

стройки двух соседних слоев исходной структуры разная. В одном из них переход можно описать смещением атомов из начальных позиций в среднем на  $0,5 \text{ \AA}$ , во втором слое идет более глубокая реконструкция, при которой среднее смещение составляет  $2,6 \text{ \AA}$ .

Реакция полимерной конденсации с выделением воды происходит с сохранением монокристалла, поэтому отмеченная реконструкция, по-видимому, должна предполагать упорядоченную кооперативную подвижность фрагментов структуры.

С позиций структурной систематики формулу продукта дегидратации следует записать как  $\text{K}_6\text{Ho}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ , так как в кристаллической структуре  $\text{K}_3\text{HoSi}_3\text{O}_9$  с направлением оси  $a$  совпадает ось кремнекислородной цепочки  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^\infty$ , которая образована удвоением плоскостью зеркального отражения волластонитового фрагмента  $\text{Si}_3\text{O}_9$ . Это новый тип одномерного кремнекислородного радикала, впервые обнаруженный в синтетических силикатах. Три других типа шестизвенных цепочек в минералах гейдоните  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , стоксите  $\text{Ca}_2\text{Sn}_2\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и чкаловите  $\text{Na}_6\text{V}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$  также различаются между собой симметрией, глубиной гофрировки и топологией элементарного звена, демонстрируя своеобразный конформационный полиморфизм бесконечных в одном направлении кремнекислородных радикалов.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Черноголовка Московской обл.

Поступило  
9 IV 1986

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пономарев В.И., Хейкер Д.М., Белов Н.В. — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1971, т. 7, № 10, с. 1783–1790.
2. Catti M., Ivaldi G. — Z. Krist., 1981, Bd. 157, № 1/2, S. 119–130.
3. Максимов Б.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. — ДАН, 1968, т. 181, № 3, с. 591–594.
4. Руссиян К.Н., Пономарев В.И., Атовмян Л.О. В сб.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., 1979, т. 22, с. 51–54.
5. Пономарев В.И., Атовмян Л.О., Нифонтов В.П. и др. В сб.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., 1982, т. 25, с. 142–147.

УДК 548.736

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

В.Г. ЦИРЕЛЬСОН, М.Ю. АНТИПИН,  
В.А. СТРЕЛЬЦОВ, Р.П. ОЗЕРОВ, Ю.Т. СТРУЧКОВ

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ И ГРАДИЕНТ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ГЕМАТИТЕ ПРИ 153 К ПО ПРЕЦИЗИОННЫМ РЕНТГЕНОВСКИМ ДИФРАКЦИОННЫМ ДАННЫМ

(Представлено академиком Б.К. Вайнштейном 5 XII 1986)

Гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  интенсивно исследуется различными физическими методами, в частности в связи со свойственным ему специфическим магнитным превращением — переходом Морина [1]: при понижении температуры ниже  $T_M \approx 260 \text{ K}$  слабые ферромагнитные свойства гематита исчезают и он становится антиферромагнетиком. Недавно [2] с помощью прецизионного рентгеновского дифракционного эксперимента изучено распределение электронной плотности в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при 295 К. В данной работе представлены результаты аналогичного экспериментального исследования

Таблица 1

Структурные параметры  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при 153 К

Параметр	Fe	O	Параметр	Fe	O
$x$	0	0,69418 (8)	$B_{33}$	0,155 (4)	0,245 (5)
$y$	0	0	$B_{12}$	0,105 (2)	0,144 (4)
$z$	0,35520 (1)	1/4	$B_{13}$	0	0,024 (2)
$B_{11}$	0,211 (4)	0,294 (5)	$B_{23}$	0	0,048 (4)
$B_{22}$	0,211 (4)	0,288 (7)			

Примечания. Ромбоэдрический кристалл, в гексагональной установке  $a = b = 5,0285 (7) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,736 (2) \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 120^\circ$ , пр.гр.  $R\bar{3}c$ , позиции атомов Fe (0, 0,  $z$ ), O ( $x$ , 0, 1/4). Масштабный множитель 0,0533 (3).

при 153 К. По полученным данным рассчитан градиент электрического поля на ядре железа.

