ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2023, том 87, № 5, с. 738–746

УДК 541.6:541.49

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

© 2023 г. А. Д. Федоренко[1, *], И. П. Асанов[1], Т. И. Асанова[1], Д. Б. Васильченко[1], А. Д. Николенко[2, 3, 4], П. А. Пиминов[3, 4], К. Ю. Карюкина[3, 4]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Институт неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук", Новосибирск, Россия*

[2]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Федеральный исследовательский центр "Институт катализа имени Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук", Новосибирск, Россия*

[3]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Институт ядерной физики имени Г.И. Будкера Сибирского отделения Российской академии наук", Новосибирск, Россия*

[4]*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 *K*-края широкого ряда хлоридов 4*d*- и 5*d*-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 *K*-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 5*d*-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 взаимодействия 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 4*d*- и 5*d*-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 предкраевою структуру.

Таким образом, спектры XANES Cl *K*-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 Cl *K*-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 Cl *K*-края проведены квантово-химические расчеты многоконфигурационными методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Измерения рентгеновских Cl *K*-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 первоначало 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 Cl *K*-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 Cl *K*-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 HIKE (канал KMC-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 СОВ [37, 38]. Для характеризации химической связи использовался анализ плотности заселенности перекрывания (ПЗП) орбиталей лиганда и металла [39], реализованный в ADF2021 (B3LYP/TZ2P). Положительное значение ПЗП соответствует связывающим орбиталям, 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 СОВ [48, 49], реализованного в программном пакете Orca 5.0.3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из важнейших факторов, определяющим 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 СОВ на геометрические параметры, такие как длины связи, была проведена оптимизация геометрии в программном пакете ADF с учетом и без СОВ 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

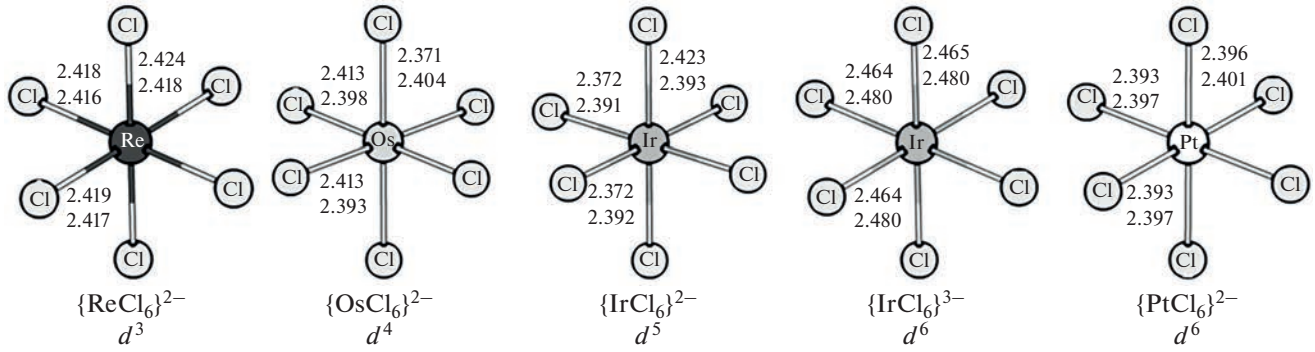

Рис. 1. Геометрические параметры изолированных хлоридов 5*d*-переходных металлов без учета СОВ (цифры вверху) и с учетом СОВ (цифры внизу).

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 4*d*-переходных металлов с конфигурацией d^6 происходят аналогичное изменения, как и в хлоридах 5*d*-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 4*d*- и 5*d*-переходных металлов, *d*-орбитали становятся более протяженными, при этом энергия спаривания электронов становится меньше энергии расщепления кристаллическим полем. Таким образом для 4*d*- и 5*d*-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 (ξ), параметр расщепления кристаллическим полем (Δ) и энергия взаимодействия между электронами (J_H) для изолированных хлоридов

Соединение	Конфигурация	R, Å	R_{COB}, Å	ξ, эВ	Δ, 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

