

**Государственное образовательное учреждение высшего образования
КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ**

И.В. Романова, И.А. Русанова, А.С. Семакин, А.С. Храмов

**Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом.
Рентгеноструктурный и рентгеноспектральный анализ.
(Методическое пособие к лабораторному практикуму
«Специальный физический практикум»)**

КАЗАНЬ 2019

УДК 539.26:543

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета ФГАОУВО
«Казанский (Приволжский) Федеральный Университет»*

*методической комиссии Института Физики
Протокол № 10 от 26 июня 2019 г.*

*заседания кафедры общей физики
Протокол № 11 от 21 июня 2019 г.*

Рецензент:

Научный сотрудник Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (КФТИ – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН) В.А. Шустов

Романова И.В., Русанова И.А., Семакин А.С., Храмов А.С.

Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом. Рентгено-структурный и рентгеноспектральный анализ. (Элементы теории, руководство и задания к лабораторным работам). Учебно-методическое пособие для студентов Института физики / И.В. Романова, И.А. Русанова, А.С. Семакин, А.С. Храмов // Казань: К(П)ФУ. - 2019.- 149 с.

Методическое пособие предназначено для студентов Института физики приступивших к изучению курсов «Физика конденсированного состояния», «Физика твердого тела», «Кристаллография и рентгеноструктурный анализ», «Рентгеноспектральный и рентгеноструктурный анализ». Может быть рекомендовано для студентов Института геологии и нефтегазовых технологий и Химического института им. А.М. Бутлерова, специализирующихся в области минералогии и химии твердого тела.

© Казанский университет, 2019

© РОМАНОВА И.В., РУСАНОВА И.А., СЕМАКИН А.С., ХРАМОВ А.С.
2019

Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
УСТРОЙСТВО РЕНТГЕНОВСКОГО ДИФРАКТОМЕТРА	7
Введение	7
1.1. Рентгеновские трубки	7
1.2. Получение и наблюдение дифракции рентгеновского излучения ...	8
1.3. Регистрация рентгеновских лучей	10
1.3.1. Вольт-амперная характеристика газового разряда. Режимы работы газоразрядных детекторов	12
1.3.2. Счетчик Гейгера-Мюллера	14
1.4. Описание экспериментальной установки	16
1.5. Техника безопасности в рентгеновской лаборатории	20
1.6. Практическая часть	20
Контрольные вопросы	26
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ВОЗБУЖДЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДИФРАЦИОННЫМ МЕТОДОМ	27
2.1. Рентгеновский спектр излучения	27
2.1.1. Непрерывный спектр рентгеновского излучения	27
2.1.2. Характеристический спектр рентгеновского излучения	29
2.2. Спектр поглощения рентгеновского излучения	32
2.3. Потенциал возбуждения рентгеновского характеристического излучения	35
2.4. Практическая часть	36
Контрольные вопросы	43
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛОВ КУБИЧЕСКОЙ СИНГОНИИ МЕТОДОМ ДЕБАЯ-ШЕРРЕРА (ПОРОШКА)	44
3.1. Элементы структурной кристаллографии. Условие Брэгга-Вульфа	44
3.2. Приготовление образцов	46
3.3. Получение и первичная обработка дифрактограмм	47
3.4. Разделение рефлексов, полученных от немонахроматического излучения	48
3.5. Индексирование порошковых дифрактограмм кристаллов кубической сингонии	50
3.6. Практическая часть	53
Контрольные вопросы	58
КАЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ	59
4.1. Чувствительность качественного фазового анализа	59

4.2.	Методика качественного фазового анализа.....	62
4.3.	Практическая часть	65
	Контрольные вопросы.....	79
	ПРИЛОЖЕНИЕ I. СПРАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	80
	Таблица П-1. Длины волн К-серии характеристического рентгеновского излучения.....	80
	Таблица П-2. Массовые коэффициенты ослабления	82
	Табл. П-2а. Массовые коэффициенты ослабления (μ_p) для линии K_α некоторых химических элементов ($\text{см}^2/\text{г}$).....	82
	Таблица П-2б. Массовые коэффициенты ослабления (μ_p) для линии K_β некоторых химических элементов ($\text{см}^2/\text{г}$)	84
	Таблица П-3. Правила погасаний для кубической сингонии	86
	Табл. П-4. Квадратичная форма для кубической сингонии.....	88
	Таблица П-5. Параметры элементарных ячеек некоторых химических элементов и соединений.....	91
	Таблица П-7. Межплоскостные расстояния и интенсивности линий на дифрактограммах некоторых соединений	94
	ПРИЛОЖЕНИЕ II. ГЛОССАРИЙ	100
	ПРИЛОЖЕНИЕ III. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	145
	ЛИТЕРАТУРА	147

Предисловие

Среди физических методов исследования вещества особую роль играют методы, связанные с использованием рентгеновских лучей. Эти лучи, открытые немецким физиком В.К. Рентгеном в 1895 г. (первый лауреат Нобелевской премии по физике, 1901 г.), получили широкое применение в различных областях науки и техники. С исследованием вещества с помощью рентгеновских лучей связано появление новой области науки – *рентгенографии*. В соответствии с характером применения рентгеновского излучения (РИ) рентгенография подразделяется на рентгеноструктурный и рентгеноспектральный (рентгенофлуоресцентный) анализы, и рентгеновскую дефектоскопию.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) основан на явлении дифракции рентгеновских лучей, открытом немецким ученым М. Лауэ в 1912 г. (лауреат Нобелевской премии, 1914 г.). Наряду с нейтроно- и электронографией, РСА является дифракционным методом, основанным на когерентном взаимодействии рентгеновского излучения с электронами вещества. Для исследования атомной структуры применяют излучение с длиной волны $\sim 1 \text{ \AA}$, то есть порядка размеров атомов. Методами РСА изучают металлы, сплавы, минералы, неорганические и органические соединения, полимеры, аморфные вещества, жидкости и газы, молекулы белков и нуклеиновых кислот и т.д. При этом определяют фазовый (качественный и количественный) состав, ориентацию и размеры кристаллитов и коллоидных частиц, строение аморфных материалов, атомную структуру кристаллов и другие свойства и характеристики вещества. С помощью РСА исследуют диаграммы состояния сплавов и распад пересыщенных твердых растворов, определяют внутренние напряжения, коэффициенты термического расширения. Рентгеновская дифракция позволяет изучать мозаичную структуру кристаллов, выявлять дислокации, определять размеры субструктурных составляющих и их разориентировку, тип субзеренных границ.

Рентгеноспектральный анализ (РСФА) основан на свойстве атомов испускать при облучении их быстрыми электронами или квантами характерное для каждого из них рентгеновское излучение, состоящее из небольшого числа спектральных линий. Методами рентгеноспектрального анализа изучается химический состав вещества.

Рентгеновская дефектоскопия основана на различной проникающей способности РИ, просвечивающего материалы различной толщины и плотности. Рентгеновский метод дефектоскопии обладает большой чувствительностью и универсальностью. Он позволяет выявлять различные неоднородности материалов: раковины, поры, трещины, непровары в сварных швах, инородные включения и т.д.

Из этого краткого перечисления областей применения рентгеновского излучения видно, какой широкий круг вопросов необходимо рассмотреть при детальном обсуждении взаимодействия РИ с веществом. Но ограниченность объемов курсов лекций и лабораторных практикумов «Физика конденсированного состояния», «Специальный физический практикум» обуславливает выборочность изложения материала. В данном пособии рассматриваются экспериментальные основы РСА, интерпретация полученных результатов с использованием теории рассеяния и поглощения рентгеновского излучения.

Устройство рентгеновского дифрактометра

Введение

Аппарат для рентгеноструктурных исследований представляет собой совокупность технических средств, необходимых для реализации используемого метода регистрации дифракционной картины, специальных условий эксперимента. В любом приборе, предназначенном для рентгеноструктурных исследований, можно условно выделить три составляющих. Первая обеспечивает получение, стабилизацию и регулировку интенсивности первичного рентгеновского излучения. Вторая предназначена для создания условий получения и наблюдения дифракции рентгеновского излучения на образце. Третья обеспечивает регистрацию и первичную обработку рассеянного (дифрагированного) РИ.

1.1. Рентгеновские трубки

В лабораторных условиях источником рентгеновского излучения является рентгеновская трубка (РТ). На рис.1 схематически изображены основные элементы РТ. В колбе рентгеновской трубки (4) создается высокий вакуум ($10^{-3} - 10^{-6}$ мм рт. ст.), чтобы исключить поглощение электронов газовой средой. Источником электронов является вольфрамовая спираль (5), нагреваемая током до температур, обеспечивающих термоэлектронную эмиссию. Напротив катода (6) укрепляется анод (7), изготовляемый из медной трубы с массивным дном, на которое наносится металлическое зеркало из того или иного металла. На катоде и аноде установлены специальные колпачки. Форма этих колпачков такова, что при подаче на них напряжения они образуют электростатическую линзу, которая сжимает исходящий из спирали поток электронов в узкий пучок и направляет на поверхность анодного зеркала. Так как при торможении электронов на поверхности анода выделяется большое количество тепла, то анод рентгеновской трубки, во избежание выхода из строя РТ, необходимо охлаждать. На рис. 1 представлена трубка непрерывного режима работы с принудительным охлаждением проточной водой или маслом (8). Чтобы упростить задачу охлаждения, анод трубки заземляется, а высокое напряжение отрицательной полярности (несколько десятков тысяч вольт) подается на катод (6). Для выхода из трубки рентгеновского излучения в металлическом корпусе (1), окружающем анод и поглощающем РИ, сделаны отверстия (окна) (2), закрытые тонкими пластинками из бериллия, который слабо поглощает рентгеновское излучение.

Под действием электрического поля между катодом и анодом электроны, испущенные катодом, ускоряются и приобретают кинетическую энергию

$E = mv^2/2$. В свою очередь:

$$E = mV^2 / 2 = eU \quad (1)$$

где e – заряд электрона, U – разность потенциалов электрического поля между катодом и анодом.

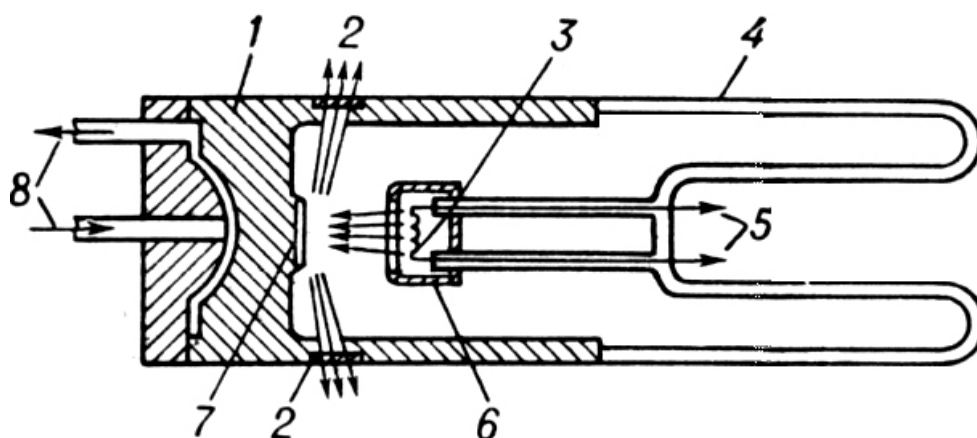


Рисунок 1. Устройство рентгеновской трубки: 1 – металлический корпус; 2 – выходные окна; 3 – нагревательный элемент; 4 – стеклянная колба; 5 – электропитание спирали; 6 – катод; 7 – анод; 8 – система охлаждения анода.

Процессы, приводящие к возникновению рентгеновского излучения, обусловлены торможением электронов в веществе анода из-за столкновений с атомами вещества.

Для питания рентгеновской трубки необходимы два источника: один из них обеспечивает нагрев катода трубки (5), второй создает разность потенциалов между анодом и катодом. Сила тока, проходящего через РТ, следовательно, и интенсивность рентгеновского пучка может регулироваться изменением тока накала катода. Напряжение между анодом и катодом рентгеновской трубки регулируется изменением напряжения, подаваемого на первичную обмотку высоковольтного трансформатора, во вторичную цепь которого включена РТ. Элементом, выпрямляющим ток во вторичной цепи, может служить как сама трубка, так и включенный специально для этой цели высоковольтный кенотрон.

1.2. Получение и наблюдение дифракции рентгеновского излучения

Устройствами, в которых непосредственно осуществляется дифракция рентгеновских лучей на образце и регистрируется дифракционная картина, являются рентгеновская камера (при регистрации на фотопленку) или гониометрическое устройство, если детектором излучения является счётчик квантов. Рентгеновским гониометром называют часть дифрактометра, которая позволяет регистрировать угловое положение

образца относительно первичного излучения и направление рассеянных лучей. *Гониометрическое устройство рентгеновское* (ГУР) включает в себя крепежные механизмы образца и регистрирующего устройства. ГУР – это сложное комбинированное устройство, которое включает в себя механическую, оптическую и электронную системы, обеспечивающие высокую точность юстировки рентгенооптической схемы, измерения углов между исходящим из рентгеновской трубки первичным РИ, образцом и счетчиком рассеянного рентгеновского излучения.

Дифракционная картина регистрируется на многих моделях дифрактометров последовательно в каждой точке наблюдения, а не одновременно во всем диапазоне углов. Поэтому, интенсивность первичного пучка должна быть большой и стабильной во времени, а схема регистрации – фокусирующей, чтобы увеличить интенсивность рассеянного излучения в каждой точке наблюдения.

В большинстве случаев используется схема фокусировки по Брэггу-Брентано (рис. 2). Она конструктивно проще других и допускает вращение образца в собственной плоскости для устранения эффекта крупнозернистости (*текстуры*).

Плоский образец помещают в держатель таким образом, чтобы его поверхность находилась на оси вращения гониометра. На гониометре щель S_1 источника излучения F и щель S_2 счетчика C располагаются на одной окружности радиусом R_G (R_G – радиус гониометра), в центре которой находится плоский образец P . Условие фокусировки, как видно из рис. 2, будет соблюдаться, если щели S_1 , S_2 и плоскость образца находятся на одной окружности. Радиус фокусирующей окружности $r_\phi = R_G / (2 \sin \theta)$ меняется при изменении угла отражения θ , и для точной фокусировки образец следует гнуть по окружности фокусировки радиуса r_ϕ . Так как это практически невыполнимо, используют плоский образец, поверхность которого остается при вращении образца касательной к окружности фокусировки. Поэтому условие фокусировки выполняется приближенно. Для этого достаточно установить плоскость образца при $\theta = 0^\circ$ вдоль первичного пучка, а при изменении положения счетчика поворачивать образец на угол θ , в два раза меньший угла поворота счетчика. Таким образом, для сохранения условия фокусировки, счетчик C , при вращении образца с угловой скоростью ω , должен перемещаться со скоростью 2ω .

Отступление от идеальной фокусировки будет тем большим, чем больше горизонтальная расходимость (в плоскости окружности фокусировки) первичного пучка, которая регулируется изменением ширины щели S_1 . Вертикальная расходимость (в плоскости, перпендикулярной к окружности фокусировки) ограничивается *щелями Соллера* – набором тонких металлических пластинок, расположенных на малом расстоянии параллельно друг другу.

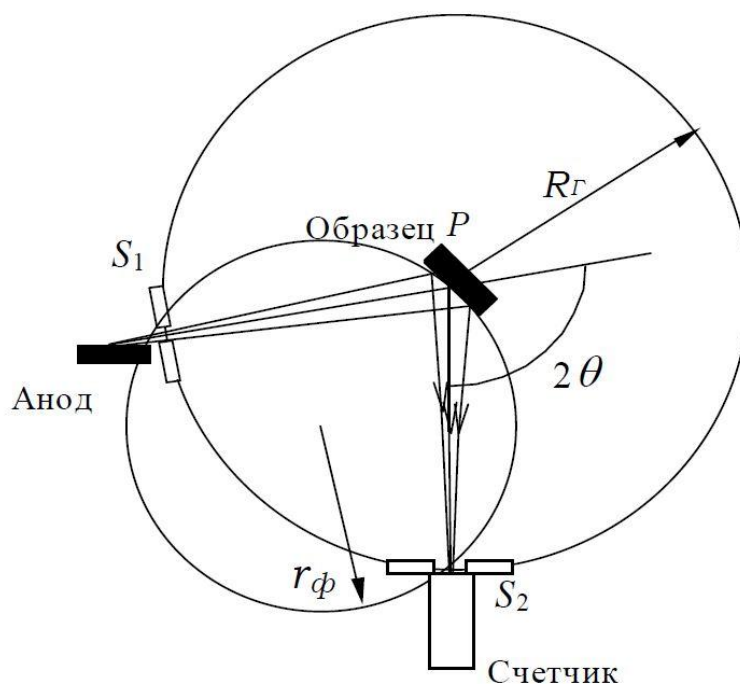


Рисунок 2. Схема фокусировки по Брэггу-Брентано.

Особенностью фокусировки по Брэггу-Брентано является то, что в отражающем положении при регистрации дифракционного максимума оказываются только те кристаллы, кристаллографические плоскости которых параллельны поверхности образца.

1.3 Регистрация рентгеновских лучей

Наиболее распространенными методами регистрации рентгеновского излучения являются *фотографический* и *ионизационный*.

Фотографический метод регистрации позволяет наблюдать одновременно всю дифракционную картину, что, безусловно, является достоинством этого метода. Для получения *рентгенограмм* (дифракционная картина, зарегистрированная на фотопленку) используют рентгеновские камеры. Устройство этих камер обеспечивает установку образца и фотопленки в необходимом положении относительно первичного РИ. Однако трудоемкость получения и обработки рентгенограмм, в частности фотопленки, невысокая точность измерения интенсивности и профиля линий дифракционных максимумов существенно уменьшают удобства его применения. Основным недостатком этого метода, является то, что первичная информация о дифракции РИ не может быть представлена в цифровом виде и, следовательно, ее невозможно использовать для компьютерной обработки. Поэтому сегодня фотографический метод регистрации используется фактически только в рентгеновской дефектоскопии.

В абсолютном большинстве современных исследований, связанных с

дифракцией рентгеновского излучения, применяется ионизационный метод регистрации. То есть для регистрации рассеянного излучения используют счетчики ионизирующего излучения (ИИ), такие как счетчик Гейгера-Мюллера, сцинтилляционный счетчик, пропорциональный счетчик, позиционно-чувствительный детектор и др. При ионизационном методе регистрации дифракционная картина регистрируется последовательно, а не одновременно, как в фотографическом методе. Этот метод обеспечивает быстрое получение дифракционной картины (*дифрактограммы*), наиболее точное определение положения и интегральной интенсивности дифракционного максимума (*рефлекса*), диффузного фона и т.д.

Рентгеновские аппараты, на которых реализован ионизационный метод регистрации, называются *дифрактометрами*. В дифрактометрах, на которых выполняются лабораторные работы практикума по специальному физическому практикуму, используются газонаполненные детекторы, а именно счетчик Гейгера-Мюллера.

Газонаполненные детекторы обладают хорошей чувствительностью к излучениям разных видов, просты и дешевы в изготовлении. Такой счетчик обычно представляет собой тонкостенную цилиндрическую камеру из стекла, покрытую изнутри тонким слоем металла. По оси камеры натянута металлическая нить (рис. 3). Камера чаще всего заполняется инертным газом с небольшим примесью (CH_4 , Cl , пары спиртов). Нить служит анодом, стенки камеры – катодом.).

На рис. 3 изображена схема включения детектора в электрическую цепь. Нить – анод, присоединена к источнику высокого напряжения U через нагрузочное сопротивление R . Квант попадает в счетчик и ионизирует атомы газа. След из положительных ионов и электронов, созданный в газе частицей, разрушается электрическим полем. Электроны устремляются к аноду, ионы – к катоду, создавая импульс тока в цепи и импульс напряжения DV на сопротивлении R . Этот импульс напряжения через конденсатор C подается на вход измерительной аппаратуры. Емкость $C_{\text{сч}}$ – емкость самого датчика плюс входная емкость электронной схемы.

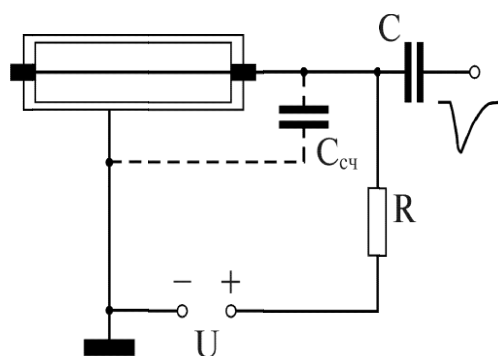


Рисунок 3. Схема включения газоразрядного детектора.

1.3.1. Вольт-амперная характеристика газового разряда. Режимы работы газоразрядных детекторов

Газовым разрядом называется ионизационный ток, проходящий через газ. Вольт-амперная характеристика (ВАХ) газового разряда показывает зависимость ионизационного тока или амплитуды импульса V от напряжения на электродах U при постоянной интенсивности ионизирующего излучения (рис. 4). На первом участке, от 0 до U_1 , ток пропорционален напряжению. Этот участок называется областью закона Ома. В этой области не все образовавшиеся ионы достигают электродов. Часть положительных ионов и электронов при столкновениях между собой рекомбинируют. С увеличением напряжения растет скорость направленного движения ионов. Поэтому вероятность рекомбинации стремится к нулю и на электроды попадает больше ионов и электронов.

На втором участке напряжений, от U_1 до U_2 , ионизационный ток практически постоянен, так как почти все ионы первичной ионизации собираются на электродах, а других источников зарядов в газе нет. Эта часть ВАХ называется областью насыщения, а ток - током насыщения. В этом интервале напряжений работают *ионизационные камеры*.

При напряжениях $U > U_2$ ионизационный ток возрастает с увеличением U , поскольку возникает эффект вторичной ионизации. Напряженность электрического поля в датчике обратно пропорционально расстоянию от анода-нити. В непосредственной близости от нити напряженность поля возрастает настолько, что электрон, попавший в эту область, приобретает на пути между двумя столкновениями кинетическую энергию, достаточную для ионизации атомов газа. Электроны вторичной и первичной ионизаций в последующих столкновениях ионизируют другие атомы. Происходит лавинообразное размножение зарядов.

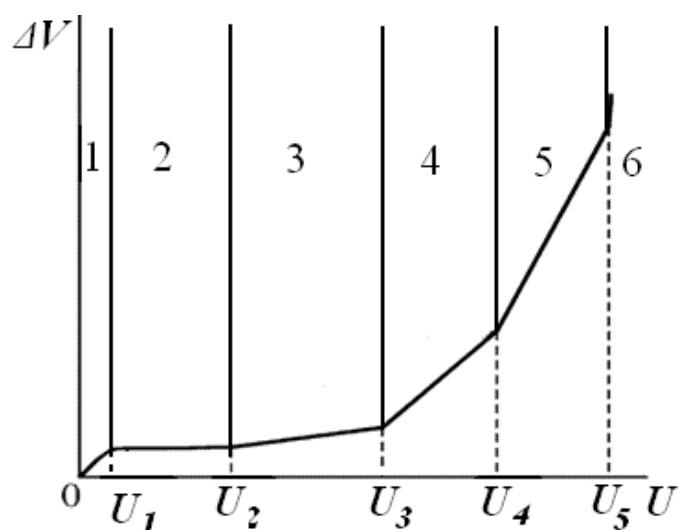


Рисунок 4. Вольт-амперная характеристика газового разряда: 1 – омическая область, 2 – область насыщения, 3 – область пропорционального усиления, 4 – область ограниченной пропорциональности, 5 – область Гейгера- Мюллера, 6 – область пробоя.

После попадания лавины электронов на анод газовый разряд не заканчивается. Нейтральные молекулы газа, возбужденные в лавине при соударениях с электронами, испускают фотоны. При нейтрализации положительных ионов на катоде также образуются фотоны. Часть образовавшихся в обоих случаях квантов имеют энергию, достаточную для вырывания из катода фотоэлектронов, которые начинают двигаться к нити. Так возникает вторая, третья и т. д. лавины (после первичного разряда). Временная задержка между разрядами определяется, в основном, временем движения ионов от нити к катоду ($\sim 10^{-4}$ с).

Пусть ξ – вероятность выбивания из катода фотоэлектрона для одной ионной пары в первичной лавине, m_1 – число ионных пар в первичной лавине, N_0 – число первичных лавин (число первичных ионных пар, образуемых в газе частицей). Тогда из катода будет выбито $N_0 \xi m_1$ фотоэлектронов. Каждый фотон дает начало новой лавине, в которой образуется столько же ионных пар m_1 , как и от первичного электрона. Количество ионных пар во всех вторичных лавинах будет равно $m_1(\xi N_0 m_1) = N_0 \xi m_1^2$, а в n -ой – $N_0 \xi^{n-1} m_1^n$. Общее число ионных пар во всех лавинах будет равно $N = \sum_{n=1}^{\infty} N_0 \xi^{n-1} m_1^n$. Этот ряд представляет собой геометрическую прогрессию со знаменателем ξm_1 . Если $\xi m_1 > 1$, то сумма ряда бесконечна. Это означает, что в газе возникает незатухающий газовый разряд.

