

УДК 538.915:546.94:54-77:54.228

## СПИН-ОРБИТАЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПЛЕКСАХ ОСМИЯ

© 2023 г. И. П. Асанов<sup>а</sup> \*, А. Д. Федоренко<sup>а</sup>, Д. Б. Васильченко<sup>а</sup>,  
М. А. Гребенкина<sup>а</sup>, А. Н. Лавров<sup>а</sup>, И. В. Корольков<sup>а</sup>, В. В. Кривенцов<sup>б</sup>,  
С. В. Трубина<sup>а</sup>, Т. И. Асанова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
Новосибирск, 630090 Россия

<sup>б</sup>Федеральный исследовательский центр “Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН”,  
Новосибирск, 630090 Россия

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

Поступила в редакцию 14.09.2022 г.

После доработки 10.11.2022 г.

Принята к публикации 10.11.2022 г.

Соединения осмия с электронной конфигурацией  $5d^4$  в октаэдрическом окружении соседними атомами привлекают большое внимание в связи с влиянием спин-орбитального взаимодействия на возникновение магнитных свойств в материалах. Спектроскопия XANES дает возможность получать информацию о величине спин-орбитального взаимодействия из измерения отношения интенсивностей линий вблизи краев поглощения. Исследовано влияние спин-орбитального взаимодействия на спектры XANES  $OsL_{2,3}$  в соединениях осмия, находящегося в октаэдрическом окружении атомами галогенов. Изучены системы двух типов – изолированные кластеры осмия в комплексных соединениях и соединения  $OsCl_4$ , содержащие полимерные цепочки Os, соединенного мостиковыми атомами Cl. Измерения магнитной восприимчивости показывают немагнитное основное состояние и ванфлековский парамагнетизм в случае изолированных кластеров и ненулевой магнитный момент во всем интервале температуры в  $OsCl_4$ . В результате измерений XANES-спектров получены высокие значения отношения интенсивностей линий вблизи краев поглощения  $OsL_3/L_2$ , что связано с сильным влиянием спин-орбитального взаимодействия на электронную структуру. Теоретический анализ XANES-спектров соединений Os с различным составом лигандов и внешнесферных катионов показывает, что электронная структура и магнитные свойства зависят от спин-орбитального взаимодействия, величины расщепления уровней в кристаллическом поле, энергии спаривания электронов и некубических искажений окружения Os.

**Ключевые слова:** спин-орбитальное взаимодействие, комплексные соединения осмия, спектроскопия рентгеновского поглощения, магнитные свойства, хлорид осмия, октаэдрические комплексы, электронная структура, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, квантовая химия, электронные корреляции.

**DOI:** 10.31857/S1028096023060043, **EDN:** DHQHYU

### ВВЕДЕНИЕ

Соединения переходных  $4d$ - и  $5d$ -металлов, которые имеют большую энергию спин-орбитального взаимодействия, сравнимую с величиной внутриатомного спинового спаривания и электронного отталкивания или превосходящую ее, вызывают в настоящее время широкий научный интерес в связи с появлением новых электрических и магнитных свойств: индуцированного спин-орбитальным взаимодействием моттовского перехода металл–диэлектрик, топологических диэлектриков, сверхпроводимости, синглетного магнетизма, делокализации электронной плотности в небольших кластерах [1–3]. Так, в соединениях

иридия был обнаружен моттовский переход [4], в рутенатах – эффективное уменьшение размерности магнитного упорядочения, в смешанных оксидах родия наблюдаются необычные магнитные и электрические свойства. Ведется теоретический и экспериментальный поиск новых соединений и необычных свойств (китаевские магнитные материалы, сверхпроводимость и другие). Чрезвычайно интересной в этом отношении является исследование магнитного состояния в комплексах  $4d$ - и  $5d$ -металлов с электронной конфигурацией  $d^4$ , находящихся в октаэдрическом окружении соседними атомами и, согласно классическим представлениям, в синглетном состоя-

нии. Сильное спин-орбитальное взаимодействие способно изменить момент и магнитные свойства системы. Несмотря на теоретические предсказания магнетизма в структурах типа “пчелиные соты” с конфигурацией  $Os d^3$  и необычной природой магнитного момента в октаэдре осмия с электронной конфигурацией  $Os d^4$ , где полный момент должен равняться нулю [5, 6], соединения осмия до сих пор остаются мало исследованными. По сравнению с оксидами галогенидные соединения также мало изучены как материалы с сильным спин-орбитальным взаимодействием.

Для понимания и предсказания свойств таких материалов необходимо научиться определять факторы, связанные со спин-орбитальным взаимодействием, влияющие на электронную структуру, и понимать механизм их влияния, что возможно сделать лишь на тщательно подобранных модельных соединениях. Такими соединениями в настоящей работе стали соединения осмия с электронной конфигурацией  $Os 5d^4$  в октаэдрическом окружении атомами галогенов. С одной стороны, в комплексных солях типа  $(NH_4)_2[OsCl_6]$ ,  $[Me(NH_3)_4][OsCl_6]$  ( $Me - Pd, Pt$ ), где октаэдры  $\{OsCl_6\}^{2-}$  не соединены между собой мостиковыми связями, можно изучить влияние состава катиона ( $[Pd(NH_3)_4]$ ,  $[Pt(NH_3)_4]$ ) (катионный эффект) на спин-орбитальное взаимодействие посредством некубического искажения потенциала окружения Os. Изменение состава лигандов в ряду  $(NH_4)_2[OsHal_6]$  ( $Hal - F, Cl, Br$ ) позволит исследовать влияние степени ковалентности связи осмий–лиганд на спин-орбитальное взаимодействие, электронную структуру и магнитные свойства. С другой стороны, исследовали соединение  $OsCl_4$ , содержащее в структуре полимерные цепочки, в котором существенное влияние на величину спин-орбитального взаимодействия может оказывать суперобменное взаимодействие между соседними атомами Os.

Основным методом исследования в работе является спектроскопия рентгеновского поглощения XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) вблизи  $Os L_{2,3}$ -краев, который в настоящее время оказывается одним из наиболее эффективных методов изучения спин-орбитального взаимодействия. В октаэдрических комплексах энергия спин-орбитального взаимодействия (COB)  $E_{COB} = -\zeta\langle LS \rangle / 2S$ , где  $\zeta$  – одноэлектронная константа спин-орбитального взаимодействия,  $S$  – спин системы,  $L$  – орбитальный момент системы. Для низкоспиновых комплексов Os в конфигурации  $5d^4$   $S = 1$ . Используя метод XANES, можно измерить среднее значение оператора скалярного произведения  $\langle LS \rangle$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Гексахлороосмат (IV) аммония  $(NH_4)_2[OsCl_6]$  и гексабромосмат (IV) аммония  $(NH_4)_2[OsBr_6]$  синтезированы по стандартным методикам, описанным в [7]. Синтез гексафторосмат (IV) калия проводили по оригинальной методике. 300 мг сухой соли  $K_2[OsBr_6]$  помещали в тefлоновый стакан емкостью 10 мл и осторожно, по каплям, добавляли трифторид брома до окончания реакции, сопровождающейся интенсивным выделением брома. Стакан накрывали неплотно тefлоновой крышкой и помещали в вакуум-эксикатор, наполненный KOH. Эксикатор осторожно вакуумировали, добиваясь остаточного давления около 10 мм рт. ст. и оставляли при комнатной температуре на одну неделю. После декомпрессии эксикатора в стакан с образовавшимся продуктом (преимущественно  $K[OsF_6]$ , KF и  $K[BrF_4]$ ) добавляли 3 мл 0.1 М раствора KOH и оставляли полученный желтоватый раствор в холодильной камере ( $5^\circ C$ ) для кристаллизации. Полученный кристаллический осадок  $K_2[OsF_6]$  отделяли фильтрованием на пористом стеклянном фильтре (пористость 40), промывали в минимальном объеме ледяной водой и сушили в токе воздуха. Выход составил 150 мг.

