

УДК 541.6:541.49

## ОСОБЕННОСТИ XANES СПЕКТРОВ ВБЛИЗИ $Cl$ К-КРАЯ В КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ $\{MCl_6\}^{n-}$ ( $M = Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt$ )

© 2023 г. А. Д. Федоренко<sup>1, \*</sup>, И. П. Асанов<sup>1</sup>, Т. И. Асанова<sup>1</sup>, Д. Б. Васильченко<sup>1</sup>,  
А. Д. Николенко<sup>2, 3, 4</sup>, П. А. Пиминов<sup>3, 4</sup>, К. Ю. Карюкина<sup>3, 4</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
“Институт неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук”,  
Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
“Федеральный исследовательский центр “Институт катализа имени Г.К. Борескова  
Сибирского отделения Российской академии наук”, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
“Институт ядерной физики имени Г.И. Будкера Сибирского отделения Российской академии наук”,  
Новосибирск, Россия

<sup>4</sup>Центр коллективного пользования “Сибирский кольцевой источник фотонов”  
филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр  
Институт катализа имени Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, Кольцово, Россия

\*E-mail: fedorenko@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 28.11.2022 г.

После доработки 15.12.2022 г.

Принята к публикации 25.01.2023 г.

Получены  $Cl$  К-края широкого ряда хлоридов  $4d$ - и  $5d$ -переходных металлов  $\{MCl_6\}^{n-}$  ( $M = Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt$ ) с использованием станции “Космос” ускорительного комплекса ВЭПП-4. Совместное применение экспериментальных рентгеновских и теоретических методов позволило определить величину спин-орбитального взаимодействия (СОВ) в зависимости от переходного металла. Проведен анализ особенностей  $Cl$  К-края с учетом и без СОВ, а также при растяжении и сжатии комплексов.

DOI: 10.31857/S0367676522701253, EDN: ABHSZL

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время внимание исследователей все больше привлекают соединения  $5d$ -переходных металлов, демонстрирующие экзотические магнитные свойства из-за наличия сильного спин-орбитального взаимодействия (СОВ), энергия которого сравнима с кулоновской энергией и энергией стабилизации кристаллическим полем [1–3]. Баланс этих взаимодействий приводит к разнообразию физических свойств, таких как наличие перехода металл–диэлектрик типа Мотта–Хаббарда [4, 5], аномальный и спиновый эффекты Холла [6, 7], эффект Рашбы [8], образование скирмионов [9] и другие эффекты, связанные со взаимодействием Китаева [10].

Наиболее изученные соединения являются оксиды переходных металлов [4, 11, 12], но в последнее время активно ведутся работы и по исследованию хлоридов и хлорсодержащих соединений переходных металлов, таких как  $K_2IrCl_6$  [13],

$OsCl_3$  [14],  $ZrCl_3$  [15],  $RuCl_3$  [16],  $Cs_2TaCl_6$  и  $Rb_2TaCl_6$  [17] и др. В данных работах показано, что одним из важных аспектов, влияющих на магнитные свойства, является взаимодействие лигандов с атомами переходных металлов. Метод тонкой ближней структуры рентгеновской спектроскопии поглощения (БС РСП или XANES) позволяет изучить изменение электронной структуры и активно используется для исследования  $4d$ - и  $5d$ -переходных металлов [16, 18–20]. Для XANES спектров на краях атомов лиганда показано, что интенсивность предкраевых особенностей сильно зависит от степени гибридизации орбиталей лиганда и центрального металла [21, 22]. Стоит отметить, что  $L_3$ -края металлов не имеют такую разрешенную предкраевую структуру.

Таким образом, спектры XANES  $Cl$  К-края хлоридов переходных металлов могут быть эффективным инструментом для исследования взаимодействий хлора с центральным атомом метал-

ла. Для исследования химической связи лиганд-металл и влияния спин-орбитального взаимодействия на структуру спектров XANES С1 К-края выбран ряд изолированных октаэдрических хлоридов переходных металлов  $\{MCl_6\}^{n-}$  ( $M = Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt$ ), так как в данных соединениях не наблюдаются обменные взаимодействия между металлоцентрами. Для изучения влияния эффекта Яна–Теллера и спин-орбитального взаимодействия на пространственную, электронную структуру и форму предкраевой особенности спектров XANES С1 К-края проведены квантово-химические расчеты многоконфигурационными методами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы синтезированы по стандартной методике, описанной в литературе [23–26]. Образцы представляют собой порошки, которые перед XANES исследованиями были охарактеризованы методами РФА и РФЭС.

Измерения рентгеновских С1 К-краев поглощения соединений  $(NH_4)[OsCl_6]_{0.5}[PtCl_6]_{0.5}$ ,  $(NH_4)_2[OsCl_6]$ ,  $K_2[IrCl_6]$ ,  $(NH_4)_3[IrCl_6]$ ,  $(NH_4)_3[RhCl_6]$ ,  $[Pd(NH_3)_4][OsCl_6]$  и  $[Pt(NH_3)_4][OsCl_6]$  проведены в флуоресцентном режиме с помощью прецизионного кремниевого фотодиода SPD [27] на канале “Космос” на накопителе ВЭПП-4М ИЯФ СО РАН [28, 29]. Ток пучка в кольце накопителя составлял около 5–10 мА при энергии 3.0 ГэВ. Использовался двухкристальный монохроматор Si(111) с энергетическим разрешением  $(\Delta E/E) = 1 \cdot 10^{-4}$ . Измерения проводились в высоком вакууме  $\sim 10^{-5}$  мбар. Спектры были отнормированы на ток пучка синхротрона, чтобы скорректировать потерю интенсивности во время измерений, а также на опорный спектр, который учитывает изменение интенсивности падающего излучения разной энергии. Спектры обрабатывались с использованием программного пакета Athena. Калибровка энергий первоначально осуществлялась по глитчу монохроматора в области 54°, более точная калибровка проводилась по краю хлора для NaCl с энергией 2824.92 эВ. Следует отметить, что XANES спектры вблизи С1 К-края были впервые получены на станции “Космос” синхротрона ВЭПП-4М ИЯФ СО РАН, что является нетривиальной задачей из-за сильного поглощения воздухом рентгеновского излучения в области 2.1–4.0 кэВ.