Эксперимент проводили на том же сферическом ( $r = 0,15 \text{ мм}$ ) образце синтетического монокристалла  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , который использовали в работе [2]. Интенсивности 4354 дифракционных отражений с  $I \geq 2\sigma(I)$  измерены по полной сфере отражений до  $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 1,3625 \text{ \AA}^{-1}$  на четырехкружном дифрактометре "SYNTEX P21" (Mo  $K_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\theta - 2\theta$ -сканирование, анализ профиля пиков [3], контроль флуктуаций первичного рентгеновского излучения путем измерения 3 контрольных отражений каждые 2 часа, контроль за стабильностью температуры ( $\pm 1-2 \text{ К}$ ) периодическим измерением интенсивности высокоуглового температурно-чувствительного отражения с  $\sin\theta/\lambda = 1,1 \text{ \AA}^{-1}$ ). Экспериментальные данные обрабатывали так же, как в работе [2]. Были внесены поправки на поглощение ( $\mu = 144,52 \text{ см}^{-1}$ ) и на изотропную экстинкцию по Захариасену.

После усреднения симметрично-эквивалентных  $\left(R_{\text{внутр}} = \sum_i^n (I_i - I_{\text{ср}}) / nI_{\text{ср}} = 0,023\right)$

осталось 527 независимых отражений. Структура уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для описания тепловых колебаний атомов по 264 отражениям с  $\sin\theta/\lambda \geq 1,0 \text{ \AA}^{-1}$  ( $R = 0,0106$ ,  $R_w = 0,0154$ ,  $S = 1,0425$ ); использовали атомные амплитуды рассеяния с поправкой на аномальную дисперсию из [4]. Результаты уточнения приведены в табл. 1.

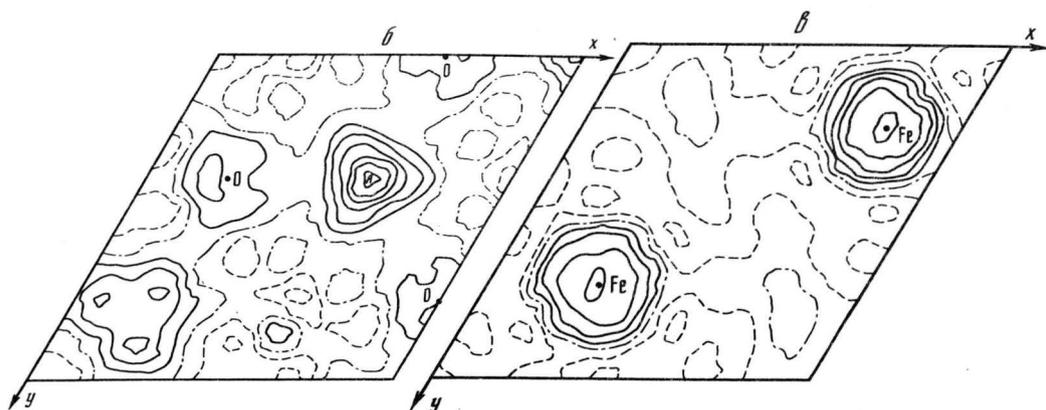
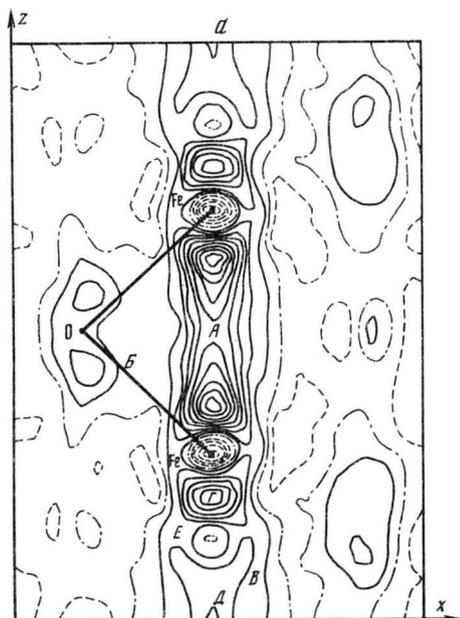
По сравнению с результатами эксперимента при комнатной температуре [2] параметры элементарной ячейки уменьшились на  $\sim 0,1\%$ , но их отношение  $c/a$  практически не изменилось. Координаты атомов в пределах погрешности остались прежними, однако тепловые параметры заметно уменьшились. Характерно, что при понижении температуры компонента тензора тепловых колебаний  $B_{33}$ , направленная по оси  $z$ , изменяется сильнее, чем  $B_{11}$ . Так, для атома Fe соответствующие изменения составляют  $\sim 3,9$  и 3 раза, а для атома O — 2,7 и 2,4 раза. Наши данные подтверждают обнаруженный с помощью эффекта Мессбауэра [5] характер различий в среднеквадратичных смещениях атомов вдоль оси  $z$  и перпендикулярно ей, а также уменьшение этих различий с ростом температуры.