Синтез двойных комплексных солей  $[Pd(NH_3)_4][OsCl_6]$  и  $[Pt(NH_3)_4][OsCl_6]$  проводили по методике [8, 9]. Синтез твердого раствора комплексной соли состава  $(NH_4)_2[OsCl_6]_{0.5}[PtCl_6]_{0.5}$  осуществляли по методике [10] из водного раствора солей  $K_2[OsCl_6]$  и  $K_2[PtCl_6]$ , взятых в равных отношениях, с добавлением насыщенного раствора  $NH_4Cl$ .

Синтез  $OsCl_4$  проводили при высокотемпературном нагревании металлического осмия в токе сухого хлора по процедуре, описанной в [11]. В кварцевый трубчатый проточный реактор помещали лодочку, содержащую 1 г порошка осмия. Реактор закрывали и нагревали до температуры  $600^\circ C$ , поддерживая постоянный ток хлора около 10 мл/мин (газообразный хлор получали взаимодействием дихлоризоцианурата натрия с концентрированной соляной кислотой, сушили, барботируя через концентрированную серную кислоту, и перед напуском в реактор насыщали парами четыреххлористого углерода при комнатной температуре). Реактор выдерживали при этой температуре 2 ч, поддерживая ток хлора. В холодной зоне конденсировался продукт реакции ( $OsCl_4$ ) в виде пленки с металлическим блеском. Реактор охлаждали, и продукт извлекали с помощью стеклянного шпателя. Выход продукта ~200 мг.

Полученные соединения охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). РФА образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance ( $CuK_\alpha$ -излучение, ли-

нейный детектор LYNXEYE XE-T, область  $2\theta$   $5^\circ$ – $70^\circ$ , шаг сканирования  $0.03^\circ$ , время накопления 0.5 с). Образцы для исследования готовили следующим образом. Поликристаллы истирали в агатовой ступке в присутствии гептана. Полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. После высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина  $\sim 100$  мкм). Индексирование дифрактограмм (качественный РФА) проводили по данным картотеки PDF [12].

РФЭ-спектры измеряли на спектрометре FleXPS (SPECS Surface Nano Analysis GmbH) с энергоанализатором RHOIBOS 150 с 1D детектором DLD. Спектры возбуждали с помощью монохроматического излучения  $AlK_\alpha$ . Энергия пропускания энергоанализатора составляла 20 эВ. Вакуум в аналитической камере  $\sim 10^{-10}$  мбар. Калибровку энергии связи проводили по линии C1s 285 эВ.

Измерения рентгеновских спектров Os вблизи  $L_{2,3}$ -краев поглощения выполнены на станции EXAFS на канале 8 источника ВЭПП-3 (ЦСТИ ИЯФ СО РАН). Спектры поглощения получены при комнатной температуре в режиме “на пропускание”. В качестве контрольного и конечного детекторов использовали ионизационные камеры, заполненные газовой смесью Ar/He и Xe соответственно. Сканирование по энергии проводили с помощью монокристалла Si(111). Параметры накопительного кольца во время измерений: энергия пучка 2 ГэВ, ток 70–140 мА. Поток монохроматического излучения на образце составлял  $\sim 2 \times 10^8$  фотон/с/мм<sup>2</sup>. Для проведения измерений образцы прессовали в таблетки с использованием целлюлозы в качестве наполнителя.

В эксперименте измеряли отношение интенсивностей “белых линий” (пик сразу после края поглощения) вблизи  $OsL_3$ - и  $L_2$ -краев поглощения, известное как отношение ветвей распада ( $BR$  – branching ratio). Для сравнения соединений, изученных в работе и представленных в литературе, интенсивность белой линии вблизи  $L_2$ -края поглощения Os делили на два; это связано с нормировкой линейного рентгеновского коэффициента поглощения  $\mu(E)$  вблизи  $L_2$ -края на единицу в используемой для обработки спектров программе IFFEIT. Интенсивность “белой линии” определяли по методике [13]. Основные формулы, применяемые при анализе интенсивностей “белой линии”: отношение ветвей распада  $BR = I(L_3)/I(L_2) = (2 + r)/(1 - r)$ . Среднее значение скалярного произведения спина и орбитального момента электрона определяли как  $\langle LS \rangle = r n_h$ , где  $n_h = 6$  – число дырок в  $5d$ -оболочке Os. Средняя ошибка измерения  $BR$  составляла 0.1.

Магнитные свойства поликристаллических образцов изучали на SQUID-магнетометре MPMS-XL (Quantum Design International) в интервале температур 1.77–300 К и магнитных полях  $H = 1$  и 10 кЭ. Для определения парамагнитной составляющей молярной магнитной восприимчивости  $\chi_p(T)$  из измеренных значений полной молярной восприимчивости  $\chi = M/H$  ( $M$  – намагниченность) вычитали вклады ларморовского диамагнетизма  $\chi_d$  и ферромагнетизма микропримесей  $\chi_f$ :  $\chi_p(T, H) = \chi(T, H) - \chi_d - \chi_f(T, H)$ . Температурно-независимый вклад  $\chi_d$  вычисляли согласно аддитивной схеме Паскаля, при этом учитывали структурные особенности соединения. Для определения эффективного магнитного момента ( $\mu_{эфф}$ ) температурные зависимости  $\chi_p(T)$  анализировали с использованием зависимости Кюри–Вейсса,  $\chi_p(T) = N_A \mu_{эфф}^2 / 3k_B T$ , где  $N_A$  и  $k_B$  – число Авогадро и постоянная Больцмана соответственно ( $\mu_{эфф} = [(3k_B/N_A)\chi_p T]^{1/2}$ ).

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Моделирование XANES-спектров  $OsL_{2,3}$  проводили с помощью программы FDMNES [14]. Для всех исследуемых соединений при использовании функций Грина в расчете спектров радиус кластера был равен 10 Å, а при использовании самосогласованного расчета – 7 Å, радиус области самосогласования – 5 Å. Расчеты осуществляли с учетом и без учета спин-орбитального взаимодействия.

Квантово-химические расчеты проводили с помощью программного пакета ORCA 4.2.1 [15]. Для расчета электронной структуры и магнитных свойств применяли метод SA-CASSCF с активным пространством CAS(4,5), базис DKH-def2-TZVPP [16, 17] для хлора и Sapporo-DKH3-TZP для осмия [18]. Скалярные релятивистские эффекты учитывали в приближении DKH [19], динамические корреляции – методом NEVPT2 [20], спин-орбитальные взаимодействия – с помощью QDPT [21].

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Кристаллические структуры гексахлороосмата(IV) и гексабromoосмата (IV) аммония  $(NH_4)_2[OsCl_6]$  и  $(NH_4)_2[OsBr_6]$  представляют собой гранецентрированные кубические плотноупакованные решетки типа  $K_2[PtCl_6]$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 9.89$  Å для  $(NH_4)_2[OsCl_6]$  и 10.38 Å для  $(NH_4)_2[OsBr_6]$  [22]). Атомы осмия в октаэдрическом окружении атомами галогенов занимают углы и центры граней куба ячейки, а восемь тетраэдрических катионов  $NH_4^+$  расположены по углам

вписанного в октаэдр  $\{\text{OsHal}\}_6^{2-}$  ( $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) куба. Расстояние  $\text{Os}-\text{Cl}$  равно 2.346 Å и  $\text{Os}-\text{Br} = 2.476$  Å. Расстояние  $\text{Os}-\text{Os}$  составляет 6.99 и 7.34 Å, а ближайшее расстояние  $\text{Hal}-\text{Hal}$  между соседними октаэдрами (угол  $\text{Os}-\text{Hal}-\text{Hal} = 135^\circ$ ) равно 3.67 и 3.83 Å для  $\text{Cl}$  и  $\text{Br}$  соответственно. Таким образом, данные соединения можно рассматривать как изолированные кластеры с идеальным кубическим окружением, между которыми отсутствует обменное взаимодействие.