XANES спектры С1 К-краев ряда соединений  $[Pd(NH_3)_4][ReCl_6]$ ,  $[Pt(NH_3)_4][ReCl_6]$ ,  $K_2[PdCl_6]$ ,  $K_2[PtCl_6]$  были получены ранее [30] на станции НИКЕ (канал КМС-1, синхротрон BESSY II, Германия), используя R-4000 Gammadata Scienta AB анализатор электронов [31]. Все спектры измерялись по полному выходу фотоэлектронов.

Оптимизация геометрии изолированных хлоридов  $\{MCl_6\}^{n-}$  проводилась в ADF2021 [32] методом B3LYP/ZORA-TZP [33–36] с учетом и без COB [37, 38]. Для характеристики химической связи использовался анализ плотности заселенности перекрывания (ПЗП) орбиталей лиганда и металла [39], реализованный в ADF2021 (B3LYP/TZ2P). Положительное значение ПЗП соответствует связывающим орбиталам, а отрицательное – разрыхляющим. Для расчета молекулярных диаграмм использовался программный пакет Orca 5.0.3 [40], метод SA-CASSCF с активным пространством CAS( $n,5$ ) ( $n$  – число электронов на  $d$ -орбиталях), базис DKH-def2-TZVPP [41, 42] для хлора и Sapporo-DKH3-TZP для осмия [43]. Скалярные релятивистские эффекты учитывались в приближении DKH [44], спин-орбитальные взаимодействия учитываются с помощью QDPT [45]. Учет динамических корреляций проводилось с помощью метода NEVPT2 [46]. Для расчета энергий расщепления  $d$ -орбиталей в поле лигандов использовали метод AILFT [47]. Для ускорения вычислений использовалось приближение RI [48]. Рентгеновские переходы  $1s \rightarrow p$  рассчитывались с использованием метода DFT/ROCIS с учетом и без COB [48, 49], реализованного в программном пакете Orca 5.0.3.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из важнейших факторов, определяющих уникальные физические свойства, в частности магнитных взаимодействий, соединений  $5d$ -переходных металлов, особенно для систем с частично заполненными  $d$ -орбиталями, является спин-орбитальное взаимодействие [51]. В настоящей работе мы уделили внимание  $5d$ -переходным металлам с различным числом электронов на  $d$ -оболочке, от 3 до 6. Для изучения влияния COB на геометрические параметры, такие как длины связи, была проведена оптимизация геометрии в программном пакете ADF с учетом и без COB изолированных хлоридов  $\{MCl_6\}^{n-}$  (где  $M = Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt$ ,  $n$  – число электронов на  $d$ -орбиталях). В ADF реализована возможность оптимизации геометрии с использованием двухкомпонентного релятивистского метода регулярного приближения нулевого порядка (Zero Order Regular Approximation, ZORA) с учетом скалярных релятивистских эффектов (SR ZORA) и спин-орбитальных взаимодействий (full ZORA) [38]. Сравнение с четырехкомпонентными релятивистскими методами, такими как (4c-DFT), показали, что метод ZORA дает надежные параметры для геометрической и электронной структуры тяжелых элементов [52].

Различия между оптимизированными структурами изолированных хлоридов  $5d$ -переходных

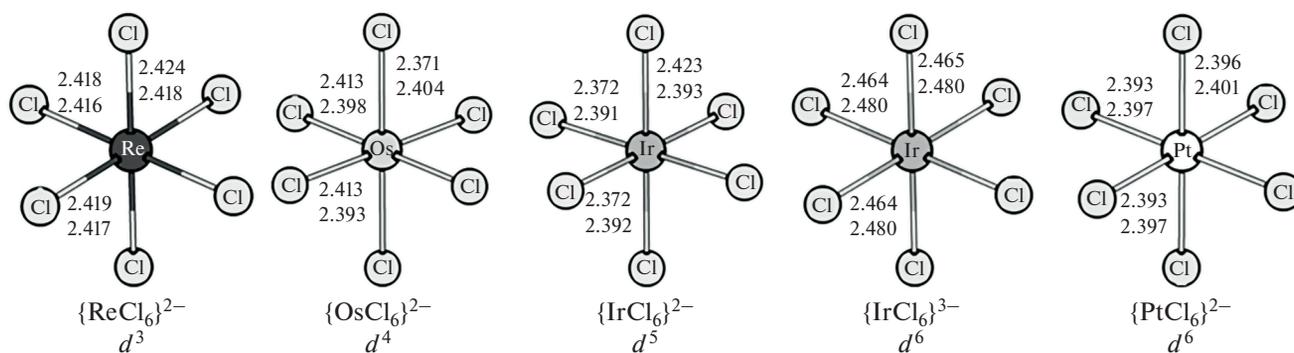


Рис. 1. Геометрические параметры изолированных хлоридов  $5d$ -переходных металлов без учета СОВ (цифры сверху) и с учетом СОВ (цифры внизу).

металлов с учетом и без учета СОВ зависят от числа электронов на  $d$ -орбиталях (рис. 1, табл. 1). Так для конфигурации  $d^3$ , реализованной в  $\{ReCl_6\}^{2-}$ , происходит укорочение связи Cl–Re вдоль оси  $z$  при этом остальные связи практически не изменяются, таким образом длина всех связей Cl–Re становится очень близкой и лежит в пределах 2.416–2.418 Å. Для  $\{OsCl_6\}^{2-}$  (конфигурации  $d^4$ ) наоборот наблюдается удлинение связей Cl–Os вдоль оси  $z$  и уменьшение в других осях, при этом связи вдоль оси  $z$  становятся длиннее на 0.03 Å, что приводит к структуре искаженного октаэдра, вытянутого вдоль оси  $z$ . В случае  $\{IrCl_6\}^{2-}$  (конфигурации  $d^5$ ) происходит укорочение связи Cl–Ir вдоль оси  $z$  и удлинение в других направлениях, таким образом все связи Cl–Ir лежат в пределах 2.391–2.393 Å. В случае систем с полностью заполненными  $t_{2g}$ -орбиталями с конфигурацией  $d^6$ , таких как хлориды  $\{IrCl_6\}^{3-}$  и  $\{PtCl_6\}^{2-}$  расстояния Cl–металл немного возрастают на 0.004–0.006 Å при учете СОВ. В случае  $4d$ -переходных металлов с конфигурацией  $d^6$  происходят аналогичное изменения, как и в хлоридах  $5d$ -металлов, однако

изменения длин связи не превышают 0.002 Å для  $\{RhCl_6\}^{3-}$ .