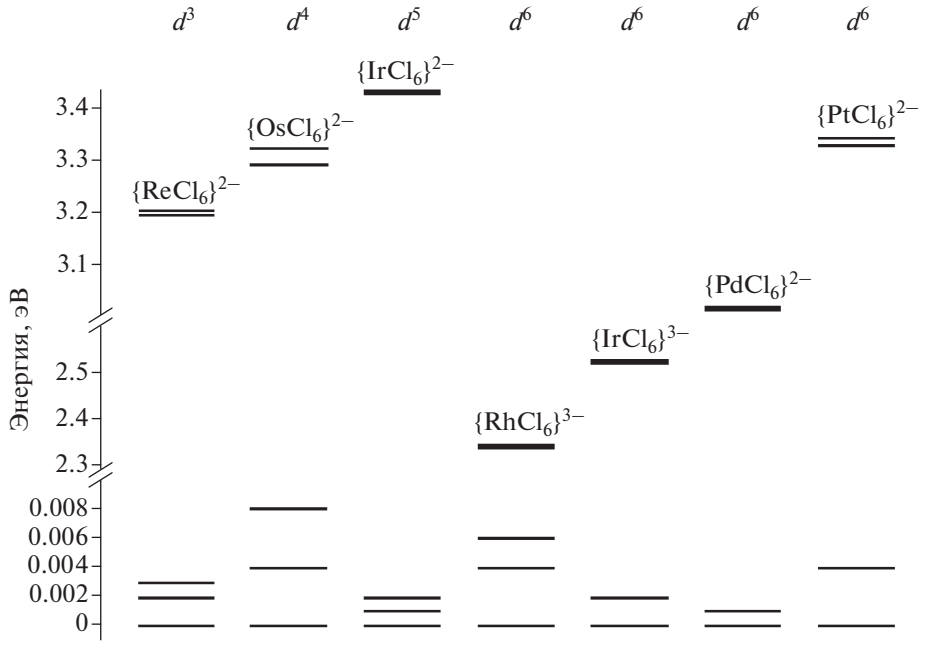

Рис. 2. Диаграмма *d*-орбиталей в рамках теории кристаллического поля.

ется для $\{IrCl_6\}^{2-}$, имеющим наименьшие длины связи Cl–Ir (табл. 1). Затем параметр расщепления кристаллическим полем уменьшается с увеличением длины связи хлор-металл и для хлорида $\{IrCl_6\}^{3-}$ с конфигурацией d^6 расщепление практически на 1 эВ меньше, чем для $\{IrCl_6\}^{2-}$. В случае хлоридов 4*d*-металлов расщепление меньше на 0.2–0.3 эВ по сравнению с соответствующим им хлоридам 5*d*-металлов. Искажения октаэдрического окружения атома металла приводит к дополнительному расщеплению t_{2g} и e_g уровней [51]. Для хлоридов $\{OsCl_6\}^{2-}$ и $\{PtCl_6\}^{2-}$ 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 5*d*-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 5*d*-металлов (0.2–0.6 эВ) [51, 54]. Если $\{ReCl_6\}^{2-}$ 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 $\{OsCl_6\}^{2-}$ 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 $\{IrCl_6\}^{2-}$ (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 $\{IrCl_6\}^{3-}$ и $\{PtCl_6\}^{2-}$ 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.

