



Електронни състояния на Fe^{3+} в хематит и гьотит - DFT пресмятания на Fe-O кластери

В. Ганев

Централна лаборатория по минералогия и кристалография, БАН, 1113 София; e-mail: valganev@clmc.bas.bg

Физичните и химичните свойства на минералите, съдържащи преходни метали, са тясно свързани с характера и особеностите на химичната връзка метал-лиганди. Желязото, типичен преходен d-елемент, по своя атомен кларк се нарежда на второ място (след Al) при металите и на четвърто място сред елементите в земната кора. В природни условия то образува над 300 собствени минерала – оксиди, сулфиди, силикати и т.н. Железните оксиди и оксихидроксида, образувани при екзогенни условия, са едни от най-широко разпространените негови минерали и обикновено се срещат като финодисперсни (вкл. наноразмерни) материали. В хематита (Fe_2O_3) и гьотита (FeOOH) желязото присъства под формата на тривалентен йон с електронна конфигурация във валентния подслои $3d^5$ (t_{2g}^3, e_g^2). Разцепването на 3d-орбиталите на октаедрично координираните йони на Fe^{3+} под действието на лигандното поле на кислородните атоми поражда характерни абсорбционни линии в оптичния спектър на образците и влияе на тънката структура на техните $\text{FeL}_{\alpha,\beta}$ нискоенергетични (меки) емисионни рентгенови линии. Съгласно теоремата на Ян-Тейлър (Englman, 1972), в случай на нелинейни молекули, тяхната нестабилност предизвиква спонтанно нарушаване на симетрия им по начин, водещ до вторично пълно или частично снемане на израждането на t_{2g} и e_g орбиталите, отнасящи се до O_h симетрията (или близка до нея в случай, че не всички лиганди са еквивалентни), каквато най-често имат комплексите с шесторна координация на централния атом (йон). В резултат се получава уширяване на абсорбционните пикове в оптичния диапазон, а в случай, че разцепването на термовете е достатъчно голямо, в спектрите на поглъщане се появяват и допълнителни пикове. Понякога обаче, абсорбционните линии са толкова близо една до друга, че се наблюдават като една широка ивица. Правилното интерпретиране на оптичните и L-емисионните рентгенови спектри на йоните на Fe^{3+} в O-матрица изисква детайлно познаване на електрон-

ната структура на изследваните оксиди и особено на техните валентни орбитали.

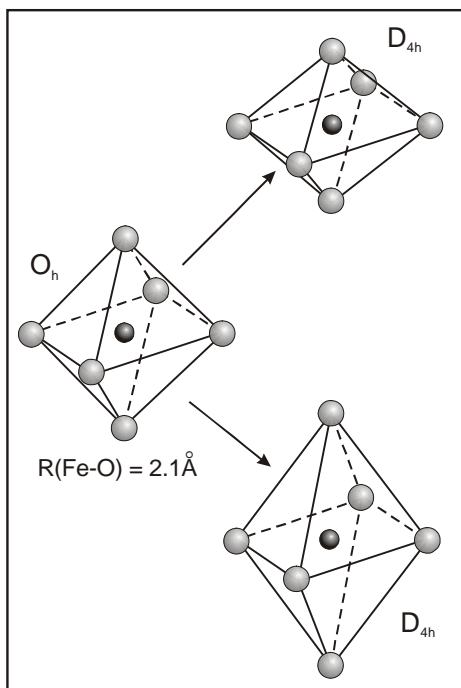
В настоящата работа са представени *ab initio* LCAO квантовомеханични пресмятания на молекулни орбитали (МО), като е приложен DFT-метод върху полиедърни кластери, съдържащи йони на Fe^{3+} , октаедрично координирани с кислородни атоми с цел уточняване на някои от особеностите както в UV-Vis, така и в нискоенергетичните емисионни рентгенови спектри на фериксидите. Резултатите от пресмятанията са сравнени с експериментални спектроскопски данни (EMP и UV-Vis) за хематит и гьотит.

Метод за пресмятане на валентните МО на $[\text{FeO}_6]^{9-}$ - кластери

Конфигурацията на пресметнатите Fe-O кластери с O_h и D_{4h} симетрия е показана на фиг. 1. За изчисленията е използвана програмата NWChem Ver. 4.5 (Straatsma *et al.*, 2003). Железните оксиди имат основни състояния с пълен спин $S \neq 0$ - случай на слабо поле, при който се реализират високоспинови електронни състояния, тъй като лигандното поле е с такава конфигурация, че силата на междуелектронното отблъскване е по-голяма от тази, необходима за образуването на електронни двойки. Поради това в пресмятанията е приложена UDFT-процедура. Използван е $6-31G^*$ базис, като предварително е направена геометрична оптимизация на кластерите. За железният йон е прието, че е в основно състояние 6S .