Еще одним мощным инструментом изучения характера электронной структуры данных комплексов является теория кристаллического поля (рис. 2). Для идеальной октаэдрической симметрии, пятикратно вырожденная  $d$ -орбиталь переходных металлов под действием кристаллического поля лигандов расщепляется на три более низко энергетические орбитали  $t_{2g}$  и две более высоко энергетические орбитали  $e_g$ . В случае  $4d$ - и  $5d$ -переходных металлов,  $d$ -орбитали становятся более протяженными, при этом энергия спаривания электронов становится меньше энергии расщепления кристаллическим полем. Таким образом для  $4d$ - и  $5d$ -металлов стабилизируется низкоспиновое состояние. В низкоспиновом состоянии электроны сначала занимают три  $t_{2g}$ -орбитали, для которых матричный элемент спин-орбитального взаимодействия совпадает с таковым для  $p$ -электронов, что позволяет описывать  $t_{2g}$ -состояния эффективным орбитальным моментом равным 1. В изучаемом ряду комплексов наибольшее расщепление кристаллическим полем наблюда-

Таблица 1. Оптимизированные средние расстояния с учетом ( $R_{COB}$ ) и без учета СОВ ( $R$ ), константы СОВ ( $\xi$ ), параметр расщепления кристаллическим полем ( $\Delta$ ) и энергия взаимодействия между электронами ( $J_H$ ) для изолированных хлоридов

Соединение	Конфигурация	$R$ , Å	$R_{COB}$ , Å	$\xi$ , эВ	$\Delta$ , эВ	$J_H$ , эВ
$\{ReCl_6\}^{2-}$	$d^3$	2.420	2.417	0.33	3.20	0.41
$\{OsCl_6\}^{2-}$	$d^4$	2.399	2.398	0.37	3.32	0.40
$\{IrCl_6\}^{2-}$	$d^5$	2.389	2.392	0.41	3.44	0.38
$\{RhCl_6\}^{3-}$	$d^6$	2.466	2.468	0.14	2.35	0.52
$\{IrCl_6\}^{3-}$	$d^6$	2.465	2.480	0.44	2.52	0.48
$\{PdCl_6\}^{2-}$	$d^6$	2.391	2.391	0.12	3.02	0.24
$\{PtCl_6\}^{2-}$	$d^6$	2.394	2.398	0.41	3.34	0.31

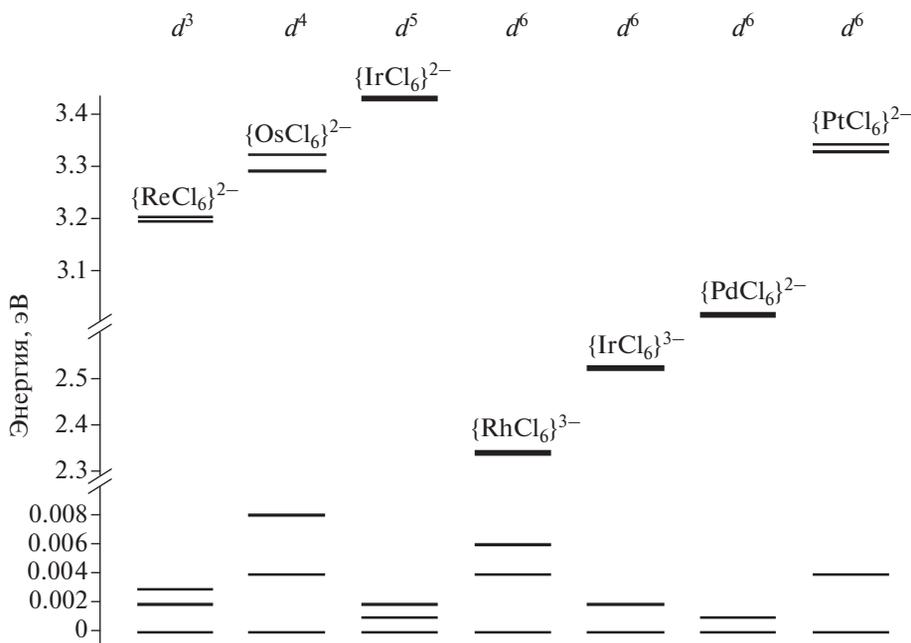


Рис. 2. Диаграмма  $d$ -орбиталей в рамках теории кристаллического поля.

ется для  $\{\text{IrCl}_6\}^{2-}$ , имеющим наименьшие длины связи Cl–Ir (табл. 1). Затем параметр расщепления кристаллическим полем уменьшается с увеличением длины связи хлор-металл и для хлорида  $\{\text{IrCl}_6\}^{3-}$  с конфигурацией  $d^6$  расщепление практически на 1 эВ меньше, чем для  $\{\text{IrCl}_6\}^{2-}$ . В случае хлоридов  $4d$ -металлов расщепление меньше на 0.2–0.3 эВ по сравнению с соответствующим им хлоридам  $5d$ -металлов. Искажения октаэдрического окружения атома металла приводит к дополнительному расщеплению  $t_{2g}$  и  $e_g$  уровней [51]. Для хлоридов  $\{\text{OsCl}_6\}^{2-}$  и  $\{\text{PtCl}_6\}^{2-}$  наблюдается тетрагональное удлинение (увеличение длин связи вдоль оси  $z$ ), что приводит к заметному расщеплению  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -уровней.

