

УДК 538.915:546.94:54-77:54.228

СПИН-ОРБИТАЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПЛЕКСАХ ОСМИЯ

© 2023 г. И. П. Асанов^a *, А. Д. Федоренко^a, Д. Б. Васильченко^a,
М. А. Гребенкина^a, А. Н. Лавров^a, И. В. Корольков^a, В. В. Кривенцов^b,
С. В. Трубина^a, Т. И. Асанова^a

^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, 630090 Россия

^bФедеральный 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 ζ – 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 гексабromoосмат (IV) аммония $(NH_4)_2[OsBr_6]$ синтезированы по стандартным методикам, описанным в [7]. Синтез гексафтороосмат (IV) калия проводили по оригинальной методике. 300 мг сухой соли $K_2[OsBr_6]$ помещали в тефлоновый стакан емкостью 10 мл и осторожно, по каплям, добавляли трифторид брома до окончания реакции, сопровождающейся интенсивным выделением брома. Стакан накрывали неплотно тефлоновой крышкой и помещали в вакуум-эксикатор, наполненный КОН. 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 КОН 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 ($Cu K_\alpha$ -излучение, ли-

нейный детектор LYNXEYE XE-T, область 2θ 5° – 70° , шаг сканирования 0.03° , 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 ~ 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 PNOIBOS 150 с 1D детектором DLD. Спектры возбуждали с помощью монохроматического излучения AlK_α . 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/мм². 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 χ_d и ферромагнетизма микропримесей χ_f : $\chi_p(T, H) = \chi(T, H) - \chi_d - \chi_f(T, H)$. Температурно-независимый вклад χ_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 Cl и 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 K_2OsF_6 принадлежит к тригональной системе [23]. В углах параллелепипеда с основанием в виде ромба с углом 60° находятся искаженные октаэдры $\{\text{OsF}_6\}^{2-}$ с углами $\text{F}-\text{Os}-\text{F}$ 86.2° и 93.8° , атомы фтора в лиганде попарно сближаются друг с другом. Третья координационная сфера атомов Os представляет собой антипризму из шести атомов K на расстояниях 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 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 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 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 Pd и практически равны 2.3575 Å в комплексе Pt), отклонение углов $\text{Cl}-\text{Os}-\text{Cl}$ от 90° составляет 0.72° и 0.50° в комплексах Pd и 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 Os до 12 соседних атомов 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 OsCl_4 соответствует низкотемпературной кубической фазе (пр. гр. $P4_132$, $a = 9.95$ Å, PDF 000-22-1201) [27]. Основным структурным мотивом являются бесконечные цепочки октаэдров 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 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⁻¹. Подгонку EXAFS-спектра осуществляли в R -пространстве в интервале 1.4–3.5 Å с помощью программы Arthemis. Высокотемпературная модификация 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 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 ± 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 ~ 0.7 Å больше, чем в металле, но на ~ 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_4

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

Примечание. d – межатомное расстояние, σ^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_4 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 $\text{Os}4f_{7/2}$ в ряду увеличения электроотрицательности Br, Cl, F. В твердом растворе $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]_{0.5}[\text{PtCl}_6]_{0.5}$ зарядовое состояние атомов металлов Os(IV) и Pt(IV) [30]. Энергия связи $\text{N}1s$ в тетраамминном комплексном катионе и аммонийном катионе NH_4^+ практически не меняется при изменении состава. Энергия связи $\text{Cl}2p_{3/2}$ лигандов Os также практически не изменяется (198.6 эВ). Следует отметить, что в спектре $\text{Cl}2p$ в OsCl_4 появляются два дублета равной интенсивности с энергией связи $\text{Cl}2p_{3/2}$ 198.6 и 199.9 эВ. Этот экспериментальный факт связан с двумя типами атомов хлора в структуре OsCl_4 – концевых Cl(1) и мостиковых Cl(2). Энергия связи $\text{Cl}2p$ 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_4 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 $L_{2,3}$ -краев поглощения (12386 и 10871 эВ). Интенсивность основной линии за краем поглощения, так называемой “белой линии”, связана с электронными переходами с внутренней $\text{Os}2p$ -оболочки в незанятые $\text{Os}5d$ -состояния. В соответствии с дипольными правилами отбор вклад в $\text{Os}L_2$ -край поглощения дают переходы $\text{Os}2p_{1/2} \rightarrow \text{Os}5d_{3/2}$, в то время как в $\text{Os}L_3$ -край, соответственно, переходы $\text{Os}2p_{3/2} \rightarrow \text{Os}5d_{3/2, 5/2}$. Наиболь-