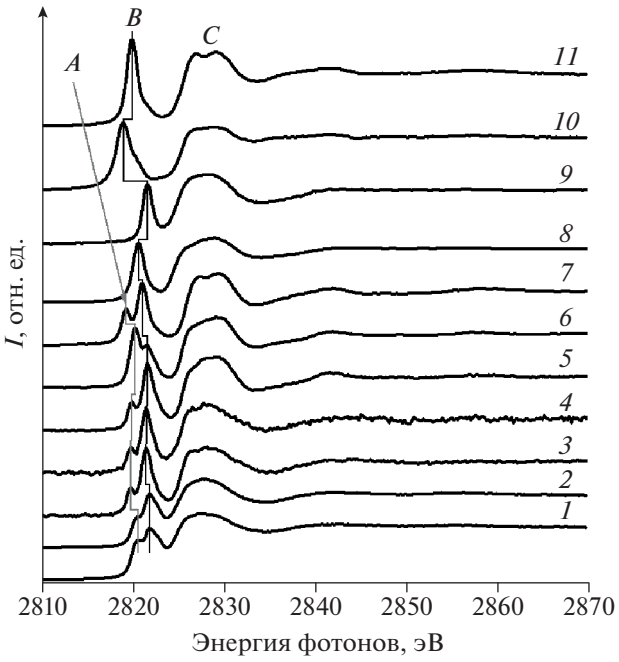

Рис. 3. XANES спектры Cl *K*-края хлоридов: *1* – $[Pd(NH_3)_4][ReCl_6]$, *2* – $[Pt(NH_3)_4][ReCl_6]$, *3* – $[Pd(NH_3)_4][OsCl_6]$, *4* – $[Pt(NH_3)_4][OsCl_6]$, *5* – $(NH_4)_2[OsCl_6]$, *6* – $(NH_4)[OsCl_6]_{0.5}[PtCl_6]_{0.5}$, *7* – $K_2[IrCl_6]$, *8* – $(NH_4)_3[RhCl_6]$, *9* – $(NH_4)_3[IrCl_6]$, *10* – $K_2[PdCl_6]$, *11* – $K_2[PtCl_6]$.

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 1*s*-уровней на свободные *p*-уровни. Общей чертой всех спектров XANES Cl *K*-края хлоридов $\{MCl_6\}^{n-}$ (M = Rh, Pd, Re, Os, Ir, 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 3*p*-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 3*p*-орбиталей хлора, взаимодействующих с t_{2g}- и e_g-орбиталями переходных металлов; вторая область С 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 области *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 3*p*-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 3*p*-орбиталями хлора. Также заметно меняются расстояния между максимумами *A* и *B* от 1.2 эВ для соединений рения до 1.8 эВ для $K_2[IrCl_6]$.

Для детальной интерпретации XANES спектры Cl *K*-края были проведены расчеты методом DFT/ROCIS с учетом и без СОВ изолированных хлоридов 5*d*-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 $\{ReCl_6\}^{2-}$ (d^3 конфигурация), $\{OsCl_6\}^{2-}$ (d^4) и $\{IrCl_6\}^{2-}$ (d^5) в предкраевой области *A* соответствуют переходам с 1*s*-уровня хлора на молекулярные орбитали, имеющие преимущественно t_{2g}-характер с небольшими вкладами 3*p*-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 3*p*-орбиталей хлора и 5*d*-орбиталей металла, и может быть объяснен изменением заселенности уровней, так как расчеты проводятся для систем при 0 K, 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 $\{ReCl_6\}^{2-}$ и $\{OsCl_6\}^{2-}$ без учета СОВ и спектрам с учетом СОВ можно видеть, что происходит небольшое уменьшение интенсивности максимума *A* и его смещение относительно максимума *B* на 0.1 эВ в сторону меньших энергий (рис. 4*а* и 4*б*). Для хлорида $\{IrCl_6\}^{2-}$ не происходит изменений интенсивностей в предкраевой области, однако также наблюдается смещение максимума *A* на 0.1 эВ относительно *B*. В случае хлоридов с пол-