Для выяснения деталей электронного распределения в гематите при 153 К построены сечения деформационной электронной плотности (ДЭП) в плоскости (011), проходящей вдоль оси  $z$  через два атома Fe и атом O (рис. 1а), а также перпендикулярно оси  $z$  через слои атомов O (рис. 1б) и октаэдрическую пустоту (рис. 1в). При вычислении ДЭП суммировали соответствующий ряд Фурье по всем наблюдаемым отражениям, из структурных амплитуд которых удален, согласно

[4], вклад аномального рассеяния. Кроме того, для устранения влияния случайных погрешностей в структурных амплитудах на распределение ДЭП использована фильтрация [6] на основе метода регуляризации Тихонова.

Анализ карт ДЭП показывает, что, несмотря на переход гематита в другую магнитную фазу при понижении температуры, все отмеченные в [2] качественные особенности электронного распределения сохраняются. Так, на "мостике" электронной плотности (область *A*) между ближайшими атомами Fe вдоль оси *z* (рис. 1*a*) высоты раздвоенных максимумов ДЭП остаются практически неизменными ( $\sim 1,95 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$ ). Высота пика *D* вдоль оси *z* в области октаэдрической пустоты между удаленными атомами Fe остается равной  $\sim 0,66 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$ , однако максимумы *G*, лежащие вблизи атомов Fe, понижаются до  $1,3 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$ , хотя их центры тяжести остаются на месте. Одновременно минимумы *E*, разделяющие пики *G* и *D* в этой области, уменьшаются почти до нуля. На связях Fe—O наблюдаются хорошо выраженные максимумы *B* ( $0,5 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$ ), смещенные к атому O и несколько сдвинутые от линии связи наружу угла Fe—O—Fe. Описанная картина хорошо передает уменьшение влияния теплового движения на ДЭП более легкого атома O. Рис. 1*б* показывает, что при 153 К, в противоположность [2], вблизи атома O наблюдаются хорошо локализованные области избыточного электронного заряда. Следует отметить, что процедура фильтрации, использованная при вычислении ДЭП, не вызвала изменений распределения, в то же время дисперсия ДЭП уменьшилась в  $\sim 1,5$  раза.

Рис. 1. Деформационная электронная плотность в гематите  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при 153 К. Сечения ДЭП: *a* — в плоскости, проходящей через атомы Fe и O; *б* — (0001) через слой атомов O; *в* — (0001) через октаэдрическую пустоту ( $z = 1/3$ ). Сплошные линии соответствуют положительной, штрих-пунктирные — нулевой, штриховые — отрицательной ДЭП. Шаг линий  $0,2 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$



Таким образом, выводы, сделанные на основе изучения распределения электронной плотности в гематите при комнатной температуре, полностью сохраняют свою силу и для низкотемпературного эксперимента. Изменение магнитной структуры  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при понижении температуры (переход Морина) не находит отражения в качественном изменении распределения электронной плотности. Наблюдаемые же изменения на картах ДЭП могут быть объяснены уменьшением теплового размытия электронной плотности. Можно заключить, что при исследовании магнитных кристаллов данные об особенностях распределения электронной плотности, а именно избыточные пики ДЭП на линиях, соединяющих атомы, связываемые с "эффектами ковалентности", указывают лишь на принципиальную возможность обменных (прямых или косвенных) магнитных взаимодействий, независимо от магнитной фазы. Так, полученные результаты свидетельствуют о том, что магнитные свойства  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при температуре выше и ниже  $T_m$  могут быть обусловлены как прямыми, так и косвенными взаимодействиями между катионами вдоль оси  $z$ , тогда как перпендикулярно ей реализуется только косвенный обмен. Более детальная информация может быть получена при исследовании распределения спиновой плотности.

Важной характеристикой, зависящей от электронного распределения в кристаллах и связывающей данные дифракционных и спектроскопических методов их исследования, является градиент электрического поля (ГЭП) на ядрах. Эта характеристика может быть рассчитана по данным об электронном распределении, получаемым из дифракционного эксперимента [7], и ее сопоставление со спектроскопическими данными может служить критерием надежности восстановления распределения электронной плотности. Из-за того, что каждое рентгеновское отражение измеряется по меньшей мере несколько секунд, получаемая электронная плотность является динамической (средней по времени) и характер теплового движения атомов может играть немаловажную роль в конкретном расчете ГЭП. В частности, ангармонизм тепловых колебаний атомов Fe приводит к дополнительной квадрупольной деформации электронного распределения в направлении оси  $z$ . По этой причине для расчета ГЭП предпочтительнее использовать данные низкотемпературного рентгеновского эксперимента, в меньшей степени подверженные эффектам теплового движения атомов.

