ю., Бронштейн Л.М., Валецкий П.М. // *Высокомолек. соед. А.* 1991. Т. 33. № 10. С. 2185.
3. Блохин М.А. *Методы рентгеноспектральных исследований.* М., 1959.
4. Шуваев А.Т., Хельмер Б.Ю., Любезнова Т.А. // *Приборы и техника эксперимента.* 1989. № 3. С. 234.
5. Kenjiro Tsutsumi, Masayoshi Obashi // *Матер. Междунар. симпоз. "Рентгеновские спектры и электронная структура вещества".* Киев: ИМФ АН УССР, 1969. С. 65.
6. Зарубин И.А., Шуваев А.Т., Уваров В.Н., Колобова Н.Е. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1975. Вып. 4. № 9. С. 37.
7. Шуваев А.Т., Зарубин И.А., Уваров В.Н. // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1976. Т. 40. № 2. С. 333.
8. Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Заскараев К.И. *Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия.* Новосибирск, 1988.
9. Lindholm E., Asbrink L. // *Molecular Orbitals and their Energies, Studied by the Semiempirical HAM Method.– Lecture Notes in Chemistry.* Springer-Verlag, 1985. № 38.
10. Connor J.A., Derriek L.M.R., Hall M.B., Hiller I.H. // *Mol. Phys.* 1974. V. 28. № 5. P. 1193.
11. Richardson W.H. // *J. Opt. Soc. America.* 1972. V. 62. P. 55.
12. Блохин М.А., Швецер И.Г. *Рентгеноспектральный справочник.* М.: Наука, 1982.
13. Лагутин Б.М., Сухоруков В.А., Студенко А.И., Демехин В.Ф. *Ростов-на-Дону.* 1988. 62 с. – Деп. в ВИНТИ, 16.05.88, № 4752.
14. Шуваев А.Т., Хельмер Б.Ю., Овсянников Ф.М., Ахрем И.С., Чистовалова Н.М., Резниченко С.В., Вольгин М.Е. // *Хим. физика.* 1991. № 1. Т. 10. С. 99.
15. Cambell L.C., Stephens F.S. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974. P. 923.

X-ray Emission and EXAFS Spectroscopic Study of Cobalt Complexes with Polystyrene–Polybutadiene Block Copolymer

V. G. Vlasenko**, F. M. Ovsyannikov**, A. V. Kozinkin**, A. T. Shuvaev**, L. M. Bronshtein*, and P. M. Valetskii*

* *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

** *Research Institute of Physics, Rostov State University pr. Stachki 194, Rostov-na-Donu, 344104 Russia*

Abstract – The electronic and atomic structures of a metallocomplex polymer system obtained by interaction of a polystyrene–polybutadiene block copolymer with cobalt carbonyl, followed by vacuum annealing were studied. The X-ray emission spectra indicate that cobalt atoms in the metallocomplex polymer form π -complexes with butadiene fragments of the polymer and occur in a high-spin state. The EXAFS data show evidence that cobalt atoms in the polymer form dimers, where each metal atom interacts with one butadiene fragment of the block copolymer and three carbonyl groups. The metal–metal and metal–carbon distances are determined. The thermal decomposition of the metallocomplex polymer leads to the formation of a phase of metallic cobalt clusters with an average diameter about 10 Å.