Вероятность ξ обычно невелика ($\xi \approx 10^{-4}$), так что при не очень высоких рабочих напряжениях (от U_2 до U_3 на рис. 4) величина $\xi m_1 < 1$. В этом случае в последующих лавинах образуется меньше ионных пар, чем в предыдущих, и газовый разряд затухает со временем. Число N при этом имеет конечное значение, равное сумме убывающей геометрической прогрессии:

$$N = N_0 \frac{m_1}{1 - \xi m_1} = AN_0 \quad (2)$$

Множитель $A = m_1 / (1 - \xi m_1)$ называется коэффициентом газового усиления.

Если ионные облака, возникающие в лавинах, не изменяют существенно электрического поля в детекторе, то значения m_1 , ξ , и A не будут зависеть от первичной ионизации. Область напряжений $U_2 < U < U_3$, где это условие выполняется, называется *областью пропорционального усиления*. В этой области работают *пропорциональные счетчики*. Их основным достоинством является возможность измерения энергии частиц, так как величина импульса пропорциональна первичной ионизации и, следовательно, энергии частицы. С повышением напряжения U коэффициент газового усиления A изменяется по нелинейному закону

от 1 до $10^2 \div 10^4$.

В области напряжений $U > U_3$ плотность ионного облака становится более значительной. Электроны первичных лавин собираются анодом за время порядка 10^{-6} с, положительные ионы за это время смещаются незначительно и образуют вокруг нити облако, которое снижает напряженность поля вблизи нити и уменьшает величину A . Таким образом, коэффициент A оказывается зависимым от величины первичной ионизации, причем, чем больше последняя, тем меньше коэффициент газового усиления.

Область $U_3 < U < U_4$ носит название области *ограниченной пропорциональности*.

В области $U > U_4$ величина $m_1 \xi > 1$ и разряд становится незатухающим. Специальные меры для гашения разряда позволяют, однако, сделать его импульсным. Эта область напряжений (от U_4 до U_5) носит название области Гейгера-Мюллера.

Выше этой области ($U > U_5$) происходит самопроизвольный пробой газа, и разряд становится неуправляемым.

1.3.2. Счетчик Гейгера-Мюллера

В области Гейгера-Мюллера газовый разряд является незатухающим, но остается вынужденным, то есть самопроизвольного пробоя газа не происходит. В этой области становится существенной ионизация атомов газа ультрафиолетовыми фотонами ($\lambda \sim 1000 \text{ \AA}$), возникающими при ударном возбуждении в лавине. Этот процесс приводит к быстрому образованию электронно-ионных лавин вблизи нити вдоль всей ее длины. Кроме того, число образуемых таким образом лавин так велико, что развитие разряда почти не зависит от величины первичной ионизации. Газовый разряд охватывает одинаково весь объем вблизи нити счетчика при появлении в газе и одной, и нескольких тысяч ионных пар. Коэффициент газового усиления A достигает 10^{10} , а амплитуда импульса $\Delta V \sim 1 \div 10 \text{ В}$.

Для нормальной работы счетчика Гейгера-Мюллера необходимо оборвать газовый разряд сразу же после первого основного разряда. Тогда появлению заряженной частицы в газе будет соответствовать один импульс напряжения.

В несамогасящихся счетчиках газовый разряд гасится выбором постоянной времени $\tau = RC$, чтобы она на два порядка превышала время движения положительных ионов от анода к катоду. После начала газового разряда напряжение на сопротивлении R падает настолько, что U на аноде становится меньше порогового U_n (напряжение, при котором газовый разряд охватывает всю область вдоль нити). Такое напряжение анода

поддерживается примерно 10^{-2} с. Положительные ионы первой лавины подходят к катоду через 10^{-4} с, затем в газе появляются фотоэлектроны. Так как $U < U_n$, то в газе протекает затухающий газовый разряд. В течение 10^{-2} с газовый разряд в счетчике затухает, и счетчик снова может зарегистрировать заряженную частицу. Разрешающее время несамогасящихся счетчиков большое и составляет $10^{-2} \div 10^{-3}$ с. Поэтому их используют для регистрации небольших потоков частиц.

В быстрых самогасящихся счетчиках разряд гасится внутри самого счетчика. Для этого к основному газу (аргон, неон, гелий и др.) добавляют примесь органических (CH_4 , этилен, метилен, пары спирта) или галогенных (Cl_2 , Br_2 , I_2) молекул. Молекулы газов-добавок имеют более низкие потенциалы ионизации по сравнению с основными газами. Положительные ионы, сталкиваясь с молекулами примесей, отнимают у них электроны и нейтрализуются. Образовавшиеся ионы газа-примеси не в состоянии выбить электроны с катода. Кроме того, молекулы примесей поглощают ультрафиолетовое излучение, но не испускают фотоэлектроны, а диссоциируют на радикалы (органические молекулы) или атомы (галогены). За один газовый разряд в счетчике диссоциирует около 10^{10} примесных молекул.

Разрушение органических молекул необратимо и ведет к ограничению срока службы счетчика. Галогенные счетчики лишены этого недостатка, так как атомы галогена вновь объединяются в молекулы. Вторым их преимуществом является низкое рабочее напряжение (~ 400 В).

Разрешающее время самогасящихся счетчиков Гейгера-Мюллера составляет $10^{-4} \div 10^{-6}$ с.

Счетная характеристика представляет собой зависимость скорости счета от приложенного напряжения при постоянной интенсивности ионизирующего излучения (рис. 5).

При напряжениях на счетчике $U < U_4$ (рис. 4) импульсы имеют различную амплитуду. Регистрирующая электронная аппаратура обладает определенным порогом чувствительности и регистрирует только те импульсы, амплитуда которых выше этого порога. С ростом напряжения на счетчике число таких импульсов возрастает (участок AB на рис. 5).

В области Гейгера-Мюллера $U_4 < U < U_5$ (рис. 4) каждая ионизирующая частица вызывает импульс с амплитудой, достаточной для регистрации его электронной аппаратурой. На участке BC (рис. 5) у идеального счетчика скорость счета не зависит от U и определяется числом частиц в потоке ионизирующего излучения. В реальных детекторах наблюдается некоторый рост числа зарегистрированных импульсов при увеличении U . Это объясняется тем, что с ростом напряжения растет число двойных импульсов. Регистрирующая схема с большой разрешающей способностью считает отдельно каждый компонент двойного импульса, вследствие чего с ростом напряжения скорость счета несколько

возрастает. Область напряжений, где скорость счета остается почти неизменной, называется «плато» счетчика. Плато является рабочей областью напряжений, при которых производятся измерения. У хороших счетчиков плато простирается на 100÷200 В, а увеличение скорости счета при напряжении U_c по сравнению с U_g составляет несколько процентов.

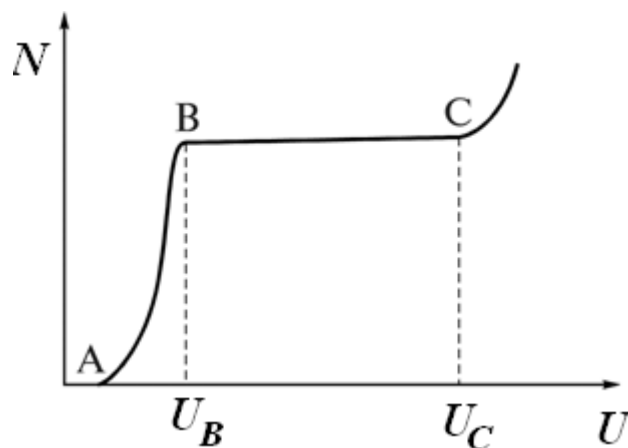


Рисунок 5. Счетная характеристика счетчика Гейгера-Мюллера.

В самогасящихся счетчиках, по мере распада многоатомных молекул газа - наполнителя, счетная характеристика постепенно ухудшается: уменьшается протяженность плато и увеличивается его наклон. Кроме того, в результате изменений в составе газовой смеси и повышения давления вследствие распада молекул с течением времени, плато счетчика сдвигается в сторону более высоких напряжений. Поэтому, при эксплуатации счетчиков следует время от времени проверять их счетную характеристику с тем, чтобы правильно устанавливать рабочее напряжение. Величину последнего выбирают на середине плато.

Счетчики Гейгера-Мюллера бывают двух типов: цилиндрические и торцевые. В цилиндрический счетчик частица попадает через его стенку, которая не может быть слишком толстой. В торцевом счетчике, для входа частиц имеется окно в его торце, закрытое тонкой слюдяной, металлической или полимерной пленкой.

1.4. Описание экспериментальной установки

Для выполнения лабораторных работ на практикуме «Специальный физический практикум» используется рентгеновский аппарат марки LD Didactic (рис. 6).

Рассмотрим более детально отдельные узлы дифрактометра.

На рис. 7 показана контрольная панель, состоящая из дисплея и кнопок управления. Кнопками (три группы - b3, b4, b5, рис. 7) можно включить

нужные опции, изменение значений которых осуществляется при помощи ручки ADJUST (b2, рис. 7) и показывается на дисплее (b1, рис. 7).

Вертикальная группа кнопок b3 (сверху вниз):

U – высокое напряжение, пределы изменения $0 \div 35$ кВ, шаг - 0,1 кВ;

I – эмиссионный ток, пределы изменения $0 \div 1$ мА, шаг - 0,01 мА;

Δt – время измерения, пределы изменения $1 \div 9999$ с, шаг – 1 с;

$\Delta\beta$ – шаг сканирования угла θ , минимальный шаг - $0,1^\circ$;

β_{LIMITS} – предельные значения угла θ в градусах, при одном нажатии указывается нижнее значение, при двух - верхнее.

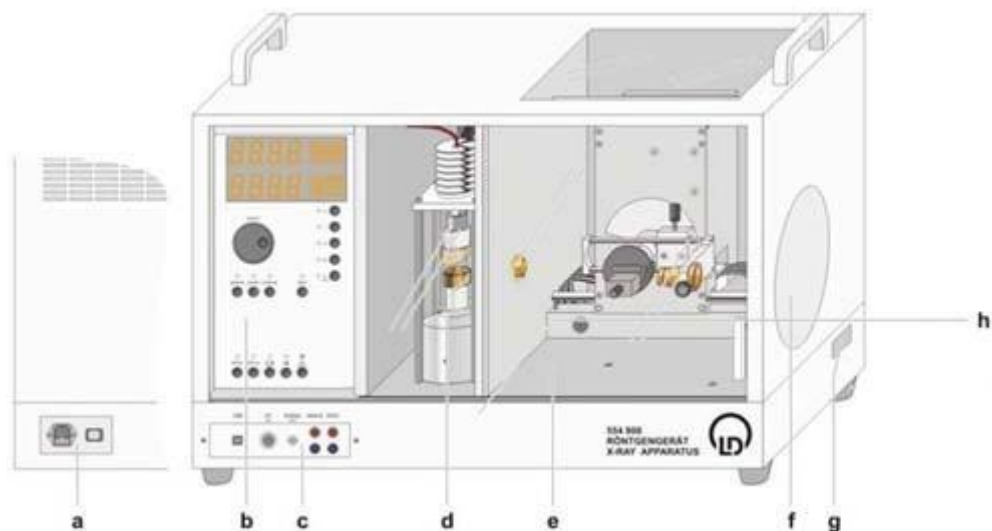


Рисунок 6. Внешний вид рентгеновского аппарата LD Didactic: а – панель электропитания; б – контрольная панель; с – панель соединений; d – камера с рентгеновской трубкой; е – экспериментальная камера; f – флюоресцирующий экран; g – свободный канал; h – затвор.

Верхняя горизонтальная группа кнопок b4 (слева направо):

SENSOR – поворот детектора на нужный угол (в градусах), минимальный шаг - $0,1^\circ$;

TARGET – поворот образца на нужный угол (в градусах), минимальный шаг - $0,1^\circ$;

COUPLED – одновременный поворот детектора и образца на нужный угол (в градусах) в отношении 2:1, минимальный шаг - $0,1^\circ$;

ZERO – возвращает счетчик и образец в начальное положение (0°).

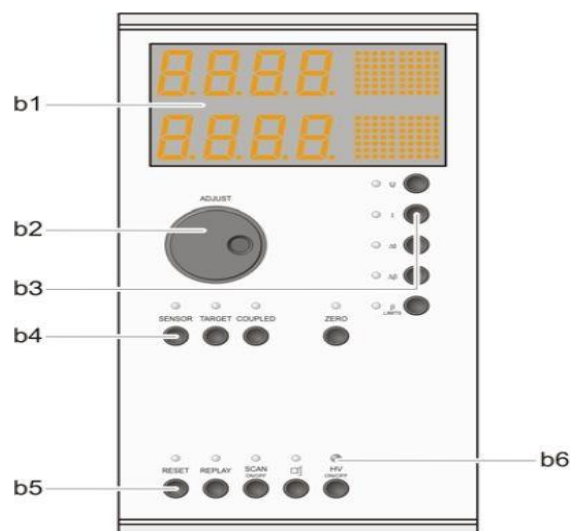


Рисунок 7. Контрольная панель дифрактометра: b1 – дисплей; b2 - регулятор параметров; b3 – вертикальная группа кнопок; b4 - верхняя горизонтальная группа кнопок; b5 – нижняя горизонтальная группа кнопок; b6 - световые индикаторы включения (выключения) соответствующих опций.

Нижняя горизонтальная группа кнопок b5 (слева направо):

RESET – возвращает детектор и образец в начальное положение, также сбрасывает все параметры до начальных значений;

REPLAY – позволяет, используя ручку ADJUST, вывести значения измерений при разных углах на дисплей аппарата;

SCAN ON/OFF – сообщает о запуске сканирования, и что условия безопасности соблюдены;

::) - акустический индикатор включения (выключения) счетчика;

HV ON/OFF - сообщает о включении высокого напряжения, и что условия безопасности соблюдены.

На рис. 8 изображена камера с рентгеновской трубкой. В лабораторном дифрактометре используется воздушное охлаждение РТ (d1, d3, рис. 8). В целях безопасности, камера с рентгеновской трубкой закрывается стеклянной дверкой d7, которая автоматически блокируется при включении высокого напряжения.

На рис. 9 представлена вторая и третья составляющие дифрактометра (см. Введение, 1.2, 1.3). На гониометрическом круге e3 закреплены держатель образца e2 и детектор e4. Угловая скорость счетчика в два раза больше угловой скорости образца (фокусировка по Брэггу-Брентано, см. 1.2). Первичное излучение попадает на образец через коллиматор e1, который формирует поток квантов. В целях безопасности раздвижная дверка e5 автоматически блокируется при включении высокого напряжения.

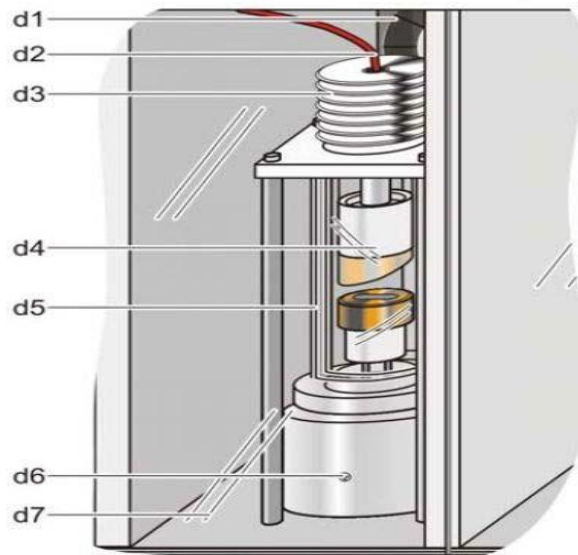


Рисунок 8. Камера с рентгеновской трубкой: d1 - вентилятор; d2 - кабель высокого напряжения; d3 - радиатор; d4 - рентгеновская трубка; d5 - механическая защита РТ; d6 — крепление трубки; d7 — стеклянная дверка.

Сигнал со счетчика поступает в ноутбук, где фиксируется интенсивность рассеянного излучения в зависимости от угла между первичным пучком РИ и плоскостью образца (β). Компьютер не только регистрирует информацию, но и управляет работой всего прибора в целом, при наличии соответствующих программ он также позволяет обрабатывать полученные дифрактограммы.

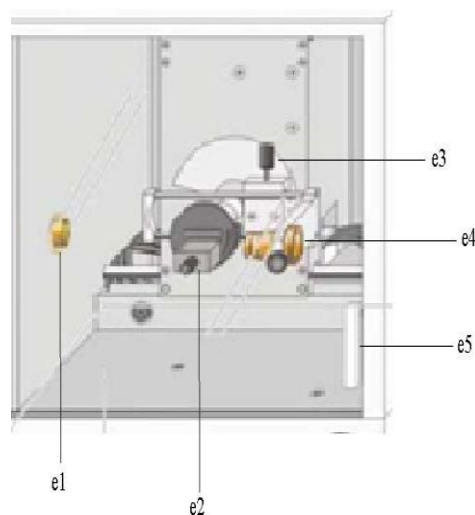


Рисунок 9. Экспериментальная камера: e1 – коллиматор с монохроматором; e2 - держатель образца; e3 - гониометрический круг; e4 - счетчик Гейгера-Мюллера; e5 – дверка из свинцового стекла.

1.5. Техника безопасности в рентгеновской лаборатории

Безопасные условия работы обеспечиваются защитными устройствами аппаратуры и строгим выполнением работающими необходимых правил.

Организационно-технические мероприятия включают:

- а) правильную установку аппарата и дополнительных устройств для защиты от облучения в соответствии с особенностями эксплуатации аппаратуры в данной лаборатории;
- б) определение с помощью дозиметров безопасных зон и зон повышенной опасности возле аппарата;
- в) периодический дозиметрический контроль;
- г) составление рабочих инструкций по работе, включающих правила техники безопасности и мероприятия при аварийной обстановке;
- д) специальное обучение и периодическое проведение профосмотра персонала.

Работа на аппаратах с отключенными или снятыми защитными устройствами запрещена.

При работе с рентгеновскими аппаратами имеется опасность поражения электрическим током и ИИ. Защита от поражения электрическим током обеспечивается защитными ограждениями и системой блокировок. Однако следует иметь в виду, что блокировочные устройства (дверцы и пр.) разрывают цепь высоковольтного питания и разряжают емкости в высоковольтной схеме, но при этом обычно не происходит обесточивания цепей низкого напряжения (220 – 380 В).

Современные рентгеновские трубки дают весьма значительную интенсивность излучения: у выходного окошка трубки она может достигать порядка 10^5 Гр/с. Окошко должно быть закрыто специальной задвижкой. Установка образца на ГУРе при включенной РТ не допускается. Схема измерений и защиты дифрактометра должны исключить попадание под прямой рентгеновский пучок различных органов человеческого тела.

1.6. Практическая часть

Работа №1. Сравнительный анализ спектра от времени экспозиции

Цели и задачи:

- Запись рентген-энергетического спектра при разных временах экспозиции;
- Сравнительный анализ рентген спектров.

Экспериментальная установка

Рентгеновский аппарат марки LD Didactic, рентгеновская трубка с медным анодом, гониометр, торцевой счетчик ионизирующего излучения с кабелем, кюветка для образца, шпатель, пестик длиной 100 мм, фарфоровая ступка, ноутбук.

Подготовительные работы

- Установите гониометр в экспериментальную камеру. Установите гониометр в крайнее левое положение и используйте всю длину крепления датчика
- Установите никелевый фильтр на коллиматор для монохроматизации рентгеновского излучения. Фильтр должен быть установлен на левой стороне коллиматора, лицом к трубке, а не на правой стороне, что приведет к возникновению в экспериментальной камере широкого рассеянного излучения;
- Для приготовления образца используйте ступку и пестик. Соль тщательно растирается в ступке до мелкозернистого однородного вещества;
- Не готовьте много порошка за один раз, так как это займет много времени;

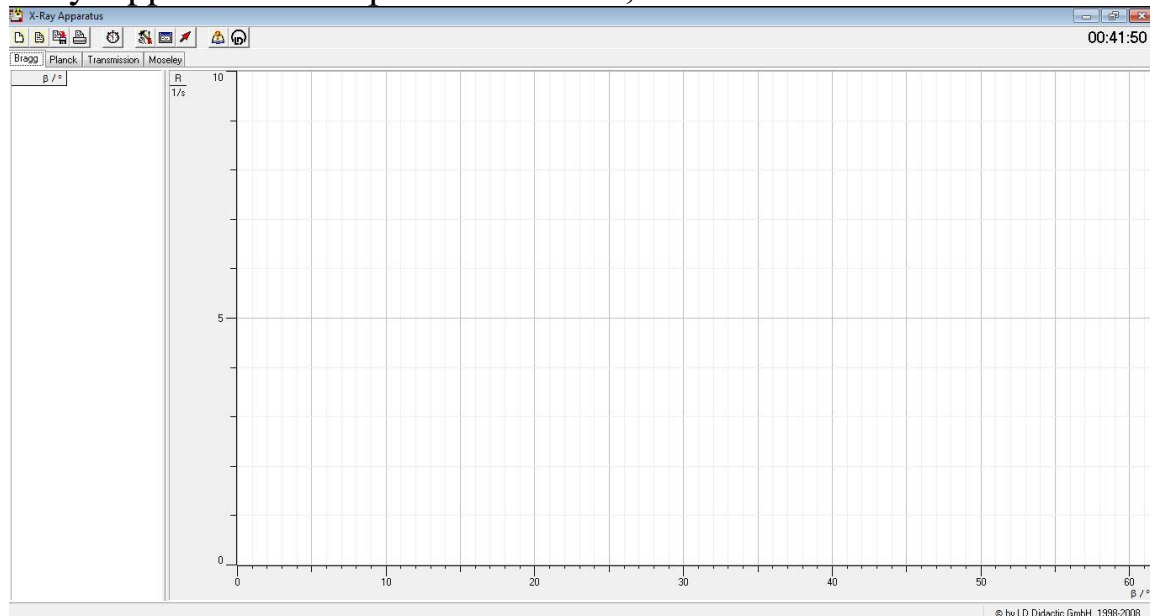
Примечание: Плохо растертое вещество может дать дифрактограмму, на которой интенсивности линий будут совершенно отличаться от интенсивностей для поликристаллического образца; также может произойти сдвиг максимума рефлекса, что затруднит определение параметров элементарной ячейки и увеличит экспериментальную ошибку.

- Кюветка состоит из прочной алюминиевой рамки и пластинки. Положите рамку на пластинку, заполните порошком полученное углубление. Установите кюветку на экспериментальный столик и зафиксируйте.