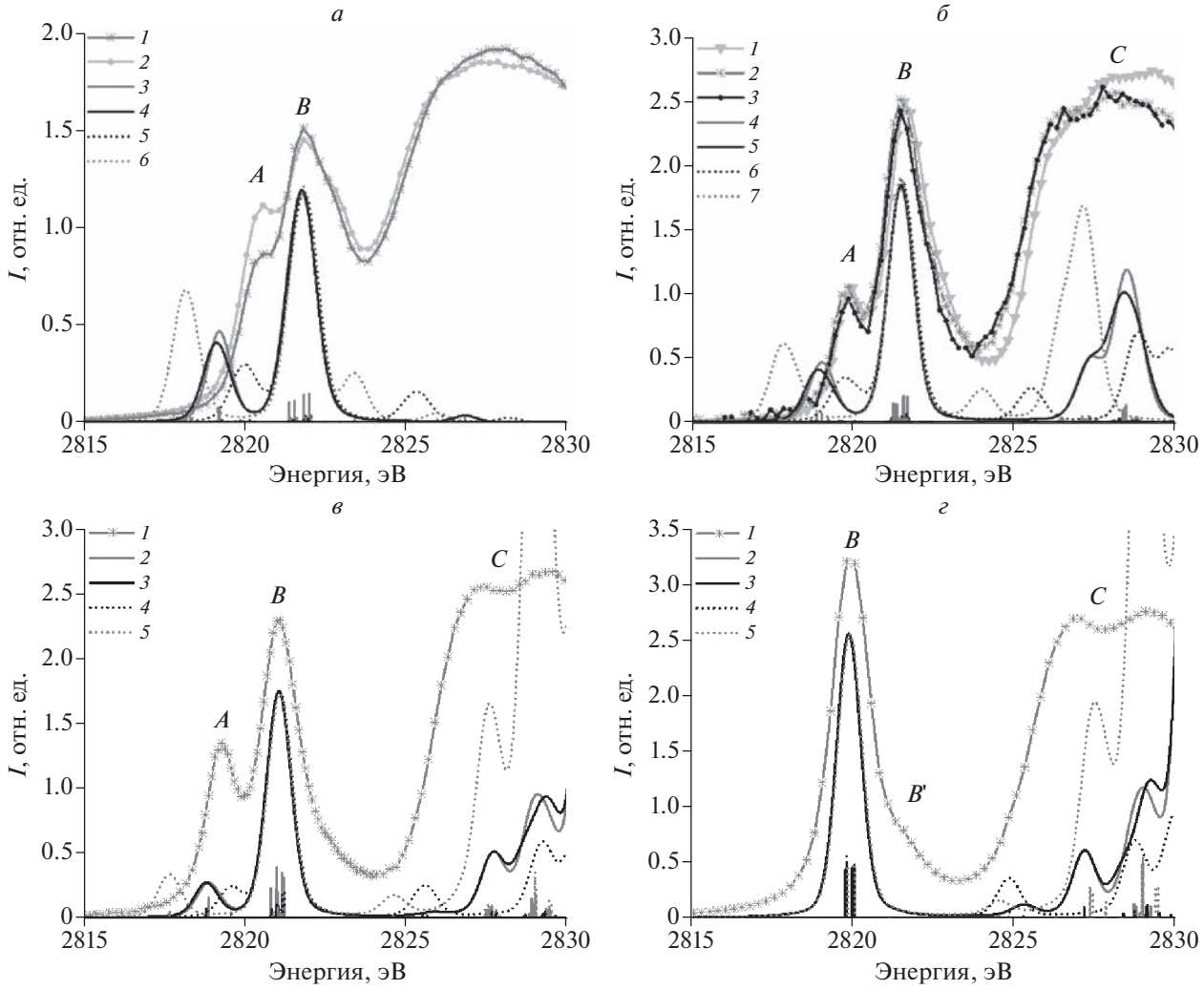

Рис. 4. Экспериментальные и теоретические спектры XANES Cl *K*-края следующих соединений: (*а*) содержащих кластер $\{ReCl_6\}^{2-}$: *1* – $[Pd(NH_3)_4][ReCl_6]$, *2* – $[Pt(NH_3)_4][ReCl_6]$, *3* – без учета СОВ, *4* – с учетом СОВ, *5* – увеличенные длины связей Cl–Re, *6* – укороченные длины связей Cl–Re; (*б*) $\{OsCl_6\}^{2-}$: *1* – $(NH_4)_2[OsCl_6]$, *2* – $[Pd(NH_3)_4][OsCl_6]$, *3* – $[Pt(NH_3)_4][OsCl_6]$, *4* – без учета СОВ, *5* – с учетом СОВ, *6* – увеличенные длины связей Cl–Os, *7* – укороченные длины связей Cl–Os; (*в*) $\{IrCl_6\}^{2-}$: *1* – $K_2[IrCl_6]$, *2* – без учета СОВ, *3* – с учетом СОВ, *4* – увеличенные длины связей Cl–Ir, *5* – укороченные длины связей Cl–Ir; (*г*) $\{PtCl_6\}^{2-}$: *1* – $K_2[PtCl_6]$, *2* – без учета СОВ, *3* – с учетом СОВ, *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 $K_2[PtCl_6]$ в экспериментальном спектре наблюдается асимметричное плечо *B*' (рис. 4*г*). В теоретическом спектре изолированного хлорида $\{PtCl_6\}^{2-}$ этой области соответствуют малоинтенсивные переходы электронов с 1*s*-уровней хлора на молекулярные орбитали с большими вкладами *s*-орбиталей платины (~71%) с незначительными вкладами 4*p*-орбиталей хлора (12%).