шие интенсивности белой линии наблюдаются в случаях двойной комплексной соли и твердого раствора, содержащего Pt. В случаях гексахлоросмата 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 $\text{Os}5d$ -состояний при уменьшении электроотрицательности атома лиганда. Наименьшая интенсивность “белой линии” $\text{Os}L_3$ наблюдается в OsCl_4 .

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 ζ , как показано ниже,

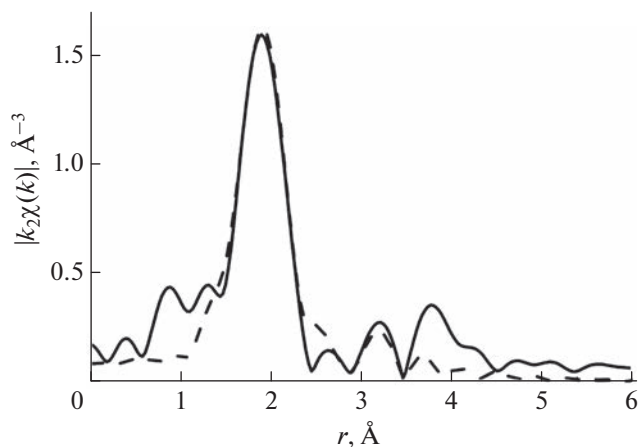


Рис. 1. Модули фурье-преобразований экспериментальной (сплошная линия) и модельной (пунктирная линия) XAFS-функций OsCl_4 в зависимости от межатомного расстояния без учета фазовой поправки.

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

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

энергия E_{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 $OsL_{2,3}$ 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 кова-

лентной связи катиона с лигандами, так и путем деформации октаэдрического окружения Os [26]. В этом отношении большой интерес представляет величина спин-орбитального взаимодействия в $OsCl_4$, где может возникать суперобменное взаимодействие $Os-Cl_2-Os$. Как видно из данных табл. 3, в $OsCl_4$ параметр BR значительно уменьшается, а величина $\langle LS \rangle$ падает в два раза по сравнению с изолированным октаэдрическим комплексом $(NH_4)_2[OsCl_6]$.