Проведение эксперимента

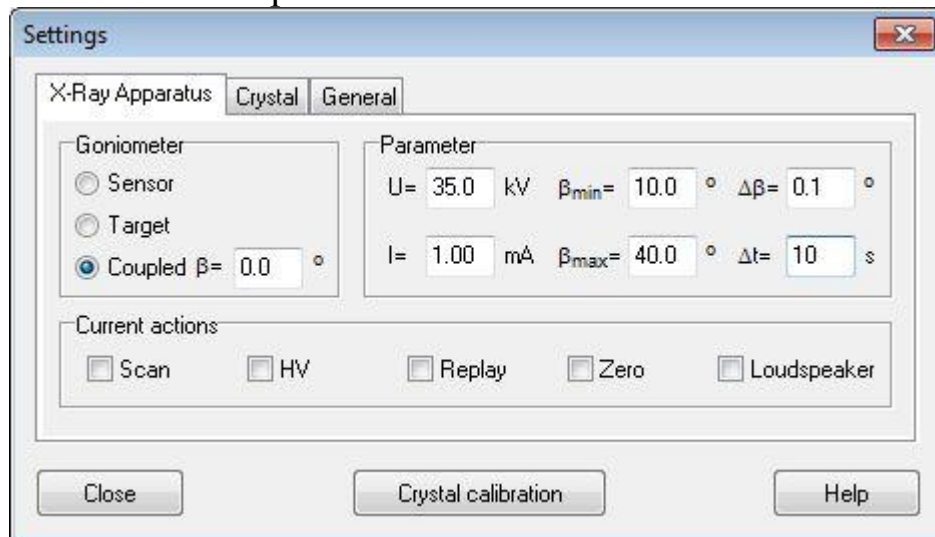
- Подключите рентгеновский аппарат к ноутбуку через USB кабель;
- Включите рентгеновский аппарат, кнопка включения с левой стороны аппарата;
- Включите ноутбук, зайдите под пользователем Студент и запустите программу

X-ray Apparatus с рабочего стола;





Интерфейс X-Ray Apparatus

- В программе X-ray Apparatus кнопкой  вызовите меню настроек;
- Укажите в меню настроек следующие параметры (см. рис 3)
Goniometer → Coupled
Parameter → $U = 35 \text{ kV}$, $I = 1 \text{ mA}$, $\beta_{\min} = 10^{\circ}$, $\beta_{\max} = 40^{\circ}$, $\Delta\beta = 0.1^{\circ}$, $\Delta t = 10 \text{ s}$
Не закрывайте меню настроек



Меню настроек

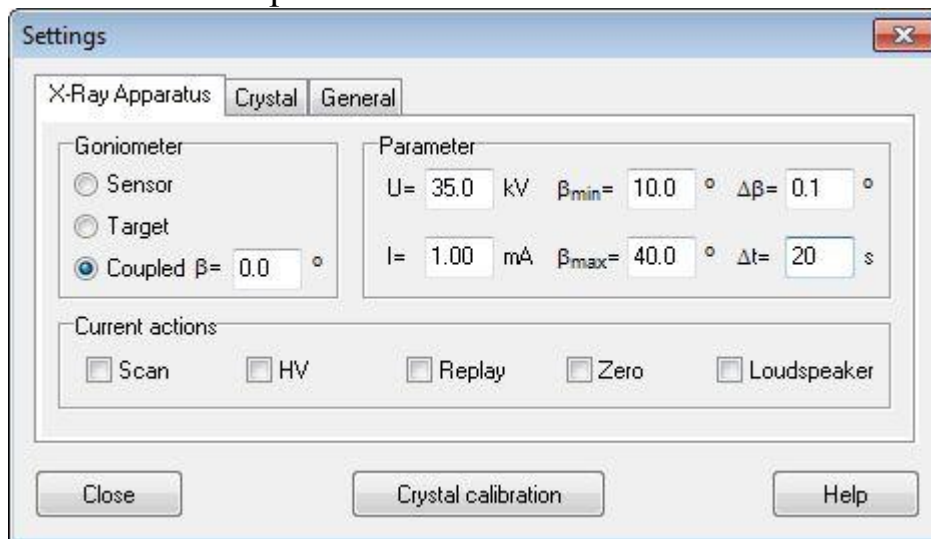
- Запустите запись спектра, нажав кнопку автоматического сканирования Scan в меню настроек;
- Сохраните  полученный спектр;
- Получите новый спектр, для этого:
 1. В программе X-ray Apparatus кнопкой  вызовите меню настроек;

2. Укажите в меню настроек следующие параметры


Goniometer → Coupled

Parameter → $U = 35 \text{ kV}$, $I = 1 \text{ mA}$, $\beta_{\min} = 10^{\circ}$, $\beta_{\max} = 40^{\circ}$, $\Delta\beta = 0.1^{\circ}$, $\Delta t = 20 \text{ s}$

Не закрывайте меню настроек



- Запустите запись спектра, нажав кнопку автоматического сканирования Scan в меню настроек;

Сохраните  полученный спектр сделайте выводы. Представьте результаты в печатной форме, с включением всех расчетов, таблиц и графиков.

Работа №2. Флюоресценция люминесцентного экрана вследствие воздействия рентгеновских лучей

Цели и задачи:

- Детектирование рентгеновских лучей, наблюдая флюоресценции на люминесцентном экране
- Трансиллюминация объектов в зависимости от различных характеристик поглощения
- Исследование зависимости яркости и контрастности люминесцентного экрана от эмиссионного тока и высокого напряжения трубки.

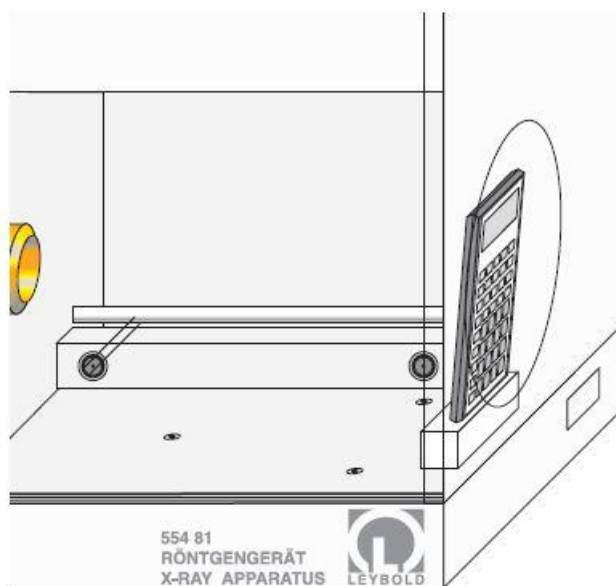
Экспериментальная установка

Рентгеновский аппарат марки LD Didactic.

Подготовительные работы

- Если в экспериментальной камере установлены коллиматор, гониометр или другие узлы, демонтируйте их;

- Снимите защитную крышку люминесцентного экрана.



Экспериментальная камера

Проведение эксперимента

Замечание: Эксперименты проводите в затемненной комнате.

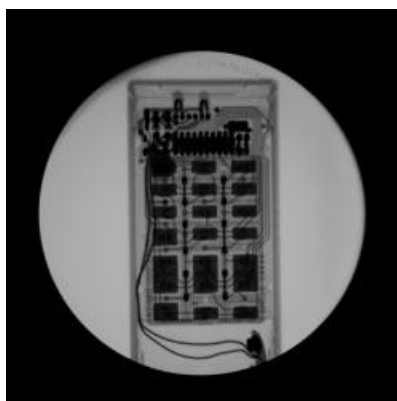
а) Яркость люминесцентного экрана:

- Закройте раздвижные дверцы со свинцовым стеклом;
- Установите значение высокого напряжения U равного 35 kV и нажмите



на кнопку (если нужно выключить высокое напряжение, нажмите эту же кнопку);

- Непрерывно увеличивайте эмиссионный ток с 0 до 1 mA и наблюдайте за яркостью люминесцентного экрана;
- По завершению выключите высокое напряжение.



Люминесцирующее изображение карманного калькулятора (получено с цифрового фотоаппарата).

- Укажите границу светится (несветится).

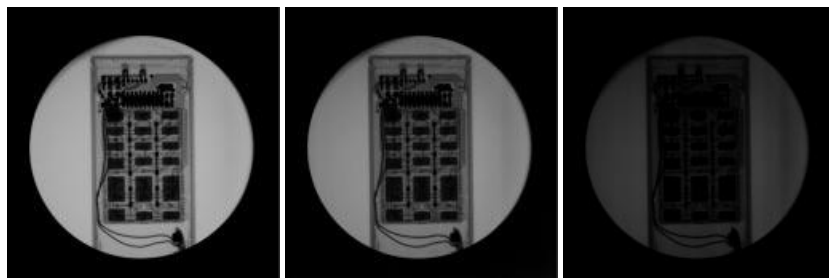
б) Изменение тока эмиссии:

- Положите объект трансиллюминации, например, карманный калькулятор, в экспериментальную камеру, как можно ближе к экрану.
- Установите значения эмиссионного тока I равного 1 мА и высокого

напряжения $U = 35$ кВ, и нажмите кнопку



- Пошагово уменьшайте значение эмиссионного тока и наблюдайте за изменением на люминесцентном экране.
- Найдите значение эмиссионного тока границы.



Люминесцирующее изображение карманного калькулятора (получено с цифрового фотоаппарата) при напряжении $U=35$ кВ, и разном токе $I=1.0$ мА, $I=0.7$ мА, $I=0.4$ мА.

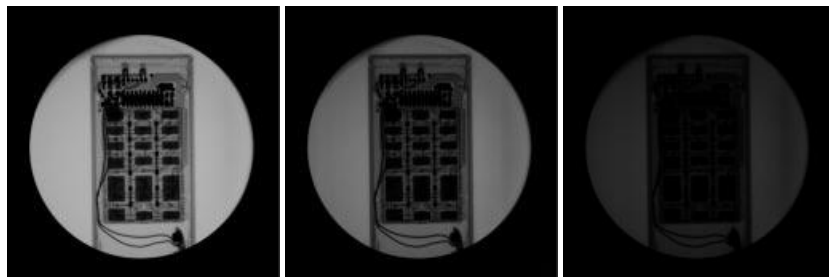
с) Изменение высокого напряжения U на трубке:

- Установите значения эмиссионного тока I равного 1 мА и высокого

напряжения $U = 35$ кВ, и нажмите кнопку



- Пошагово уменьшайте значение высокого напряжения и наблюдайте за изменением на люминесцентном экране.
- Найти значение напряжения границы.



Люминесцирующее изображение карманного калькулятора (получено с цифрового фотоаппарата) при напряжении $I=1.0$ мА, и разном токе $U=35$ кВ, $U=31$ кВ, $U=27$ кВ.

Проанализируйте результаты и сделайте выводы.

Представьте результаты в печатной форме, с включением всех расчетов, таблиц и графиков.

Контрольные вопросы

1. Устройство рентгеновских трубок.
2. Почему необходимо охлаждать анод РТ?
3. Что такое гониометрическое устройство?
4. Регистрации рентгеновского излучения. Детекторы РИ.
5. Блок-схема дифрактометра, назначение основных блоков дифрактометра.
6. Необходимость фокусировки рассеянного рентгеновского излучения, метод фокусировки на дифрактометрах.
7. Вольт-амперная характеристика газонаполненных детекторов.
8. Счетная характеристика счетчика Гейгера-Мюллера.
9. Техники безопасности при работе на рентгеновских установках.
10. Элементы управления дифрактометра LD Didactic.
11. Принципиальная схема счетчика Гейгера-Мюллера.

Определение потенциала возбуждения характеристического рентгеновского излучения дифракционным методом

2.1. Рентгеновский спектр излучения

Процессы, приводящие к возникновению рентгеновского излучения, обусловлены торможением электронов в веществе анода РТ.

Поскольку возможны два механизма передачи энергии «катодными» электронами атомам анода, в рентгеновском спектре излучения выделяют две составляющие. Одну из них называют *непрерывным* (“белым”, *сплошным*) излучением, а другую - *линейчатым* (*характеристическим*, *дискретным*) излучением. Непрерывный спектр возникает при любых режимах работы РТ, а линейчатый спектр проявляется только при определенных условиях.

2.1.1. Непрерывный спектр рентгеновского излучения

Ударившись о зеркало анода, электрон теряет энергию ($E_1 - E_2$), где E_1 и E_2 – энергии электрона до и после столкновения. Возможны два варианта потери энергии «катодным» электроном – безизлучательный (фононный) и излучательный (фотонный) механизмы. Поскольку нас интересует РИ, будем рассматривать дальше только фотонный механизм передачи энергии. Очевидно, что энергия фотона будет равна: $h\nu = E_1 - E_2$, где h – постоянная Планка, ν – частота испускаемого рентгеновского излучения. Если электрон теряет всю свою энергию при одном столкновении, то максимальная частота возникшего излучения: $h\nu_{max} = eU$, где U – ускоряющее напряжение на РТ, e – элементарный заряд электрона. Так как $\nu = c/\lambda$, (c – скорость света, λ – длина волны РИ), то $\lambda_{min} = hc/(eU)$. Однако лишь в редких случаях электрон теряет всю энергию сразу; гораздо чаще он сталкивается с несколькими атомами, теряя при каждом соударении часть энергии, порождая при этом несколько фотонов с длиной волны λ большей λ_{min} . Так возникает белое излучение, которое имеет резкую границу в коротковолновой области и постепенно сходит «на нет» в сторону более длинных волн (рис. 10). Спектр сплошного РИ имеет максимум при $\lambda_m \approx (3/2) \lambda_{min}$, обусловленный статистическим (вероятностным) характером процессов торможения электронов в материале анода.

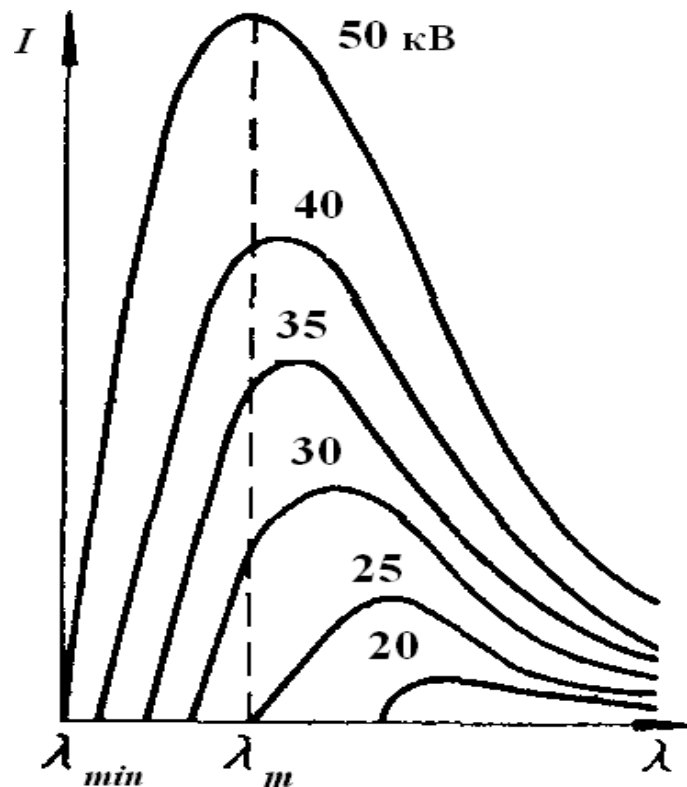


Рисунок 10. Распределение интенсивности I в непрерывном спектре излучения при различном напряжении U на рентгеновской трубке.

Если увеличить напряжение на рентгеновской трубке, то это приведет к увеличению энергии электрона, вылетающего из катода, и числа столкновений электронов с атомами зеркала анода. В результате произойдет уменьшение минимального значения длины волны и общее увеличение количества фотонов (рентгеновских квантов), то есть рост интенсивности для всех значений λ (рис. 10). Интенсивность рентгеновского излучения I зависит от напряжения следующим образом: $I \sim U^2$. При увеличении тока, протекающего через рентгеновскую трубку, увеличивается число электронов, тормозящихся на аноде; следовательно, увеличивается интенсивность излучения трубки, и она оказывается пропорциональной току $I \sim i$. Кроме того, интенсивность растет пропорционально атомному номеру материала зеркала анода Z , так как вероятность излучательного механизма потери энергии пропорциональна Z . Таким образом, интенсивность, или энергия непрерывного излучения равна

$$I = k \cdot i \cdot U^2 \cdot Z, \quad (3)$$

где k – коэффициент пропорциональности.

Однако вероятность фоновго механизма передачи энергии много больше вероятности фотонного механизма. Это приводит к тому, что

основная доля энергии «катодных» электронов идет на увеличение внутренней энергии материала анода и выделяется в форме тепла. Поэтому, коэффициент полезного действия (кпд) рентгеновских трубок, равный

$$\eta = k \cdot U \cdot Z, \quad (4)$$

где $k \approx 0,8 \cdot 10^{-6}$, очень мал. Как видно из выражения (4), в рентгеновское излучение преобразуется менее одного процента кинетической энергии электронов в области рабочих напряжений рентгеновских трубок $U = 10 \div 70$ кВ, что и обуславливает необходимость эффективного принудительного охлаждения анода РТ.

2.1.2. Характеристический спектр рентгеновского излучения

При некоторых, определенных для данного материала анода, ускоряющих напряжениях, на фоне непрерывного спектра возникает линейчатый (характеристический) спектр, причем интенсивность этих линий во много раз превосходит интенсивность непрерывного спектра (рис. 11).

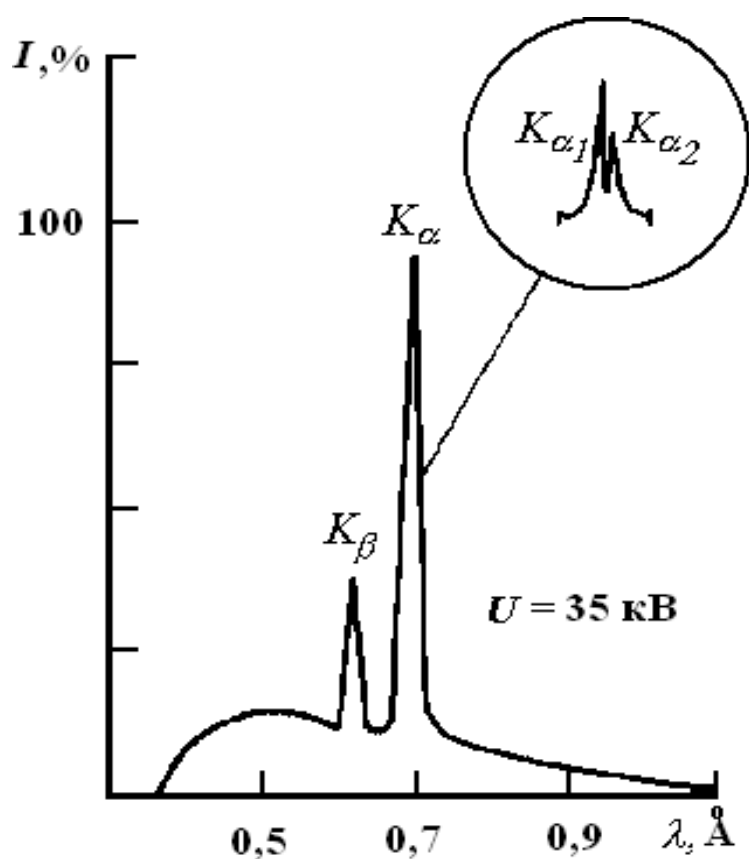


Рисунок 11. Коротковолновая часть характеристического спектра излучения молибдена.

Характеристическое излучение возникает тогда, когда «катодный» электрон обладает энергией, достаточной для ионизации электрона с одной из внутренних электронных оболочек атома анода. Вакантное место занимает электрон с более высокого энергетического уровня, а избыток энергии реализуется в виде излучения. В этом случае, длина волны рентгеновского кванта определяется только разностью энергий этих уровней, и повышение напряжения увеличивает интенсивность, но не изменяет длину волны характеристического излучения анода.

Характеристические спектры весьма просты и классифицируются в порядке возрастания длин волн как К-, L-, M-, N- серии, в соответствии с уровнем, с которого был выбит электрон. Рассмотрим структуру и принцип образования характеристического спектра. Положение каждого из Z электронов в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами:

а) главное квантовое число $n = \frac{1}{K-}, \frac{2}{L-}, \frac{3}{M-}, \frac{4}{N-} \dots$

которому соответствует энергетический уровень электрона;

б) орбитальный момент $l = n-1, n-2, n-3, \dots 0$;

в) полный момент $j = l+s$ ($s = 1/2$ – спиновый момент электрона)

$j = l \pm 1/2$ ($l \neq 0$); $j = 1/2$ ($l = 0$);

г) магнитное квантовое число $m = \pm j, \pm (j-1), \pm (j-2), \dots$

Таким образом, для электронов К-уровня ($n = 1$) возможны два набора квантовых чисел: $n = 1, l = 0, j = 1/2, m = \pm 1/2$, и, согласно принципу Паули, на этом уровне может быть только два электрона.

Подобно тому, как заселение разных энергетических уровней лимитируется принципом Паули, так и число линий в характеристическом спектре, то есть число возможных переходов электрона в атоме с одного энергетического уровня на другие, ограничивается квантовомеханическими правилами отбора. В приложении к спектрам РИ эти правила можно записать следующим образом: $\Delta n \neq 0, \Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \Delta m = \pm 1$. Исходя из этих правил, легко выяснить, какие переходы между энергетическими уровнями возможны. На рис. 12 приведена схема энергетических уровней атома, разрешенные электронные переходы и их общепринятые обозначения.

Для получения достаточно интенсивного характеристического рентгеновского излучения разность потенциалов между катодом и анодом рентгеновской трубки должна составлять несколько десятков киловольт. При таком напряжении, интенсивность характеристических линий в максимуме в тысячи раз превышает интенсивность непрерывного спектра излучения. Однако характеристические линии очень узки, поэтому их

интегральная интенсивность есть величина того же порядка, что и интегральная интенсивность сплошного спектра.

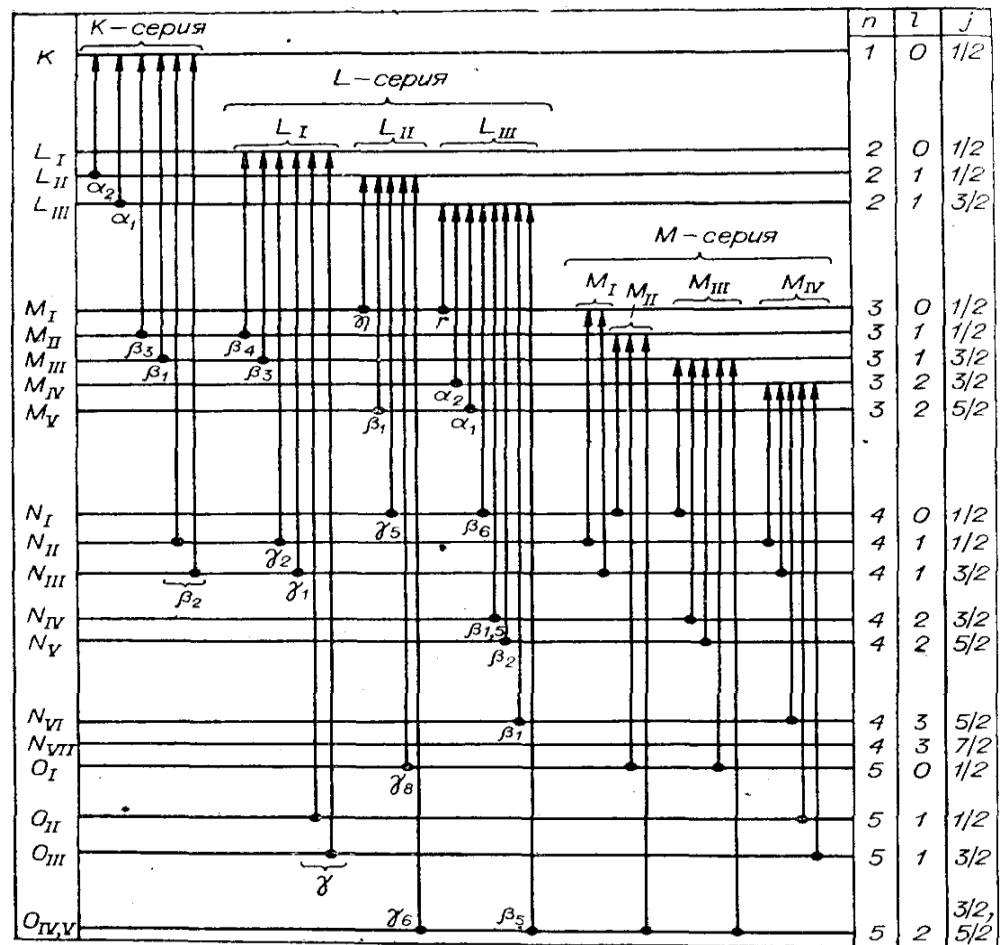


Рисунок 12. Схема энергетических уровней атома и разрешенных электронных переходов.

2.2. Спектр поглощения рентгеновского излучения

Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом приводит или к его поглощению, или рассеянию. Поскольку рассеяние (дифракция) рентгеновского излучения лежит в основе РСА, различные аспекты этого явления рассматриваются в других лабораторных работах. В этом параграфе остановимся на особенностях поглощения рентгеновского излучения веществом.

При прохождении через вещество интенсивность рентгеновского излучения уменьшается по закону, характерному для электромагнитного излучения любого вида:

$$I = I_0 \exp(-\mu x), \quad (5)$$

где I и I_0 – конечная и начальная интенсивности излучения, соответственно, μ – линейный коэффициент ослабления, x – толщина слоя вещества.

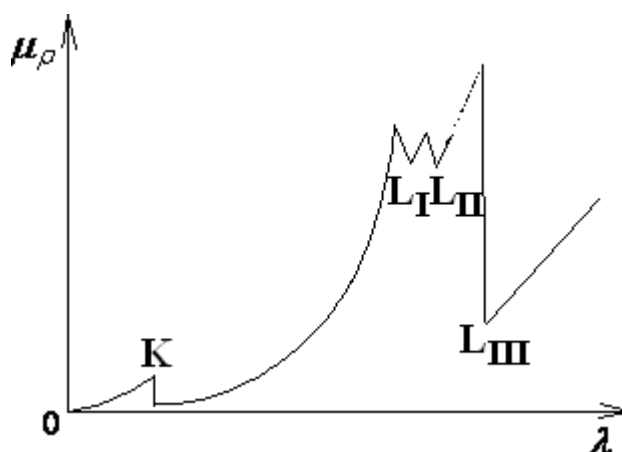


Рисунок 13. Зависимость коэффициента ослабления $\mu\rho$ от длины волны λ .

Коэффициент ослабления равен сумме коэффициентов ослабления за счет комптоновского рассеяния (μ_s) и поглощения (μ_a):

$$\mu = \mu_s + \mu_a.$$

Однако, в большинстве случаев, вклад рассеяния рентгеновских квантов в коэффициент ослабления мал ($\mu_s \ll \mu_a$), и на практике принимают, что $\mu \approx \mu_a$, то есть коэффициент ослабления тождественен коэффициенту поглощения (см. Приложение, табл. П-2).