Кристаллическая структура гексафторосматта(IV) калия  $\text{K}_2\text{OsF}_6$  принадлежит к тригональной системе [23]. В углах параллелепипеда с основанием в виде ромба с углом  $60^\circ$  находятся искаженные октаэдры  $\{\text{OsF}_6\}^{2-}$  с углами  $\text{F}-\text{Os}-\text{F}$   $86.2^\circ$  и  $93.8^\circ$ , атомы фтора в лиганде попарно сближаются друг с другом. Третья координационная сфера атомов  $\text{Os}$  представляет собой антипризму из шести атомов  $\text{K}$  на расстоянии 3.59 Å. Ближайшее расстояние  $\text{Os}-\text{Os}$  равно 4.544 Å (параметр  $c$ ), расстояния  $\text{Os}-\text{F}$  равны 1.936 Å. Расстояния  $\text{Os}-\text{Hal}$  закономерно увеличиваются в ряду  $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ . Это должно привести, как ожидается, к уменьшению величины спин-орбитального взаимодействия для  $5d$ -оболочки  $\text{Os}$ . Соединение  $\text{K}_2[\text{OsF}_6]$  представляет интерес для изучения связи между искажением октаэдрического окружения, составом лигандов и спин-орбитальным взаимодействием в атоме  $\text{Os}$ .

Характеризация структуры  $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$  и двойных комплексных солей  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$  приведена в [24]. Кристаллические структуры двойных комплексных солей состава  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ , где  $\text{Me} = \text{Pd}, \text{Pt}$ , описаны в [9, 10]. Они содержат комплексные катионы  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и анионы  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$  и построены по типу “квадрат-октаэдр”. Кристаллическая структура описывается как ромбически искаженный тип  $\text{NaCl}$  (пр. гр.  $Cmca$ ,  $Z = 4$ ). Параметры ячейки  $a = 11.625$ ,  $b = 10.98$ ,  $c = 10.3$  Å для  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$  и  $a = 11.62$ ,  $b = 11.00$ ,  $c = 10.38$  Å для  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ . В центре ячейки и посередине ребер расположены слегка искаженные октаэдры  $\{\text{OsCl}_6\}^{2-}$ : расстояния  $\text{Os}-\text{Cl}$  составляют 2.348 и 2.357 Å (четыре расстояния равны 2.35 Å и два 2.3485 Å в комплексе  $\text{Pd}$  и практически равны 2.3575 Å в комплексе  $\text{Pt}$ ), отклонение углов  $\text{Cl}-\text{Os}-\text{Cl}$  от  $90^\circ$  составляет  $0.72^\circ$  и  $0.50^\circ$  в комплексах  $\text{Pd}$  и  $\text{Pt}$  соответственно. Катионы  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  расположены в вершинах параллелепипеда и в центрах граней. Расстояния  $\text{Os}-\text{Pd}$  равны 5.15, 5.49 и 5.81 Å, а  $\text{Os}-\text{Pt} = 5.19, 5.50$  и 5.81 Å. Расстояния от  $\text{Os}$  до 12 соседних атомов  $\text{Os}$  равны 7.53, 7.76 и 8.00 Å для  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$  и 7.56, 7.79 и 8.00 Å для  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ .

Структура твердого раствора комплексных солей состава  $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]_{0.5}[\text{PtCl}_6]_{0.5}$  подробно описана в [24, 25]. Параметры структур кубиче-

ских ячеек  $(\text{NH}_4)[\text{OsCl}_6]$  и  $(\text{NH}_4)[\text{PtCl}_6]$  близки. Результаты РФА подтверждают однофазность полученного твердого раствора комплексных солей. В целом кластеры  $\{\text{OsCl}_6\}^{2-}$  в двойной комплексной соли можно рассматривать как изолированные и использовать для исследования влияния катионного эффекта на спин-орбитальное взаимодействие [26].

По данным РФА структура свежеприготовленного образца  $\text{OsCl}_4$  соответствует низкотемпературной кубической фазе (пр. гр.  $R4_132$ ,  $a = 9.95$  Å, PDF 000-22-1201) [27]. Основным структурным мотивом являются бесконечные цепочки октаэдров  $\text{OsCl}_6$ , соединенных по ребрам мостиковыми атомами хлора, что можно описать структурной формулой  $\text{OsCl}_2\text{Cl}_{4/2}$  [28]. Параметры локальной структуры определяли с помощью EXAFS-спектроскопии (EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Structure) вблизи  $\text{OsL}_3$ -края поглощения (табл. 1). Анализ EXAFS-спектра проводили традиционным образом, включающим выделение предкраевой функции, определение края поглощения ( $E_0$ ), нормировку, вычитание гладкой функции после края и фурье-преобразование в интервале волновых чисел  $k = 3.0-11.1$  Å<sup>-1</sup>. Подгонку EXAFS-спектра осуществляли в  $R$ -пространстве в интервале 1.4–3.5 Å с помощью программы Arthemis. Высокотемпературная модификация  $\text{OsCl}_4$  [28] была использована в качестве исходной модели, для которой локальную структуру осмия рассчитывали с помощью FEFF6.0. Результаты подгонки представлены в табл. 1. Качество подгонки можно оценить по рис. 1 из совпадения модулей фурье-преобразования экспериментальной (сплошная кривая) и подогнанной (штриховая линия) EXAFS-функций в указанном выше интервале  $R$ . Полученные межатомные расстояния  $\text{Os}-\text{Cl}$  и  $\text{Os}-\text{Os}$  для первой и второй координационных сфер, а также их координационные числа в пределах точности определения указывают на низкотемпературную кубическую модификацию  $\text{OsCl}_4$ . В первой координационной сфере осмия находятся два атома хлора  $\text{Cl}(1)$  и четыре мостиковых хлора  $\text{Cl}(2)$  на расстояниях 2.316 и 2.334 Å. Расстояние между атомами осмия соседних октаэдров составляет 3.37 Å. Тогда расстояние  $\text{Cl}(2)-\text{Cl}(2)$  (общее ребро октаэдров) равно  $3.24 \pm 0.06$  Å, что означает искажение квадрата  $\{\text{OsCl}(2)_4\}$  – он вытянут вдоль оси  $\text{Os}-\text{Os}$ . Расстояние  $\text{Os}-\text{Os}$  на  $\sim 0.7$  Å больше, чем в металле, но на  $\sim 0.19$  Å короче, чем в высокотемпературной фазе, что, в принципе, не исключает прямое обменное взаимодействие металл–металл. Как отмечается в [28], искажение квадрата  $\{\text{OsCl}(2)_4\}$ , указывающее на отталкивание между атомами металла и отсутствие их спаривания в цепочке, может свидетельствовать об отсутствии прямого

**Таблица 1.** Параметры локальной атомной структуры OsCl<sub>4</sub>

Параметр	$d, \text{Å}$	$\sigma^2, \text{Å}^2$	$N$	$R$ -фактор
Os–Cl	$2.316 \pm 0.015$	$0.0086 \pm 0.0007$	2	0.019
Os–Cl	$2.334 \pm 0.008$	$0.0086 \pm 0.0007$	4	
Os–Os	$3.37 \pm 0.04$	$0.0042 \pm 0.0010$	2	

Примечание.  $d$  – межатомное расстояние,  $\sigma^2$  – фактор Дебая–Уоллера,  $R$ -фактор – качество подгонки, получены при коэффициенте уменьшения амплитуды  $S_0^2 = 0.8$  и фиксированных значениях координационных чисел  $N$ .

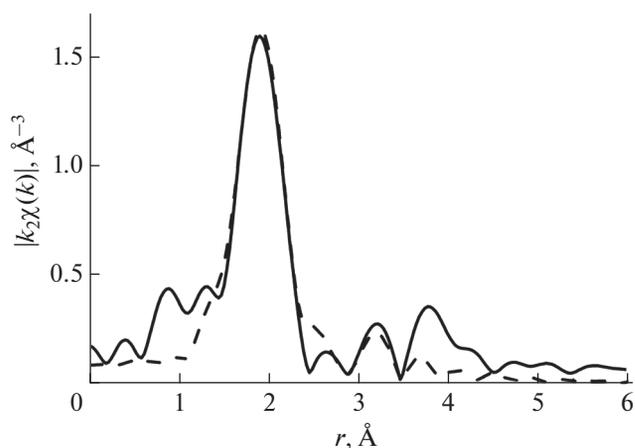
взаимодействия. Тогда основным механизмом спаривания электронов между атомами металла будет суперобменное взаимодействие Os–Cl–Os под углом  $\sim 90^\circ$ . При хранении OsCl<sub>4</sub> на воздухе появляются дополнительные низкосимметричные фазы, и в дальнейшем происходит окисление образца.