В кристалле  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  вследствие тригональной точечной симметрии  $\bar{3}$  положения атома Fe тензор ГЭП на его ядре имеет одну независимую компоненту  $\nabla E_{zz}$ , направленную вдоль оси  $z$ . Расчет величины  $\nabla E_{zz}$  из рентгеновских дифракционных данных проводился по методике [8]. При суммировании соответствующего ряда Фурье для ГЭП также использовалась фильтрация [6], что позволило повысить надежность определения величины  $\nabla E_{zz}$ , уменьшая ее погрешность. Рассчитанное значение компоненты  $\nabla E_{zz}$  составило  $0,33(6) \cdot 10^{22}$  В/м<sup>2</sup>. Используя эту величину и константу квадрупольного расщепления линий мессбауэровского спектра в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$   $\Delta = 10,2(2)$  МГц [9], можно найти величину квадрупольного момента ядра  $^{57}\text{mFe} - Q_{\text{Fe}} = 0,13(2)$  барн.

Знание точной величины  $Q_{\text{Fe}}$  необходимо для надежной интерпретации мессбауэровских спектров. Однако экспериментально измерить квадрупольный момент ядра  $^{57}\text{mFe}$ , возбужденного на уровень 14,4 кэВ, не удается из-за малого времени жизни этого уровня ( $\tau \sim 10^{-7}$  с). Обычно величину  $Q_{\text{Fe}}$  оценивают по измерениям  $\Delta$  и данным расчета тем или иным образом ГЭП. Оценки  $Q_{\text{Fe}}$ , полученные разными способами, колеблются в довольно широких пределах: от  $Q_{\text{Fe}} = 0,082$  барн по данным неэмпирических квантовохимических расчетов ГЭП в хлоридах железа [10] до  $Q_{\text{Fe}} = 0,283$  барн по модели Штернхаймера для гематита [9]. Кластерный расчет модифицированным  $X_\alpha$ -методом гематита [11] привел к величине  $Q_{\text{Fe}} = 0,11$  барн. Необходимо отметить, что распределение ДЭП (рис. 1а) показывает за-

метную концентрацию электронной плотности в направлении  $3d_{z^2}$ -орбиталей Fe по оси  $z$ . В работе [11] эта особенность строения  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  не воспроизводится, по-видимому, из-за малого числа атомов, включенных в кластер (9 атомов O и 2 атома Fe). Однако в [11] показано, что увеличение заселенности  $3d_{z^2}$ -орбитали приводит к уменьшению  $\nabla E_{zz}$  и, следовательно, к возрастанию величины  $Q_{\text{Fe}}$ . Наши данные передают отмеченную взаимосвязь между степенью заполнения  $3d_{z^2}$ -орбитали Fe в гематите и величиной ГЭП на ядре Fe.

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

Поступило  
9 XII 1986

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Morin F.J. – Phys. Rev., 1950, vol. 78, № 6, p. 819–820.
2. Антипин М.Ю., Цурельсон В.Г., Флюгге М.П. и др. – ДАН, 1985, т. 281, № 4, с. 854–857.
3. Герр Р.Г. В кн.: XIV Всес. совещ. по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов. Тез. докл. Кишинев, 1985, с. 36.
4. International tables for crystallography. Birmingham: Kynoch Press, 1974, vol. 4.
5. Макаров Е.Ф., Суздалев И.П., Гроль Г. и др. – ЖЭТФ, 1972, т. 62, № 5, с. 1834–1839.
6. Стрельцов В.А., Цурельсон В.Г., Крашенинников М.В. и др. – Кристаллография, 1985, т. 30, вып. 1, с. 62–66.
7. Stewart R.F. – Chem. Phys. Lett., 1979, vol. 65, № 2, p. 335–342.
8. Schwarzenbach D., Ngo Tong – Acta cryst., 1979, vol. A35, p. 652–658.
9. Artmann J.D., Muir A.H., Wiedersich H. – Phys. Rev., 1968, vol. 173, № 2, p. 337–343.
10. Duff K.J., Mishra K.C., Das T.D. – Phys. Rev. Lett., 1981, vol. 46, № 25, p. 1611–1614.
11. Nagel S. – J. Phys. Chem. Solids, 1985, vol. 46, № 8, p. 905–919.