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

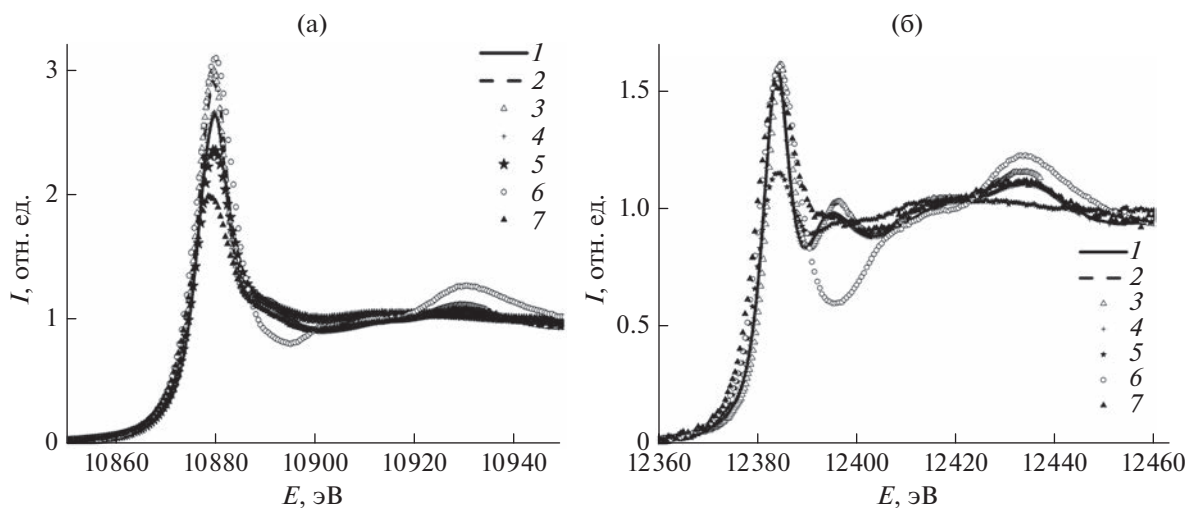


Рис. 2. XANES-спектры вблизи L_3 - (а) и L_2 -краев поглощения Os (б) для соединений: $(NH_4)_2[OsCl_6]$ (1); $(NH_4)_2[OsCl_6]_{0.5}[PtCl_6]_{0.5}$ (2); $[Pt(NH_3)_4][OsCl_6]$ (3); $[Pd(NH_3)_4][OsCl_6]$ (4); $(NH_4)_2[OsBr_6]$ (5); K_2OsF_6 (6); $OsCl_4$ (7).

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	$\langle LS \rangle$	$\mu_{эф}, \mu_B$
$[Pt(NH_3)_2][OsCl_6]$ [24]	5.1	3.1	2.00
$[Pd(NH_3)_2][OsCl_6]$ [24]	4.6	2.8	1.83
$(NH_4)_2[OsCl_6]$ [24]	4.3	2.6	1.4
$(NH_4)_2[OsCl_6]_{0.5}[PtCl_6]_{0.5}$	4.2	2.5	1.05
$(NH_4)_2[OsBr_6]$	3.9	2.3	1.55
K_2OsF_6	3.9	2.3	1.32
$OsCl_4$	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 $(NH_4)_2[OsCl_6]$ 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 $(NH_4)_2[OsCl_6]$ 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 $OsCl_4$. 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 $\rightarrow$ Cl $\rightarrow$ Br. Для учета влияния низколежащих состояний на вклад в магнетизм был проведен расчет температурной зависимости магнитной восприимчивости χ до 300°C в кластерах $\{OsHal_6\}^{2-}$ (Hal = F, Cl, Br) с использованием программы ORCA. Результаты показывают постоянное значение χ 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