Резултати и дискусия

Тъй като 3d електроните на желязото в O-матрица участват във формирането на химичната връзка, те се разполагат по система от молекулни орбитали. В този случай обикновената представа, че $L_{\alpha 1,2}$ линията възниква от $M_{IV,V} \rightarrow L_{III}$ трансфер, а L_{β} съответно от $M_{IV} \rightarrow L_{II}$ преход, не е напълно приложима особено при отчитане на тънката структура на емисионните



Фиг. 1. Конфигурация на Fe-O кластери в O_h и D_{4h} симетрия, използвани в DFT пресмятанята на валентната МО диаграма. Деформацията (разтягане или свиване с 0.1 \AA) е по ос C_4 на кластера.

FeL- спектри. Диаграмата на валентните молекулни орбитали получена от DFT пресмятанята на $[\text{FeO}_6]^{9-}$ -кластери е показана на фиг. 2, като означенията са съгласно неприводимото представяне на O_h групата.

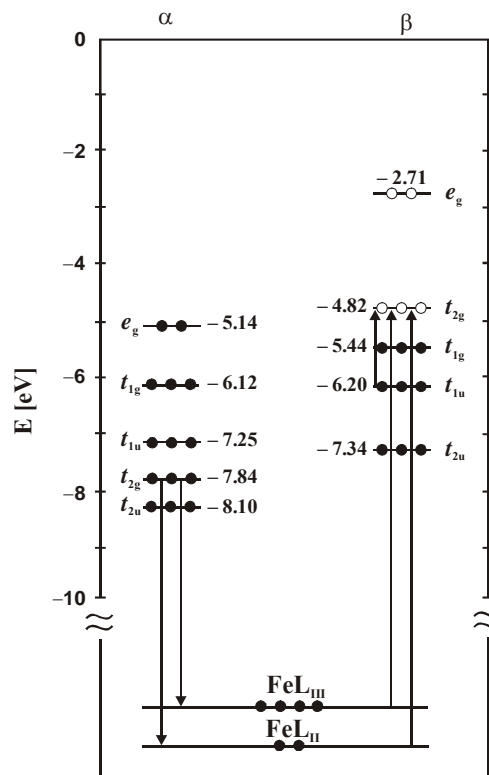
В L-спектрите на желязото с най-голяма вероятност за преход както за емисия, така и за абсорбция участват t_{2g} орбиталите. L_α - емисионният пик в мекият рентгенов спектър на Fe_2O_3 (O’Nions *et al.*, 1971) съответства съгласно МО-диаграмата на фиг. 2 на преход $t_{2g}\uparrow \rightarrow \text{Fe}2p_{3/2}$ (FeL_{III}), а L_β на $t_{2g}\uparrow \rightarrow \text{Fe}2p_{1/2}$ (FeL_{II}). Абсорбционните линии могат да се определят като $\text{Fe}2p_{3/2,1/2} \rightarrow t_{2g}\downarrow$ трансфер (както се вижда на фиг. 2 разцепването по спин на орбиталите t_{2g} и e_g е значително). Интензивността на линията $\text{Fe}2p_{3/2} \rightarrow t_{2g}\downarrow$ се очаква да бъде висока, което е свързано с наличието на d-ваканции над FeL_{III} края на поглъщане. В този случай на високоспинова тривалентна конфигурация на желязото ($3d^5$, $S = 5/2$), като НОМО се явява орбиталата $e_g\uparrow$, на която има два електрона, а $t_{2g}\downarrow$ (LUMO) е празна. Поради факта, че енергията на FeL_{III} края на поглъщане попада между L_α и L_β линиите на емисионния рентгенов спектър, пикът L_α е повлиян от самопоглъщането – ефект, който най-видимо се проявява в намаляване интензивността на L_β линията спрямо L_α при увеличаване на ускоряващото напрежение (U_0). Наблюдава се и привидното отместване на L_α максимума към по-ниските енергии. Причина за това е увеличената абсорбция във високоенергетичния спрямо нискоенергетичния край на линията L_α (Höfer *et al.*, 1994; 2000). Същият ефект води и до намаляване на L_α FWHM при по-високи U_0 . Тези

особености, свързани с експерименталното получаване на FeL-емисионните рентгенови спектри, могат да доведат до някои разлики между експерименталните спектроскопски данни и енергиите на преход, получени от теоретично пресметнатата МО-диаграма.

