

М.Ю. АНТИПИН, В.Г. ЦИРЕЛЬСОН, М.П. ФЛЮГГЕ,
Р.Г. ГЕРР, Ю.Т. СТРУЧКОВ, Р.П. ОЗЕРОВ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В ГЕМАТИТЕ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
ПО ПРЕЦИЗИОННЫМ РЕНТГЕНОВСКИМ ДИФРАКЦИОННЫМ ДАННЫМ

(Представлено академиком Б.К. Вайнштейном 23 IV 1984)

Оксиды переходных металлов обладают гаммой особых физических свойств, находящихся широкое технологическое применение. В ряду этих соединений можно выделить гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которому свойственны специфические магнитные превращения [1, 2]. Большинство свойств гематита определяется особенностями пространственного электронного строения, для изучения которого в последние годы развиты прецизионные дифрактометрические методы. В настоящей работе представлены результаты проведенного нами по дифракционным данным при комнатной температуре исследования распределения электронной плотности в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Это соединение принадлежит структурному типу корунда, в котором атомы кислорода образуют слоистую плотнейшую гексагональную упаковку и $2/3$ октаэдрических пустот заняты атомами металла.

Из синтетического монокристалла $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, выращенного из раствора в расплаве, был приготовлен образец сферической формы диаметром 0,30 мм. Интенсивности 5076 дифракционных отражений измерены по полной сфере Эвальда до $(\sin \theta/\lambda)_{\max} = 1,36 \text{ \AA}^{-1}$ на автоматическом четырехкружном дифрактометре Y/290 "Hilger-Watts" (Mo K_α -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, анализ профиля пиков, контроль флуктуаций первичного рентгеновского излучения). В экспериментальные данные внесены поправки на тепловое диффузное рассеяние, поглощение ($\mu = 144,1 \text{ см}^{-1}$), изотропную экстинкцию, а затем проведено усреднение по симметрически эквивалентным отражениям (сходимость интенсивностей которых была не хуже 2%), после чего осталось 635 независимых отражений с $I \geq 2\sigma(I)$. Данные контролировались на отсутствие значимых систематических ошибок и на корректность оценки дисперсии с помощью статистической процедуры Абрахамса и Кева [3]. Структура уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном полноматричном приближении по 324 отражениям с $\sin \theta/\lambda > 1,0 \text{ \AA}^{-1}$; использовались релятивистские атомные амплитуды из [4] и учитывалось аномальное рассеяние. Результаты уточнения, доведенного до $R = 0,0179$, $R_w = 0,0210$, $S = 1,537^*$, приведены в табл. 1.

Затем были построены сечения деформационной электронной плотности (ДЭП):

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = 1/V_{hkl} \sum \{F_{\text{изм}}(hkl) - F_{\text{выч}}(hkl)\} \exp(-2\pi(hx + hy + lz)),$$

* $S = \{\sum w(F_{\text{изм}} - F_{\text{выч}})^2 / (N_0 - n)\}^{1/2}$ - показатель качества уточняемой модели (w - статистический вес, определяемый в виде $w^{-1} = \sigma^2(F_{\text{изм}}) + (0,013F_{\text{изм}})^2$, N_0 - число отражений, n - число уточняемых параметров МНК, $F_{\text{изм}}$ и $F_{\text{выч}}$ - модули экспериментальной и вычисленной структурных амплитуд). Факторы расходимости:

$$R = \sum |F_{\text{изм}} - F_{\text{выч}}| / \sum F_{\text{выч}}, \quad R_w = \{\sum w(F_{\text{изм}} - F_{\text{выч}})^2 / \sum wF_{\text{изм}}^2\}^{1/2}.$$

Т а б л и ц а 1

Результаты уточнения структуры $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Параметр	Fe	O	Параметр	Fe	O
x	0	0,6942 (1)	B_{33}	0,599 (4)	0,667 (6)
y	0	0	B_{12}	0,315 (2)	0,340 (4)
z	0,3553 (1)	1/4	B_{13}	0	0,044 (2)
B_{11}	0,629 (3)	0,693 (5)	B_{23}	0	0,088 (2)
B_{22}	0,629 (3)	0,681 (7)			

П р и м е ч а н и я. Ромбоэдрический кристалл, $a = b = 5,0342(3)$ Å, $c = 13,7483(4)$ Å, $\gamma = 120^\circ$, пр. гр. $R\bar{3}c$, позиции атомов Fe (0, 0, z), O (x , 0, 1/4). Масштабный множитель 0,02285 (18).