Состав и зарядовое состояние атомов характеризовали методом РФЭС. Значения энергии связи исследованных образцов приведены в табл. 2. Энергия связи металлов в хлоридных комплексах соответствует зарядовым состояниям Os(IV), Pt(II) и Pd(II) соответственно [24, 29]. Изменение состава лиганда приводит к увеличению заряда Os и энергии связи Os4 $f_{7/2}$  в ряду увеличения электроотрицательности Br, Cl, F. В твердом растворе (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[OsCl<sub>6</sub>]<sub>0.5</sub>[PtCl<sub>6</sub>]<sub>0.5</sub> зарядовое состояние атомов металлов Os(IV) и Pt(IV) [30]. Энергия связи N1s в тетраамминном комплексном катионе и аммонийном катионе NH<sub>4</sub><sup>+</sup> практически не меняется при изменении состава. Энергия связи Cl2 $p_{3/2}$  лигандов Os также практически не изменяется (198.6 эВ). Следует отметить, что в спектре Cl2 $p$  в OsCl<sub>4</sub> появляются два дублета равной интенсивности с энергией связи Cl2 $p_{3/2}$  198.6 и 199.9 эВ. Этот экспериментальный факт связан с двумя типами атомов хлора в структуре OsCl<sub>4</sub> – концевых Cl(1) и мостиковых Cl(2). Энергия связи Cl2 $p$  зависит от соотношения двух противоположных тенденций: с одной стороны, уменьшается энергия связи с увеличением расстояния металл–Cl (большая степень ионности связи); с другой стороны, мостиковые атомы хлора сильнее связаны с атомами металла, чем концевые [31]. Концевые атома хлора в OsCl<sub>4</sub> аналогичны атомам хлора в анионах двойной комплексной соли, что позволяет приписать меньшую энергию связи атомам Cl(1), а мостиковым Cl(2) – большую.

На рис. 2 представлены XANES-спектры Os вблизи L<sub>2,3</sub>-краев поглощения (12386 и 10871 эВ). Интенсивность основной линии за краем поглощения, так называемой “белой линии”, связана с электронными переходами с внутренней Os2 $p$ -оболочки в незанятые Os5 $d$ -состояния. В соответствии с дипольными правилами отбор вклад в OsL<sub>2</sub>-край поглощения дают переходы Os2 $p_{1/2}$  → Os5 $d_{3/2}$ , в то время как в OsL<sub>3</sub>-край, соответственно, переходы Os2 $p_{3/2}$  → Os5 $d_{3/2, 5/2}$ . Наиболь-

шие интенсивности белой линии наблюдаются в случаях двойной комплексной соли и твердого раствора, содержащего Pt. В случаях гексахлороосмата аммония и двойной комплексной соли, содержащей Pd, интенсивности практически равны. При замещении лигандов в ряду F, Cl, Br интенсивность “белой линии” значительно уменьшается, что связано с увеличением заселенности Os5 $d$ -состояний при уменьшении электроотрицательности атома лиганда. Наименьшая интенсивность “белой линии” OsL<sub>3</sub> наблюдается в OsCl<sub>4</sub>.

Параметры электронной структуры, связанные со спин-орбитальным взаимодействием, приведены в табл. 3. Значения коэффициента  $BR$  в комплексах Os значительно больше “стандартного” значения 2 [13] в отсутствие спин-орбитального взаимодействия, а область значений параметра  $\langle LS \rangle$  составляет 2.5–3.1 и совпадает с типичными величинами для наиболее известных спин-орбитальных материалов на основе иридов [13], что указывает на значительное влияние спин-орбитального взаимодействия в соединениях Os. При замене лиганда Cl на F или Br значение параметра  $BR$  несколько уменьшается, однако с учетом изменения константы спин-орбитального взаимодействия  $\zeta$ , как показано ниже,



**Рис. 1.** Модули фурье-преобразований экспериментальной (сплошная линия) и модельной (пунктирная линия) XAFS-функций OsCl<sub>4</sub> в зависимости от межатомного расстояния без учета фазовой поправки.

**Таблица 2.** Энергия связи атомов (эВ) в комплексах осмия по данным РФЭС

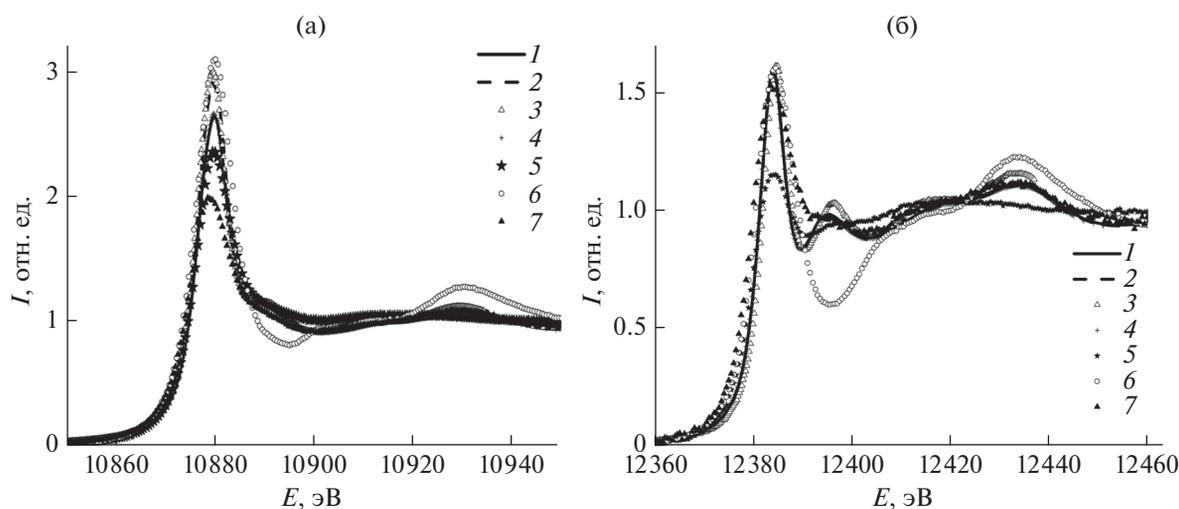
Образец	Os4f <sub>7/2</sub>	Cl2p <sub>3/2</sub>	N1s	Br3d <sub>5/2</sub>	K2p <sub>3/2</sub> F1s	Pd3d <sub>5/2</sub>	Pt4f <sub>7/2</sub>
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> OsCl <sub>6</sub>	53.5	198.7	402.2	—	—	—	—
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> OsBr <sub>6</sub>	52.6	—	402.1	68.6	—	—	—
K <sub>2</sub> OsF <sub>6</sub>	55.5	—	—	—	293.3 685.3	—	—
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [OsCl <sub>6</sub> ] <sub>0.5</sub> [PtCl <sub>6</sub> ] <sub>0.5</sub>	53.2	198.6	402.1	—	—	—	75.0
OsCl <sub>4</sub>	53.6	199.9 198.6	—	—	—	—	—
Os	50.7	—	—	—	—	—	—
[Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ][OsCl <sub>6</sub> ] [24]	53.4	198.6	400.0	—	—	338.6	—
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ][OsCl <sub>6</sub> ] [29]	53.4	198.6	400.2	—	—	—	73.2
[Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ][PtCl <sub>6</sub> ] [30]	—	198.6	400.0	—	—	338.5	75.1

энергия  $E_{\text{COB}}$  изменяется в ряду лигандов  $F \rightarrow Cl \rightarrow Br$ , а в случае хлоридов —  $[Pt(NH_3)_4][OsCl_6] \rightarrow [Pd(NH_3)_4][OsCl_6] \rightarrow (NH_4)_2[OsCl_6] \rightarrow OsCl_4$ , т.е. влияние спин-орбитального взаимодействия на спектры XANES OsL<sub>2,3</sub> при замене катиона носит сложный характер.

