

Релятивистские эффекты в PtF_6 и в изоэлектронных октаэдрических группировках: магнитная восприимчивость, ^{19}F ЯМР, расчеты *ab initio*

С. П. Габуда¹⁾, В. Н. Икорский, С. Г. Козлова, П. Н. Никитин

Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН
630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 1 декабря 2000 г.

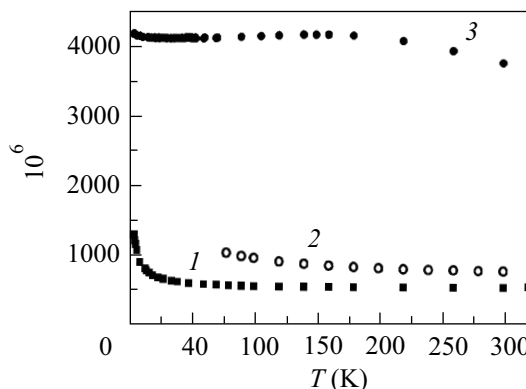
Показано, что температурно-независимый парамагнетизм и высокая симметрия O_h молекул PtF_6 в твердом теле (при 77 К) и октаэдрических молекулярных комплексов $[\text{IrF}_6]^-$ в KIrF_6 и $[\text{OsF}_6]^{2-}$ в K_2OsF_6 находятся в согласии с моделью сильной спин-орбитальной связи для $5d^4$ -электронов.

PACS: 31.30.Jv

Молекулы PtF_6 характеризуются правильным октаэдрическим строением и точечной группой симметрии O_h как в газовой фазе [1, 2], так и в двух кристаллических модификациях [3] – ОЦК и ромбической сингонии. В то же время, аналогичный гексафторид PdF_6 неизвестен, а для изоэлектронных анионов $[\text{RuF}_6]^{2-}$ в соединениях M_2RuF_6 ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) известно, что они характеризуются тетрагональным искажением ян-теллеровского типа [1–3]. Можно предположить, что неустойчивость гипотетической молекулы PdF_6 обусловлена вибранными эффектами [4]. Но в этом случае остается неясным механизм сохранения высокой симметрии O_h и подавления вибранный неустойчивости для молекул PtF_6 и изоэлектронных анионов $[\text{IrF}_6]^-$ и $[\text{OsF}_6]^{2-}$ в соединениях типа M_2OsF_6 и MIrF_6 [3, 5, 6].

Экспериментальное подтверждение высокой симметрии молекул PtF_6 и анионов $[\text{IrF}_6]^-$ и $[\text{OsF}_6]^{2-}$ [3] основано на данных спектроскопии ЯМР ^{19}F высокого разрешения в твердом теле. В данной работе мы исследуем связь аномальных химических сдвигов ЯМР ^{19}F с ван-Флековским парамагнетизмом PtF_6 , KIrF_6 , K_2OsF_6 и K_2RuF_6 и с симметрией рассматриваемых октаэдрических молекул и молекулярных анионов, предсказываемой с помощью квантово-химических расчетов *ab initio*.

Методика получения образцов KIrF_6 , K_2OsF_6 и K_2RuF_6 описана ранее [5, 6]. Измерения температурных зависимостей магнитной восприимчивости χ для рассматриваемых соединений были проведены методом Фарадея в интервале 4.2–300 К в магнитных полях до 1 Тл. Для градуировки в качестве эталона



Температурные зависимости магнитных восприимчивостей K_2RuF_6 (1), KIrF_6 (2) и K_2OsF_6 (3)

использовалась соль $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ [6]. Ошибка измерений χ составляла $\pm 1\%$. Диамагнитные вклады χ_d вычисляли по аддитивной схеме Паскаля [7]. Значения χ_d приведены в табл.1. Для выделения температурнонезависимого (ван-Флековского) парамагнитного вклада χ_p из измеренной парамагнитной восприимчивости χ проводилось вычитание температурнозависимого парамагнетизма в соответствии с законом Кюри – Вейсса:

$$\chi = C/(T - \theta) + \chi_0, \quad (1)$$

где $\chi_0 = \chi_d + \chi_p$ – температурнонезависимая составляющая магнитной восприимчивости, и χ_d – поправка на диамагнетизм образцов. Результаты измерений приведены на рис.1, данные их анализа представлены в табл.1.

