

## МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ СМЕЩЕНИЙ АТОМОВ ПРИ РАЗУПОРЯДОЧЕНИИ В КРИСТАЛЛАХ

В.И. Пономарев, Г.В. Широв

Кристаллы с динамическим или статическим разупорядочением отдельных атомов или фрагментов по нескольким очень близким позициям ячейки (в том числе и кристаллы с переменным составом) нередко обладают интересными свойствами.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) в силу особенностей метода дает средневзвешенное положение разупорядоченной единицы, т.е. полученные из РСА координаты такого атома заведомо неверны, так как определяют положение центра тяжести системы разупорядоченных атомов. Поэтому рассчитанные геометрические параметры не соответствуют физической реальности и требуют осторожной интерпретации или введения поправки на разупорядочение.

Ниже предлагается метод определения малых смещений атомов из среднего положения на основе анализа тепловых колебаний разупорядоченного атома при разных температурах.

Рассмотрим двухцентровый случай (рис. 1). Атом занимает с вероятностью  $\mu$  положение 1 и с вероятностью  $1-\mu$  положение 2. Очевидно, что при величине разнесения позиций  $\Delta\vec{r}$ , сравнимой с величиной среднеквадратичных тепловых колебаний атомов, экспериментально будут определяться координаты положения 3. Записав известное выражение структурной амплитуды  $F(\vec{S})$  [1] для двух атомов в позициях 1, 2 и проведя разложение в ряд Тейлора по  $(\vec{S}\Delta\vec{r})$  в гармоническом приближении, получим

$$F(\vec{S}) \approx f \text{Exp} \left[ 4\pi^2 \mu(1-\mu) \frac{(\vec{S}\Delta\vec{r})^2}{2} \right] \exp 2\pi(\vec{S}\vec{R}), \quad (1)$$

$$T(\vec{S}) = \exp \left[ -2\pi^2 \vec{S}^e B \vec{S}^p \right], \quad (2)$$

где  $\vec{S}^p$  — столбец  $(S_1, S_2, S_3)$ ,  $\vec{S}^e$  — строка  $(S_1, S_2, S_3)$  — компоненты вектора рассеяния  $\vec{S}$  в декартовой системе координат,  $B$  — матрица среднеквадратичных смещений атома. Выбирая ортогональную систему координат таким образом, чтобы одна из осей была направлена вдоль  $\Delta\vec{r}$ , получим выражение для среднеквадратичного смещения на это направление в следующем виде:

$$\langle u^2 \rangle = u_a^2 + \mu(1-\mu) \Delta r^2, \quad (3)$$

смысл которого очевиден из рассмотрения рис. 1. В выражении (3)  $u_a^2$  — среднеквадратичная амплитуда собственных колебаний атома, когда он находится в положении 1 или 2, второй член — дополнительное смещение, возникающее при разупорядочении. С понижением температуры первый член  $u_a^2$  линейно убывает (гармоническое при-

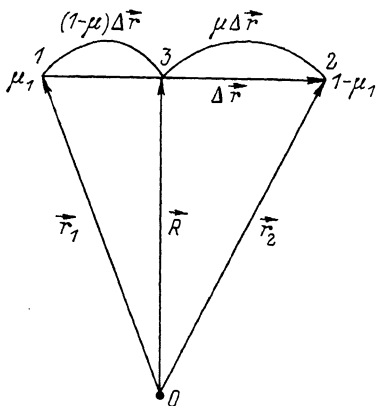


Рис. 1. Две близких позиции для одного атома (1 и 2), в РСА фиксируются как позиция 3. О – условное начало координат.

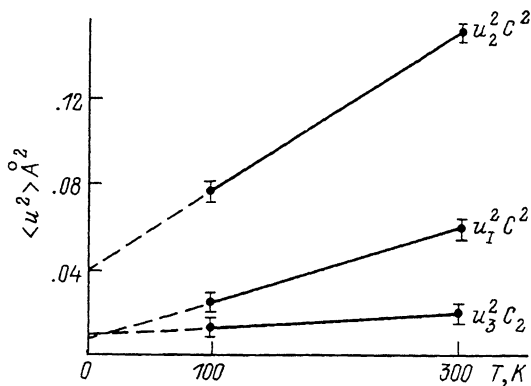


Рис. 2. Температурная зависимость тепловых колебаний атома углерода  $C_2$  вдоль некоторых направлений. Ордината прямой  $u_2^2 C_2^2$  при  $T=0K$  характеризует величину дополнительного смещения.

ближение), а второй член, если температура не изменяет значение  $\mu$ , остается постоянным. Таким образом, имея экспериментальные данные для двух температур и предполагая (или доказав) правомерность применения гармонического приближения, при экстраполяции прямой  $\langle u^2 \rangle = f(T)$  к  $T=0K$  на оси ординат, получаем величину  $\mu(1-\mu)\Delta r^2$  (рис. 2). Величина заселенности позиции  $\mu$  может быть независимо определена из РСА (например, по длинам

Атомы	$d, \text{Å}$		Атомы	$\omega, \text{Å}$	
	до по- правки	после поправки		до по- правки	после поправки
$C2-C61$	1.98	1.74	$CC1-C2-C62$	103	109
$C2-C62$	1.66	1.76	$CC1-C2-C63$	103	109
$C2-C63$	1.67	1.77	$CC2-C2-C63$	120	109

связей). Принимая во внимание получаемую из эксперимента анизотропию тепловых колебаний атомов (эллипсоиды тепловых колебаний), легко определить направление и величину дополнительного смещения. Последнее дает возможность ввести поправку на координаты и получить истинную геометрию окружения. В таблице приведены результаты такой операции для тетраэдрической группы  $CCl_3$  в соединении  $[Fe_3O(COOCCL_3)_6 \cdot 3CH_3OH] \times 1.5H_2O$ , где без поправок геометрия искажена до нереальности, а после введения поправки на дополнительное смещение длины связей  $C-Cl$  и валентные углы  $Cl-C-Cl$  стали близкими к стандартным (1.75Å; 109°).

### Л и т е р а т у р а

- [1] В а й н ш т е й н Б.К. Современная кристаллография. М.: Наука, 1979, т. 1, с. 226.

Поступило в Редакцию  
27 октября 1987 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 5 12 марта 1988 г.

### О РОЛИ НЕОДНОРОДНОГО УШИРЕНИЯ ВО ВРЕМЕННЫХ МЁССБАУЭРОВСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТАХ

В.В. Л о м о н о с о в, С.Б. С а з о н о в,  
П.Ф. С а м а р и н

В последние годы были выполнены эксперименты [1-4], в которых методом временной мёссбауэровской спектроскопии изучалась динамика во времени взаимодействия коротких, длительностью порядка времени жизни возбужденного состояния, волновых пакетов резонансного  $\gamma$ -излучения с резонансными средами. В этих экспериментах систематически наблюдалось отклонение интенсивности рассеянного мёссбауэровского излучения от теоретических расчетов.

Так, в работе [1] экспериментально изучалась временная зависимость интенсивности рассеянного излучения мёссбауэровского изо-