Коэффициент μ зависит от длины волны и плотности поглощающего материала. Чтобы μ не зависело от физического состояния вещества, вводят массовый коэффициент поглощения $\mu\rho = \mu/\rho$ (ρ – плотность вещества). На рис. 13 приведен спектр поглощения рентгеновского

излучения. На этой кривой наблюдается несколько “скачков”. Природу этих “скачков” можно понять, рассматривая изменение μ_p . По мере уменьшения длины волны сначала наблюдается уменьшение коэффициента поглощения, но при достижении определенной длины волны, например λ_{LIII} , возникает резкий скачок μ_p . Одновременно с появлением скачка поглощения, усиливается эмиссия фотоэлектронов, и в спектре рассеянных лучей появляются линии вторичного характеристического излучения. Появление скачков объясняется тем, что энергия квантов РИ становится достаточной для ионизации электронов с определенного энергетического уровня атомов поглощающего вещества. Появление линий вторичного характеристического излучения связано с излучением квантов при переходах электронов атома на освободившиеся внутренние уровни. При дальнейшем уменьшении длины волны наблюдается еще несколько скачков μ_p : при λ_{LII} , λ_{LI} и λ_K . Каждый из этих скачков связан с ионизацией определенного энергетического уровня. Между двумя соседними скачками коэффициент $\mu_p \sim \lambda^3$.

Для получения дифракционной картины необходимо использовать монохроматическое излучение. Но, как следует из изложенного в предыдущем параграфе, первичное РИ не является монохроматическим, и его необходимо фильтровать. В известной мере это достигается естественным путем. Рентгеновские лучи поглощаются тем сильнее, чем больше их длина волны ($\mu_p \sim \lambda^3$). То есть, линии L-, M-, N- серий поглощаются стенками рентгеновской трубки и в воздухе. Поэтому в практике рентгеноструктурного анализа наиболее часто используется K-серия. Она состоит из четырех линий: α_1 , α_2 , β_1 , β_2 (рис. 12). Длины волн этих линий располагаются в последовательности $\lambda_{\alpha_2} > \lambda_{\alpha_1} > \lambda_{\beta_1} > \lambda_{\beta_2}$. Отношение интенсивностей этих линий для всех элементов примерно одинаково и приблизительно равно $I_{\alpha_1} : I_{\alpha_2} : I_{\beta_1} : I_{\beta_2} = 100 : 50 : 20 : 4$. Поэтому чаще всего рабочим инструментом рентгеноструктурного анализа является K_{α} -линия, и K_{β_1} -линию стараются отфильтровать.

Как видно из рис. 12, K_{α} -линия связана с переходом с L- на K- уровень, а K_{β} -линия с переходом с M- на K- уровень; K-край поглощения связан с переходом электрона с K-уровня в свободное состояние. Энергия ионизации больше энергий перехода с L-, M- уровней на K- уровень. Поэтому для любого элемента $\lambda_{K\alpha}$ и $\lambda_{K\beta}$ несколько больше, чем длина волны края поглощения $\lambda_{кр}$.

При прохождении рентгеновского излучения (K_{α} - и K_{β} - линии) через вещество из того же элемента, что и материал анода, эти линии будут справа от края поглощения (рис. 14) и μ_p для них будет мало.

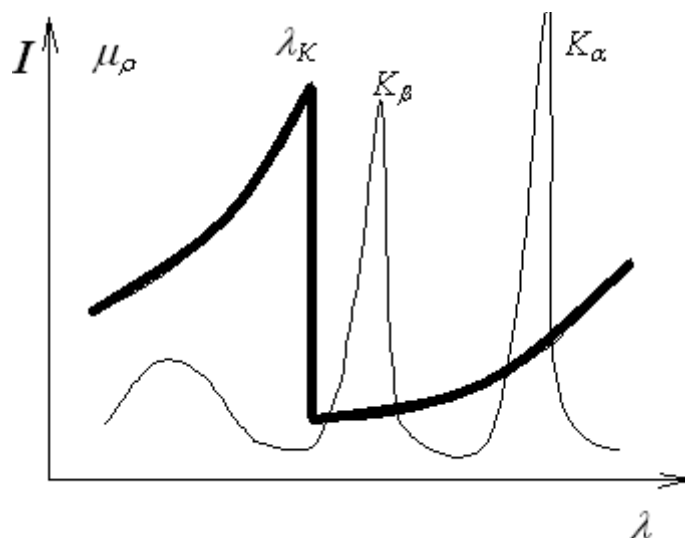


Рисунок 14. Спектр излучения (I , тонкая кривая) и поглощения (μ_p , толстая кривая) рентгеновских лучей для одного и того же атома.

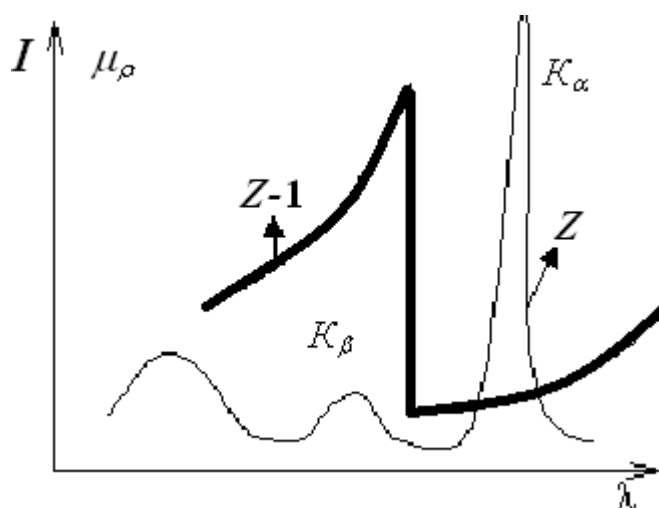


Рисунок 15. Спектр излучения (I , тонкая линия) для атома с номером Z и спектр поглощения (μ_p , толстая линия) для атома с номером $Z-1$.

Если атомный номер облучаемого вещества несколько меньше, чем атомный номер анода, то K -край поглощения сдвигается вправо и K_β -линия, а потом и K_α -линия сильно поглощаются (рис. 15). Условие сильного поглощения K_β -линии – атомный номер поглощающего вещества должен быть на одну, две единицы меньше атомного номера анода ($\lambda_{K\beta} < \lambda_{кр} < \lambda_{K\alpha}$). Этот эффект селективного поглощения используется для отделения K_α - от K_β - линии. Если на пути лучей поставить тонкий слой вещества с атомами, край поглощения которых лежит между K_α - и K_β - линиями излучателя, то K_β -линия окажется ослабленной во много раз

больше, чем K_{α} -линия (рис. 15).

2.3. Потенциал возбуждения рентгеновского характеристического излучения

Потенциалом возбуждения ($U_{взб}$) называют разность электрических потенциалов, при которой электрон в ускоряющем поле приобретает кинетическую энергию, достаточную для возбуждения атома, с которым он сталкивается, то есть для перевода атома на более высокий энергетический уровень. Если сообщить связанному электрону атома некоторое количество дополнительной энергии, то электрон перейдет на новую орбиту с более высоким энергетическим уровнем, а молекула или атом будут находиться в возбужденном состоянии.

Потенциалом ионизации ($U_{ион}$) называют разность электрических потенциалов, при которой электрон в ускоряющем поле приобретает кинетическую энергию, достаточную для отрыва электрона у атома, с которым он сталкивается, то есть для образования положительно заряженного иона.

Как видно из этих определений, потенциал возбуждения и потенциал ионизации, строго говоря, отличаются друг от друга. Однако, если рассматриваются связанные атомы в металлах (Cr, Fe, Cu и др.), в которых K -, L - уровни заполнены полностью, а M - уровень почти полностью, значения потенциалов возбуждения и ионизации становятся весьма близкими (рис. 15). То есть, при рассмотрении рентгеновских спектров излучения металлов можно принять, без значительного ухудшения точности, что $U_{взб} = U_{ион}$.

Поскольку дифрактометры позволяют наблюдать дифракцию на характеристическом K_{α} - и K_{β} - излучении, то, исследуя зависимость интенсивности рефлексов от напряжения на РТ, можно оценить потенциалы возбуждения металлов, являющихся «зеркалом» анода.

2.4.

Практическая часть

Работа №3. Исследование ослабления рентгеновских лучей в зависимости от поглощающего вещества и толщины поглощающего вещества.

Цели и задачи:

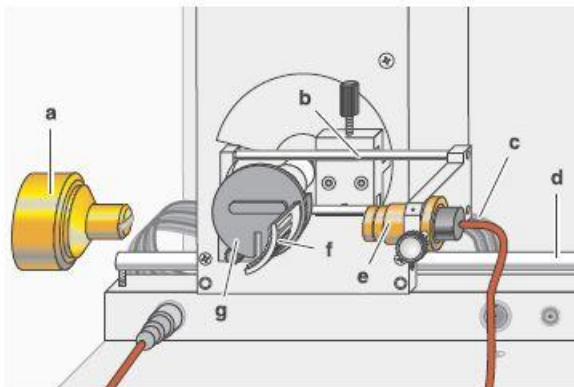
- Исследование ослабления рентгеновских лучей в зависимости от толщины поглощающего вещества;
- Проверка закона Бугера-Ламберта-Бера;
- Исследование поглощения рентгеновских лучей в зависимости от поглощающего вещества;
- Подтвердить зависимость ослабления от длины волны

Экспериментальная установка

- Рентгеновский аппарат марки LD Didactic;
- Гониометр;
- Набор поглощающих веществ, в виде пластинок одинакового размера, закрепленных на закругленном пластмассовом держателе;
- Набор свинцовых пластинок разной толщины, закрепленных на закругленном пластмассовом держателе.

Подготовительные работы

Подготовьте экспериментальную камеру рентгеновского аппарата, как показано на рисунке.



Экспериментальная камера для исследования ослабления рентгеновских лучей в зависимости от поглощающего вещества и толщины поглощающего вещества.

- Установите коллиматор (a);
- Установите гониометр на рельс (d) и подключите к нему кабель (c);
- Снимите защитный колпачок на торцевом счетчике;
- Установите торцевой счетчик в гнездо (e);
- Соедините кабель торцевого счетчика с разъемом GM TUBE (Гейгер);

- Демонтируйте столик мишени (g);
- Установите один из двух наборов с пластинками (f) в паз держателя;
- Установите мишень и торцевой счетчик в нулевое положение (0 градусов);
- Проверьте, что в нулевом положении нет пластинки – пустая диафрагма;
- Меняя положение гониометра на рельсе и положение торцевого счетчика, с помощью крепления (b), добейтесь, чтобы пустая диафрагма находилась посередине между коллиматором и торцевым счетчиком на расстоянии 5 см.

Проведение эксперимента

1. Ослабление как функция от толщины вещества

1.1. Без использования Zr фильтра

- Установите высокое напряжение трубки $U = 21\text{kV}$
- Установите эмиссионный ток $I = 0.05\text{ mA}$
- Нажмите кнопку TARGET
- Установите угловой шаг $\Delta\beta = 0$
- Установите время экспозиции $\Delta t = 100\text{ c}$
- Используя ручку ADJUT выберите последовательно углы 0, 10, 20, 30 40, 50, 60 градусов, измерения запускаются кнопкой SCAN, для вывода данных на экран рентгеновского аппарат нажмите REPLAY. Запишите свои данные (смотри таб. 1).

1.2. С использованием Zr фильтра

- Установите Zr фильтр на коллиматор
- Установите высокое напряжение трубки $U = 21\text{kV}$
- Установите эмиссионный ток $I = 0.15\text{ mA}$
- Нажмите кнопку TARGET
- Установите угловой шаг $\Delta\beta = 0$
- Установите время экспозиции $\Delta t = 200\text{ c}$
- Используя ручку ADJUT выберите последовательно углы 0, 10, 20, 30 40, 50, 60 градусов, измерения запускаются кнопкой SCAN, для вывода данных на экран рентгеновского аппарат нажмите REPLAY. Запишите свои данные (см. таблицу)

Толщина, мм	R (1/c) без Zr фильтра	R (1/c) с Zr фильтром
0		
0.5		
1.0		
1.5		
2.0		
2.5		
3.0		

2. Ослабление как функция от вида абсорбируемого вещества

2.1. Без использования Zr фильтра

- Заменить набор пластинок с разной толщиной на набор пластинок с разными веществами и одинаковой толщиной $d = 0.5$ мм
- Снимите Zr фильтр с коллиматора
- Установите высокое напряжение трубки $U = 30$ kV
- Установите эмиссионный ток $I = 0.02$ mA
- Нажмите кнопку TARGET
- Установите угловой шаг $\Delta\beta = 0$
- Установите время экспозиции $\Delta t = 30$ с
- Используя ручку ADJUT выберите последовательно углы 0, 10, 20 градусов, измерения запускаются кнопкой SCAN, для вывода данных на экран рентгеновского аппарат нажмите REPLAY. Запишите свои данные (смотри таб. 2)
- Установите эмиссионный ток $I = 1.00$ mA
- Установите время экспозиции $\Delta t = 300$ с
- Используя ручку ADJUT выберите последовательно углы 30, 40, 50, 60 градусов, измерения запускаются кнопкой SCAN, для вывода данных на экран рентгеновского аппарат нажмите REPLAY. Запишите свои данные (смотри таб. 2)

2.2. С использованием Zr фильтра

- Установите Zr фильтр на коллиматор
- Установите высокое напряжение трубки $U = 30$ kV
- Установите эмиссионный ток $I = 0.02$ mA
- Нажмите кнопку TARGET
- Установите угловой шаг $\Delta\beta = 0$
- Установите время экспозиции $\Delta t = 30$ с
- Используя ручку ADJUT выберите последовательно углы 0, 10, 20 градусов, измерения запускаются кнопкой SCAN, для вывода данных на экран рентгеновского аппарат нажмите REPLAY. Запишите свои данные (смотри таб. 2)
- Установите эмиссионный ток $I = 1.00$ mA
- Установите время экспозиции $\Delta t = 300$ с
- Используя ручку ADJUT выберите последовательно углы 30, 40, 50, 60 градусов, измерения запускаются кнопкой SCAN, для вывода данных на экран рентгеновского аппарат нажмите REPLAY. Запишите свои данные (смотри таб. 2)

2.3.

Измерение фона

- Установите высокое напряжение трубки $U = 0$ kV
- Установите эмиссионный ток $I = 0$ mA
- Установите время экспозиции $\Delta t = 300$ с
- Запишите данные фона

Вещество	Z	I (mA)	Δt , с	R (1/с) с Zr фильтром	R (1/с) без Zr фильтра
Нет		0.02	30		
C	6	0.02	30		
Al	13	0.02	30		
Fe	26	1.00	300		
Cu	29	1.00	300		
Zr	40	1.00	300		
Ag	47	1.00	300		

Сделайте выводы. Представьте результаты в печатной форме, с включением всех расчетов, таблиц и графиков.

Работа № 4. Определение коротковолновой границы тормозного излучения и постоянной Планка.

Цели и задачи:

- Определить предельную длину волны λ_{\min} непрерывного спектра тормозного излучения в зависимости от высокого напряжения на рентгеновской трубке.
- Подтвердить отношение Дуэйна-Ханта;
- Определить постоянную Планка.

Непрерывный спектр тормозного излучения в спектре излучения рентгеновской трубки характеризуется предельной длиной волны λ_{\min} , которая уменьшается при увеличении высокого напряжения на трубке. В 1915 г. американские физики Вильям Дуэйн и Франклин Л. Хант обнаружили обратно пропорциональную зависимость между предельной длиной волны и высоким напряжением трубки:

$$\lambda_{\min} \sim \frac{1}{U}$$

Объяснение отношения Дуэйн-Ханта может быть получено при рассмотрении основных квантово-механических представлений: Поскольку длина волны λ и частота ν для любого электромагнитного излучения связаны отношением $\lambda = \frac{c}{\nu}$, $c = 2.9979 \times 10^8$ м/с: скорость света, то минимальная длина волны λ_{\min} соответствует максимальной частоте ν_{\max} , соответственно, максимальной энергии излучения рентгеновских квантов $E_{\max} = h \times \nu_{\max}$, h : постоянная Планка, однако рентгеновский квант получает максимум энергии именно в тот момент, когда он приобретает полную кинетическую энергию $E = e \times U$, $e = 1.6022 \times 10^{-19}$ Кл: элементарный заряд электрона. Из этого следует, что $\nu_{\max} = \frac{e}{h} * U$ соответственно, $\lambda_{\min} = \frac{h * c}{e} * \frac{1}{U}$. Это уравнение соответствует закону Дуэйн-Ханта. Коэффициент пропорциональности $A = \frac{h * c}{e}$ может быть использован для определения постоянной Планка h , когда известны величины c и e . Гониометр с кристаллом NaCl и счетчиком Гейгера-Мюллера в Брэгговской конфигурации вместе составляют спектрометр в данном эксперименте. Кристалл и счетчик поворачиваются относительно падающего рентгеновского пучка в 2ϑ связи. Согласно Брэгговскому закону отражения угол рассеяния ϑ в первом порядке дифракции соответствует длине волны $\lambda = 2 * d * \sin\vartheta$. $d = 282.01$ pm: расстояние между плоскостями решетки NaCl.

Экспериментальная установка

- Рентгеновский аппарат марки LD Didactic;
- Рентгеновская трубка с медным анодом;
- Гониометр;
- Столик для образцов;
- Торцевой счетчик;
- Ноутбук.

Подготовительные работы

Для подготовки экспериментальной установки, выполните следующие действия: (см. также инструкцию для рентгеновского аппарата):



- Установите коллиматор в отверстие (**a**) (обратите внимание на направляющий паз).
- Прикрепите гониометр к направляющим рельсам (**d**) таким образом, чтобы расстояние s_1 между щелевой диафрагмой коллиматора и серединой столика составило около 5 см. Подключите ленточный кабель (**c**) для управления гониометром.


- Снимите защитный колпачок на торцевом счетчике, установите торцевой счетчик в гнездо (e) и подключите кабель счетчика к разъему, обозначенному GMTUBE.
- Перемещая крепление (b), установите расстояние s_2 между серединой столика и торцевым счетчиком, равное приблизительно 6 см.
- Установите столик для мишени (f).
- Ослабьте винт с накатанной головкой (g), поместите кристалл NaCl ровно на столик для мишени, осторожно поднимите столик с кристаллом до упора и осторожно затяните винт с накатанной головкой (предотвратите перекося кристалла, слегка надавливая на него)
- При необходимости отрегулируйте нулевое положение гониометра (см. инструкцию для рентгеновского аппарата).

Примечания:

- Кристаллы NaCl гигроскопичны и чрезвычайно хрупки. Храните кристаллы в сухом месте; избегайте механического воздействия на кристалл; держите кристалл только за короткие грани.
- Если интенсивность слишком низкая, Вы можете несколько уменьшить расстояние s_2 между образцом и датчиком. Однако расстояние не должно быть слишком маленьким, иначе угловое разрешение гониометра будет недостаточным.

Проведение эксперимента


- Запустите программу «X-ray Apparatus», убедитесь, что аппарат подключен правильно, и удалите все существующие данные измерений с помощью кнопки  или клавиши F4.
- Установите высокое напряжение трубки $U = 22$ кВ, эмиссионный ток $I = 1.00$ мА, время экспозиции $\Delta t = 10$ и угловой шаг $\Delta\beta = 0.1^\circ$.
- Нажмите клавишу COUPLED для активации 2 θ связи мишени и датчика и установите нижний предел угла мишени 3° и верхний предел 6.2° .
- После каждого измерения, дайте остыть трубке 2 минуты.
- Начните измерение и передачу данных на ПК, нажав клавишу SCAN.
- Кроме того, запишите серию измерений с высоким напряжением трубки $U = 24$ кВ, 26 кВ, 28 кВ, 30 кВ.
- Для того что бы показать зависимость длины волны, откройте диалоговое окно “Settings” с помощью кнопки  или F5 и введите расстояние плоскости решетки NaCl.

• Когда Вы закончите измерения, сохраните серию измерений под соответствующим именем, нажав кнопку  или F2.

Обработка данных

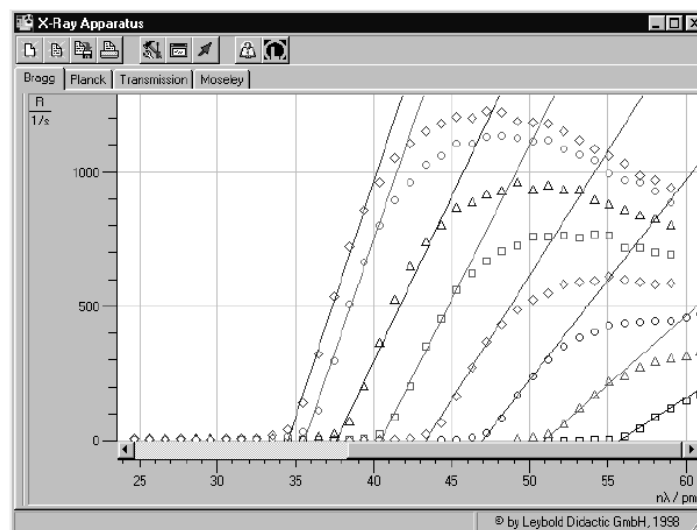
Определение предельной длины волны λ_{\min} в зависимости от высокого напряжения трубки U :

Для каждого записанного спектра дифракции (см. Рис. 4):

- Нажмите правой кнопкой мыши на диаграмме, чтобы получить доступ к оценочным функциям программы «Рентгеновский аппарат» и выберите команду “Best-fitStraightLine”.
- Отметьте диапазон кривой, на который Вы хотите наложить прямую для определения предельной длины волны λ_{\min} с помощью левой кнопки мыши.
- Сохраните оценки под соответствующим именем с помощью кнопки  или нажав F2.

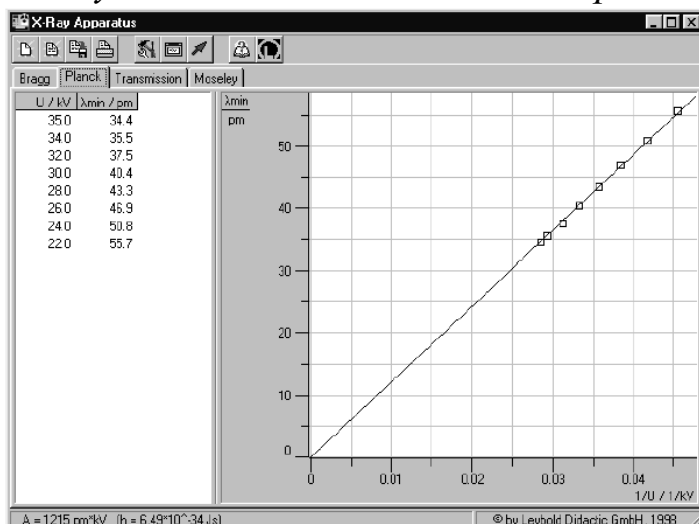
Подтверждение отношения Дуэйн-Ханта и определение постоянной Планка

- Для дальнейшей оценки предельной длины волны λ_{\min} , определенной в данном эксперименте, нажмите на регистр “Planck”.
- Установите курсор на диаграмме, нажмите правую кнопку мыши, наложите прямую через начало координат на кривую $\lambda_{\min} = f(1/U)$ и угол наклона A будет отражен в левом нижнем углу окна оценки



Секции из дифракционных спектров рентгеновского излучения для высокого напряжения трубки $U = 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34$ и 35 кВ (справа

налево) с прямой наилучшего соответствия для определения предела



Оценка данных $\lambda_{min} = f(1/U)$ для подтверждения отношения Дуэйн-Ханта и определения постоянной Планка

Литературное значение: $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$. - Сравните полученные результаты. Представьте результаты в печатной форме, с включением всех расчетов, таблиц и графиков.

Контрольные вопросы

1. Механизмы передачи энергии электрона атому.
2. Рентгеновский спектр излучения.
3. Непрерывный спектр излучения. Зависимость вида спектра от параметров РТ. Линейчатый спектр рентгеновского излучения, необходимые условия для возникновения характеристических линий.
4. Принципы обозначений характеристических линий рентгеновского излучения.
5. Спектр поглощения РИ, край поглощения.
6. Потенциал возбуждения, потенциал ионизации. Сходство и различие.
7. Определение потенциала возбуждения при наблюдении дифракции рентгеновского излучения.
8. Почему в данной работе рекомендуется использовать монокристаллический, а не поликристаллический образец.
9. Точность оценки потенциала возбуждения предлагаемым методом. Влияние материала «зеркала» анода на точность измерений.