Экспериментальные данные магнетохимического исследования для PtF_6 были получены ранее в [8].

¹⁾e-mail: gabuda@casper.che.nsk.su

Таблица 1

Составляющие магнитных восприимчивостей
 $KIrF_6$, K_2OsF_6 и K_2RuF_6

	$\chi_p, 10^6,$ $\frac{см^3}{моль}$	$-\chi_d \cdot 10^6,$ $\frac{см^3}{моль}$	$C \cdot 10^3,$ $\frac{см^3 \cdot град}{моль}$	$-\theta, K$
$KIrF_6$	685 ± 7	99	30.5	3.1 ± 1.5
K_2OsF_6	538 ± 5	121	4.04	0.9 ± 0.2
K_2RuF_6	4138 ± 42	110	0.276	-0.7 ± 0.6

Было обнаружено, что магнитная восприимчивость PtF_6 также не зависит от температуры, что соответствует ван-Флекковскому парамагнетизму с значением $\chi_p(PtF_6) = 812 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$, и отмечено, что этот факт указывает на спин-спаренное $5d^4$ состояние иона Pt^{6+} в гексафториде платины. Природа температурнонезависимого парамагнетизма связана с перемешиванием (под влиянием внешнего магнитного поля) основного и возбужденных состояний иона Pt^{6+} , характеризуемого электронной конфигурацией $5d^4$. Приложенное внешнее магнитное поле поляризует электронную оболочку иона Pt^{6+} , то есть примешивает к волновой функции основного состояния волновые функции возбужденных состояний, что можно интерпретировать как частичное “размораживание” орбитального момента спин-спаренных $5d^4$ -электронов. В результате внешнее поле индуцирует в основном состоянии некоторый магнитный момент иона, параллельный и пропорциональный приложенному магнитному полю [9, 10]. Одним из следствий подобного индуцирования является возникновение наведенных локальных магнитных полей на ядрах окружающих атомов, что приводит к уширению и сдвигу спектров ЯМР. Для спектра ЯМР ван-Флекковского парамагнетика величина сдвига σ_{iso} связана с величиной магнитной восприимчивости χ_p линейной зависимостью [11]:

$$\sigma_{iso} = (2\pi A_s / g\mu_B \gamma h) \chi_p, \quad (2)$$

где g – ядерный g -фактор, μ_B – магнетон Бора, γ – гиромагнитное отношение для ядра и h – постоянная Планка. Экспериментальный параметр A_s представляет собой константу сверхтонкого взаимодействия ядра ^{19}F с наведенной спиновой плотностью на $2s$ -орбиталях ионов фтора.

В табл.2 приведены измеренные ранее [1–3] экспериментальные значения σ_{iso} , а также значения продольных ($\sigma_{||}$) и перпендикулярных (σ_{\perp}) составляющих тензоров экранирования ядер ^{19}F в рассматриваемых соединениях. В табл.2 используется абсолютная шкала химических сдвигов ЯМР фтора, в ко-

торой за начало отсчета принято экранирование ядер ^{19}F для свободных ионов фтора $[F]^-$, причем в данной шкале константа экранирования ядер газообразного фтора равна $\sigma(F_2) = -713$ м.д. [2, 12]. В табл.2 учтены предложенные в [3] поправки, связанные с влиянием интерференции эффектов анизотропии магнитного экранирования и диполь-дипольного взаимодействия ядер ^{19}F (так называемые кросс-сингулярные искажения [3]). Параметры $\sigma_{||}$ и σ_{\perp} для двух перекрывающихся спектральных полос линий ЯМР в $K_2[RuF_6]$ рассчитаны заново по полученным ранее спектрам [1, 2], погрешность их определения составляет 2–3%, как и в других случаях. При анализе учитывались как кросс-сингулярные искажения, так и представленные в [3] спектры ЯМР ^{19}F в $K_2[RuF_6]$ с высоким разрешением в полях 2.1 и 5 Тл.