Наибольшие значения  $BR$  обнаружены в двойных комплексных солях осмия с Pd и Pt. Квадратные комплексные катионы  $[Pt(NH_3)_4]^{2-}$  и  $[Pd(NH_3)_4]^{2-}$  диамагнитны, поскольку ионы металлов Pt(II) и Pd(II) имеют электронную конфигурацию  $d^8$ , при которой все электроны спарены. Поэтому основным механизмом, изменяющим электронное состояние Os в двойной комплексной соли и влияющим на величину спин-орбитального взаимодействия, является катионный эффект, который может проявляться как через образование ковалентной

связи катиона с лигандами, так и путем деформации октаэдрического окружения Os [26]. В этом отношении большой интерес представляет величина спин-орбитального взаимодействия в OsCl<sub>4</sub>, где может возникать суперобменное взаимодействие Os—Cl<sub>2</sub>—Os. Как видно из данных табл. 3, в OsCl<sub>4</sub> параметр  $BR$  значительно уменьшается, а величина  $\langle LS \rangle$  падает в два раза по сравнению с изолированным октаэдрическим комплексом (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[OsCl<sub>6</sub>].

Комплексные соединения демонстрируют магнитные свойства, характерные для парамагнетизма Ван Флека (рис. 3) [32]. Парамагнетизм Ван Флека возможен для соединений с нулевым полным моментом ( $J = 0$ ). В этом случае в первом приближении теории возмущений основное состояние атома не парамагнитное. Но при учете



**Рис. 2.** XANES-спектры вблизи  $L_3$ - (а) и  $L_2$ -краев поглощения Os (б) для соединений: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[OsCl<sub>6</sub>] (1); (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[OsCl<sub>6</sub>]<sub>0.5</sub>[PtCl<sub>6</sub>]<sub>0.5</sub> (2); [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][OsCl<sub>6</sub>] (3); [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][OsCl<sub>6</sub>] (4); (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[OsBr<sub>6</sub>] (5); K<sub>2</sub>OsF<sub>6</sub> (6); OsCl<sub>4</sub> (7).

**Таблица 3.** Отношение интенсивностей ( $BR$ )  $OsL_3/L_2$ , значение параметра  $\langle LS \rangle$  по данным XANES-спектроскопии вблизи  $L_{2,3}$ -краев поглощения Os, эффективный магнитный момент при  $T = 300$  К в комплексах осмия

Соединение	$BR$	$\langle LS \rangle$	$\mu_{эф}, \mu_B$
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][OsCl <sub>6</sub> ] [24]	5.1	3.1	2.00
[Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][OsCl <sub>6</sub> ] [24]	4.6	2.8	1.83
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [OsCl <sub>6</sub> ] [24]	4.3	2.6	1.4
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [OsCl <sub>6</sub> ] <sub>0.5</sub> [PtCl <sub>6</sub> ] <sub>0.5</sub>	4.2	2.5	1.05
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [OsBr <sub>6</sub> ]	3.9	2.3	1.55
K <sub>2</sub> OsF <sub>6</sub>	3.9	2.3	1.32
OsCl <sub>4</sub>	2.8	1.3	1.39

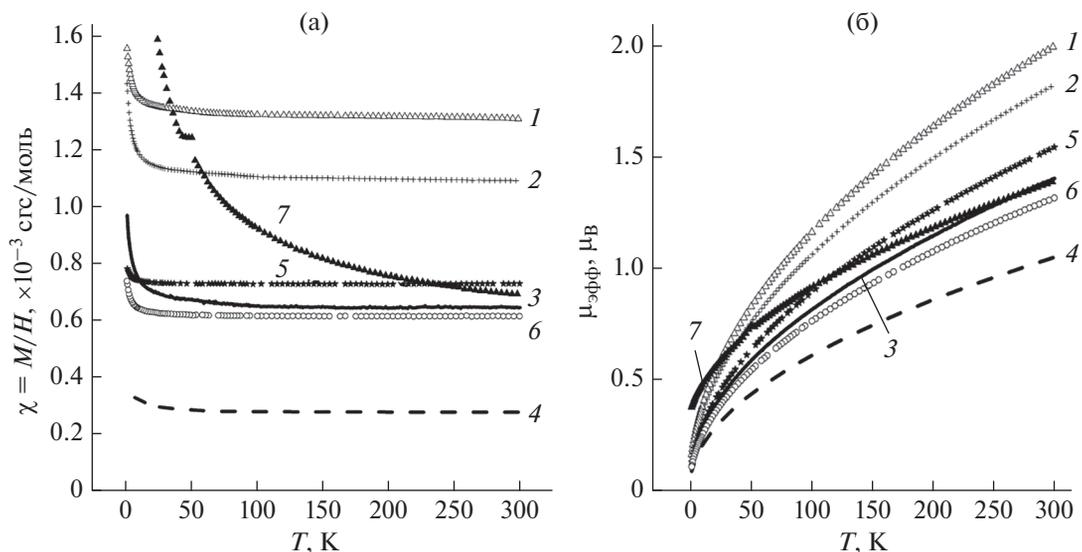
Примечание. Везде число  $5d$ -дырок Os  $n_h = 6$ .

поправок второго порядка к энергии основного состояния магнитная восприимчивость таких атомов состоит из двух не зависящих от температуры вкладов: парамагнитного (положительный) и диамагнитного (отрицательный). Результирующая магнитная восприимчивость парамагнетиков Ван Флека мала и не зависит от температуры [33]. Относительно небольшой рост магнитной восприимчивости при низких температурах может быть связан с присутствием в образцах парамагнитных примесей. Оценка эффективного момента показывает, что появляется примерно один неспаренный электрон на формульную единицу при приближении к комнатной температуре ( $\mu_{эфф}(\bar{e}) \approx 1.73 \mu_B$ ). Как видно из рис. 3, магнитная восприимчивость и магнитный момент при комнатной температуре уменьшаются при переходе от комплекса (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[OsCl<sub>6</sub>] к его твердому раствору с гексахлорплатинатом аммония. Это связано с тем, что для Pt(IV) в октаэдрическом окружении соседними атомами все  $5d$ -электроны спарены. Однако при переходе от (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[OsCl<sub>6</sub>] к двойным комплексным солям магнитная восприимчивость и магнитный момент возрастают в случае Pd и достигают максимального значения в случае Pt. Таким образом, следует отметить, что в октаэдрических хлоридных комплексах Os наблюдается корреляция магнитных свойств и отношения интенсивностей XANES-спектров  $OsL_3/L_2$ , характеризующих спин-орбитальное взаимодействие.

Наблюдается закономерное уменьшение магнитной восприимчивости и магнитного момента и в случае замены лиганда в ряду Br, Cl, F, т.е., как и в случае интенсивности “белой линии”, магнитные свойства коррелируют с заселенностью  $Os5d$ -состояний. Наиболее интересные свойства появляются у OsCl<sub>4</sub>. При низкой температуре возникает значительный эффективный магнитный момент Os (рис. 4б). Большой парамагнитный вклад может быть связан с присутствием ненулевого полного момента осмия ( $J \neq 0$ ). Однако как в

схеме  $jj$ -связи (четыре электрона в квартете с  $j_{эфф} = 3/2$ ), так и в схеме  $ls$ -связи (электронная конфигурация  $t_{2g}^4$ ,  $L = 1$ ,  $S = 1$ ,  $J = 0$ ) полный момент Os должен быть равен нулю. Причины, вызывающие появление магнитного момента в  $d^4$ -системах, представляют большой интерес в современной физике твердого тела [3].