Определение параметра решетки кристаллов кубической сингонии методом Дебая-Шеррера (порошка)

3.1. Элементы структурной кристаллографии. Условие Брэгга-Вульфа

Для описания кристаллов используется понятие *пространственной* или *кристаллической решетки*. Под пространственной решеткой понимается совокупность точек в трехмерном пространстве (*узлы решетки*), положения которых задаются *векторами решетки*:

$$\mathbf{t} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}, \quad (6)$$

где u, v, w – произвольные целые числа, $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ – три некопланарных вектора (*базисные векторы*). Такая решетка обладает свойством *трансляционной симметрии*, то есть она переходит сама в себя при сдвигах на произвольный вектор решетки (6). Параллелепипед, построенный на базисных векторах $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, называется *элементарной ячейкой (ЭЯ)*, а их модули – *параметрами решетки (ячейки)*. Базисные векторы и элементарную ячейку для одной и той же кристаллической решетки можно выбрать различными способами.

Пространственная решетка обладает, кроме трансляционной симметрии, *точечной симметрией* (поворот в пространстве, отражение в плоскости, отражение в точке). Набором элементов симметрии, описывающих все эти преобразования симметрии, определяются *кристаллографические системы (сингонии)*. Все виды кристаллических решеток делятся на семь *сингоний* – триклинная, моноклинная, ромбическая, тригональная (ромбоэдрическая), тетрагональная, гексагональная и кубическая. Поскольку выбор элементарных ячеек ничем не ограничен, договорились описывать каждую систему определенным набором ЭЯ (*решетка Бравэ*). Каждая сингония совместима с примитивной (P) ячейкой – узлы решетки расположены в вершинах элементарного параллелепипеда. Кроме того, в некоторых сингониях (моноклинная, ромбическая, тетрагональная, кубическая) для описания решетки используют кроме P-ячеек *центрированные* элементарные ячейки, позволяющие наглядно представить точечную симметрию решетки (рис. 16). В центрированных ячейках узлы решетки расположены как в вершинах параллелепипеда, так и на пересечении диагоналей граней (*базоцентрированная C, боцоцентрированные A, B и гранецентрированная F ячейки*) или телесных диагоналей (*объемноцентрированная I ячейка*).

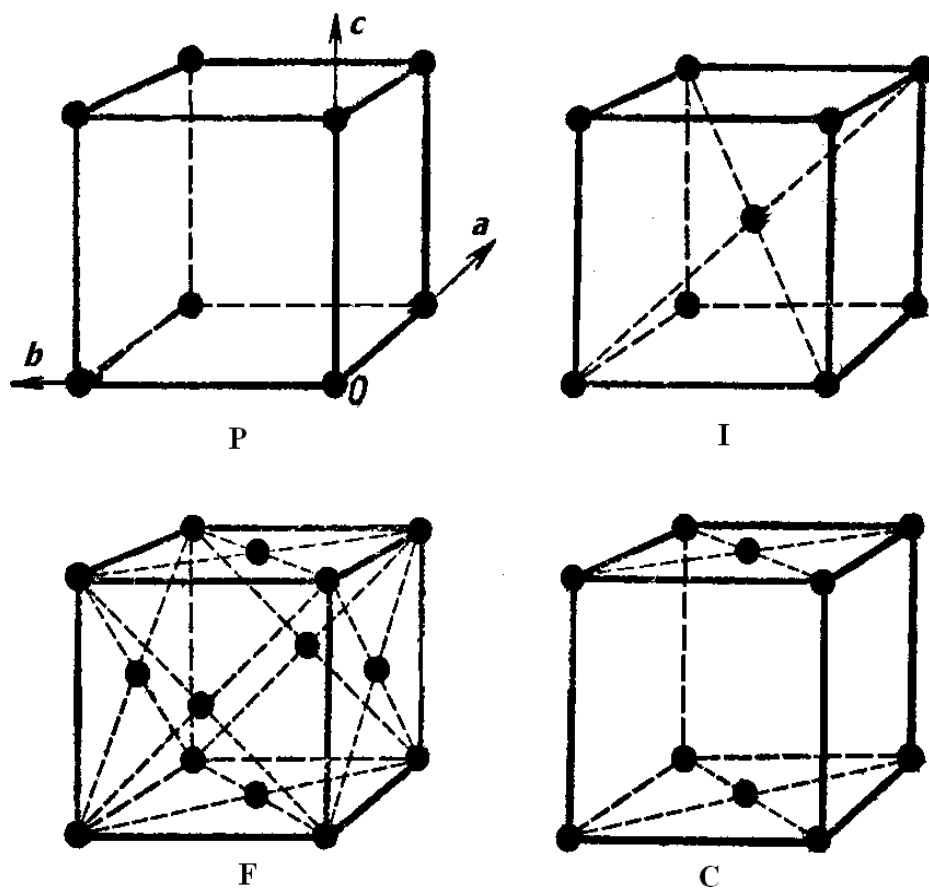


Рисунок 16. Виды элементарных ячеек: P - примитивная, I - объемноцентрированная, C - базоцентрированная, F - гранецентрированная.

Любую кристаллическую решетку можно представить семейством узловых плоскостей, на которых происходит дифракция рентгеновского излучения. От их ориентации в пространстве зависит направление рассеяния РИ.

В кристаллографии и РСА положение плоскости относительно выбранного базиса (системы координат) определяется *индексами плоскости (индексы Миллера)*. Пусть через узел, находящийся в начале координат, проходит плоскость. В силу основного свойства пространственной решетки (6) через другие узлы решетки также пройдут плоскости, параллельные исходной. Ограничимся объемом ЭЯ и рассмотрим плоскости, находящиеся на равном расстоянии друг от друга. Такое семейство плоскостей разделит каждый осевой отрезок элементарной ячейки на целое число частей. Три числа, указывающие, на сколько частей данное семейство плоскостей делит осевые отрезки, называют *индексами плоскости (hkl)*. Семейство параллельных плоскостей однозначно характеризуется *межплоскостным расстоянием* d_{hkl} .

Дифракцию рентгеновского излучения можно представить как отражение от параллельных плоскостей. Тогда условие наблюдения дифракционных максимумов будет выглядеть следующим образом (рис. 17):

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda. \quad (7)$$

Это условие называется условием Брэгга-Вульфа, и оно является основополагающим при расшифровке дифрактограмм.

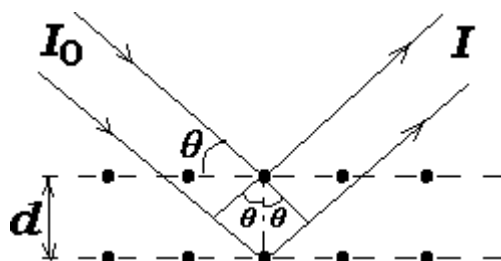


Рисунок 17. К выводу формулы Брэгга-Вульфа, отражение рентгеновских лучей от параллельных плоскостей.

3.2. Приготовление образцов

Для приготовления образца необходимое количество исследуемого вещества ($\sim 300 \div 1000$ мг) тщательно растирается в ступке до получения мелкозернистого (размеры зерен $\sim 40 \div 150$ мкм) порошка. Плохо растертое вещество может дать дифрактограмму, на которой интенсивности линий будут существенно отличаться от интенсивностей для идеального поликристаллического образца. Также может произойти сдвиг максимума рефлекса, что затруднит определение параметров элементарной ячейки и увеличит экспериментальную ошибку.

Для съемки порошковые образцы помещают в стандартные кюветы, которые крепятся на гониометре. Если частицы порошка равноосны и порошок не склонен к образованию *текстуры* (преимущественной ориентации поликристаллов вдоль какой-либо кристаллографической оси), поверхность образца можно выровнять плоским стеклом или лезвием. Если частицы не равноосны, излишки порошка необходимо убирать при помощи лезвия. Поскольку текстура возникает в основном в поверхностном слое, для увеличения объема материала, участвующего в дифракции, целесообразно применять глубокие кюветы. В некоторых случаях возможно применение прессованных таблеток из порошка исследуемого вещества.

3.3. Получение и первичная обработка дифрактограмм

Поместив кювету в держатель образца на ГУРе, включают установку, предварительно выбрав необходимые режимы работы рентгеновской трубки и съемки дифрактограммы.

Дифрактограмму характеризуют положением и интенсивностью дифракционных максимумов (*рефлексов*). Положение пика измеряют углом отражения θ (2θ), а интенсивность - его высотой или площадью.

А. Положение пика. Существуют два способа определения положения линий: по максимуму или по центру «тяжести».

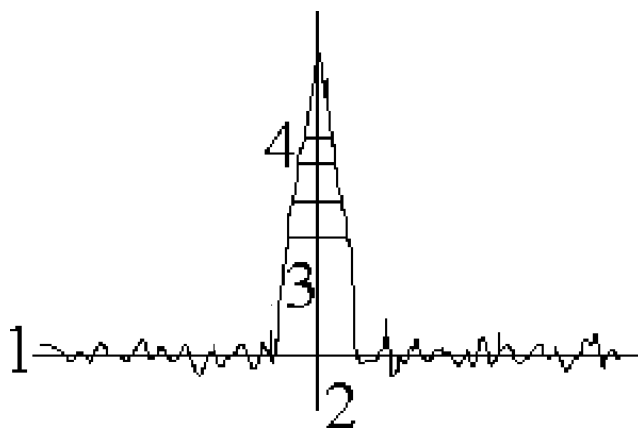


Рисунок 18. Определение положения рефлекса: 1 - линия фона; 2 - положение максимума; 3 - отрезки, соединяющие точки профиля пика с одинаковой интенсивностью; 4 - профиль пика.

Для определения положения максимума используют профиль пика (4, рис. 18). Предварительно под рефлексом проводят линию фона, от которой ведутся измерения (1, рис. 18). В пределах одного пика линию фона можно считать прямой, а в большинстве случаев и горизонтальной. Затем определяют середины отрезков, соединяющих точки профиля рефлекса с одинаковой интенсивностью, которая является разностью между интенсивностью в данной точке и интенсивностью фона (3, рис. 18). Построение начинают с отрезков, лежащих на половине высоты максимума, и заканчивают на высоте $\sim 0,9 \cdot I_{max}$. Пересечение линии, проходящей через середины отрезков, с профилем пика принимают за его максимум (2, рис. 18).

Положение центра «тяжести» пика является более точной характеристикой положения рефлекса. Его можно определить независимо от асимметрии и ширины линии. Однако, вычисление центра «тяжести» часто затрудняется перекрытием линий. В рядовых исследованиях удовлетворительные результаты дает аппроксимация пика треугольником, центр «тяжести» которого находится в точке пересечения медиан.

Точность измерения положения пика зависит, в том числе, и от режима его регистрации, то есть от шага сканирования.

Б. Интенсивность пика. Хорошо окристаллизованный и однородный материал дает узкие и высокие дифракционные максимумы; плохо окристаллизованный неоднородный материал - широкие и низкие. Следовательно, высота пика неточно отражает его интенсивность, и измерения по высоте рефлекса производят лишь при идентификации фаз (*качественный рентгенофазовый анализ*). Более точным является измерение интенсивности по площади пиков, то есть определение интегральной интенсивности.

Условия достижения более высокой точности при регистрации интенсивности на дифрактометрах можно сформулировать следующим образом:

- 1) расходящийся первичный пучок, который омывает большую площадь образца;
- 2) высокая и относительно широкая щель счетчика;
- 3) большое время экспозиции;
- 4) малый шаг сканирования профиля рефлекса.

Интенсивность самого «яркого» пика принимают за 100%, интенсивность остальных пиков оценивают в долях от него.

3.4. Разделение рефлексов, полученных от немонахроматического излучения

Если при съемке дифрактограммы использовалось нефильтрированное рентгеновское излучение, включающее в себя K_{α} - и K_{β} -линии, то после определения углов θ и $\sin \theta$ необходимо разделить линии, полученные за счет K_{α} -излучения от линий, полученных за счет K_{β} -излучения.

Исходя из условия Вульфа-Брэгга (7) для одной и той же плоскости можно записать:

$$\text{для } K_{\alpha}\text{-излучения} - \sin \theta_{\alpha} = \frac{\lambda_{\alpha}}{2d_{hkl}}, \quad (8)$$

$$\text{для } K_{\beta}\text{-излучения} - \sin \theta_{\beta} = \frac{\lambda_{\beta}}{2d_{hkl}}. \quad (9)$$

Из уравнений (8) и (9) следует, что

$$\frac{\sin \theta_{\alpha}}{\sin \theta_{\beta}} = \frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda_{\beta}} \cong 1,09. \quad (10)$$

При этом интенсивности рефлексов от K_{β} -излучения должны быть слабее

интенсивностей рефлексов от K_α -излучения примерно в 5-7 раз при отражении от одной и той же атомной плоскости. Кроме того, они должны быть расположены под меньшими углами θ , так как $\lambda_\beta < \lambda_\alpha$.

На практике разделение рефлексов проводят следующим образом. Выбирают значения $\sin \theta$, соответствующие наиболее интенсивным пикам. Из уравнения (10) находят, каковы должны быть значения $\sin \theta_\beta$ для соответствующих рефлексов. Полученный ряд $\sin \theta_\beta$ сопоставляют с экспериментальными $\sin \theta$. Если найдется линия, для которой $\sin \theta$ окажется равным, с учетом экспериментальной ошибки, $\sin \theta_\beta$, вычисленному по формуле (10), и интенсивность этой линии заметно меньше (примерно в 4-5 раз), чем интенсивность соответствующего « α -рефлекса», то это говорит о том, что эти два рефлекса получены благодаря отражению K_α - и K_β - лучей от одной и той же плоскости. Тогда дифракционный максимум, лежащий при меньшем угле θ , считается « β -рефлексом» и исключается из дальнейших расчетов. Если такого рефлекса нет, значит, он не выявился на рентгенограмме из-за слабой интенсивности.

При измерении положения дифракционных максимумов, полученных от K_α -излучения, возникают трудности за счет существования α_1 - α_2 -дублета. Поэтому, при вычислении межплоскостных расстояний d_{hkl} по формуле (7) в зависимости от пределов изменения углов θ (2θ) используют различные длины волн - $\lambda_{\alpha 1}$, $\lambda_{\alpha 2}$ и взвешенное значение λ_α :

$$\lambda_\alpha = \frac{(2\lambda_{\alpha 1} + \lambda_{\alpha 2})}{3} \quad (11)$$

В области малых углов ($\theta < 20^\circ$) рефлексы от $\lambda_{\alpha 1}$ и $\lambda_{\alpha 2}$ сливаются настолько, что наблюдается один, практически симметричный, пик от λ_α . Под большими углами отражения ($\theta \approx 20 \div 30^\circ$) с левой стороны пика появляется “подпорка” – компонента от $\lambda_{\alpha 2}$. Но разрешение еще недостаточно для раздельного измерения пиков от $\lambda_{\alpha 1}$ и $\lambda_{\alpha 2}$, поэтому и в этой области используют значение λ_α . При дальнейшем увеличении угла отражения ($\theta \approx 30 \div 40^\circ$) появляется возможность измерения пиков от $\lambda_{\alpha 1}$ и λ_α , а затем ($\theta > 40^\circ$) - от $\lambda_{\alpha 1}$ и $\lambda_{\alpha 2}$. В последнем случае, результаты точнее для более интенсивного пика от $\lambda_{\alpha 1}$, а измерения по λ_α теряют смысл (середина между пиками от $\lambda_{\alpha 1}$ и $\lambda_{\alpha 2}$ отвечает значению $\lambda = (\lambda_{\alpha 1} + \lambda_{\alpha 2})/2$, а не принятому в таблицах межплоскостных расстояний значению (11)).

3.5. Индицирование порошковых дифрактограмм кристаллов кубической сингонии

А. Расчет межплоскостных расстояний и определение вещества.

После определения углов дифракции, интенсивности пиков и выделения « α -рефлексов», по уравнению Брэгга-Вульфа (7) рассчитываются межплоскостные расстояния d_{hkl} . Из полученного списка межплоскостных расстояний выбирают три значения d_{hkl} рефлексов с наибольшей интенсивностью и сравнивают с табличными данными. Найдя в таблицах вещество, у которого наиболее интенсивные линии совпадают с экспериментальными значениями, сверяют весь список межплоскостных расстояний. Если различия между табличными и экспериментальными значениями не превышают ошибки эксперимента, то задачу можно считать выполненной, то есть вещество определено.

Б. Оценка ошибки значений межплоскостных расстояний. Точность определения d_{hkl} зависит от точности нахождения угла дифракции θ . Поскольку $d_{hkl} \sim \sin \theta$, то с увеличением θ ошибка Δd_{hkl} уменьшается. Поэтому точность определения межплоскостных расстояний будет различной в зависимости от величины угла дифракции. При стандартных измерениях можно принять, что во всем диапазоне углов

$\Delta \theta \cong \pm 0,05^\circ$. Поэтому, при выполнении этой работы можно принять, что погрешность принимает следующие значения:

а) для $d_{hkl} \geq 1,5 \text{ \AA}$, $\Delta d_{hkl} \cong \pm 0,03 \text{ \AA}$;

б) для $d_{hkl} < 1,5 \text{ \AA}$, $\Delta d_{hkl} \cong \pm 0,015 \text{ \AA}$.

В. Нахождение индексов плоскости (индицирование) дифрактограмм.

Во многих случаях недостаточно знать только межплоскостные расстояния, но необходимо установить тип решетки и ее параметры. В общем случае, установление типа и параметров решетки дело довольно сложное и метод Дебая-Шеррера зачастую не позволяет это сделать. Однако, в отдельных случаях, когда решетки принадлежат к кубической, тетрагональной или гексагональной сингониям, эту задачу удается решить, используя метод порошка (правда, для гексагональной и тетрагональной систем не всегда однозначно). Рассмотрим способ индицирования дифрактограмм поликристаллов кубической сингонии. Связь между межплоскостным расстоянием d_{hkl} и параметрами ячейки называется *квадратичной формой*. Для кубической решетки связь между параметром решетки - a , межплоскостными расстояниями и индексами плоскостей (hkl) описывается следующей квадратичной формой:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (12)$$

Отсюда следует, что для определения параметров кубической решетки необходимо знать индексы плоскостей, участвовавших в рассеянии рентгеновских лучей, то есть *проецировать* дифрактограмму. Исходя из условия Брэгга-Вульфа (7) и формулы (12) для каждого рефлекса можно записать:

$$\begin{aligned} \sin^2 \theta_1 &= \left(\frac{\lambda^2}{4a^2} \right) (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) \\ \sin^2 \theta_2 &= \left(\frac{\lambda^2}{4a^2} \right) (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) \\ \sin^2 \theta_3 &= \left(\frac{\lambda^2}{4a^2} \right) (h_3^2 + k_3^2 + l_3^2) \cdot \\ &\dots\dots\dots \\ \sin^2 \theta_m &= \left(\frac{\lambda^2}{4a^2} \right) (h_m^2 + k_m^2 + l_m^2) \end{aligned} \quad (13)$$

Или, исключая $(\lambda^2/4a^2)$, имеем $\sin^2 \theta_1 : \sin^2 \theta_2 : \sin^2 \theta_3 : \dots : \sin^2 \theta_m = (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) : (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) : (h_3^2 + k_3^2 + l_3^2) : \dots : (h_m^2 + k_m^2 + l_m^2)$. Но индексы h, k, l – целые числа, а раз так, то и в левой части этого равенства должно получиться отношение целых чисел. Следовательно, необходимо вычислить $\sin^2 \theta$ для всех линий и получить ряд:

$$\frac{\sin^2 \theta_1}{\sin^2 \theta_1} : \frac{\sin^2 \theta_2}{\sin^2 \theta_1} : \frac{\sin^2 \theta_3}{\sin^2 \theta_1} : \frac{\sin^2 \theta_m}{\sin^2 \theta_1} \dots = 1 : p : q : \dots : w. \quad (14)$$

В кубической сингонии возможны три типа решеток Бравэ (рис. 16): P – примитивная, I – объемноцентрированная (ОЦК), F – гранецентрированная (ГЦК). Поэтому, в зависимости от типа решетки, возможны три варианта отношения (14).

Первое соотношение будет при отражении от всех атомных плоскостей P -решетки:

$$1 : p : q : \dots : w = 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 8 : \dots, \quad (15)$$

кроме чисел 7, 15 и некоторых других. Второй ряд отношений возможен при отражении от узловых плоскостей I -решетки:

$$1 : p : q : \dots : w = 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 7 : 8 : \dots, \quad (16)$$

исключая числа 14, 30 и т.д. Просмотрев такой ряд отношений, нетрудно заметить, что для чисел 7, 15 и некоторых других нельзя найти эквивалентную сумму квадратов трех целых чисел. Поэтому умножают числа ряда на 2 и получают новый ряд $2 : 4 : 6 : 8 : 10 : \dots$. Умножение на 2 равносильно предположению, что первый рефлекс на дифрактограмме

получен в результате рассеяния рентгеновских лучей от плоскости с индексами (011). В новом ряду любое число может быть представлено как сумма квадратов трех целых чисел.

Третий ряд отношений возникает при отражении от атомных плоскостей *F*-решетки:

$$1 : p : q : \dots = 1 : 1,33 : 2,66 : 3,66 : 4 : \dots \quad (17)$$

В этом ряду лишь некоторые числа являются целыми, поэтому подыскивают такой множитель, чтобы все числа в (17) превратились бы в целые. Таким множителем является 3. Разумеется, точных целых чисел не получится, но с учетом округления этот ряд после умножения на 3 можно рассматривать как отношение 3 : 4 : 8 : 11 : 12 : Это равносильно предположению, что первый рефлекс на дифрактограмме получен от плоскости с индексами (111).

Теперь любое число в рядах (15, 16, 17) можно представить как сумму квадратов трех целых чисел, которые и будут искомыми индексами плоскостей. Например,

$$\begin{array}{llll} 1 = 0^2 + 0^2 + 1^2 & \rightarrow & (001); & 2 = 0^2 + 1^2 + 1^2 \rightarrow (011); \\ 3 = 1^2 + 1^2 + 1^2 & \rightarrow & (111) & 4 = 0^2 + 0^2 + 2^2 \rightarrow (002). \end{array}$$

В Приложении (табл. П-4) для целых чисел от 1 до 100 приведены все варианты троек чисел, сумма квадратов которых равна данному числу.

Г. Определение параметра решетки. Параметр (период, постоянная) решетки вычисляется по каждому рефлексу согласно формуле (12), затем находится среднее арифметическое a_0 , которое и будет периодом решетки. Точность определения параметра решетки (Δa) можно оценить по формуле:

$$\Delta a = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(a_i - a_0)^2}{n(n-1)}}, \quad (18)$$

где n – число рефлексов, i – номер линии.

Д. Определение типа решетки Бравэ.

Приведем без вывода правила определения типа решетки Бравэ для кубической сингонии (см. Приложение, табл. П-3): Если сумма индексов каждой отдельно взятой плоскости число четное, то есть $h + k + l = 2n$, то решетка объемноцентрированная (*I*-решетка).

1. Если индексы каждой отдельно взятой плоскости представляют собой числа с одинаковой четностью (ноль - четное число), то решетка

гранецентрированная (F -решетка).

2. Неподчинение двум первым правилам означает, что решетка примитивная (P -решетка).

В рентгеноструктурном анализе эти правила, сформулированные для всех типов кристаллических решеток, называют *правилами погасания*.

3.6. Практическая часть

Работа №5. Определение параметров решетки вещества методом Дебая Шеррера

Подготовительные работы


- Установите гониометр в экспериментальную камеру. Установите гониометр в крайнее левое положение и используйте всю длину крепления датчика
- Установите никелевый фильтр на коллиматор для монохроматизации рентгеновского излучения. Фильтр должен быть установлен на левой стороне коллиматора, лицом к трубке, а не на правой стороне, что приведет к возникновению в экспериментальной камере широкого рассеянного излучения;
- Для приготовления образца используйте ступку и пестик. Соль тщательно растирается в ступке до мелкозернистого однородного вещества;
- Не готовьте много порошка за один раз, так как это займет много времени;

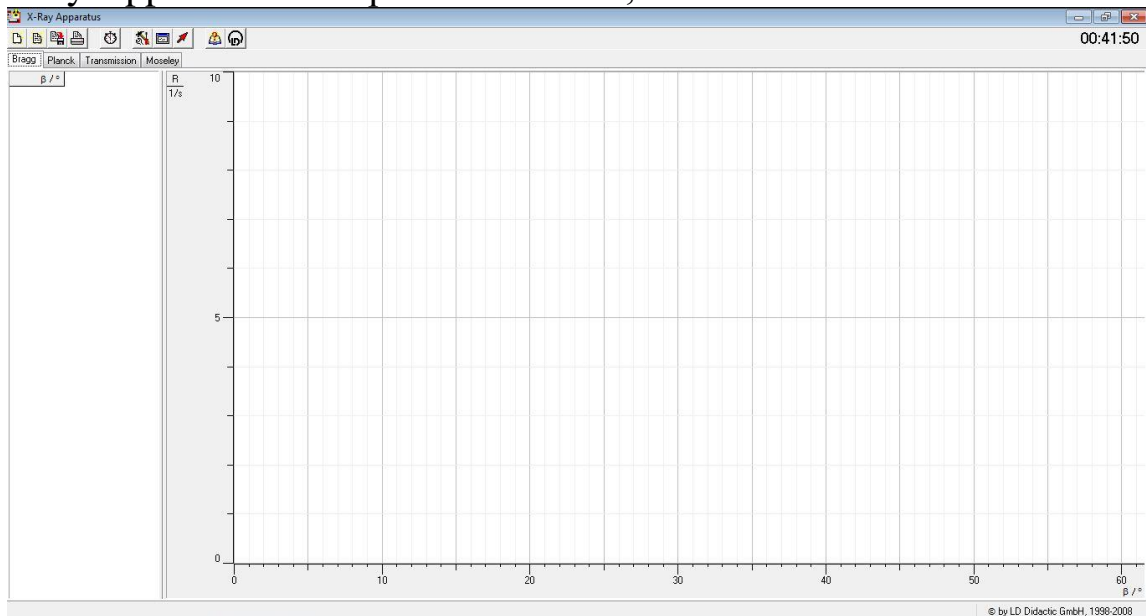
Примечание: Плохо растертое вещество может дать дифрактограмму, на которой интенсивности линий будут совершенно отличаться от интенсивностей для поликристаллического образца; также может произойти сдвиг максимума рефлекса, что затруднит определение параметров элементарной ячейки и увеличит экспериментальную ошибку.