Хотя в изученных изолированных хлоридах константа СОВ значительно меньше параметра расщепления кристаллического поля (табл. 1), для них наблюдаются низкоспиновое состояние и частичное заполнение  $t_{2g}$ -уровней, которые описываются орбитальным моментом равным 1, что приводит к значительному влиянию СОВ на свойства изучаемых систем. Для описания спин-орбитального взаимодействия можно использовать два предельных случая:  $LS$ -связь, когда константа СОВ значительно меньше взаимодействия электронов между собой, и  $jj$ -связь, когда СОВ значительно больше взаимодействия электронов. В реальных системах реализуется промежуточный вариант, так для хлоридов  $5d$ -металлов энергия взаимодействия электронов составляет 0.38–0.48 эВ (табл. 1), оцененная из параметров Рака ( $B$

и  $C$ ) по формуле  $J_H = 3B + C$  [53], и сравнимы по величине со значениями константы СОВ. Данные значения близки к таковым для оксидов  $5d$ -металлов (0.2–0.6 эВ) [51, 54]. Если  $\{\text{ReCl}_6\}^{2-}$  с конфигурацией  $t_{2g}^3$  рассматривать в приближении  $LS$ -связи (без учета СОВ) полный спин  $S = 3/2$  и полный орбитальный момент  $L = 0$ . В случае  $jj$ -связи наблюдаются 4 вырожденные состояния (крамерсовский квартет, расстояния между состояниями не превышают 0.0008 эВ) с эффективным моментом  $J_{ef} = 3/2$ , первые 4 возбужденных состояния находятся на расстоянии 1.24 эВ и также имеют  $J_{ef} = 3/2$ . В случае  $\{\text{OsCl}_6\}^{2-}$  с конфигурацией  $t_{2g}^4$  в приближении  $LS$ -связи  $S = 1$  и  $L = 1$  с нулевым полным моментом в основном состоянии. В приближении  $jj$ -связи также полный момент равен 0. Однако 3 нижних возбужденных состояния с полным моментом равным  $J_{ef} = 1$  лежат в пределах 0.41 эВ и могут примешиваться к основному состоянию. Для  $\{\text{IrCl}_6\}^{2-}$  (конфигурация  $t_{2g}^5$ ) в  $LS$ -приближении трижды вырожденное основное состояние имеет  $S = 1/2$  и  $L = 1$ . При учете СОВ основное состояние представляет собой крамерсовский дублет с полным моментом  $J_{ef} = 1/2$ . В случае комплексов  $\{\text{IrCl}_6\}^{3-}$  и  $\{\text{PtCl}_6\}^{2-}$  с полностью заполненными  $t_{2g}^6$ -уровнями спин и орбитальный момент равны 0, при этом первое возбужденное состояние находится на расстоянии 1.75 и 3.01 эВ, соответственно, что исключает его влияния на свойства системы.