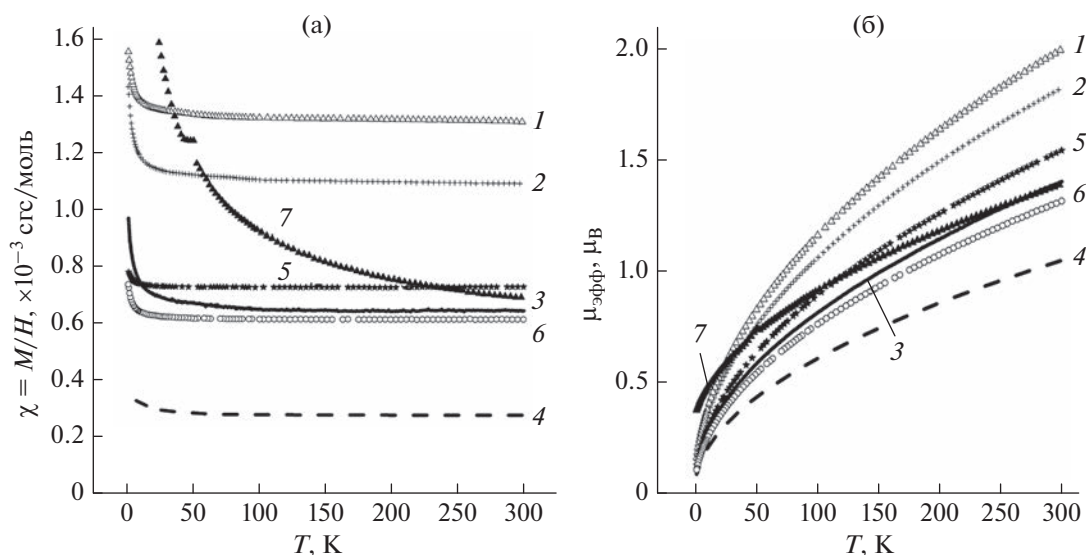


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ , измеренной в магнитном поле $H = 10$ кЭ, (а) и эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$ (б) соединений: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ (1); $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ (2); $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ (3); $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]_{0.5}[\text{PtCl}_6]_{0.5}$ (4); $(\text{NH}_4)_2[\text{OsBr}_6]$ (5); K_2OsF_6 (6); 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 7.60×10^{-8} , 2.20×10^{-7} и 4.05×10^{-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 внешнесферных катионов $(\text{NH}_4)^+$ установлено, что величина расщепления уровней кристаллическим полем увеличивается на 0.25 эВ.

Ситуация значительно отличается в случае 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 $\text{Os}_{L_{2,3}}$. 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 (ζ), расщепление уровней в кристаллическом поле (Δ), спиновая плотность Os ($\rho_\alpha - \rho_\beta$), магнитная восприимчивость (χ) в кластерах $\{\text{OsHal}_6\}^{2-}$ (Hal = F, Cl, Br)

Кластер	$R, \text{\AA}$	$q, \text{\AA}$					$\zeta, \text{эВ}$	$\Delta, \text{эВ}$	$\rho_\alpha - \rho_\beta$	$\chi, 10^{-4} \text{ см}^3/\text{моль}$
		Os				Hal				
		q	$6s$	$6p$	$5d$					
OsF_6^{2-}	1.94	2.47	0.26	0.39	4.88	0.74	0.438	4.18	1.77	6.64
OsCl_6^{2-}	2.38	1.79	0.40	0.53	5.28	0.63	0.373	3.43	1.56	7.71
OsBr_6^{2-}	2.54	0.48	0.45	1.08	5.99	0.41	0.336	3.25	1.49	8.28