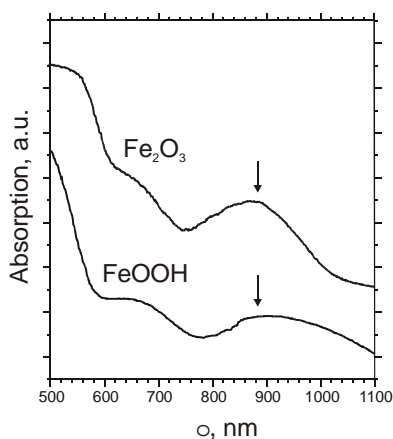
Опитите за оценка на съотношението L_β/L_α от прякото измерване на пиковите интензивности на линиите L_α и L_β , с цел определяне на $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$, което е често срещана задача в минераложките изследвания, без да се прави сравнение с теоретично пресметнатите енергии на валентните орбитали и без да се отчитат някои особености на метода EMP, може да доведе до погрешни резултати (Albe, Chodos, 1970; O’Nions *et al.*, 1971). Това по-точно се постига, като се използват интегралните интензивности на пиковете и се направи поправка за абсорбцията (Fialin *et al.*, 2001). Друг подход е т.нар. “флангов” метод (Höfer *et al.*, 1994; 2000), който в голяма степен се основава на данни от теоретично пресметнати МО-диаграми.

При интерпретирането на емисионните FeL спектри на оксидите, освен енергиите и заселеността на валентните МО, трябва да се отчете и влиянието на нерадикационните преходи (Fialin *et al.*, 2000).

На фиг. 3 са показани спектри на поглъщане в оптичната област на прахови проби от природни дисперсни хематит и гьотит (Ganev *et al.*, 2004). Във високоспиновите d^5 -комплекси основен терм е синглетът 6S , който не се разцепва в кристално поле независимо от



Фиг. 2. Диаграма на валентните МО на $[\text{FeO}_6]^{9-}$. НОМО - $e_g\uparrow$, LUMO - $t_{2g}\downarrow$. Със стрелки са показани някои от основните емисионни и абсорбционни L- линии, както и преходът в оптичната област $t_{1u}\downarrow \rightarrow t_{2g}\downarrow$.



Фиг. 3. Оптични абсорбционни спектри на прахови проби от минералите хематит и гьотит, получени на спектрофотометър Perkin Elmer 330 със сфера на дифузно отражение. Стрелките показват най-интензивните абсорбционни пикове, съответстващи по енергия на преход $t_{1u}\downarrow \rightarrow t_{2g}\downarrow$, съгласно пресметнатата МО - диаграма.

симетрията. Отсъствието на други термове със секстен спин изисква всички d-d преходи в тези комплекси да са спин- и Лапорт-забранени, поради което обикновено те са много слаби по интензивност. В случая на Fe^{3+} те често са покрити от по-интензивните преходи с пренос на заряд от вида металлиганд, макар че последните в общия случай са с по-високи енергии от тези на d-d преходите. И в двата спектъра показани на фиг. 3, се наблюдава ефект на изглаждане на главните пикове (~ 1.4 eV, близка до прехода $t_{1u}\downarrow \rightarrow t_{2g}\downarrow$ съгласно МО-диаграмата на фиг. 2), като за линията на гьотита той е по-добре изразен. Това най-вероятно се дължи на морфоложките и размерни ефекти в наночастиците, изграждащи тези минерали (Ganev *et al.*, 2004).

Комплексите с шесторна координация в редица случаи имат значителни изкривявания и симетрията им често може да се различава значително от октаедричната. В случай на тетрагонално изкривяване, октаедърът се разтяга (или свива) по ос от четвърти порядък, което води до понижаване на симетрията $O_h \rightarrow D_{4h}$ (фиг. 1). Направените DFT-пресмятания на енергиите на молекулните орбитали за $[FeO_6]^{9-}$ - кластери с D_{4h} симетрия, отличаваща се с $\sim 0.1\text{\AA}$ от октаедричната, показват отклонения в енергиите на валентните орбитали с ~ 0.5 eV.