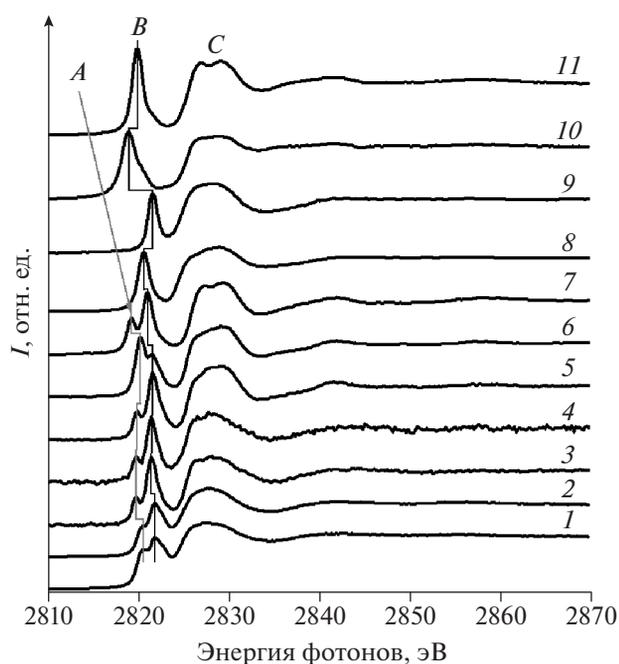


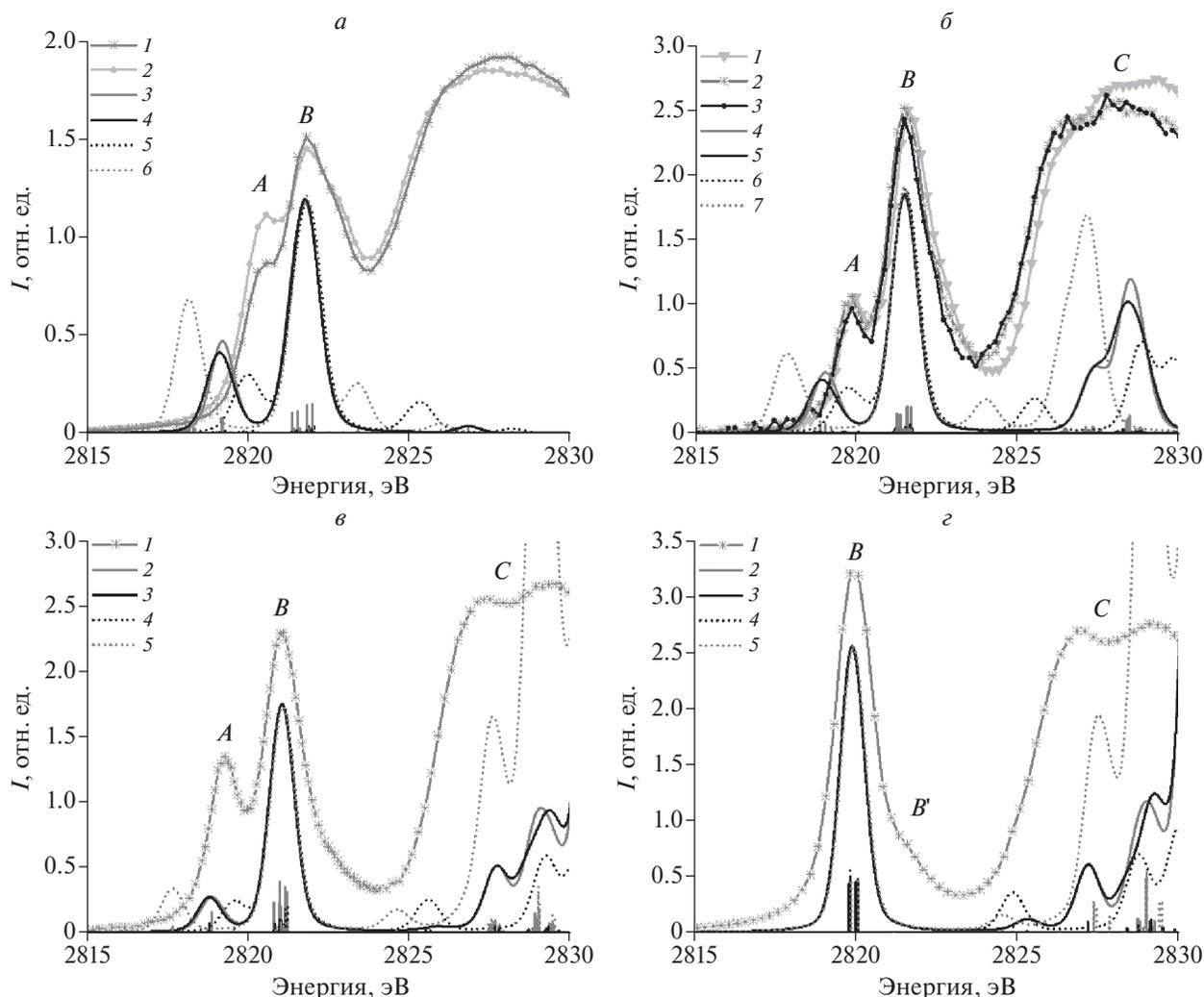
Рис. 3. XANES спектры Cl *K*-края хлоридов: 1 –  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{ReCl}_6]$ , 2 –  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{ReCl}_6]$ , 3 –  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ , 4 –  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ , 5 –  $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ , 6 –  $(\text{NH}_4)[\text{OsCl}_6]_{0.5}[\text{PtCl}_6]_{0.5}$ , 7 –  $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ , 8 –  $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$ , 9 –  $(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6]$ , 10 –  $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$ , 11 –  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ .

Для изучения электронной структуры хлоридов был использован метод рентгеновской спектроскопии поглощения XANES Cl *K*-края, который позволяет получить информацию об особенностях свободных состояний хлора. XANES Cl *K*-края представляют собой переходы электронов с  $1s$ -уровней на свободные  $p$ -уровни. Общей чертой всех спектров XANES Cl *K*-края хлоридов  $\{\text{MCl}_6\}^{n-}$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}$ ), в которых переходной металл находится в октаэдрическом окружении хлора, является интенсивная предкраевая особенность в области энергий 2820–2825 эВ (рис. 3, максимумы *A* и *B*). Дипольными правилами отбора для спектров XANES Cl *K*-края разрешены только переходы  $1s \rightarrow p$ , однако из-за взаимодействия  $3p$ -состояний хлора и  $d$ -состояний переходного металла, структура последних проявляется в предкраевой особенности спектра [55, 56]. Таким образом, спектры XANES Cl *K*-края можно разделить на две области: предкраевая область относится к вкладам  $3p$ -орбиталей хлора, взаимодействующих с  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -орбиталями переходных металлов; вторая область *C* спектра в диапазоне 2825–2835 эВ, характеризуется в основном вкладами  $p$ -состояний хлора, слабо взаимодействующих с  $s$ - и  $p$ -состояниями металла. Как можно видеть из рис. 3 общая структура обла-

сти *C* для большинства соединений представляет собой широкий ассиметричный пик, расстояние края области *C* до максимума *B* увеличивается от ~4 эВ для хлоридов рения до ~8 эВ для хлорида платины. Изменение интенсивности предкраевой особенности спектров XANES Cl *K*-края в первую очередь определяется количеством незанятых  $d$ -состояний, доступных для взаимодействия с  $3p$ -состояниями хлора. Однако изменение интенсивности также может быть связано с изменением характера взаимодействия металл-лиганд в изучаемом ряду соединений и, следовательно, изменение взаимодействия  $d$ -орбиталей металла с  $3p$ -орбиталями хлора. Также заметно меняются расстояния между максимумами *A* и *B* от 1.2 эВ для соединений рения до 1.8 эВ для  $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ .

Для детальной интерпретации XANES спектры Cl *K*-края были проведены расчеты методом DFT/ROCIS с учетом и без COB изолированных хлоридов  $5d$ -металлов. Теоретические спектры моделировались как для оптимизированных геометрий изолированных хлоридов, так для систем с укороченными и удлиненными длинами связи хлор-металл на 0.2 Å, для оценки влияния изменения геометрии хлорида на структуру спектра. Теоретические спектры для комплексов  $\{\text{ReCl}_6\}^{2-}$  ( $d^3$  конфигурация),  $\{\text{OsCl}_6\}^{2-}$  ( $d^4$ ) и  $\{\text{IrCl}_6\}^{2-}$  ( $d^5$ ) в предкраевой области *A* соответствуют переходам с  $1s$ -уровня хлора на молекулярные орбитали, имеющие преимущественно  $t_{2g}$ -характер с небольшими вкладами  $3p$ -орбиталей хлора, в области *B* относятся к переходам на свободные  $e_g$ -уровни (рис. 4). Изменение относительной интенсивности максимумов *A* и *B* по сравнению с экспериментальными спектрами по данным анализа плотностей заселенности перекрывания, которые близки для всех хлоридов и характеризуют степень перекрывания орбиталей, не связан с изменением характера взаимодействия  $3p$ -орбиталей хлора и  $5d$ -орбиталей металла, и может быть объяснен изменением заселенности уровней, так как расчеты проводятся для систем при 0 К, а эксперимент проводился при комнатной температуре. При переходе к комплексам с конфигурацией  $d^6$  происходит полное заполнение  $t_{2g}$ -уровней и переходы возможны только на  $e_g$ -уровни, что наблюдается для остальных комплексов.