- Кюветка состоит из прочной алюминиевой рамки и пластинки. Положите рамку на пластинку, заполните порошком полученное углубление. Установите кюветку на экспериментальный столик и зафиксируйте.


5.4. Проведение эксперимента

- Подключите рентгеновский аппарат к ноутбуку через USB кабель;
- Включите рентгеновский аппарат, кнопка включения с левой стороны аппарата;
- Включите ноутбук, зайдите под пользователем Студент и запустите программу

X-ray Apparatus  с рабочего стола;



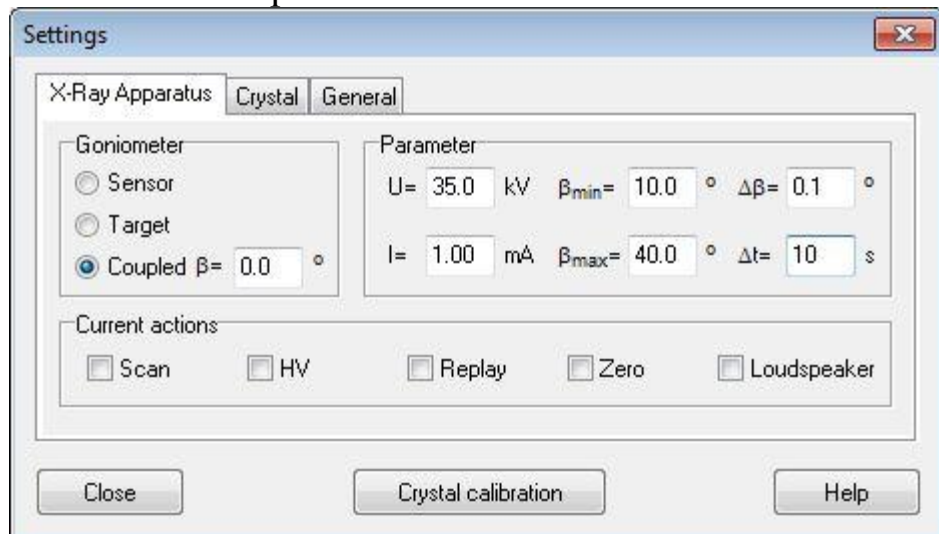
Интерфейс X-Ray Apparatus

- В программе X-ray Apparatus кнопкой  вызовите меню настроек;
- Укажите в меню настроек следующие параметры (см. рисунок 2)


Goniometer → Coupled

Parameter → $U = 35 \text{ kV}$, $I = 1 \text{ mA}$, $\beta_{\min} = 10^{\circ}$, $\beta_{\max} = 40^{\circ}$, $\Delta\beta = 0.1^{\circ}$, $\Delta t = 10 \text{ s}$

Не закрывайте меню настроек



Меню настроек

- Запустите запись спектра, нажав кнопку автоматического сканирования Scan в меню настроек;
- Сохраните  полученный спектр
- Используя формулу Брегга Вульфа и справочные материалы определите постоянную решетки и состав вещества.

Представьте результаты в печатной форме, с включением всех расчетов, таблиц и графиков.

Лабораторная работа № 6. Отражение Брэгга: определение постоянной решетки монокристаллов

Цели и задачи:

- Изучение и сравнение отражение Брэгга на монокристаллах LiF и NaCl
- Определение постоянной решетки монокристаллов LiF и NaCl

Дифракцию рентгеновского излучения можно представить как отражение от соседних плоскостей. Тогда условие наблюдения дифракционных максимумов будет выглядеть следующим образом, :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Закон Брэгга})$$

n – порядок дифракции

λ - длина волны

d – расстояние между плоскостями.

В кристалле с кубической решеткой, например, как в NaCl, зависимость постоянной решетки и межплоскостного расстояния линейна

$$a = 2d,$$

в этом случае, закон Брэгга можно записать в виде

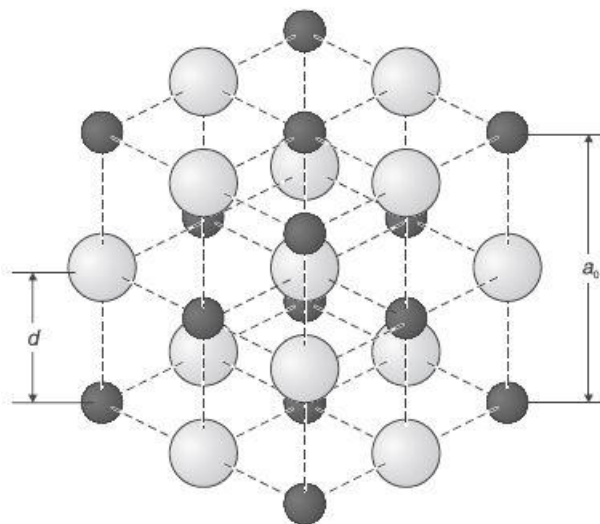
$$a = (n\lambda) / \sin \theta,$$

который позволяет определить постоянную решетку, зная порядок дифракции, длину волны и угол.

Для этой работы значение длины волны λ приведены в таблице:

Длина волны характеристического рентгеновского излучения молибдена.

Линия	λ (pm)
K_{α}	71.08
K_{β}	63.09



Кристаллическая решетка NaCl

Подготовительные работы

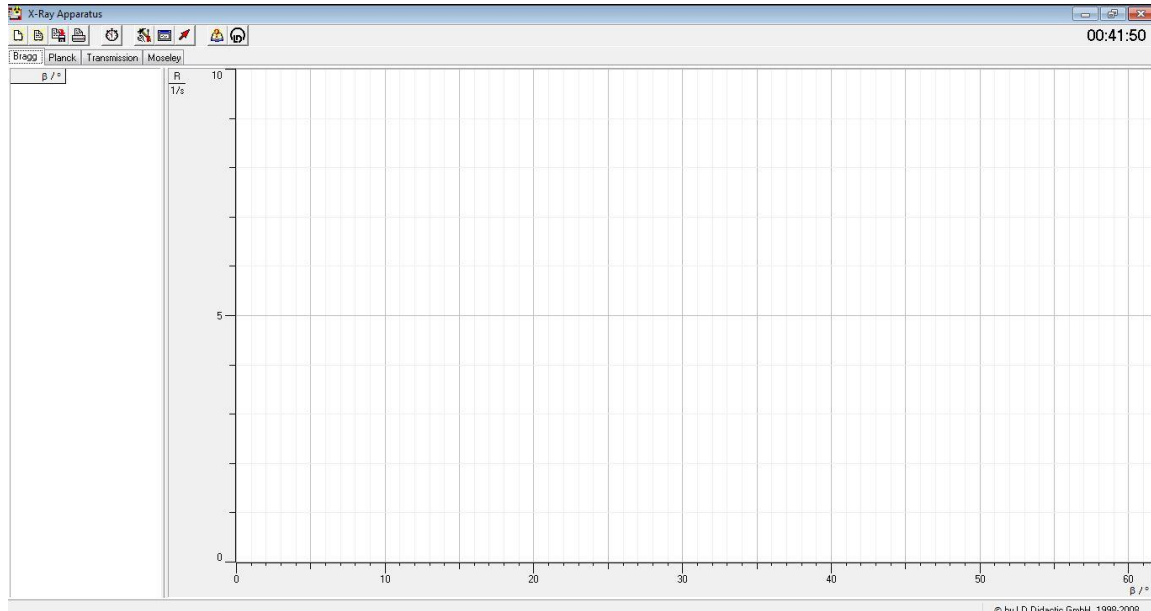
- Установите коллиматор (a);
- Установите гониометр на рельс (d) и подключите к нему кабель (c);
- Снимите защитный колпачок на торцевом счетчике;
- Установите торцевой счетчик в гнездо (e);
- Соедините кабель торцевого счетчика с разъемом GM TUBE (Гейгер);
- Установите и закрепите столик для образца;
- Меняя положение гониометра на рельсе и положение торцевого счетчика, с помощью крепления (b), добейтесь, чтобы расстояние между коллиматором и серединой столика было 5 см, а расстояние между торцевым счетчиком и серединой столика 6 см, как показано на рисунке 3;
- При помощи ручки ADJUST, выбирая поочередно опции TARGET и SENSOR, установите столик и торцевой счетчик в горизонтальное положение; это будет нулевым положением, сохраните его, нажимая кнопки TARGET, COUPLED и β limits;
- Подключите рентгеновский аппарат к ноутбуку через USB кабель;
- Включите рентгеновский аппарат, кнопка включения с левой стороны аппарата;
- Включите ноутбук, зайдите под пользователем Студент и запустите программу

X-ray Apparatus  с рабочего стола.


Проведение эксперимента

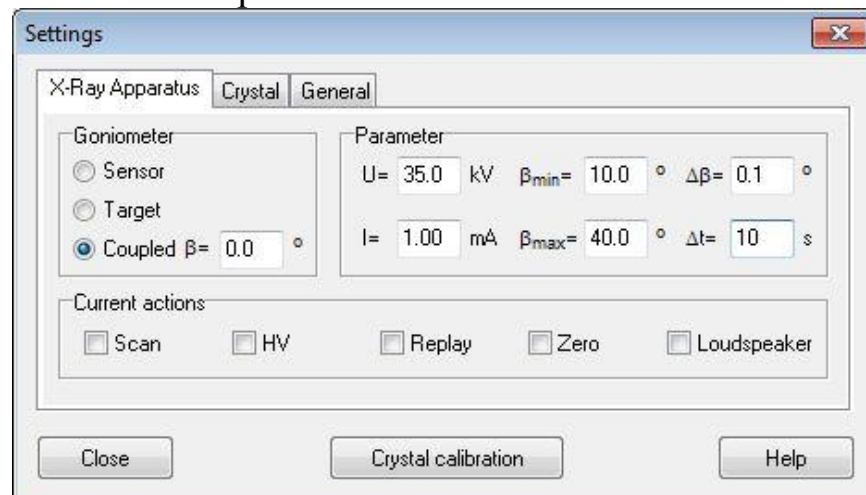
Брэгговское отражение на монокристалле LiF (NaCl):

- Ослабьте винт (g), положите монокристалл LiF для первого измерения (NaCl для второго измерения) на столик (f)



Интерфейс X-Ray Apparatus

- В программе X-ray Apparatus кнопкой  вызовите меню настроек;
- Укажите в меню настроек следующие параметры (см. рисунок 2)
Goniometer → Coupled
Parameter → $U = 35 \text{ kV}$, $I = 1 \text{ mA}$, $\beta_{\min} = 10^\circ$, $\beta_{\max} = 40^\circ$, $\Delta\beta = 0.1^\circ$, $\Delta t = 10 \text{ s}$
Не закрывайте меню настроек



Меню настроек

- Запустите запись спектра, нажав кнопку автоматического сканирования Scan в меню настроек;

- Сохраните  полученный спектр

Рассчитайте по полученным спектрам постоянную решетки монокристаллов LiF и NaCl

Представьте результаты в печатной форме, с включением всех расчетов, таблиц и графиков.

Контрольные вопросы

1. Пространственная решетка, кристаллографические сингонии, элементарная ячейка и ее виды.
2. Кристаллографические индексы плоскостей, межплоскостное расстояние.
3. Условие дифракции рентгеновских лучей.
4. Методы приготовления образцов для дифрактометрических исследований.
5. Способы определения угла дифракции.
6. Способы определения интенсивности дифракционных максимумов.
7. Разделение рефлексов, полученных от K_{α} - и K_{β} -излучения.
8. Связь между параметрами ячейки и межплоскостным расстоянием – квадратичные формы.
9. Методика индцирования дифрактограмм поликристаллов кубической сингонии.
10. Правила определения типа решетки Бравэ кристаллов кубической сингонии.

Качественный рентгенофазовый анализ

4.1. Чувствительность качественного фазового анализа

В РСА под *фазой* понимается, одновременно, как химическое, так и термодинамическое определение фазы. Химическая фаза - однородная по составу, строению и свойствам часть неоднородной системы, могущая быть механически отделённой от других частей системы. Термодинамическая фаза - равновесное состояние вещества, отличающееся по своим физическим, в том числе и структурным, свойствам от других равновесных состояний того же вещества. *Фазовым анализом* называется установление наличия фаз в исследуемом образце, их идентификация (*качественный анализ*) и определение относительного содержания фаз (*количественный анализ*).

В отличие от рентгеноспектрального анализа (см. Предисловие), который позволяет определить элементный состав образца, по порошковым рентгенограммам можно установить, из каких химических соединений состоит образец. Более того, одно и то же соединение может быть в различных кристаллических модификациях, что также устанавливается по дифрактограммам.

Определение фазового состава образца является, пожалуй, наиболее распространенной задачей рентгеноструктурного анализа. Каждая фаза (химическое соединение или его структурная модификация) имеет свою кристаллическую решетку, а значит, характеризуется и определенным набором межплоскостных расстояний. Поэтому для решения вопроса о том, какая фаза присутствует в пробе, нет необходимости в определении ее кристаллической структуры, а достаточно рассчитать дифрактограмму, снятую по методу поликристалла (порошка) и сравнить полученный ряд межплоскостных расстояний с табличными значениями.

Важным вопросом является чувствительность качественного фазового анализа, то есть минимальное количество фазы, которое можно определить в многофазных композициях.

От каждого химического соединения на рентгенограмме возникает свой набор линий. Измеренные относительные интенсивности рефлексов и определенные по рентгенограмме межплоскостные расстояния называются *рентгеновской характеристикой вещества*. Самые интенсивные линии данного вещества называют *реперными*. Они исчезают на дифрактограмме последними, если содержание данной фазы в образце уменьшается. По реперным линиям обычно и выявляют фазы. Минимальное количество вещества, при котором еще заметны реперные линии, определяет *чувствительность фазового анализа*.

Очевидно, что чувствительность зависит от интенсивности интерференционных линий, которые дает на рентгенограмме исследуемое вещество. Интенсивность линий для порошкового образца можно представить следующим выражением:

$$I_{hkl} = A(\theta, \mu) n^2 \lambda^3 L(\theta) P(\theta) F^2(hkl) \exp(-2M) p, \quad (19)$$

где $A(\theta, \mu)$ - множитель поглощения, зависящий от угла рассеяния θ и коэффициента поглощения μ ; n - число элементарных ячеек в единице объема; $L(\theta)$ - множитель Лоренца; $P(\theta)$ - множитель Томсона или поляризационный множитель; $F^2(hkl)$ - структурный множитель; $\exp(-2M)$ - температурный множитель; p - фактор повторяемости.

Как видно из формулы (19), интенсивность, а значит и чувствительность, зависит от многих факторов:

а) Она зависит от соотношения коэффициентов ослабления μ определяемой фазы и всей смеси. Фаза с большим μ (состоящая из тяжелых элементов с большой рассеивающей способностью) в смеси со слабопоглощающими фазами выявляется при малом ее содержании. Наоборот, фазу с малым коэффициентом поглощения (состоящую из легких атомов) в смеси с сильнопоглощающими фазами можно выявить только при значительном ее содержании.

б) Так как значения множителя повторяемости p определяются симметрией решетки, то чем выше симметрия решетки, тем при меньшем содержании фаза может быть выявлена в образце. Для кубических решеток множитель повторяемости имеет наибольшие значения, поэтому фазы с такой решеткой, при прочих равных условиях, дают наиболее интенсивные линии.

в) При сравнении чувствительности РФА для двух фаз, принадлежащих одной кристаллической системе (сингонии), следует учитывать значения структурного фактора $F^2(hkl)$. Например, для кристаллов кубической сингонии в случае ОЦК решетки (I -решетки) $F^2(hkl) \approx 4f^2$ (f – атомный множитель рассеяния), а для ГЦК решетки (F -решетки) $F^2(hkl) \approx 16f^2$. Следовательно, одно и то же вещество, имеющее ОЦК и ГЦК модификации, выявляется в случае ГЦК структуры при содержании в четыре раза меньшем, чем в случае ОЦК решетки.

г) Соотношение интенсивностей рефлексов разных фаз зависит также от длины волны рентгеновского излучения λ , которая использовалась при съемке рентгенограммы. Из условия Брэгга-Вульфа (7) следует, что угол дифракции θ зависит от λ . А от угла θ зависят множители Лоренца $L(\theta)$ и Томсона $P(\theta)$. Например, если реперная линия одной фазы обнаруживается при $\theta \approx 30^\circ$, а реперная линия другой фазы находится в

районе $\theta \approx 45^\circ$, то при прочих равных условиях отношение их интенсивностей $I_{30^\circ}/I_{45^\circ} \approx 2$.

д) Чувствительность метода также зависит от наличия структурных искажений и дефектов в кристаллическом веществе, а также и от величины кристаллитов. Эти факторы могут вызывать уширение интерференционных линий и, следовательно, снижать чувствительность метода, так как размытые линии выявить сложнее, чем резкие.

Учет перечисленных факторов, влияющих на интенсивность рефлексов, с целью повышения чувствительности фазового анализа и, следовательно, его достоверности, весьма сложная задача. Например, для определения фазового состава образца при съемке дифрактограмм необходимо подобрать такие условия, которые позволили бы обнаружить линии с малой интенсивностью, то есть обеспечить максимальную чувствительность метода (для этого необходимо использовать широкие щели) и одновременно достаточную точность в определении межплоскостных расстояний (для решения этой задачи лучше использовать узкие щели). Как видно, эти требования являются взаимно противоречивыми, поэтому при проведении фазового анализа нужно подбирать оптимальные условия съемки.

Чувствительность фазового анализа также зависит и от уровня фона. Уровень фона может быть снижен улучшением техники рентгеновской съемки. Например, применение монохроматоров существенно снижает общий фон на рентгенограммах, благодаря чему удается выявлять очень слабые линии. Однако использование монохроматоров приводит к значительному возрастанию времени экспозиции. Уровень фона на дифрактограмме можно также уменьшить оптимальным подбором напряжения на рентгеновской трубке. Так, для трубки с медным анодом (Cu K_α -излучение) оптимальное напряжение составляет 25 - 30 кВ, а для хромового анода (Cr K_α -излучение) - 20-25 кВ. Чувствительность РФА, безусловно, зависит и от качества приготовления образца. Если это возможно, перед съемкой целесообразно проводить химическую очистку анализируемых порошков от загрязнения. Иногда при подготовке образцов используют магнитную сепарацию или разделение по фракциям в тяжелой жидкости, а также просеивание. При съемке шлифов из сталей и сплавов химическое или электрохимическое травление позволяет обогатить поверхность образца карбидами или интерметаллидами, так как при соответствующем подборе травителя растворяется матрица, а частицы определяемых фаз остаются. При съемке крупнокристаллических или текстурированных образцов последние необходимо вращать, так как это увеличивает вероятность отражения от различных кристаллитов исследуемых фаз.

4.2. Методика качественного фазового анализа

Как уже говорилось выше, задачей качественного РФА является определение соединений, входящих в исследуемый образец. Идентификация вещества основана на сравнении дифрактограммы исследуемого вещества с рентгенограммами целого ряда изученных веществ. Для проведения подобного исследования необходимо иметь банк данных рентгенограмм ранее изученных соединений. Базы данных могут быть представлены в форме различных справочников или картотек, в компьютерном виде. Из всех видов справочных данных, пожалуй, наибольшую известность и популярность имеет *картотека ASTM* (American Society for Testing Materials), которая содержит несколько десятков тысяч карточек. Картотека ASTM имеет указатель, в котором каждое вещество характеризуется тремя наиболее интенсивными линиями, из которых линия с межплоскостным расстоянием d_1 – наиболее интенсивная линия, d_2 – вторая по интенсивности, d_3 – третья по интенсивности линия. Карточки в картотеке расположены по группам, характеризующимся определенным интервалом межплоскостных расстояний. Внутри каждой группы, например, группы с $d_1 = 2,29 \div 2,25 \text{ \AA}$, карточки располагаются по подгруппам с уменьшающимся значением d_2 . Когда несколько веществ внутри данной группы имеют одно и то же значение d_2 , то карточки располагаются по убывающим значениям d_3 . Качественный фазовый анализ по трем реперным линиям проводится, как правило, следующим образом. Из дифрактограммы определяют межплоскостные расстояния и составляют таблицу в порядке убывания. Измеряют интенсивности рефлексов и выражают в процентах по отношению к наиболее сильному, которому приписывают 100%. Далее проводят поиск веществ, имеющих тот же набор d и относительных интенсивностей I .

Рассмотрим процедуру определения фазы на конкретном примере (табл. 1). Пусть на рентгенограмме имеются три наиболее интенсивные линии от плоскостей с межплоскостными расстояниями: $d_1 = 2,93 \text{ \AA}$; $d_2 = 2,52 \text{ \AA}$; $d_3 = 2,32 \text{ \AA}$. Рассматриваем основную группу $d_1 = 2,95 \div 2,90 \text{ \AA}$. В подгруппе с $d_2 = 2,55 \div 2,50 \text{ \AA}$ невозможно найти линии, согласующиеся с данным значением d_2 . То же имеем для подгруппы с $d_3 = 2,35 \div 2,30 \text{ \AA}$, которая не согласуется с третьей линией. В этом случае используют другие линии рентгенограммы, например $d_4 = 3,28 \text{ \AA}$. В подгруппе с $d = 3,30 \div 3,20 \text{ \AA}$ некое соединение имеет третью линию с $d = 1,75 \text{ \AA}$. Такая линия имеется на рентгенограмме исследуемого образца. По найденным трем реперным линиям (d_1, d_4, d_6) делается предположение о присутствии в образце некоторого соединения. В дальнейшем производится сравнение

полной рентгенограммы этого соединения с рентгенограммой образца. На основании совпадения, или несовпадения, d и I для некоторых рефлексов полученной дифрактограммы с $d_{табл}$ и $I_{табл}$ рентгенограммы предполагаемого соединения делается вывод о наличии или отсутствии данного вещества в образце. Аналогично проводится поиск других фаз в исследуемом образце.

Таблица 1.

Гипотетическая дифрактограмма многофазного образца.

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$I, \%$	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10
$d, \text{Å}$	2,93	2,52	2,32	3,28	1,91	1,75	2,12	1,51	1,32	0,99
								5	1	7

При проведении анализа по базе данных следует учитывать, что в них часто приводятся данные, полученные на *молибденовом излучении* (см. Приложение, табл. П-7). Поэтому, если рентгенограмма того же вещества получена на другом, более мягком излучении, то интерференционные линии сместятся в сторону бóльших углов, и для них угловые множители интенсивности будут иметь другие значения (см. 4.1). Следовательно, может появиться несоответствие между интенсивностями, приведенными в базе данных и измеренными по рентгенограмме.

Кроме указателя по трем наиболее интенсивным линиям, в картотеке ASTM используется также *указатель Финка*. Указатель Финка представляет собой книгу, в которой даны значения межплоскостных расстояний, меньших $9,99 \text{ Å}$, для восьми наиболее интенсивных линий веществ, содержащихся в картотеке. Каждые восемь значений d записаны в восьми различных местах указателя. В первой записи величины d расположены в порядке убывания. В других записях они приводятся в порядке циклической перестановки. Как и в предыдущем указателе, эти совокупности значений d разбиты на группы и подгруппы. Идентификацию вещества ведут по наибольшему d рентгенограммы, по которой находят *группу Финка*. В этой группе производят систематический поиск, аналогичный вышеописанному, используя каждое из значений d (в порядке их убывания) в качестве второй линии. В случае неудачи за наибольшее значение принимают другое d и операцию повторяют до полной идентификации вещества.