Для исследования параметров электронной структуры были проведены расчеты заряда, магнитного момента и константы спин-орбитального взаимодействия в оптимизированных структурах кластеров  $\{OsF_6\}^{2-}$ ,  $\{OsCl_6\}^{2-}$ ,  $\{OsBr_6\}^{2-}$ . Результаты приведены в табл. 4. Как и ожидалось, в ряду лигандов Hal = F, Cl, Br происходит увеличение расстояния Os–Hal, что связано с увеличением ионного радиуса и уменьшением степени ионности связи Os–Hal в соответствии с уменьшением электроотрицательности лигандов. Соответственно, уменьшаются константа спин-орбитального взаимодействия и расщепление  $5d$ -орбиталей в кристаллическом поле. Следует отметить уменьшение спиновой поляризации Os в этом ряду лигандов, что связано с увеличением заселенности  $5d$ -орбиталей с противоположными спинами при переходе F → Cl → Br. Для учета влияния низколежащих состояний на вклад в магнетизм был проведен расчет температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  до 300°C в кластерах  $\{OsHal_6\}^{2-}$  (Hal = F, Cl, Br) с использованием программы ORCA. Результаты показывают постоянное значение  $\chi$  для каждого кластера, отвечающее парамагнитному состоянию, порядок следования величин соответствует экспериментальному в комплексах Os. Первым возбужденным состоянием для кластеров будет триплет  $J = 1$ . По данным расчета с помощью NEVPT2 значения энергии первого возбужденного состояния равны 0.159, 0.007 и 0.004 эВ для  $\{OsF_6\}^{2-}$ ,  $\{OsCl_6\}^{2-}$  и  $\{OsBr_6\}^{2-}$  соответственно. Однако учет спин-орбитального взаимодействия приводит к сильному повышению энергии этих



**Рис. 3.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$ , измеренной в магнитном поле  $H = 10$  кЭ, (а) и эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{эфф}}$  (б) соединений:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$  (1);  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$  (2);  $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$  (3);  $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]_{0.5}[\text{PtCl}_6]_{0.5}$  (4);  $(\text{NH}_4)_2[\text{OsBr}_6]$  (5);  $\text{K}_2\text{OsF}_6$  (6);  $\text{OsCl}_4$  (7).

состояний до 0.424, 0.396 и 0.381 эВ для  $\{\text{OsF}_6\}^{2-}$ ,  $\{\text{OsCl}_6\}^{2-}$  и  $\{\text{OsBr}_6\}^{2-}$  соответственно. Заселенность этих состояний при переходе от  $\{\text{OsF}_6\}^{2-}$  к  $\{\text{OsBr}_6\}^{2-}$  увеличивается в пять раз при 300 К и составляет  $7.60 \times 10^{-8}$ ,  $2.20 \times 10^{-7}$  и  $4.05 \times 10^{-7}$  соответственно. Таким образом, спин-орбитальное взаимодействие непосредственно определяет положение высоколежащего магнитного состояния и, следовательно, его заселенность при комнатной температуре, что существенно меняет магнитные характеристики ванфлековского магнетизма кластеров. Другим фактором, влияющим на электронную структуру кластеров и их магнитные характеристики, может быть образование химической связи лиганд–катион, в результате которого изменяется заселенность  $5d^4$ -орбиталей [34]. Такое взаимодействие можно заметить. Например, в результате расчета при переходе от изоли-

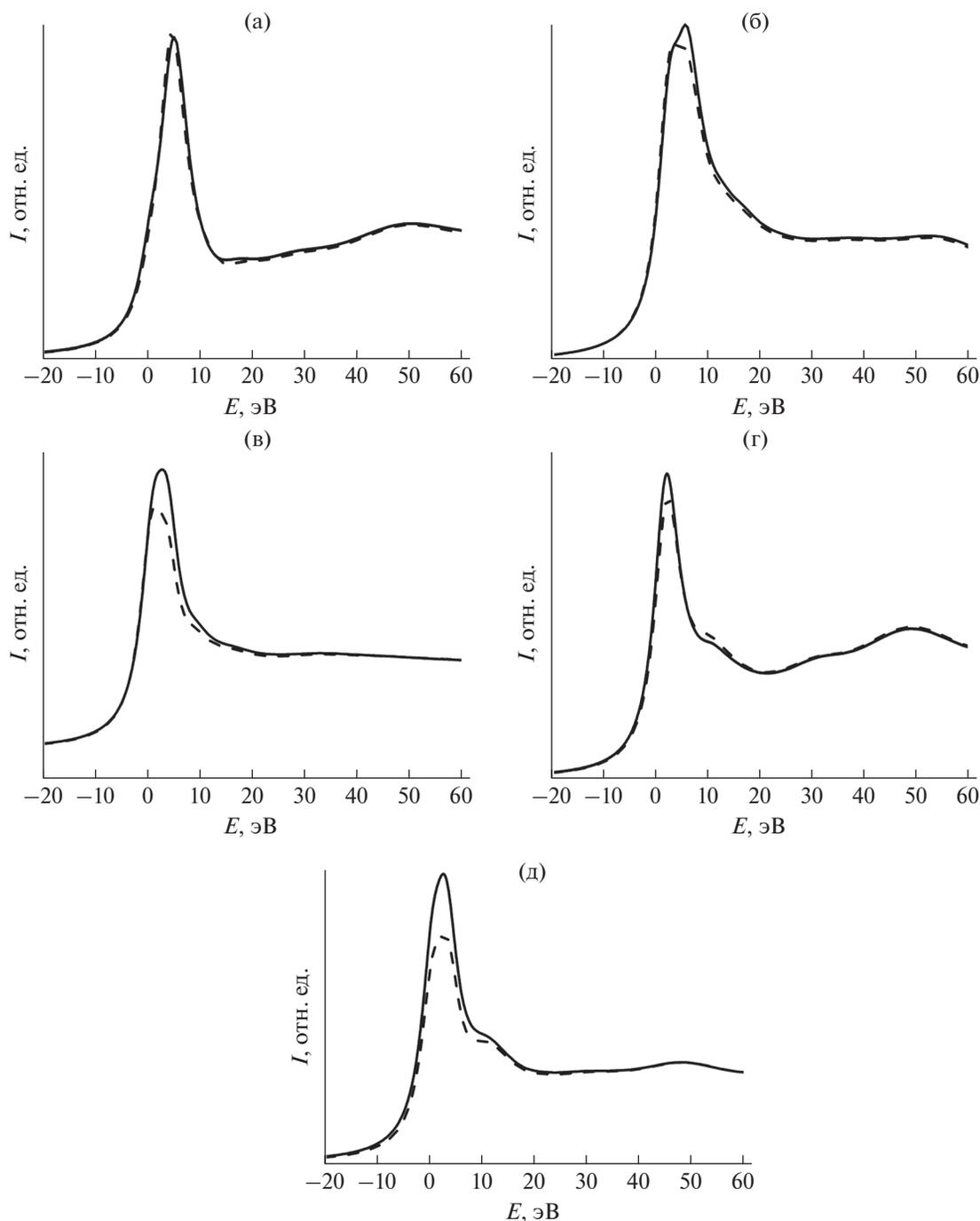
рованного кластера  $\{\text{OsCl}_6\}^{2-}$  к кластеру с прямым учетом внешних сферных катионов  $(\text{NH}_4)^+$  установлено, что величина расщепления уровней кристаллическим полем увеличивается на 0.25 эВ.

Ситуация значительно отличается в случае  $\text{OsCl}_4$ . Становятся значительными эффекты спаривания соседних атомов Os. При суперобменном взаимодействии происходит расщепление возбужденного триплетного состояния, которое в результате может иметь более низкую энергию, что приводит к так называемому “экситонному магнетизму” [6].

Моделирование спектров Os вблизи  $L_{2,3}$ -краев поглощения с помощью программы FDMNES [14] проводили для ряда выбранных структур с целью выяснить влияние спин-орбитального взаимодействия на форму XANES-спектров  $\text{OsL}_{2,3}$ . Для соединения  $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$  (октаэдрическое

**Таблица 4.** Оптимизированные межатомные расстояния Os–Hal ( $R$ ), заряд Милликена атомов ( $q$ ) и заселенность Os, константа спин-орбитального взаимодействия ( $\zeta$ ), расщепление уровней в кристаллическом поле ( $\Delta$ ), спиновая плотность Os ( $\rho_\alpha - \rho_\beta$ ), магнитная восприимчивость ( $\chi$ ) в кластерах  $\{\text{OsHal}_6\}^{2-}$  (Hal = F, Cl, Br)

Кластер	$R, \text{Å}$	$q, \text{Э}$					$\zeta, \text{эВ}$	$\Delta, \text{эВ}$	$\rho_\alpha - \rho_\beta$	$\chi, 10^{-4}$ см <sup>3</sup> /моль
		Os				Hal				
		$q$	$6s$	$6p$	$5d$					
$\text{OsF}_6^{2-}$	1.94	2.47	0.26	0.39	4.88	0.74	0.438	4.18	1.77	6.64
$\text{OsCl}_6^{2-}$	2.38	1.79	0.40	0.53	5.28	0.63	0.373	3.43	1.56	7.71
$\text{OsBr}_6^{2-}$	2.54	0.48	0.45	1.08	5.99	0.41	0.336	3.25	1.49	8.28



**Рис. 4.** Моделирование XANES-спектров Os вблизи  $L_3$ -края поглощения с учетом (сплошная линия) и без учета (штриховая линия) спин-орбитального взаимодействия для соединений: а –  $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ ; б –  $(\text{NH}_4)_2[\text{OsBr}_6]$ ; в –  $\text{K}_2[\text{OsF}_6]$ ; г –  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ ; д –  $\text{OsCl}_4$ . Расчет энергии ведется относительно положения  $L_3$ -края поглощения Os.