Исходя из полученных данных по χ_p и σ_{iso} , с помощью формулы (2) были рассчитаны коэффициенты A_s (табл.2). Коэффициенты A_s позволяют оценить значения $f_s = A_s/A_s[F^0]$, характеризующие долю неспаренной $2s$ -электронной плотности на ядрах ионов F^- в рассматриваемых соединениях. При расчете использовалось табличное значение $A_s[F^0] = 4.51 \cdot 10^{10}$ Гц, принятое для свободных атомов фтора [12]. Полученные значения хорошо коррелируют с измеренными ранее [13] значениями f_s для ядер фтора в бинарных пентафторидах иридия IrF_5 [$f_s(2F_1) = 0.45\%$; $f_s(2F_2) = 0.38\%$; $f_s(F_3) = 0.12\%$] и родия RhF_5 [$f_s(2F_1) = 0.04\%$; $f_s(2F_2) = 0.34\%$; $f_s(F_3) = 0.89\%$].

Можно отметить две главные особенности $K_2[RuF_6]$ (группа палладия): минимальные значения параметров A_s и f_s , с одной стороны, и структурное искажение октаэдрических анионов $[RuF_6]^{2-}$, приводящее к неэквивалентности позиций атомов фтора (F_1 и F_2), с другой стороны. Для прояснения механизма возникновения структурного искажения были проведены квантово-химические расчеты *ab initio* молекулярной и электронной структур гексафтор-координационных группировок $[MF_6]^{n-}$ ($n = 0, 1, 2$), где M – переходный металл с электронной конфигурацией $4d^4$ (группа палладия) или $5d^4$ (группа платины), включавшие анализ вибранных взаимодействий. Расчет проводился в рамках метода Хартри – Фока при использовании программного комплекса для квантово-химических расчетов Jaguar 3.5 [14]. Для атомов Pt, Ir и Os выбирался квазирелятивистский атомный базис [15]; для атомов F – атомный базис $6 - 31G(p, d)$ [16]. Существенно то, что в использованном методе не учитывается спин-орбитальное взаимодействие. Результаты расчета геометрии молекулы PtF_6 и

Таблица 2

Экспериментальные значения главных компонент тензоров экранирования ЯМР ¹⁹F, констант сверхтонкого взаимодействия A_s и доли неспаренного электрона на 2s-орбиталях фтор-ионов

	$-\sigma_{ }$, ppm	$-\sigma_{\perp}$, ppm	$-\sigma_{iso}$	λ^{so} , см ⁻¹	A_s , 10 ⁶	f_s , %
PtF ₆	6900	3700	4800	12082	263.6	0.585
K[IrF ₆]	3360	1900	2390	10256	155.7	0.346
K ₂ [OsF ₆]	1880	1240	1560	8464	129.4	0.287
K ₂ [RuF ₆] (2F ₁)	8860	5370	6530	2854	70.5	0.156
" (4F ₂)	9660	6170	7330	"	78.9	0.175

изоэлектронных молекулярных анионов [IrF₆]⁻ и [OsF₆]²⁻ представлены в табл.3. Согласно расчетам, во всех случаях ожидаемая симметрия молекул PtF₆ и анионов [IrF₆]⁻ и [OsF₆]²⁻ понижается вследствие эффекта Яна – Теллера и соответствует их ромбическому искажению с точечной группой симметрии D_{2h} . Однако степень отклонения ромбически искаженных молекул от тетрагональной симметрии невелика: расчетные различия для четырех более коротких связей $4D(M - F_2)$ появляются лишь в пятом знаке после запятой. Таким образом, рассчитанная симметрия всех октаэдрических группировок квазитетрагональная и соответствует вытянутым вдоль оси C_4 октаэдрам. Рассчитанные энергетические спектры и распределения электронов по состояниям соответствуют расщеплению триплетного состояния t_{2g} в тетрагональном поле на синглет и нижний дублет с размещением четырех $5d^4$ -электронов на атомных орбиталях $5d_{xz}$ и $5d_{yz}$ в спин-спаренном состоянии.