В последние годы бурно развиваются компьютерные базы данных. Наиболее известна международная база данных, содержащая кристаллографические, структурные и рентгенодифракционные характеристики соединений. Она разбита на группы - CRYSTMET

(металлы и сплавы, ~70 000 структур), ICSD (неорганические соединения и минералы, ~60 000 структур), CSD (органические и металлоорганические соединения, >260 000 структур), PDB (белки, > 17 000 структур), NDB (нуклеиновые кислоты, ~1500 структур), MINCRYST (минералы, > 6 000 структур). Структурные типы неорганических соединений (> 40 000) представлены в базе TYPIC, а стандартные дифрактограммы поликристаллических соединений (> 280 000 фаз) приведены в базе данных ICDD.

Следует иметь в виду, что сравнение табличных и экспериментальных значений межплоскостных расстояний должно производиться с учетом ошибки измерения. При выполнении данной работы погрешность определения межплоскостных расстояний можно считать следующей (табл. 2).

Таблица 2.

Рекомендуемые погрешности при определении межплоскостных расстояний.

$d, \text{Å}$	5÷3	3÷2	2÷1,5	1,5÷1
$\Delta d, \text{Å}$	0,04÷0,025	0,025÷0,01	0,01÷0,005	0,005÷0,002

В некоторых случаях рентгенофазовый анализ удобней проводить используя не картотеки, а графики (*штрих-диаграммы*). Абсциссой на этих штрих-диаграммах является значение d или, если используется одно и то же излучение, угол θ . Ординатой - относительная интенсивность линий I . При проведении качественного фазового анализа, рентгенограмму исследуемого образца также изображают в виде аналогичной штрих-диаграммы. Затем график исследуемого вещества накладывают на графики эталонных веществ. При совмещении линий обращают внимание на то, что соотношение интенсивностей линий для данной фазы должно сохраняться (если использовалось одно и то же излучение), даже если она находится в смеси. Если обнаружено совпадение сильной линии графика образца с сильной линией графика эталона, то такое же совпадение должно быть и для остальных линий образца. Если же слабая линия штрих-диаграммы образца совпадает с сильной линией эталона, то это означает низкое содержание данной фазы в образце, и некоторые ее более слабые линии могут вообще не присутствовать на рентгенограмме. Возможен случай наложения линий двух различных фаз, при этом на дифрактограмме исследуемого образца такая линия будет более сильной, чем на рентгенограмме эталонного вещества.

Необходимо отметить, что для повышения качества РФА, то есть для увеличения достоверности и однозначности результатов, нужно

использовать дополнительную информацию о составе исследуемого образца, полученную другими физическими и химическими методами анализа (например, химический и спектральный анализы). Это объясняется, в частности, тем, что разные химические соединения могут давать практически одинаковые дифрактограммы (например, фтористый литий и алюминий).

4.3. Практическая часть

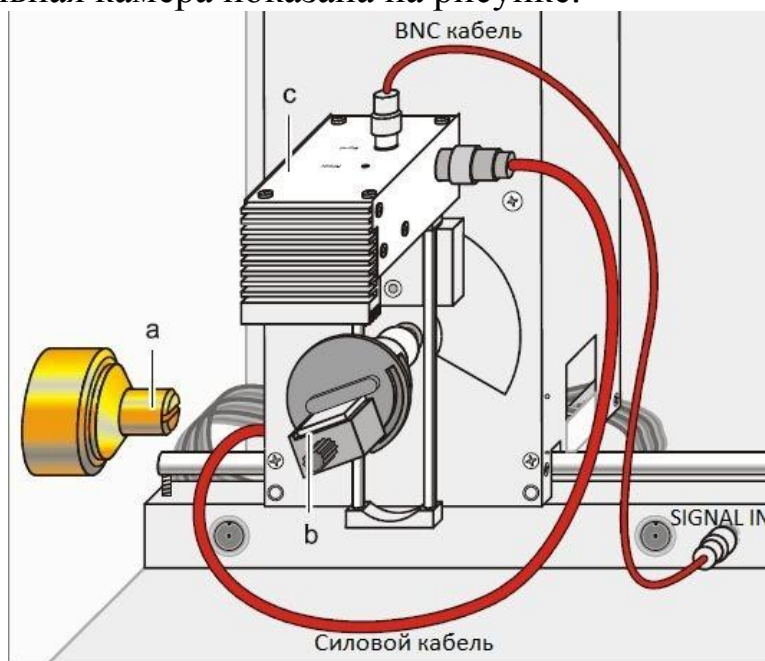
Работа №7. Рентгенофлуоресцентный анализ

Цели и задачи:

- Запись рентген энергетического спектра;
- Калибровка полупроводникового детектора рентгеновских лучей;
- Определение химического состава образца.

Подготовительные работы

Экспериментальная камера показана на рисунке.



Экспериментальная камера.

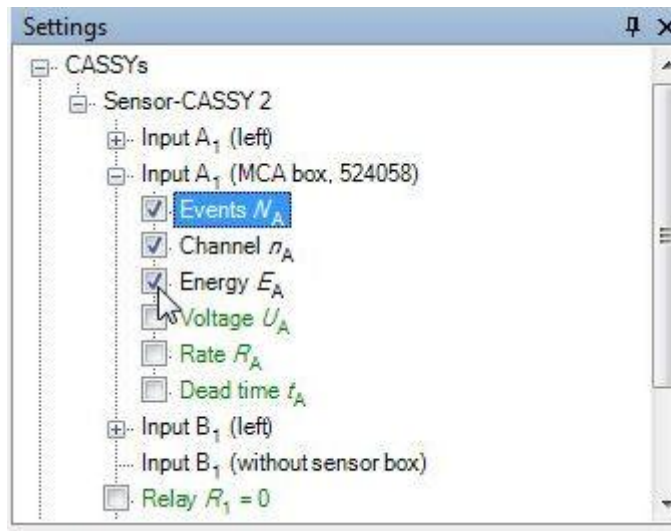
- Установите коллиматор (а, см. рисунок 2);
- Просуньте силовой кабель детектора через свободный канал рентгеновского аппарата и подключите его к детектору (разъем Mini-DIN);
- Закрепите детектор (с, см. рисунок 2) на держатель; установите собранную конструкцию на гониометр;
- Установите столик для мишени (b, см. рисунок 2) на гониометр;

- Для передачи данных с детектора на рентгеновский аппарат, используйте BNC кабель, поставляемый с детектором. Один конец подключите к детектору, второй к разъему “SIGNAL IN” в экспериментальной камере рентгеновского аппарата (см. рисунок 2);
- Подключите MCA box к Sensor-Cassy 2;
- Подключите Sensor-Cassy к ноутбуку через кабель USB;
- Для передачи данных с рентгеновского аппарата на ноутбук, используйте BNC кабель. Один конец подключите к MCA box, второй к разъему “SIGNAL OUT” на панели соединений рентгеновского аппарата (см. рисунок 1);
- Расположите столик для мишени посередине между коллиматором и детектором на расстоянии 5-6 см;
- Положите пластинку с оцинкованным железом на столик (для калибровки детектора);
- Включите питание рентгеновского аппарата, Sensor-Cassy 2, ноутбука, детектора (дождитесь, пока на детекторе загорится зеленый светодиод, примерно 2 минуты);
- Нажмите на кнопку SENSOR на контрольной панели рентгеновского аппарата и ручкой ADJUST поверните сенсор на 90 градусов;
- Нажмите на кнопку TARGET на контрольной панели рентгеновского аппарата и ручкой ADJUST поверните сенсор на 45 градусов;

Проведение эксперимента:

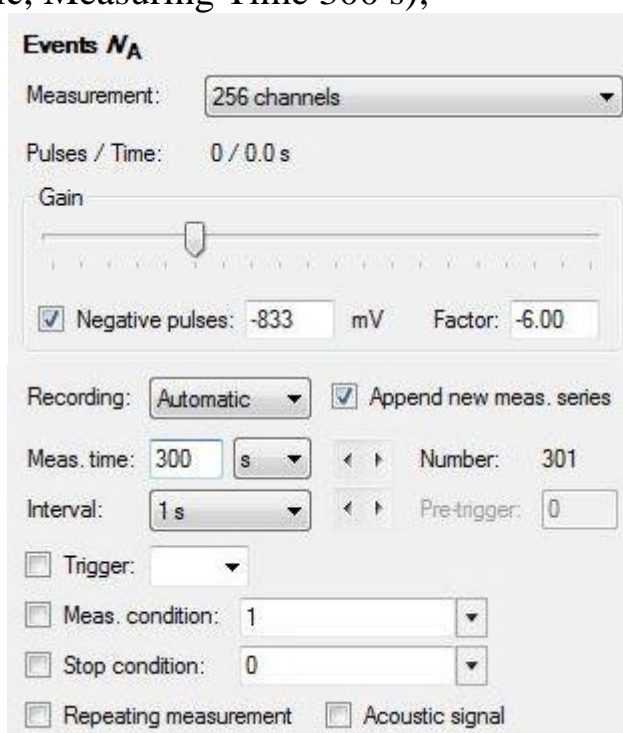
Запись рентген энергетического спектра

- Нажмите кнопку U и ручкой ADJUST измените значение напряжения до 35 kV;
- Нажмите кнопку I и ручкой ADJUST измените значение эмиссионного тока до 1 mA.
- Запустите на ноутбуке программу Cassy-Lab 2;
- Нажмите на кнопку «Show Measuring Parameters»;
- В появившемся правом углу окне «Settings», вначале раскройте «Sensor-Cassy 2», а потом «Input A1 (MCA BOX, 524058)» и поставьте галочку на «Energy E_a» (см. рисунок);





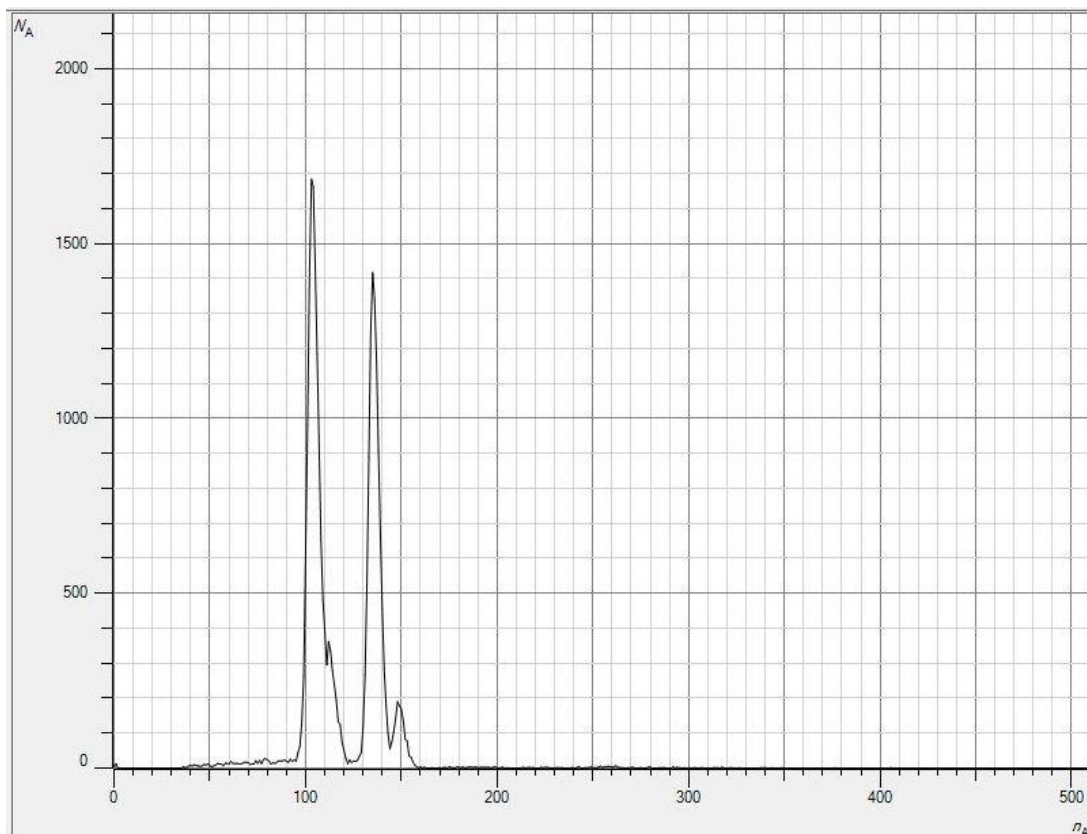
Settings

- В параметрах выбрать: «Measuring» 256 Channels, Negative pulses, Gain – 6, Recording Automatic, Measuring Time 300 s);



Параметры

- Закрывать обе дверцы и нажать кнопку HV  (индикатор начнет мигать красным) на рентгеновском аппарате (дверцы автоматически заблокируются);
- Нажмите  или F9;
- Нажмите кнопку HV после завершения измерения (индикатор погаснет, дверцы автоматически разблокируются);

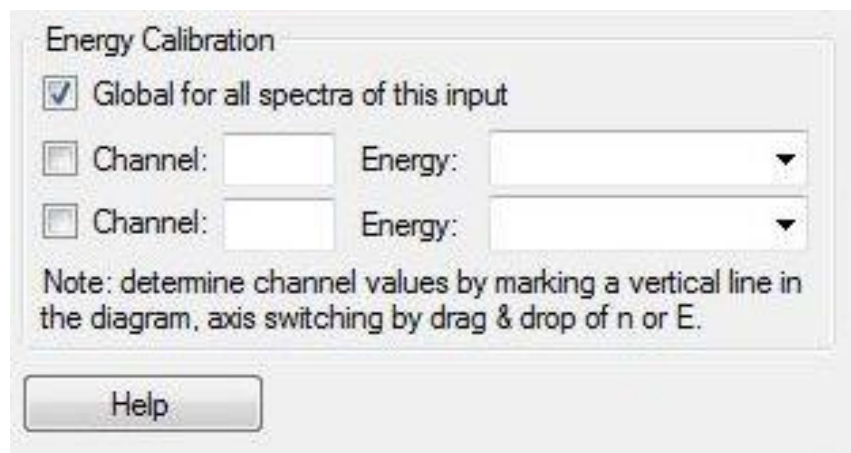


Рентген энергетический спектр

Калибровка детектора:

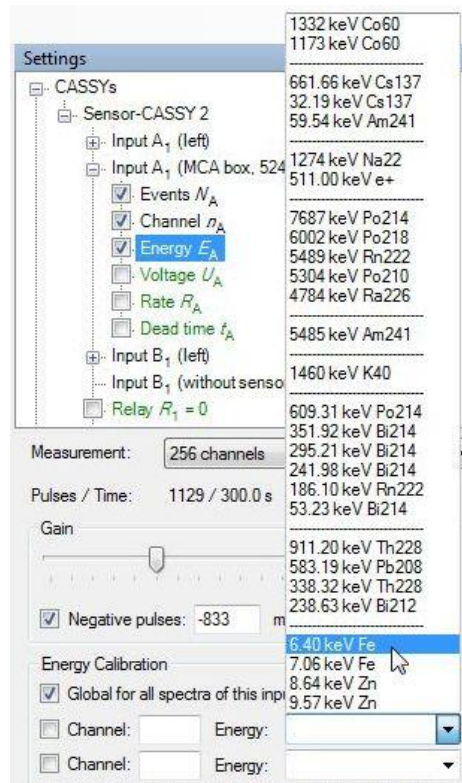
Калибровка детектора проводится по полученному рентген спектру;

- В подменю “Energy Calibration” окна Settings поставьте галочку “Global for all spectra of this input”;
-



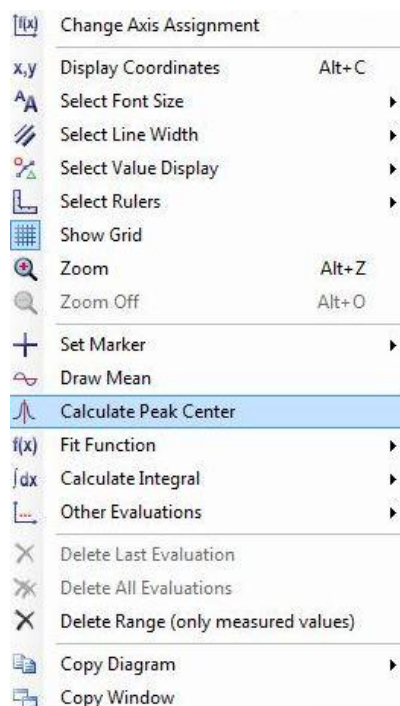
Меню калибровки

- Выберите из списка значений энергию K_{α} линии железа Fe 6.40 keV;



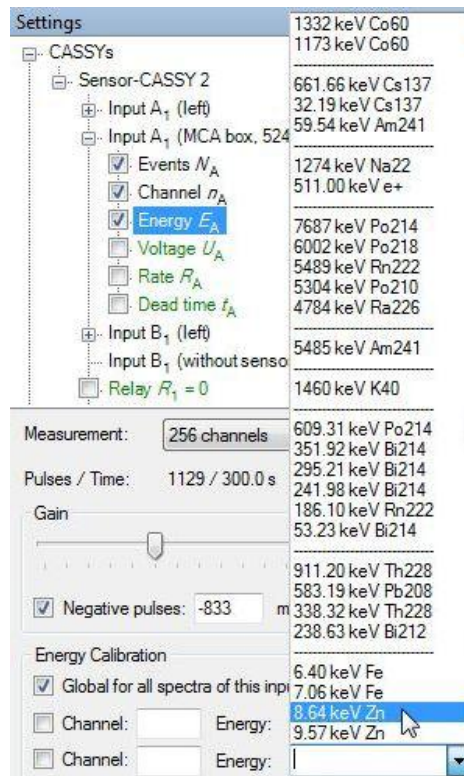
K_α линия Fe 6.40 keV

- Правой кнопкой мыши вызовите меню и нажмите “Calculate Peak Center”;



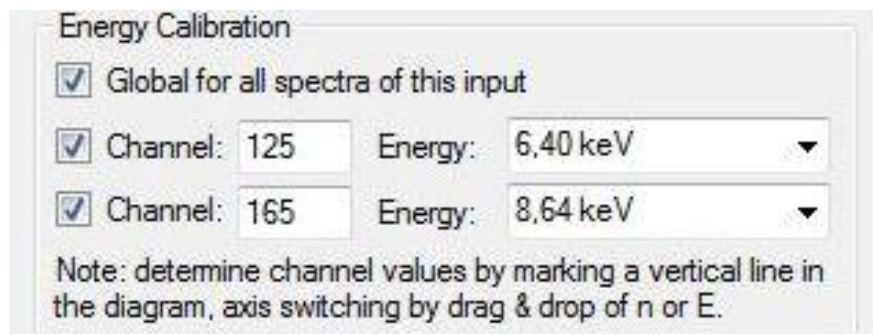
Нахождение центра пика

- Выделите левой кнопкой мыши пик (он станет зеленым), далее полученные координаты автоматически запишутся в “Channel”;
- Выберите из списка значений энергию K_α линии цинка Zn 8.63 keV;



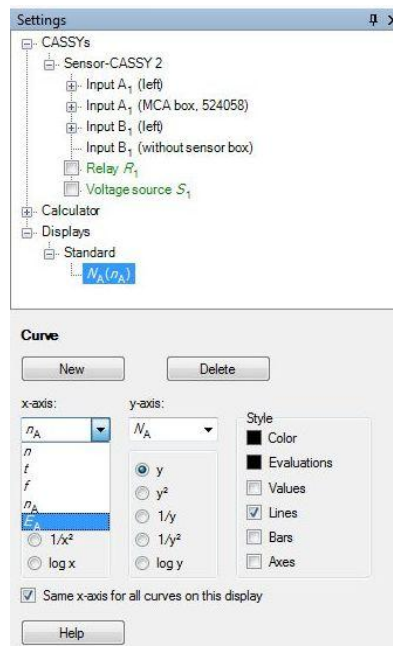
K_α линия Zn 8.64 keV

- Правой кнопкой мыши вызовите меню и нажмите “Calculate Peak Center”
- Выделите левой кнопкой мыши пик (он станет зеленым), далее полученные координаты автоматически запишутся в “Channel”;

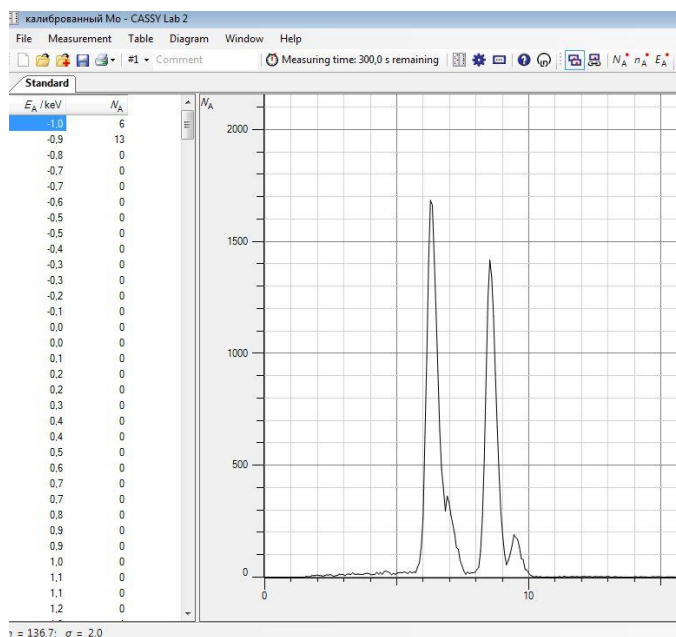


Калибровка по двум точкам

- Поменяйте ось x с n_A на E_A , для этого перейдите во вкладку $N_A(n_A)$




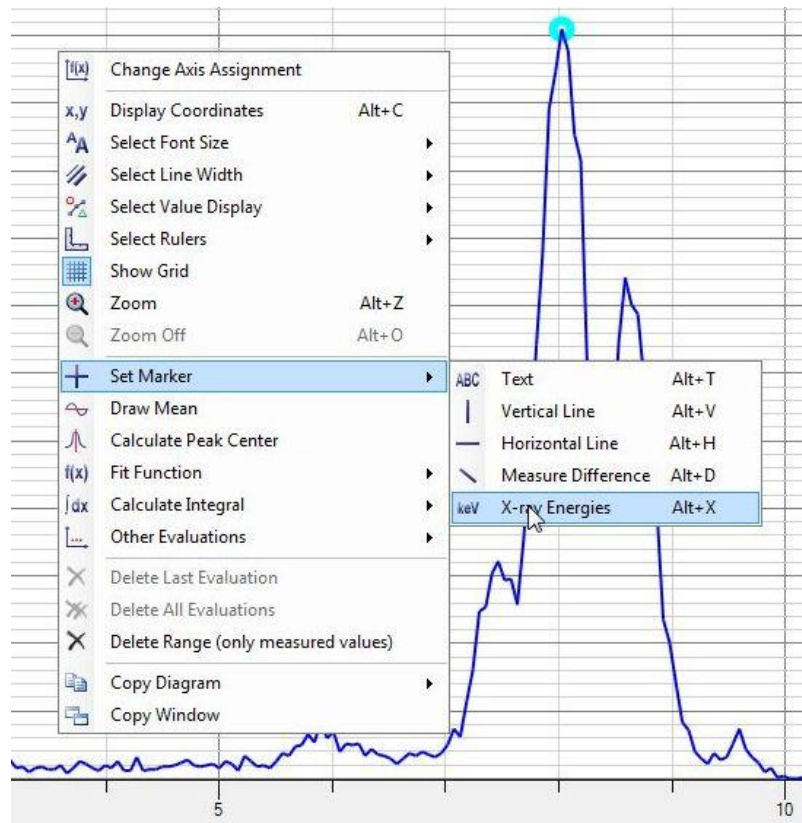
Зависимость от энергии



Детектор откалиброван

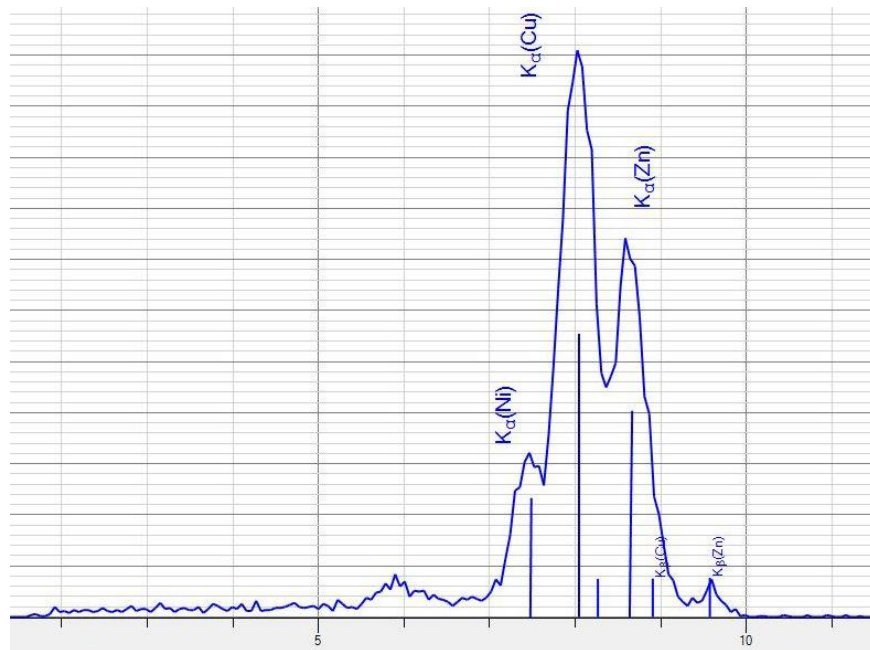
Определение химического состава образца:

- Замените оцинкованную пластинку монетой (например, монетой один рубль);
- Запишите рентген энергетический спектр монеты;
- Правой кнопкой мыши вызовите меню, выберите подменю “Set Marker” → “X-Ray Energies” (или Alt+X), см. рисунок 13;
- Соотнесите пикам спектра К линии элементов, которые даны в таблице Менделеева;
- Сохраните  полученные спектры.