Более существенные изменения происходят при увеличении или уменьшении длин связи хлор-металл на 0.2 Å (8%). Так, уменьшение длины связи приводит к увеличению расстоянию между максимумами *A* и *B* на 0.8–0.9 эВ относительно оптимизированной геометрии для всех хлоридов, а увеличение – к уменьшению этого расстояния на 0.9–1.1 эВ. Такие изменения в первую очередь связаны с существенным изменением силы кристаллического поля, его усилении при сжимании 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 (Δ_{XANES}) в XANES спектры Cl *K*-края и теоретическое значение $\Delta_{теор}$ для оптимизированных геометрий изученных хлоридов

Хлорид	Соединение	*A*, эВ	*B*, эВ	Δ_{XANES}, эВ	$\Delta_{теор}$, эВ
$\{ReCl_6\}^{2-}$	$[Pd(NH_3)_4][ReCl_6]$	2820.6	2821.8	1.2	2.7
	$[Pt(NH_3)_4][ReCl_6]$	2820.6	2821.8	1.2	
$\{OsCl_6\}^{2-}$	$[Pd(NH_3)_4][OsCl_6]$	2819.9	2821.5	1.6	2.6
	$[Pt(NH_3)_4][OsCl_6]$	2819.9	2821.5	1.6	
	$(NH_4)_2[OsCl_6]$	2820	2821.6	1.6	
	$(NH_4)[OsCl_6]_{0.5}[PtCl_6]_{0.5}$	2820.3	2821.6	1.3	
$\{IrCl_6\}^{2-}$	$K_2[IrCl_6]$	2819.3	2821.1	1.8	2.3
$\{RhCl_6\}^{3-}$	$(NH_4)_3[RhCl_6]$	–	2820.6	–	–
$\{IrCl_6\}^{3-}$	$(NH_4)_3[IrCl_6]$	–	2821.6	–	–
$\{PdCl_6\}^{2-}$	$K_2[PdCl_6]$	–	2818.9	–	–
$\{PtCl_6\}^{2-}$	$K_2[PtCl_6]$	–	2819.9	–	–

занного с этим изменение как геометрических параметров, так и характера взаимодействия катиона с атомами хлора. В случае хлоридов $\{ReCl_6\}^{2-}$ и $\{OsCl_6\}^{2-}$ при замене катиона $[Pd(NH_3)_4]$ на $[Pt(NH_3)_4]$, 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 $(NH_4)_2[OsCl_6]_{0.5}[PtCl_6]_{0.5}$, в котором половина $\{OsCl_6\}^{2-}$ заменена на $\{PtCl_6\}^{2-}$. XANES спектр Cl *K*-края для $(NH_4)_2[OsCl_6]_{0.5}[PtCl_6]_{0.5}$ 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 $(NH_4)_2[OsCl_6]$ и $K_2[PtCl_6]$, 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 вкладами *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 изменения 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 4*d*- и 5*d*-переходных металлов связана с взаимодействием 3*p*-состояний хлора и *d*-состояний переходного металла. Изменение интенсивности предкраевой особенности в XANES Cl *K*-края связан с изменением взаимодействия 3*p*-состояний хлора и *sp*-состояний металла в изучаемом ряду комплексов, при этом характер взаимодействия с *d*-состояниями остается

схожим во всех хлоридах 5*d*-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 $\{ReCl_6\}^{2-}$, $\{OsCl_6\}^{2-}$ и $\{OsCl_6\}^{2-}$, 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. № 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., Коренев 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., Коренев 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. *Schaefers 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[a, *], I. P. Asanov[a], T. I. Asanova[a], D. B. Vasilchenko[a], A. D. Nikolenko[b, c, d], P. A. Piminov[c, d], K. Yu. Karyukina[c, d]

[a] *Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

[b] *Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences", Novosibirsk, 630090 Russia*

[c] *Budker Institute of Nuclear Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

[d] *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.