Сравнение данных табл.2 и 3 показывает, что только для K₂[RuF₆] имеет место согласие расчетов *ab initio* с экспериментом. Действительно, относительная разница расстояний $D(Ru - F_1)$ и $D(Ru - F_2)$, составляющая ~ 6%, находится в качественном согласии с наблюдаемым в эксперименте различием для $\sigma_{iso}(2F_1)$ и $\sigma_{iso}(4F_2)$, составляющим ~ 10%. Связь между σ_{iso} и $D(M - F)$ вытекает из соотношения (1) и из того факта, что константа сверхтонкого взаимодействия A_s пропорциональна интегралу перекрывания орбиталей центрального атома и лигандов, зависящему от межатомного расстояния как $\exp(-D/D_0) \approx 1 - D/D_0$. В то же время, для гексафторкоординационных группировок PtF₆, [IrF₆]⁻, [OsF₆]²⁻ отсутствуют признаки проявления структурных искажений, а их собственная точечная группа симметрии – O_h . Данный факт указывает на существование механизма, приводящего к “выключению” или к “подавлению” вибронных

эффектов в гексафторкоординационных соединениях элементов группы платины.

Механизм устойчивости высокосимметричных (O_h) октаэдрических конфигураций у молекул PtF₆ и анионов [IrF₆]⁻, [OsF₆]²⁻ может быть связан с влиянием большой величины констант λ^{so} спин-орбитального взаимодействия, не учитываемого в использованном расчете *ab initio*. Спин-орбитальное взаимодействие расщепляет электронные d -уровни в атомах на пары подуровней: нижний дублет $d_{3/2}$ и верхний триплет $d_{5/2}$, причем величина расщепления равна λ^{so} . В табл.2 приведены рассчитанные методом Дирак – Фока [17] значения констант λ^{so} для атомов Pt, Ir, Os и Ru. Видно, что для случая Ru величина λ^{so} почти на порядок меньше значения $10Dq \approx 15 - 20 \cdot 10^3$ см⁻¹, типичного для октаэдрических комплексов элементов группы палладия, что позволяет рассматривать λ^{so} в качестве возмущения по отношению к кристаллическому полю. В этом случае основное состояние системы является спин-спаренным, что соответствует заселению $4d_{xz}$ - и $4d_{yz}$ -орбиталей центрального атома. Возмущающее влияние спин-орбитального взаимодействия приводит к перемешиванию подобного основного (синглетного) состояния с ближайшим возбужденным состоянием $4d_{xy}$ и к наблюдаемому орбитальному парамагнетизму.

В то же время, для элементов группы платины спин-орбитальное взаимодействие оказывается одного порядка с энергией взаимодействия иона с кристаллическим полем. Из качественных электростатических соображений можно показать, что в поле октаэдра, для электронной конфигурации $5d^4$ центрального атома, нижний релятивистский уровень $d_{3/2}$ ($m = \pm 3/2; \pm 1/2$) остается основным и спин-спаренным. При этом влияние кристаллического поля из-за его большой величины не может рассматриваться в качестве возмущения, а основное состояние парамагнитного иона является смешанным с

Результаты хартри-фоковских расчетов *ab initio* внутримолекулярных расстояний М-Ф в октаэдрических молекулярных комплексах $[\text{MF}_6]^{n-}$ ($n = 2, 1, 0$)

$[\text{MF}_6]^{n-}$	$[\text{RuF}_6]^{2-}$	$[\text{RhF}_6]^-$	PdF_6	$[\text{OsF}_6]^{2-}$	$[\text{IrF}_6]^-$	PtF_6
Точечн. гр.	D_{2h}	D_{2h}	D_{2h}	D_{2h}	D_{2h}	D_{2h}
$2D(\text{M} - \text{F}_1)$	1.97435	1.87753	1.8378	2.0165	1.912	1.862
$4D(\text{M} - \text{F}_2)$	1.88344	1.80165	1.76507	1.9111	1.826	1.781