где V — объем элементарной ячейки, hkl — индексы Миллера. Значения $F_{\text{выч}}$, отвечающие совокупности сферически-симметричных атомов, рассчитывали с использованием структурных параметров и масштабного множителя, полученных в высокоугловом уточнении, а в суммирование ряда Фурье включены структурные амплитуды, отвечающие 174 независимым ближним отражениям с $\sin \theta/\lambda < 0,85 \text{ \AA}^{-1}$. Из способа построения вытекает смысл ДЭП: она описывает перераспределение электронов в системе, вызванное вступлением атомов в химическую связь.

На рис. 1 изображены карты ДЭП в плоскости (010), которая проходит через атом O и вдоль оси z через атомы Fe, а также в плоскостях, перпендикулярных этой оси и проходящих через слой атомов O и через центр октаэдрической пустоты ($z = 1/3$). Эти карты показывают, что в результате химического взаимодействия близлежащие атомы Fe (расстояние Fe—Fe = 2,895 Å) оказываются соединенными мостиком избыточной электронной плотности в виде раздвоенного пика (гантели) величиной $1,95 \text{ э/Å}^3$ (область A на рис. 1а). На связи Fe—O наблюдается смещение электронов от атомов металла к кислороду (B), причем ДЭП в этой области весьма диффузна. Ее максимумы, равные $0,40 \text{ э/Å}^3$, смещены от линии связи на $0,15 \text{ \AA}$, что свидетельствует об изогнутости этой связи. Характерной особенностью сечения на рис. 1а является второй квазинепрерывный мостик ДЭП (Г, E, B, D), соединяющий вдоль оси z удаленные атомы Fe (расстояние Fe—Fe = 3,979 Å). Он образован двумя пиками, локализованными на расстоянии $0,63 \text{ \AA}$ от Fe ($1,66 \text{ э/Å}^3$), и проходящим через октаэдрическую пустоту вытянутым пиком ($0,66 \text{ э/Å}^3$); последний отделен от первых минимумами величиной $-0,63 \text{ э/Å}^3$. Избыточная ДЭП, захватывая атомы Fe и O, распространяется непрерывными мостиками по всему кристаллу, образуя трехмерный каркас (см. рис. 1а, б). В направлении, перпендикулярном оси z (рис. 1б, в), атомы Fe разделены отрицательными областями, имеющими глубину $-0,34 \text{ э/Å}^3$, ДЭП между этими минимумами несколько выше ($-0,18 \text{ э/Å}^3$). На рис. 1б виден также минимум (K) величиной $-0,76 \text{ э/Å}^3$ в центре треугольника из атомов O, не пересекаемого мостиком ДЭП Fe—Fe.

Представленные особенности распределения электронной плотности в гематите отражают баланс между электростатическими и обменными взаимодействиями, приводящий к наблюдаемой картине. Эти данные свидетельствуют о существовании сильной ковалентной связи Fe—Fe вдоль оси z , возникающей как между ближними, так и между удаленными атомами металла. Раздвоение первого из пиков вдоль оси z (A), по-видимому, является следствием электростатического отталкивания катионов. Во втором случае это отталкивание существенно слабее, поскольку рас-