При рассмотрении теоретических спектров для изолированных хлоридов  $\{\text{ReCl}_6\}^{2-}$  и  $\{\text{OsCl}_6\}^{2-}$  без учета COB и спектрам с учетом COB можно видеть, что происходит небольшое уменьшение интенсивности максимума *A* и его смещение относительно максимума *B* на 0.1 эВ в сторону меньших энергий (рис. 4а и 4б). Для хлорида  $\{\text{IrCl}_6\}^{2-}$  не происходит изменений интенсивностей в предкраевой области, однако также наблюдается смещение максимума *A* на 0.1 эВ относительно *B*. В случае хлоридов с пол-



**Рис. 4.** Экспериментальные и теоретические спектры XANES Cl *K*-края следующих соединений: (а) содержащих кластер  $\{\text{ReCl}_6\}^{2-}$ : 1 –  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{ReCl}_6]$ , 2 –  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{ReCl}_6]$ , 3 – без учета COB, 4 – с учетом COB, 5 – увеличенные длины связей Cl–Re, 6 – укороченные длины связей Cl–Re; (б)  $\{\text{OsCl}_6\}^{2-}$ : 1 –  $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ , 2 –  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ , 3 –  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ , 4 – без учета COB, 5 – с учетом COB, 6 – увеличенные длины связей Cl–Os, 7 – укороченные длины связей Cl–Os; (в)  $\{\text{IrCl}_6\}^{2-}$ : 1 –  $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ , 2 – без учета COB, 3 – с учетом COB, 4 – увеличенные длины связей Cl–Ir, 5 – укороченные длины связей Cl–Ir; (г)  $\{\text{PtCl}_6\}^{2-}$ : 1 –  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ , 2 – без учета COB, 3 – с учетом COB, 4 – увеличенные длины связей Cl–Pt, 5 – укороченные длины связей Cl–Pt.

ностью заполненными  $t_{2g}$ -уровнями изменений в предкраевой области не наблюдаются. В случае соединения  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  в экспериментальном спектре наблюдается асимметричное плечо  $B'$  (рис. 4г). В теоретическом спектре изолированного хлорида  $\{\text{PtCl}_6\}^{2-}$  этой области соответствуют малоинтенсивные переходы электронов с  $1s$ -уровней хлора на молекулярные орбитали с большими вкладами  $s$ -орбиталей платины (~71%) с незначительными вкладами  $4p$ -орбиталей хлора (12%).

Более существенные изменения происходят при увеличении или уменьшении длин связи хлор-металл на  $0.2 \text{ \AA}$  (8%). Так, уменьшение дли-

ны связи приводит к увеличению расстоянию между максимумами  $A$  и  $B$  на  $0.8\text{--}0.9 \text{ эВ}$  относительно оптимизированной геометрии для всех хлоридов, а увеличение – к уменьшению этого расстояния на  $0.9\text{--}1.1 \text{ эВ}$ . Такие изменения в первую очередь связаны с существенным изменением силы кристаллического поля, его усилении при сжатии комплекса и уменьшении при растягивании. Помимо изменения геометрии на величину кристаллического поля могут влиять и другие факторы, приводящие к перераспределению электронной плотности в хлориде. Одним из таких факторов является замена катиона и свя-

**Таблица 2.** Положение максимумов *A*, *B* и их разность ( $\Delta_{\text{XANES}}$ ) в XANES спектры Cl *K*-края и теоретическое значение  $\Delta_{\text{теор}}$  для оптимизированных геометрий изученных хлоридов

Хлорид	Соединение	<i>A</i> , эВ	<i>B</i> , эВ	$\Delta_{\text{XANES}}$ , эВ	$\Delta_{\text{теор}}$ , эВ
$\{\text{ReCl}_6\}^{2-}$	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{ReCl}_6]$	2820.6	2821.8	1.2	2.7
	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{ReCl}_6]$	2820.6	2821.8	1.2	
$\{\text{OsCl}_6\}^{2-}$	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$	2819.9	2821.5	1.6	2.6
	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$	2819.9	2821.5	1.6	
	$(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$	2820	2821.6	1.6	
	$(\text{NH}_4)[\text{OsCl}_6]_{0.5}[\text{PtCl}_6]_{0.5}$	2820.3	2821.6	1.3	
$\{\text{IrCl}_6\}^{2-}$	$\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$	2819.3	2821.1	1.8	2.3
$\{\text{RhCl}_6\}^{3-}$	$(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$	—	2820.6	—	—
$\{\text{IrCl}_6\}^{3-}$	$(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6]$	—	2821.6	—	—
$\{\text{PdCl}_6\}^{2-}$	$\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$	—	2818.9	—	—
$\{\text{PtCl}_6\}^{2-}$	$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	—	2819.9	—	—

занного с этим изменение как геометрических параметров, так и характера взаимодействия катиона с атомами хлора. В случае хлоридов  $\{\text{ReCl}_6\}^{2-}$  и  $\{\text{OsCl}_6\}^{2-}$  при замене катиона  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]$  на  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$ , имеющих одинаковую плоскую структуру, не происходит изменения расстояния между максимумами *A* и *B* (табл. 2), что свидетельствует о схожих геометрических параметрах и характере взаимодействия катиона с исследуемым хлоридом. Существенное изменение расстояния между максимумами *A* и *B* наблюдается только для соединения  $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]_{0.5}[\text{PtCl}_6]_{0.5}$ , в котором половина  $\{\text{OsCl}_6\}^{2-}$  заменена на  $\{\text{PtCl}_6\}^{2-}$ . XANES спектр Cl *K*-края для  $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]_{0.5}[\text{PtCl}_6]_{0.5}$  представляет собой суперпозицию спектров хлорида осмия и платины, что приводит к существенному возрастанию интенсивности максимума *A* (рис. 3). Однако положение *A* смещается на 0.3 эВ в сторону больших энергий по сравнению с отдельными соединениями  $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$  и  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ , что может быть связано с изменением характера взаимодействия хлоридов с внешнесферным окружением, перераспределением электронной плотности на атомах соединения и, следовательно, приводит к уменьшению кристаллического поля.