возбужденным состоянием $d_{5/2}$ ($m = \pm 1/2$). Таким образом, из-за относительно большей величины спин-орбитального взаимодействия волновые функции основного состояния молекул PtF_6 и анионов $[\text{IrF}_6]^-$, $[\text{OsF}_6]^{2-}$ оказываются существенно отличными от волновых функций основного состояния аналогичных молекул и анионов гексафторкоординационных соединений элементов группы палладия. Данное различие может быть основной причиной резкого (в ~ 5 раз) различия магнитных восприимчивостей, а также параметров A_s и f_s для $\text{K}_2[\text{RuF}_6]$, с одной стороны, и PtF_6 , KIrF_6 , K_2OsF_6 , с другой.

Проведенное рассмотрение позволяет также дать качественное объяснение повышенной устойчивости PtF_6 по сравнению с PdF_6 . В проведенных выше расчетах *ab initio* (без учета спин-орбитального взаимодействия) были найдены энергии образования молекул PtF_6 и PdF_6 из элементов. В обоих случаях энергия диссоциации молекул PdF_6 и PtF_6 положительная: $U_e(\text{PdF}_6) = +6.60$; $U_e(\text{PtF}_6) = +0.03$ эВ, что указывает на неустойчивость обеих систем (без учета спин-орбитального взаимодействия). Однако вклад спин-орбитального взаимодействия уменьшает расчетное значение U_e на величину порядка $(3/5)n\lambda^{so}$, где $n = 4$ – число d -электронов. Для молекул PdF_6 ($\lambda^{so}(\text{Pd}) \approx 0.5$ эВ) данный вклад не влияет на устойчивость, тогда как для PtF_6 ($\lambda^{so}(\text{Pt}) \approx 1.5$ эВ) вклад спин-орбитального взаимодействия оказывается достаточным для обеспечения стабильности гексафторида PtF_6 .

Проведенное исследование показывает, что учет релятивистских эффектов имеет существенное значение для интерпретации свойств соединений переходных элементов группы платины. Работа выпол-

нена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 99-03-32477).

1. С. В. Земсков, С. П. Габуда, В. Н. Митькин, Журн. Структ. Хим. **17**(3), 483 (1976).
2. С. В. Земсков, С. П. Габуда, Журн. Структ. Хим. **17**(5), 904 (1976).
3. Э. П. Зеер, В. Е. Зобов, О. В. Фалалеев, *Новые эффекты в ЯМР поликристаллов*, Новосибирск: Наука, 1991.
4. В. Weinstock, J. Phys. Chem. Solids. **18**, 86 (1961).
5. R. Glauber and V. Schomaker, Phys. Rev. **89**, 667 (1953).
6. В. Т. Калинин, Ю. В. Ракитин, *Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости*, М.: Наука, 1980.
7. П. Селвуд, *Магнетохимия*, М.: ИЛ, 1958.
8. R. Blinc, E. Pirkmajer, and J. Slivnik, Zupancic. J. Chem. Phys. **45**(5), 1488 (1966).
9. J. H. Van Vleck, *Theory of electric and magnetic susceptibilities*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1932.
10. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, М.: Наука, 1971.
11. С. А. Альтшулер, М. А. Теплов, *Магнитный резонанс в ван-флековских парамагнетиках*, в кн.: *Проблемы магнитного резонанса*, под ред. Л. Е. Кононенко, М.: Наука, 1978.
12. С. П. Габуда, Ю. В. Гагаринский, С. А. Полищук, *ЯМР в неорганических фторидах*, М.: Атомиздат, 1978.
13. Т. Сур, Canad. J. Spectroscopy. **19**(5), 136 (1971).
14. *Jaguar 3.5*, Schrodinger, Inc., Portland, Oregon, 1998.
15. W. R. Wadt and P. J. Hay, Chem. Phys. **82**(1), 284 (1985).
16. P. C. Hariharan and J. A. Pople, Theoret. Chim. Acta. **28**, 213 (1973).
17. J. P. Desclaux, Atomic Data and Nuclear Data Tables. **12**, 311 (1973).