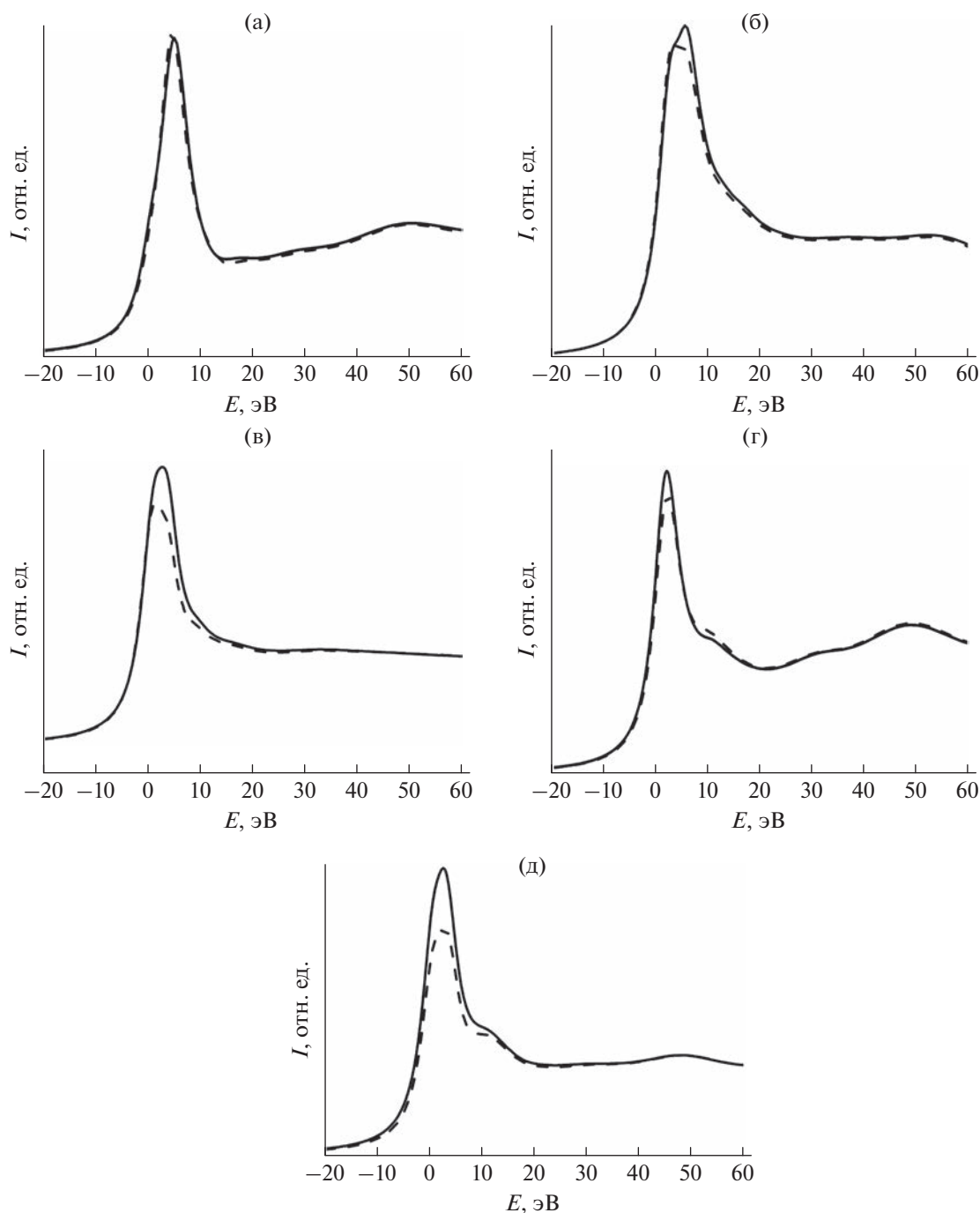


Рис. 4. Моделирование XANES-спектров Os вблизи L_3 -края поглощения с учетом (сплошная линия) и без учета (штриховая линия) спин-орбитального взаимодействия для соединений: а – $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$; б – $(\text{NH}_4)_2[\text{OsBr}_6]$; в – $\text{K}_2[\text{OsF}_6]$; г – $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$; д – 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 $E_{сов} = \zeta/2\langle LS \rangle$. Используя для оценки значения ζ для кластеров $\{OsHal_6\}^{2-}$ из табл. 3, получаем соответствующие значения $E_{сов}$ 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 $\Delta > U \approx E_{сов}$, где $\Delta \approx 3$ эВ — расщепление уровней кристаллическим полем, $U \sim 0.3$ – 2 эВ — энергия межэлектронного отталкивания, $E_{сов} \sim 0.3$ – 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 , $E_{сов}$, 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 ζ и величины расщепления уровней в кристаллическом поле Δ :

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

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 ζ и Δ 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 ~ 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 $\text{Os}L_{2,3}$ -линий оказывает спин-орбитальное взаимодействие. Изменение величины параметра $\langle \mathbf{LS} \rangle$ определяется эффектом перемешивания 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 РНФ (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. *Gofryd 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., Шутлов 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. *Iyev 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/znbb-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., Коренев 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^{1, *}, A. D. Fedorenko¹, D. B. Vasilchenko¹, M. A. Grebenkina¹, A. N. Lavrov¹,
I. V. Korol'kov¹, V. V. Kriventsov², S. V. Trubina¹, T. I. Asanova¹

¹*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, 630090 Russia*

*e-mail: 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.