В области 2825–2835 эВ максимума *C* находятся переходы на молекулярные орбитали, имеющие большие вклады *p*-орбиталей хлора и небольшие вклады *sp*-состояний металла (1–10%). Заселенности перекрывания имеют отрицательное значение для этих орбиталей, что указывает на их разрыхляющий характер. Учет СОВ приводит к изменению относительных интенсивностей рентгеновских переходов и смещению их на величину, не превышающую 0.3 эВ относительно переходов без учета СОВ (рис. 4). В случае измене-

ния длин связи металл-хлор в теоретических спектрах XANES Cl *K*-края происходит существенное изменение как положения, так и интенсивности области *C*. При уменьшении длин связи хлор-металл происходит смещение в низкоэнергетическую область и увеличение интенсивности максимума *C* что в первую очередь связано с усилением перекрывания орбиталей атомов хлора и металла. Укорочение длин связи приводит к обратному эффекту.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характер изменения геометрических параметров хлоридов под действием СОВ зависит от числа электронов на *d*-орбиталях. Так, для конфигурации  $d^3$  происходит укорочение связи хлор–металл вдоль оси *z* при этом остальные связи практически не изменяются. Для конфигурации  $d^4$ , наоборот, наблюдается удлинение связей хлор–металл вдоль оси *z* и уменьшение в других осях, что приводит к структуре искаженного октаэдра, вытянутого вдоль оси *z*. В случае конфигурации  $d^5$  происходит укорочение длин связи вдоль оси *z* и удлинение в других направлениях. В случае систем с полностью заполненными  $t_{2g}$ -орбиталями с конфигурацией  $d^6$  все длины связи хлор–металл слабо возрастают.

Предкраевая структура Cl *K*-edge XANES спектров соединений  $4d$ - и  $5d$ -переходных металлов связана с взаимодействием  $3p$ -состояний хлора и  $d$ -состояний переходного металла. Изменение интенсивности предкраевой особенности в XANES Cl *K*-края связан с изменением взаимодействия  $3p$ -состояний хлора и  $sp$ -состояний металла в изучаемом ряду комплексов, при этом характер взаимодействия с  $d$ -состояниями остается

схожим во всех хлоридах  $5d$ -переходных металлов. Учет СОВ приводит к небольшим изменениям относительных интенсивностей теоретических рентгеновских спектров поглощения и смещению их не более чем на 0.1 эВ относительно переходов без учета СОВ. В случае изменения длин связи металл–хлор происходит существенное изменение расщепления предкраевой особенности для хлоридов  $\{\text{ReCl}_6\}^{2-}$ ,  $\{\text{OsCl}_6\}^{2-}$  и  $\{\text{OsCl}_6\}^{2-}$ , что связано с изменением величины кристаллического поля.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00683). В работе использовалось оборудование ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000” в ИЯФ СО РАН. Квантовохимические расчеты были выполнены с использованием ресурсов ЦКП “Сибирский Суперкомпьютерный Центр ИВМиМГ СО РАН”. Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Стрельцов С.В., Хомский Д.И.* // УФН. 2017. Т. 187. № 11. С. 1205; *Streltsov S.V., Khomskii D.I.* // Phys. Usp. 2017. V. 60. No. 11. P. 1121.
2. *Streltsov S.V., Khomskii D.I.* // Phys. Rev. X. 2020. V. 10. No. 3. Art. No. 031043.
3. *Takayama T., Chaloupka J., Smerald A. et al.* // J. Phys. Soc. Japan. 2021. V. 90. No. 6. Art. No. 062001.
4. *Kim B.J., Ohsumi H., Komesu T. et al.* // Science. 2009. V. 323. No. 5919. P. 1329.
5. *Chen G., Pereira R., Balents L.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. No. 17. Art. No. 174440.
6. *Sinova J., Valenzuela S.O., Wunderlich J. et al.* // Rev. Mod. Phys. 2015. V. 87. No. 4. P. 1213.
7. *Hirsch J.E.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. No. 9. P. 1834.
8. *Manchon A., Koo H.C., Nitta J. et al.* // Nature Mater. 2015. V. 14. No. 9. P. 871.
9. *Fert A., Reyren N., Cros V.* // Nature. Rev. Mater. 2017. V. 2. No. 7. Art. No. 17031.
10. *Chaloupka J., Jackeli G., Khaliullin G.* // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. No. 2. Art. No. 027204.
11. *Kim Y.K., Krupin O., Denlinger J.D. et al.* // Science. 2014. V. 345. No. 6193. P. 187.
12. *Hao L., Meyers D., Dean M.P.M. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2019. V. 128. P. 39.
13. *Khan N., Prishchenko D., Skourski Y. et al.* // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. No. 14. Art. No. 144425.
14. *Sheng X.-L., Nikolić B.K.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. No. 20. Art. No. 201402.
15. *Yamada M.G., Oshikawa M., Jackeli G.* // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 121. No. 9. Art. No. 097201.
16. *Plumb K.W., Clancy J.P., Sandilands L.J. et al.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. No. 4. Art. No. 041112.
17. *Ishikawa H., Takayama T., Kremer R.K. et al.* // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. No. 4. Art. No. 045142.
18. *Pedersen K.S., Woodruff D.N., Singh S.K. et al.* // Chem. A. Eur. J. 2017. V. 23. No. 47. Art. No. 11244.
19. *Stamokostas G.L., Fiete G.A.* // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. No. 8. Art. No. 085150.
20. *Liu X., Katukuri V.M., Hozoi L. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. No. 15. Art. No. 157401.
21. *de Groot F.M.F., Grioni M., Fuggle J.C. et al.* // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. No. 8. P. 5715.
22. *Lafuerza S., Subias G., Garcia J. et al.* // J. Phys. Cond. Matter. 2011. V. 23. No. 32. Art. No. 325601.
23. *Черняев И.И.* Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник. М.: Наука. 1964. 340 с.
24. *Губанов А.И., Корнев С.В., Громилов С.А. и др.* // ЖСХ. 2000. Т. 41. № 2. С. 417; *Gubanov A.I., Korenev S.V., Gromilov S.A. et al.* // J. Struct. Chem. 2000. V. 41. No. 2. P. 340.
25. *Корольков И.В., Губанов А.И., Юсенко К.В. и др.* // ЖСХ. 2007. Т. 48. № 3. С. 530; *Korol'kov I.V., Gubanov A.I., Yusenko K.V. et al.* // J. Struct. Chem. 2007. V. 48. No. 3. P. 486.
26. *Громилов С.А., Корнев С.В., Храненко С.П. и др.* // ЖСХ. 1997. Т. 38. № 1. С. 120; *Gromilov S.A., Korenev S.V., Khranenko S.P. et al.* // J. Struct. Chem. 1997. V. 38. No. 1. P. 96.
27. *Zabrodsky V.V., Aruev P.N., Sukhanov V.L. et al.* // Proc. ISMTII-2009. V. 3. (Saint-Petersburg, 2009). P. 243.
28. *Piminov P.A., Baranov G.N., Bogomyagkov A.V. et al.* // Phys. Procedia. 2016. V. 84. P. 19.
29. *Николенко А.Д., Авакян С.В., Афанасьев И.М. и др.* // Поверхность. Рентген. синхротр. нейтрон. иссл. 2012. № 5. С. 13.
30. *Asanova T.I., Asanov I.P., Kim M.-G. et al.* // New J. Chem. 2018. V. 42. No. 7. P. 5071.
31. *Schaeffers F., Mertin M., Gorgoi M.* // Rev. Sci. Instrum. 2007. V. 78. No. 12. Art. No. 123102.
32. *te Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J. et al.* // J. Comput. Chem. 2001. V. 22. No. 9. P. 931.
33. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. No. 7. P. 5648.
34. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. No. 6. P. 3098.
35. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. No. 2. P. 785.
36. *Van Lenthe E., Baerends E.J.* // J. Comput. Chem. 2003. V. 24. No. 9. P. 1142.
37. *Visscher L., van Lenthe E.* // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 306. No. 5–6. P. 357.
38. *van Lenthe E., Ehlers A., Baerends E.-J.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. No. 18. P. 8943.
39. *Van den Hoek P.J., Baerends E.J., Van Santen R.A.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. No. 17. P. 6469.
40. *Neese F.* // WIREs Comput. Mol. Sci. 2022. Art. No. e1606.
41. *Weigend F., Ahlrichs R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. No. 18. P. 3297.
42. *Stoychev G.L., Auer A.A., Neese F.* // J. Chem. Theory Comput. 2017. V. 13. No. 2. P. 554.
43. *Noro T., Sekiya M., Koga T.* // Theor. Chem. Acc. 2013. V. 132. No. 5. P. 1363.
44. *Hess B.A.* // Phys. Rev. A. 1986. V. 33. No. 6. P. 3742.