Изводи

Основна роля в геохимията на желязото има неговата окислително-редукционна реакция $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$, която е обект на изследване с редица спектроскопски методи, като EMP, XPS, EELS, UV-Vis спектроскопия и др. Получените за железни оксиди спектроскопски данни (Ma *et al.*, 1993; Höfer *et al.*, 1994; 2000; Fialin *et al.*, 2001; 2004) успешно могат да бъдат количествено интерпретирани в термините на МО-теорията, която е мощен квантовохимичен метод за пресмятане на

енергетичните нива във валентната зона. Това в още по-голяма степен се налага в случаите, когато обект на изследване са комплексни твърди разтвори (Albe, Chodos, 1970), които могат да включват комбинации от преходни елементи в различни структурни позиции. Една от основните трудности обаче е сложният характер на Fe-O връзката, изразяващ се в размиване на енергиите и пространственото разпределение на орбиталите във валентната зона. Това налага условието за достигане на висока разделителна способност при получаването на експерименталните спектроскопски данни, често гранична в рамките на съответният метод. Нарушенията на симетрията в близкия порядък, особено в случаите на финодисперсни минерали, водят до съществени промени в енергетичната диаграма на валентните молекулни орбитали. Това поражда необходимостта от съвместното прилагане както на теоретични, така и на взаимно допълващи се експериментални структурни и спектроскопски методи в процеса на изследване.

Литература

- Albee, A., A. Chodos. 1969. Semiquantitative electron microprobe determination of Fe^{2+}/Fe^{3+} and Mn^{2+}/Mn^{3+} in oxides and silicates and its application to petrologic problems. - *American Mineralogist*, 55, 491-501.
- Englman, R. 1972. *The Jahn-Teller effect in molecules and crystals. An historical note.* - Wiley-Interscience, New York.
- Fialin, M., C. Wagner, N. Metrich, E. Humler, L. Galois, A. Bezos. 2001. $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ vs. FeL_{α} peak energy for minerals and glasses: Recent advances with the electron microprobe. - *American Mineralogist*, 86, 456-465.
- Fialin, M., A. Bezos C. Wagner, V. Magnien, E. Humler. 2004. Quantitative electron microprobe analysis of $Fe^{3+}/\Sigma Fe$: Basic concepts and experimental protocol for glasses. - *American Mineralogist*, 89, 654-662.
- Ganev V., M. Tarassov, L. Konstantinov, O. Petrov. 2004. Structure and valent states of Fe in nano-meter sized iron oxides. - *Nanoscience & Nanotechnology*, 4, 21-23.
- Höfer, H., G. Brey, B. Schulz-Dobrick and R. Oberhansli. 1994. The determination of the oxidation state of iron by the electron microprobe. - *European Journal of Mineralogy*, 6, 407-418.
- Höfer, H., S. Weinbruch, C. McCammon, G. Brey. 2000. Comparison of two electron probe microanalysis techniques to determine ferric iron in synthetic wustite samples. - *European Journal of Mineralogy*, 12, 63-71.
- Ma, Y., P. Johnson, N. Wassdahl, J. Guo, P. Skyyt, J. Nordgren, S. Kevan, J. Rubensson, T. Boske, W. Eberhardt. 1993. Electronic structures of $\alpha-Fe_2O_3$ and Fe_3O_4 from O K-edge absorption and emission spectroscopy. - *Physical Review B*, 48, 2109-2111.
- O'Nions, R., D. Smith. 1971. Investigations of the $L_{II,III}$ X-ray emission spectra of Fe by electron microprobe. Part 2. The $Fe L_{II,III}$ spectra of Fe and Fe-Ti oxides. - *American Mineralogist*, 56, 1452-1463.
- Straatsma, T., E. Apra, T. Windus, M. Dupuis, E. Bylaska, W. de Jong, S. Hirata, D. Smith, M. Hackler, L. Pollack, R. Harrison, J. Nieplocha, V. Tipparaju M. Krishnan; E. Brown, G. Cisneros, G. Fann, H. Fruchtl, J. Garza, K. Hirao, R. Kendall, J. Nichols, K. Tsemekhman, M. Valiev, K. Wolinski, J. Anchell, D. Bernholdt, P. Borowski, T. Clark, D. Clerc, H. Dachsel, M. Deegan, K. Dyall, D. Elwood, E. Glendening, M. Gutowski, A. Hess, J. Jaffé, B. Johnson, J. Ju, R. Kobayashi, R. Kutteh, Z. Lin, R. Littlefield, X. Long, B. Meng, T. Nakajima, S. Niu, M. Rosing, G. Sandrone, M. Stave, H. Taylor, G. Thomas, J. van Lenthe, A. Wong, Z. Zhang. 2003. *NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 4.5*". Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352-0999, USA.