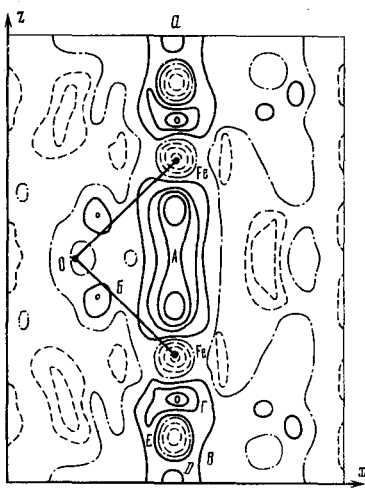
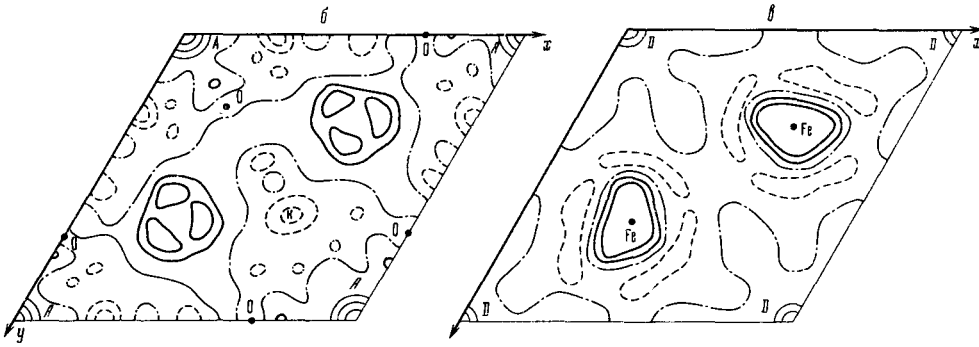


Рис. 1. Деформационная электронная плотность в гематите $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *a* – Сечение ДЭП в плоскости, проходящей через атомы Fe и O. *б* – Сечение ДЭП в плоскости (0001), проходящей через слой атомов O. *в* – Сечение ДЭП в плоскости (0001), проходящей через октаэдрическую пустоту ($z = 1/3$), атомы Fe расположены выше и ниже плоскости сечения на 0,3024 Å. Сплошные линии соединяют точки с положительной ДЭП с шагом 0,2; 0,4; 0,8 э/Å³, штрих-пунктирная – точки с нулевой, штриховая – с отрицательной ДЭП с шагом -0,2; -0,4; -0,8 э/Å³



стояние Fe–Fe здесь в 1,37 раза больше. Величины вычитаемых электронных плотностей атомов близ октаэдрической пустоты пренебрежимо малы. Поэтому обнаруженный здесь пик характеризует не ДЭП, а полную электронную плотность. Судя по рис. 1б, ковалентного взаимодействия Fe–Fe в направлениях, перпендикулярных оси z , не возникает. Картина ДЭП в треугольнике из атомов O характерна для электронодефицитных напряженных химических связей и весьма напоминает ДЭП близ этих же атомов в кристалле рубина [5].

Полученным результатам можно дать приближенную трактовку в терминах зонной теории. В тригонально искаженном октаэдрическом поле, ось z которого совпадает с осью c кристалла, энергетические уровни d -орбиталей переходного иона расщепляются на невырожденный a_{1g} -уровень и дважды вырожденные e_g^{σ} и e_g^{π} -уровни. Орбитали d_{z^2} - и s -типа образуют занятую низколежащую зону; то же самое можно сказать о e_g^{σ} -орбиталях Fe, взаимодействующих с орбиталями атома O. Орбитали e_g^{π} -типа, направленные через грани октаэдра к соседним атомам Fe, сохраняют, по-видимому, свой атомный характер и являются незаполненными, о чем свидетельствуют соответствующие минимумы на рис. 1а, б. Приведенное описание лишь в общих чертах охватывает богатую деталями экспериментальную картину.

Полученные результаты свидетельствуют в пользу того, что магнитные свойст-

ва $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре обусловлены как прямым, так и косвенным обменным взаимодействием между магнитными ионами вдоль оси z . В то же время в направлении, перпендикулярном этой оси, реализуется только косвенный обмен.

Кристаллы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были любезно предоставлены Г.В. Смирновым, которому авторы выражают свою благодарность.

Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова
Академии наук СССР, Москва
Московский химико-технологический
институт им. Д.И. Менделеева

Поступило
26 IV 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. Дзялосшинский И.Е. — ЖЭТФ, 1957, т. 32, вып. 6, с. 1547–1562.
2. Изюмов Ю.А., Озеров Р.П. Магнитная нейтронография. М. Наука, 1966.
3. Abrahams S.C., Keve E.T. — Acta cryst., 1971, vol. A27, p. 157–165.
4. Hubbell J.H., Overbo I. — J. Phys. Chem. Ref. Data, 1979, vol. 8, № 1, p. 69–105.
5. Цирельсон В.Г., Антипин М.Ю., Герр Р.Г. и др. — ДАН, 1983, т. 271, № 5, с. 1178–1181.