45. *Ganyushin D., Neese F.* // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. No. 10. Art. No. 104113.
46. *Angeli C., Cimiraglia R., Malrieu J.-P.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. No. 20. P. 9138.
47. *Lang L., Atanasov M., Neese F.* // J. Phys. Chem. A. 2020. V. 124. No. 5. P. 1025.
48. *Neese F.* // J. Comput. Chem. 2003. V. 24. No. 14. P. 1740.
49. *Neese F., Solomon E.I.* // Inorg. Chem. 1998. V. 37. No. 26. P. 6568.
50. *Roemelt M., Neese F.* // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. No. 14. P. 3069.
51. *Khomskii D.I., Streltsov S.V.* // Chem. Rev. 2021. V. 121. No. 5. P. 2992.
52. *Першина В.* // Усп. химии. 2009. Т. 78. № 12. С. 1243; *Pershina V.* // Russ. Chem. Rev. 2009. V. 78. No. 12. P. 1153.
53. *Georges A., de' Medici L., Mravlje J.* // Annu. Rev. Cond. Matter Phys. 2013. V. 4. No. 1. P. 137.
54. *Yuan B., Clancy J.P., Cook A.M. et al.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. No. 23. Art. No. 235114.
55. *Shadle S.E., Hedman B., Hodgson K.O. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. No. 8. P. 2259.
56. *Sergentu D.-C., Autschbach J.* // Chem. Sci. 2022. V. 13. No. 11. P. 3194.

## Features of Cl *K*-edge XANES spectra of metal transition complexes $\{MCl_6\}^{n-}$ (M = Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt)

A. D. Fedorenko<sup>a, \*</sup>, I. P. Asanov<sup>a</sup>, T. I. Asanova<sup>a</sup>, D. B. Vasilchenko<sup>a</sup>, A. D. Nikolenko<sup>b, c, d</sup>,  
P. A. Piminov<sup>c, d</sup>, K. Yu. Karyukina<sup>c, d</sup>

<sup>a</sup> Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Novosibirsk, 630090 Russia

<sup>b</sup> Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences",  
Novosibirsk, 630090 Russia

<sup>c</sup> Budker Institute of Nuclear Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

<sup>d</sup> Synchrotron Radiation Facility – Siberian Circular Photon Source “SKIF”, Boreskov Institute of Catalysis  
of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Koltsovo, 630559 Russian

\*e-mail: fedorenko@niic.nsc.ru

Cl *K*-edges of a set of chlorides of 4*d*- and 5*d*-transition metals  $\{MCl_6\}^{n-}$  (M = Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt) were obtained using the “Cosmos” station of the VEPP-4 synchrotron. The combined use of experimental X-ray and theoretical methods made it possible to determine the magnitude of the spin-orbit interaction (SOC) depending on the transition metal. The features of the Cl *K*-edge are analyzed with and without SOC, as well as stretched and compressed complexes.