окружение Os соседними атомами) были протестированы различные параметры расчета: размер кластера, размер области самосогласования, влияние релятивистских поправок и энергии корреляции, учет квадрупольных эффектов и теории зависящего от времени функционала плотности (TDDFT). Установлено, что квадрупольные по-

правки и учет электронной корреляции с применением параметра  $U$  Хаббарда во всем диапазоне значений энергии 0.35–11 эВ, встречающихся в литературе (что соответствует неэкранированному кулоновскому интегралу для  $\text{Os}5d$ ), не оказывает заметного влияния на форму спектров. Наиболее оптимальным для моделирования спектров

оказывается использование функции Грина, приближения TDDFT и релятивистских поправок с учетом спин-орбитального взаимодействия. Установлено, что наибольшее влияние на форму спектров оказывает учет спин-орбитального взаимодействия. Во всех случаях при его учете интенсивность “белой линии” вблизи  $L_{3}$ -края поглощения возрастает и, наоборот, уменьшается вблизи  $L_{2}$ -края. На рис. 4 приведены спектры Os вблизи  $L_{3}$ -края с учетом и без учета спин-орбитального взаимодействия. Площадь под  $L_{3}$ -линией при учете взаимодействия составляет относительно исходной (без учета взаимодействия) 1.02, 1.02, 1.02, 1.08, 1.14 в случае  $K_2[OsF_6]$ ,  $(NH_4)_2[OsCl_6]$ ,  $[Pd(NH_3)_4][OsCl_6]$ ,  $(NH_4)_2[OsBr_6]$ ,  $OsCl_4$  соответственно. Сильное кристаллическое поле перепутывает различные  $LS$ -мультиплеты, а учет спин-орбитального взаимодействия приводит к перераспределению состояний  $t_{2g}$  и  $e_g$  и, соответственно, состояний  $5d_{3/2}$  и  $5d_{5/2}$ . Увеличение интенсивности вблизи  $L_{3}$ -края указывает на уменьшение заселенности  $5d_{5/2}$ -состояний при включении спин-орбитального взаимодействия. Величину эффекта можно связать с энергией взаимодействия, описываемой отношением  $E_{COV} = \zeta/2\langle LS \rangle$ . Используя для оценки значения  $\zeta$  для кластеров  $\{OsHal_6\}^{2-}$  из табл. 3, получаем соответствующие значения  $E_{COV}$  0.50, 0.48, 0.52, 0.39 и 0.24 эВ. Таким образом, имеется качественная зависимость между энергией спин-орбитального взаимодействия и перераспределением интенсивности вблизи  $L_{3}$ -края.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Комплексы осмия относятся к системам с сильным кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием  $\Delta > U \approx E_{COV}$ , где  $\Delta \approx 3$  эВ – расщепление уровней кристаллическим полем,  $U \sim 0.3$ – $2$  эВ – энергия межэлектронного отталкивания,  $E_{COV} \sim 0.3$ – $0.5$  эВ – энергия спин-орбитального взаимодействия;  $\Delta > 3J_H$ , где  $J_H$  – энергия спаривания электронов (интеграл Хунда), что означает низкоспиновое состояние комплексов. Однако величины параметров  $U$ ,  $E_{COV}$ ,  $J_H$  близки, что приводит к их совместному влиянию на электронную структуру комплексов Os.

В [24] для объяснения высоких экспериментальных значений  $BR$  были использованы результаты модельного расчета [35] электронной структуры  $5d$ -систем в кристалле (октаэдрическое окружение) с учетом низкоспинового состояния и электронных корреляций. Было показано, что в кубическом кристаллическом поле под влиянием спин-орбитального взаимодействия наряду с расщеплением  $t_{2g}$ -орбиталей дополнительно происходит смешивание орбиталей  $e_g$  и  $t_{2g}$  ( $J_{эфф} =$

$= 3/2$ ), что приводит к значительному перераспределению заселенностей и изменению спинового состояния системы. Важным следствием этого факта является изменение величины  $\langle LS \rangle$  в зависимости от константы спин-орбитального взаимодействия  $\zeta$  и величины расщепления уровней в кристаллическом поле  $\Delta$ :

$$\langle LS \rangle = 2 + 4 \times 3\zeta / (\zeta/2 + \Delta), \quad (1)$$

где первое слагаемое  $2 = 4 \times 0.5$  – вклад четырех электронов на  $t_{2g}$ -орбитали в одноэлектронном приближении, второе слагаемое – поправка на смешивание  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -орбиталей. Подстановка значений  $\zeta$  и  $\Delta$  из табл. 4 дает несколько завышенные средние значения скалярного произведения  $\langle LS \rangle \sim 3.3$ . Коэффициент смешивания  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -состояний, найденный по формуле  $(3/2)^{1/2}\zeta / (\zeta/2 + \Delta)$  [35], составляет 13%. Величина  $\langle LS \rangle$ , оцененная по формуле (1), не учитывает электронные корреляции в Os. Учет отталкивания и спаривания электронов, проведенный в [34], показывает, что увеличение энергии спаривания от 0.1 до 0.7 эВ приводит к уменьшению значения  $\langle LS \rangle$  на  $\sim 0.5$ , что хорошо совпадает с экспериментальными данными. Следует отметить, что при дальнейшем увеличении энергии спаривания реализуется переход в высокоспиновое состояние и значительно изменяется энергия спин-орбитального взаимодействия. Такой эффект может наблюдаться в  $OsCl_4$ . Таким образом, уже с помощью модельных оценок удастся показать, что в комплексах галогенидов Os значительное влияние на электронную структуру оказывают эффекты спин-орбитального взаимодействия и электронной корреляции, которые можно исследовать с помощью XANES-спектров Os вблизи  $L_{2,3}$ -краев поглощения. В случае  $OsCl_4$  помимо влияния спин-орбитального взаимодействия и электронных корреляций необходимо проводить расчет, учитывающий суперобменное взаимодействие ионов Os через мостиковые атомы хлора и искажение октаэдрической структуры. Искажение кубического окружения кластеров, приводящее к расщеплению  $t_{2g}$ -орбиталей, и включение возбужденных состояний с ненулевым полным моментом в конечном итоге может быть причиной появления ненулевого магнитного момента Os.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом XANES-спектроскопии Os вблизи  $L_{2,3}$ -края поглощения изучено влияние спин-орбитального взаимодействия на соединения осмия с электронной конфигурацией  $5d^4$  в октаэдрическом окружении атомов галогенов. Изучены системы двух типов – изолированные октаэдрические кластеры и  $OsCl_4$ , содержащий полимерные цепочки с мостиковыми атомами хлора. Соединения первого типа представляют собой ком-

плексные соли осмия и двойные комплексные соли. Магнитная восприимчивость в изолированных кластерах соответствует ванфлековскому парамагнитному состоянию. Показано, что магнитный момент изменяется в зависимости от состава и коррелирует со средним значением скалярного произведения  $\langle \mathbf{LS} \rangle$ , определенным методом XANES-спектроскопии (табл. 3). При моделировании XANES-спектров наибольшее влияние на интенсивность  $OsL_{2,3}$ -линий оказывает спин-орбитальное взаимодействие. Изменение величины параметра  $\langle \mathbf{LS} \rangle$  определяется эффектом перемещения  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -орбиталей при включении спин-орбитального взаимодействия. Включение спин-орбитального взаимодействия, искажение кубической симметрии окружения Os при введении комплексных катионов и учет суперобменного взаимодействия атомов Os через мостиковые атомы Cl приводят к примешиванию возбужденных состояний с ненулевым полным моментом и, в конечном счете, к появлению магнитного момента в системе.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в ИНХ СО РАН при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-22-00683) с использованием оборудования ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000” в ИЯФ СО РАН и ресурсов ЦКП “Сибирский Суперкомпьютерный Центр ИВМиМГ СО РАН” при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 121031700314-5).

**Конфликт интересов:** авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martins C., Aichhorn M., Biermann S.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 263001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa648f>
2. *Gotfryd D., Paerschke E.M., Chaloupka J., Oles A.M., Wohlfeld K.* // Phys. Rev. Res. 2020. V. 2. P. 013353. <https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.2.013353>
3. *Khomskii D.I., Streltsov S.V.* // Chem. Rev. 2021. V. 121. P. 2992. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00579>
4. *Kim B.J., Jin H., Moon S.J., Kim J.-Y., Park B.-G., Leem C.S., Yu J., Noh T.W., Kim C., Oh S.-J., Park J.-H., Durairaj V., Cao G., Rotenberg E.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 076402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.076402>
5. *Jackeli G., Khaliullin G.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 017205. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.017205>
6. *Khaliullin G.* // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 111. P. 197201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.197201>
7. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник / Ред. Черняев И.И. М.: Наука, 1964. 340 с.
8. *Громилов С.А., Корнев С.В., Храненко С.П., Алексеев В.И.* // ЖСХ. 1997. Т. 38. № 1. С. 120. <https://doi.org/10.1007/BF02768813>
9. *Губанов А.И., Корнев С.В., Громилов С.А., Байдина И.А., Венедиктов А.Б.* // ЖСХ. 2000. Т. 41. № 2. С. 417. <https://doi.org/10.1007/BF02741603>
10. *Корольков И.В., Губанов А.И., Юсенко К.В., Байдина И.А., Громилов С.А.* // ЖСХ. 2007. Т. 48. № 3. С. 530. <https://doi.org/10.1007/s10947-007-0073-1>
11. *Колбин Н.И., Семенов И.Н., Шутков Ю.М.* // ЖНХ. 1963. Т. 8. № 11. С. 2422.
12. Powder Diffraction File (2022) International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA.
13. *Clancy J.P., Chen N., Kim C.Y., Chen W.F., Plumb K.W., Jeon B.C., Noh T.W., Kim Y.-J.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 195131. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.195131>
14. *Bunau O., Joly Y.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 345501. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/34/345501>
15. *Neese F.* // WIREs Comput. Mol. Sci. 2018. V. 8. P. e1327. <https://doi.org/10.1002/wcms.1327>
16. *Weigend F., Ahlrichs R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3297. <https://doi.org/10.1039/B508541A>
17. *Stoychev G.L., Auer A.A., Neese F.* // J. Chem. Theory Comput. 2017. V. 13. P. 554. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.6b01041>
18. *Noro T., Sekiya M., Koga T.* // Theo. Chem. Acc. 2013. V. 132. P. 1363. <https://doi.org/10.1007/s00214-013-1363-7>
19. *Hess B.A.* // Phys. Rev. A. 1986. V. 33. P. 3742. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.33.3742>
20. *Angeli C., Cimiraglia R., Malrieu J.-P.* // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 350. P. 297. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)01303-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)01303-3)
21. *Ganyushin D., Neese F.* // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. P. 104113. <https://doi.org/10.1063/1.4793736>
22. *Kohlmann H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2022. V. 648. P. e202100375. <https://doi.org/10.1002/zaac.202100375>
23. *Ivlev S.I., Malin A.V., Karttunen A.J., Ostvald R.V., Kraus F.* // J. Fluorine Chem. 2019. V. 218. P. 11. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.11.010>
24. *Asanova T.I., Asanov I.P., Yusenko K.V., La Fontaine C., Gerasimov E.Yu., Zadesenets A.V., Korenev S.V.* // Mat. Res. Bull. 2021. V. 144. P. 111511. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111511>
25. *Громилов С.А., Шубин Ю.В., Губанов А.И., Максимовский Е.А., Корнев С.В.* // ЖСХ. 2009. Т. 50. № 6. С. 1174. <https://doi.org/10.1007/s10947-009-0164-2>
26. *Габуда С.П., Гагаринский Ю.В., Полищук С.А.* ЯМР в неорганических фторидах, структура и химическая связь. М.: Атомиздат, 1978. 208 с.
27. *Machmer P.* // Z. Naturforsch. B. 1969. V. 24. P. 200. <https://doi.org/10.1515/znb-1969-0209>

28. Cotton F.A., Rice C.E. // *Inorg. Chem.* 1977. V. 16. P. 1865.  
<https://doi.org/10.1021/ic50174a008>
29. Асанова Т.И., Асанов И.П., Ким М.-Г., Корнев С.В. // *ЖСХ.* 2017. Т. 58. № 5. С. 936.  
<https://doi.org/10.1134/S0022476617050079>
30. Asanova T., Asanov I., Zadesenets A., Filatov E., Plyusnin P., Gerasimov E., Korenev S. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. V. 123. P. 1183.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-015-5002-5>
31. Nefedov V.I. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phen.* 1977. V. 12. P. 459.  
[https://doi.org/10.1016/0368-2048\(77\)85097-4](https://doi.org/10.1016/0368-2048(77)85097-4)
32. Falconer W.E., Disalvo F.J., Griffiths J.E., Stevie F.A., Sunder W.A., Vasile M.J. // *J. Fluor. Chem.* 1975. V. 6. № 6. P. 499.  
<https://doi.org/10.1002/chin.197604027>
33. Blundell S. *Magnetism in Condensed Matter.* Oxford: Oxford University Press, 2001. 238 p.
34. Paramakanti A., Singh D.J., Yuan B., Casa D., Said A., Kim Y.-J., Christianson A.D. // *Phys. Rev. B.* 2018. V. 97. P. 235119.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.235119>
35. Stamokostas G.L., Fiete G.A. // *Phys. Rev. B.* 2018. V. 97. P. 085150.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.085150>

## Spin-Orbit Interactions in Osmium Complexes

I. P. Asanov<sup>1, \*</sup>, A. D. Fedorenko<sup>1</sup>, D. B. Vasilchenko<sup>1</sup>, M. A. Grebenkina<sup>1</sup>, A. N. Lavrov<sup>1</sup>,  
 I. V. Korol'kov<sup>1</sup>, V. V. Kriventsov<sup>2</sup>, S. V. Trubina<sup>1</sup>, T. I. Asanova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

<sup>2</sup>*Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, 630090 Russia*

\*e-mail: [asan@niic.nsc.ru](mailto:asan@niic.nsc.ru)

Osmium compounds with the  $Os5d^4$  electron configuration and an octahedral environment of neighboring atoms attract much attention due to the influence of the spin-orbit interaction on the appearance of magnetic properties in materials. XANES spectroscopy makes it possible to obtain information about the magnitude of the spin-orbit interaction from measuring the intensity ratio of lines near the absorption edges. The influence of the spin-orbit interaction on the XANES  $OsL_{2,3}$  spectra in osmium compounds having an octahedral halogen environment of osmium atoms has been studied. Two types of systems have been investigated: isolated osmium clusters in complex compounds and  $OsCl_4$  compound containing polymeric chains of Os connected by bridging Cl atoms. Magnetic susceptibility measurements show a non-magnetic ground state and Van Vleck paramagnetism in the case of isolated clusters and a non-zero magnetic moment over the entire temperature range in  $OsCl_4$ . As a result of measurements of the XANES spectra, high values of the line intensity ratio near the  $OsL_3/L_2$  absorption edges have been obtained, which is associated with a strong influence of the spin-orbit interaction on the electronic structure. Theoretical analysis of the XANES spectra of Os compounds with different ligands and outer-sphere cations shows that the electronic structure and magnetic properties depend on the spin-orbit interaction, the crystal field splitting, the electron pairing energy, and non-cubic distortions of the Os environment.

**Keywords:** spin-orbit interaction, osmium complex compounds, X-ray absorption spectroscopy, magnetic properties, osmium chloride, octahedral complexes, electronic structure, X-ray photoelectron spectroscopy, quantum chemistry, electron correlations.