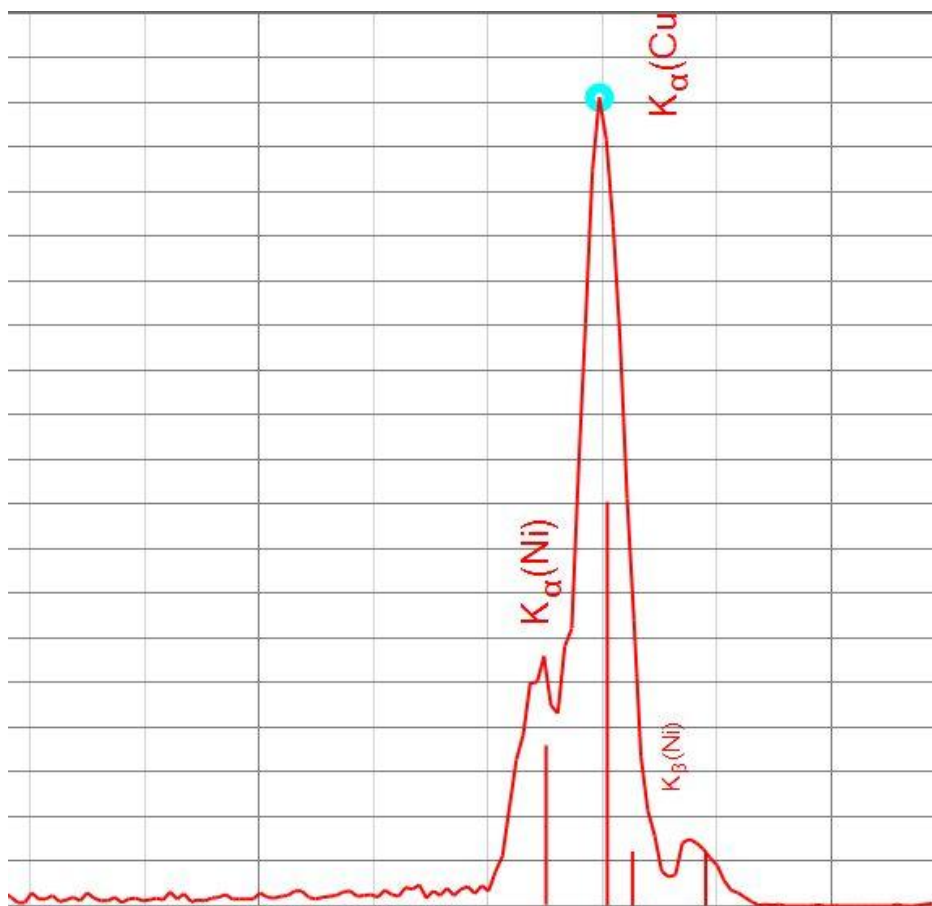


Periodic Table																		X
H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn							
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Таблица Менделеева



Химический состав монеты (один рубль)



Химический состав монеты (японская Йена)

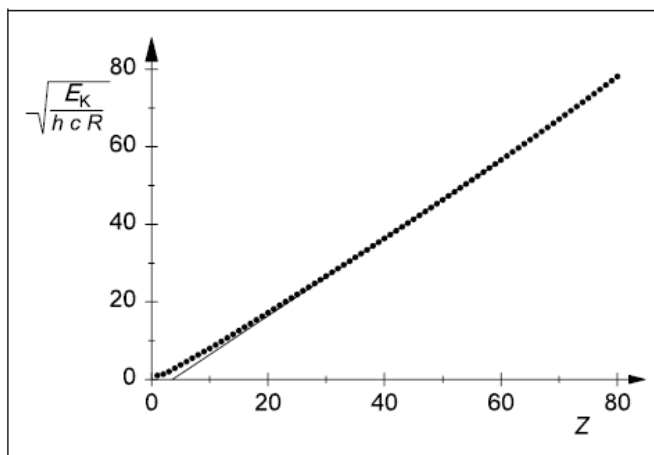
Поанализируйте состав исследуемых монеток.
 Представьте результаты в печатной форме, с включением всех расчетов, таблиц и графиков.

Лабораторная работа № 8. Закон Мозли и определение постоянной Ридберга.

Цели и задачи:

- Измерение К-краев поглощения в спектрах пропускания Zr, Mo, Ag.
- Проверка закона Мозли.
- Определение постоянной Ридберга.

Поглощение рентгеновских квантов при прохождении рентгеновских лучей через вещество, по сути, происходит за счет ионизации атомов, при котором электрон освобождается из внутренней оболочки, например, К-оболочки. Это может произойти только тогда, когда энергия кванта $E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$, h - постоянная Планка, c : скорость света, больше, чем энергия связи E_K оболочки. Пропускание $T = \frac{R}{R_0}$, R : степень интенсивности после аттенюатора, R_0 : интенсивность перед аттенюатором



Энергия связи К-оболочки вида

$\sqrt{\frac{E_k}{h \cdot c \cdot R}}$ в зависимости от атомного номера Z

Резкое изменение называется краем поглощения, в данном случае К-краем поглощения. В 1913 году английский физик Генри Мозли измерил К-края поглощения для различных элементов и сформулировал закон, который носит его имя:

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda_k}} = \sqrt{R} * (Z - \sigma_k), \text{ где}$$

R - постоянная Ридберга

Z - атомный номер поглощающих элементов

σ_k - коэффициент экранирования К-оболочки

Получим формулу для расчета энергии связи для К-края $E_K = h \cdot c \cdot (R - \sigma_K)^2$.

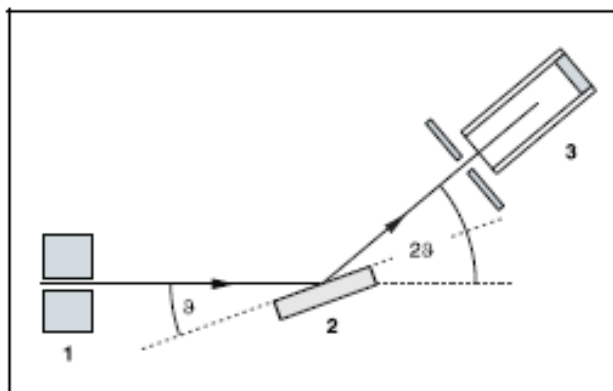
Можем представить это уравнение в соответствии с предсказаниями модели атома Бора, полагая следующее: заряд ядра $Z \cdot e$ атома частично экранирован от электрона, высвобожденного из К-оболочки из-за поглощения рентгеновских квантов, оставшимися в атомной оболочке электронами. Поэтому, в среднем, только заряд $(Z - \sigma_K) \cdot e$ действует на электрон при ионизации. Этот эксперимент подтверждает закон Мозли путем измерения К-краев поглощения для атомных номеров Z между 40 и 50. В этом диапазоне, коэффициент экранирования σ_K в значительной степени зависит от Z . Таким образом, это уравнение эквивалентно общему уравнению прямой вида $Y = a \cdot x + b$ с атомным номером Z как x -переменной. Из параметров a и b прямой, мы можем рассчитать постоянную Ридберга и коэффициент экранирования σ_K :

$R = a^2$, $\sigma_K = -\frac{b}{a}$. Это уравнение соответствует закону Дуэйн-Ханта.

Коэффициент пропорциональности $A = \frac{h \cdot c}{e}$.

Гониометр с кристаллом NaCl и счетчиком Гейгера-Мюллера в Брэгговской конфигурации используются для измерения пропускания T в зависимости от длины волны. Кристалл и счетчик поворачиваются относительно падающего рентгеновского пучка в 2ϑ связи, т.е. счетчик поворачивается на удвоенный угол кристалла.

Согласно Брэгговскому закону отражения угол рассеяния ϑ в первом порядке дифракции соответствует длине волны $\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \vartheta$ $d = 282.01$ pm: расстояние между плоскостями решетки NaCl.



*Принципиальная схема дифракции рентгеновских лучей монокристалла и 2ϑ связь между углом счетчика и углом рассеяния (углом скольжения)
1 коллиматор, 2 монокристалл, 3 счетчик*

Экспериментальная установка

- Рентгеновский аппарат марки LD Didactic;
- Рентгеновская трубка с молибденовым анодом;
- Гониометр;

- Столик для образцов;
- Торцевой счетчик;
- Ноутбук.

Подготовительные работы


Для подготовки экспериментальной установки, выполните следующие действия: (см. также инструкцию для рентгеновского аппарата):



- Установите коллиматор в отверстии **(a)** (обратите внимание на направляющий паз).
- Прикрепите гониометр к направляющим рельсам **(d)** таким образом, чтобы расстояние s_1 между щелевой диафрагмой коллиматора и серединой столика составило около 5 см. Подключите ленточный кабель **(c)** для управления гониометром.
- Снимите защитный колпачок на торцевом счетчике, установите торцевой счетчик в гнездо **(e)** и подключите кабель счетчика к разъему, обозначенному GMTUBE.
- Перемещая крепление **(b)**, установите расстояние s_2 между серединой столика и торцевым счетчиком, равное приблизительно 6 см.
- Установите столик для мишени **(f)**.
- Ослабьте винт с накатанной головкой **(g)**, поместите кристалл NaCl ровно на столик для мишени, осторожно поднимите столик с кристаллом до упора и осторожно затяните винт с накатанной головкой (предотвратите перекос кристалла, слегка надавливая на него)
- При необходимости отрегулируйте нулевое положение гониометра (см. инструкцию для рентгеновского аппарата).

Примечания:

- Кристаллы NaCl гигроскопичны и чрезвычайно хрупки. Храните кристаллы в сухом месте; избегайте механического воздействия на кристалл; держите кристалл только за короткие грани.
- Если интенсивность слишком низкая, Вы можете несколько уменьшить расстояние s_2 между образцом и датчиком. Однако расстояние не должно быть слишком маленьким, иначе угловое разрешение гониометра будет недостаточным.

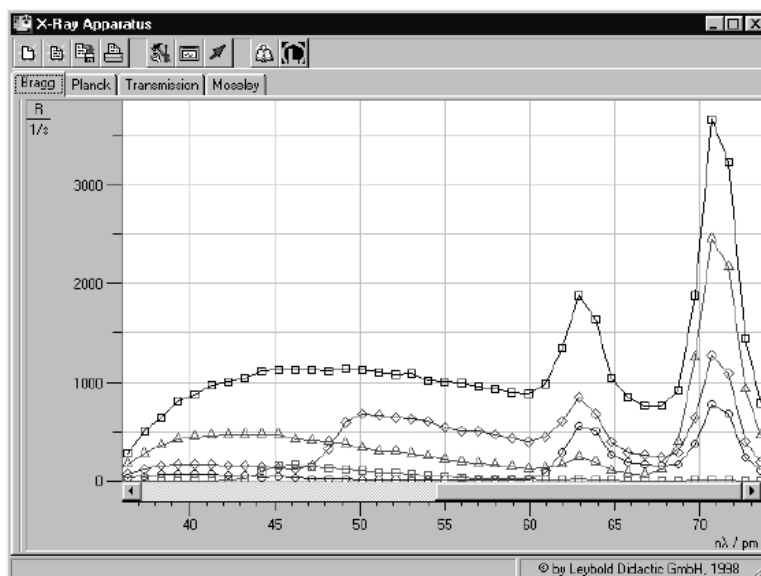
Проведение эксперимента

- Запустите программу «X-Ray Apparatus», убедитесь, что аппарат подключен правильно, и удалите все существующие данные измерений с помощью кнопки  или клавиши F4.
- Установите высокое напряжение трубки $U = 35,0$ кВ, эмиссионный ток $I = 1.00$ мА, и угловой шаг $\Delta\beta = 0.1^\circ$.

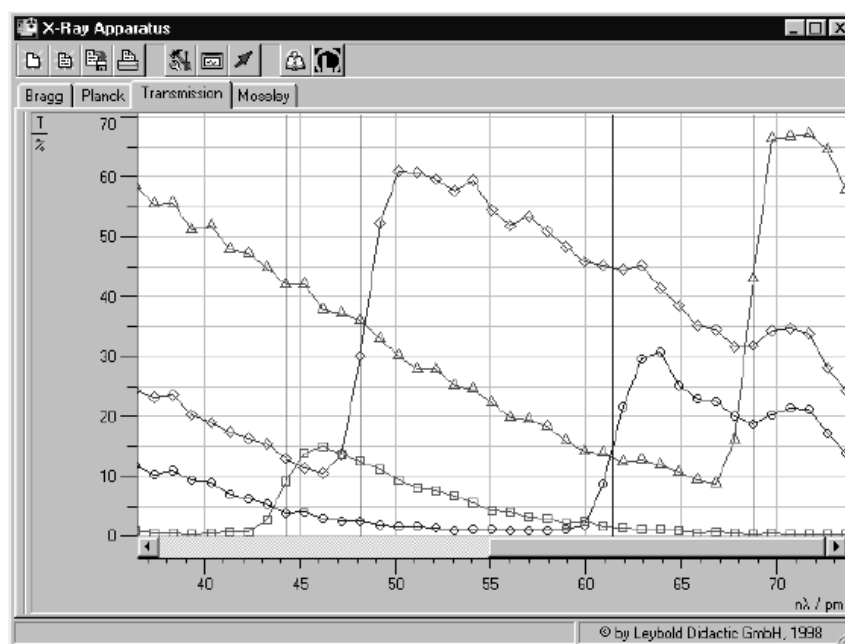
- Нажмите клавишу COUPLED для активации 2 θ связи мишени и датчика и установите нижний предел угла мишени $3,7^\circ$ и верхний предел $7,5^\circ$.
- время экспозиции $\Delta t = 5$ с
- Начните измерение и передачу данных на ПК, нажав клавишу SCAN.
- Когда завершится измерение, установите циркониевый фильтр на торцевой счетчик(е)гониометра и начните новое измерение, нажав клавишу SCAN.
- Замените фольгу Zr на фольгу Mo, Ag одну за другой и проведите дальнейшие измерения.
- Когда Вы закончите измерения, сохраните серию измерений под соответствующим именем, нажав кнопку  или F2.
- Для отображения данных измерений в виде зависимости от длины волны λ , откройте диалоговое окно "Settings" с помощью кнопки  или F5, и на вкладке «Crystal» \rightarrow Lattice-plane spacing 2d: "564.0 pm (NaCl)".

Обработка данных

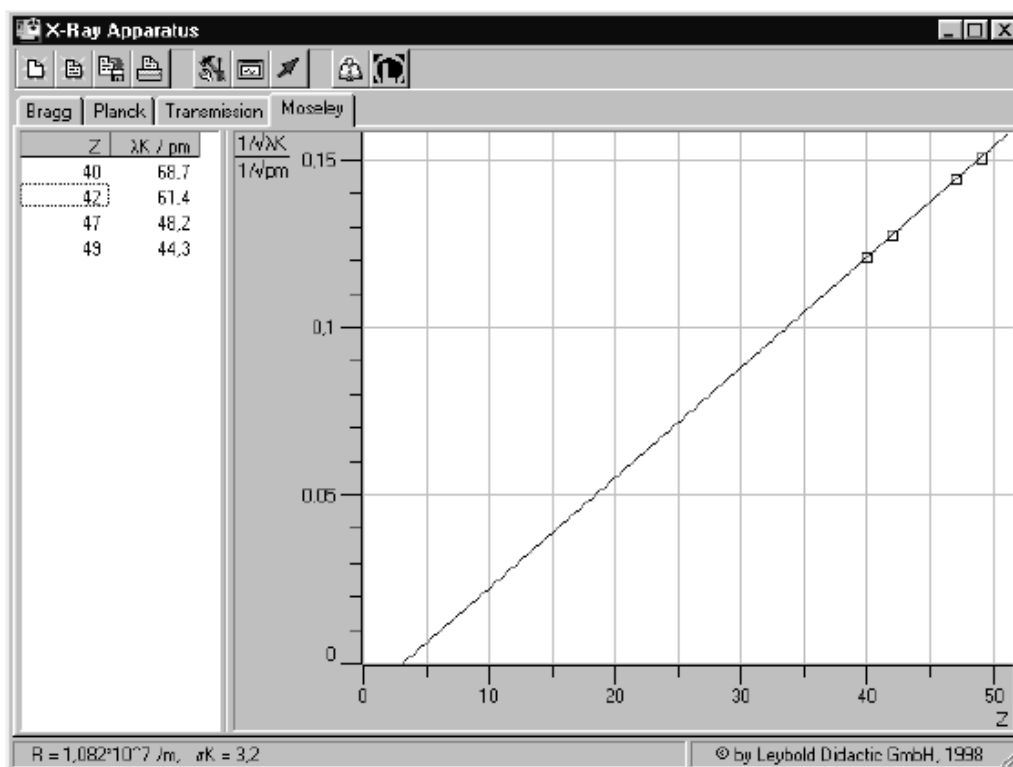
- Перейдите на вкладку «Transmission» в программе «X-Ray Apparatus» для генерирования спектра пропускания (см.Рис. 5) из дифракционных спектров (см.Рис. 4).
- Нажмите правой кнопкой мыши на диаграмме, чтобы получить доступ к оценочным функциям программы «X-Ray Apparatus» и выберите команду «Draw K-Edges».
- Отметьте диапазон для каждого K-края в спектрах пропускания с помощью левой кнопки мыши.
- Перейдите на вкладку «Moseley» и введите атомные номера соответствующих образцов фольги (Zr: 40, Mo: 42, Ag: 47) в графе Z (см.Рис. 6).
- Установите курсор на диаграмме, нажмите правую кнопку мыши и выберите команду «Best-fit Straight Line», затем, удерживая левую кнопку мыши, отметьте диапазон на диаграмме, на котором Вы хотите наложить линию. Результат значения постоянной Ридберга R и коэффициент экранирования σ_K будет отображен в левом нижнем углу окна.



Дифракционный спектр рентгеновских лучей с характеристическими линиями анода молибдена в диапазоне длин волн от 36 до 74 pm ($U= 35$ kV). Квадраты: без затухания. Треугольники: затухание в фольге Zr. Круги: затухание в фольге Mo. Ромбики: затухание в фольге Ag



Спектры пропускания в диапазоне длин волн от 36 до 74 pm. Треугольники: Затухание в фольге Zr. Круги: Затухание в фольге Mo. Ромбики: Затухание в фольге Ag



Результат эксперимента

$$R = 1.082 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}, \sigma_K = 3.2$$

Справочное значение:

$$R = 1.097373 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$\sigma_K = 3.6$ (для умеренно тяжелых ядер)

Сравните полученные результаты.

Представьте результаты в печатной форме, с включением всех расчетов, таблиц и графиков.

Контрольные вопросы

1. Понятие фазы вещества. Задачи, решаемые методом фазового анализа.
2. Рентгеновская характеристика вещества, реперные линии.
3. Метод качественного фазового анализа.
4. Чувствительность качественного фазового анализа.
5. Факторы, влияющие на чувствительность фазового анализа.
6. Методы проведения качественного фазового анализа.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Справочные материалы

Таблица П-1. Длины волн К-серии характеристического рентгеновского излучения

Приведены значения длин волн линий α_2 , α_1 , β_1 К-серии рентгеновского излучения (Å) для некоторых элементов. Указаны атомный номер элемента (Z), потенциал возбуждения ($U_{взб}$), край поглощения (Å) и интенсивности линий.

Z	Элемент	$U_{взб}$, кВ	α_2 , сильная	α_1 , оч. сильная	β_1 , средняя	Край по- глощения
6	C	0,252	44,59		—	43,58
7	N	0,372	31,634		—	31,168
8	O	0,507	23,658		—	23,55
11	Na	1,07	11,9090		11,6174	—
12	Mg	1,30	9,88894		9,55827	9,5115
14	Si	1,83	7,12536		6,76814	6,7446
16	S	2,46	5,37472	5,37196	5,0317	5,0184
17	Cl	2,82	4,73050	4,72760	4,4031	4,3969
19	K	3,59	3,74462	3,74122	3,4538	3,4365
20	Ca	4,00	3,26160	3,35825	3,0896	3,0702
24	Cr	5,98	2,29351	2,28962	2,08480	2,0701
25	Mn	6,54	2,10568	2,10175	1,91015	1,8964
26	Fe	7,10	1,93991	1,93597	1,75653	1,7433
27	Co	7,71	1,79278	1,78892	1,62075	1,6081
28	Ni	8,29	1,66169	1,65784	1,50010	1,4880
29	Cu	8,86	1,54433	1,54050	1,39217	1,3804
30	Zn	9,65	1,43894	1,43511	1,29522	1,2833
32	Ge	11,1	1,25797	1,25401	1,12890	1,1165
35	Br	13,5	1,04376	1,03969	0,93273	0,9199
38	Sr	16,1	0,87938	0,87521	0,78288	0,7697
41	Nb	19,0	0,75040	0,74615	0,66572	0,6529
42	Mo	20,0	0,71354	0,70926	0,63225	0,6198
47	Ag	25,5	0,56378	0,55936	0,49701	0,4858
50	Sn	29,1	0,49502	0,49056	0,43583	0,4248
56	Ba	37,4	0,38965	0,38509	0,34158	0,3314
73	Ta	67,4	0,22029	0,21548	0,19029	0,1839

Z	Элемент	$U_{взб.}$ кВ	$\alpha_2,$ сильная	$\alpha_1,$ оч. сильная	$\beta_1,$ средняя	Край по- глощения
74	W	69,3	0,21881	0,20899	0,18459	0,1784
79	Au	80,5	0,18506	0,18018	0,15897	0,1534
82	Pb	87,6	0,17028	0,16536	—	0,1408

Таблица П-2. Массовые коэффициенты ослабления

Приведены значения массовых коэффициентов ослабления некоторых химических элементов для волн K_{α} и K_{β} рентгеновского характеристического излучения, наиболее часто используемых в рентгеноструктурном анализе.

Табл. П-2а. Массовые коэффициенты ослабления (μ_{ρ}) для линии K_{α} некоторых химических элементов ($\text{см}^2/\text{г}$)

Z	Поглощающий элемент	Излучающий элемент						
		Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Mo	W
4	Be	4,28	2,62	2,08	1,67	1,35	0,24	0,148
6	C	14,9	9, 10	7,23	5,79	4,67	0,555	0,175
7	N	28,9	14,6	11,6	9,29	7,50	0,82	0,181
8	O	35,9	22,0	17,5	14,0	11,3	1,17	0,19
11	Na	97,0	60,7	48,7	39,4	32,1	3,4	0,23
12	Mg	123	77,0	61,8	50,0	40,8	4,57	0,26
13	Al	153	95, 8	76,8	62,1	50,7	5,21	0,27
14	Si	187	117	94,1	76,1	62,1	7,12	0,32
16	S	270	196	135	110	89,4	10,3	0,41
17	Cl	318	199	160	129	105	12,1	0,436
19	K	407	260	211	172	142	17,3	0,57
20	Ca	462	296	240	196	161	20,5	0,66
21	Sc	521	333	270	221	182	23,1	0,71
22	Ti	585	374	303	248	204	25,9	0,78
23	V	79,9	418	338	276	228	28,0	0,86
24	Cr	90,4	464	376	307	253	32,1	0,98
25	Mn	102	64,6	416	340	280	34,8	1,08
26	Fe	114	72,4	58,5	374	308	39,1	1,24
27	Co	127	80,8	65,3	53,2	338	42,9	1,35
28	Ni	141	89,8	72,5	59,1	48,5	47,0	1,54
29	Cu	156	99,4	80,3	65,4	53,7	51,2	1,63
30	Zn	173	110	88,6	72,2	59,2	55,7	1,79
32	Ge	208	132	107	87,0	71,4	65,5	2,1
33	As	228	145	117	95,1	78,1	70,5	2,25
34	Se	248	158	127	104	85,1	75,8	2,45
35	Br	270	172	139	113	92,6	81,5	2,6
38	Sr	342	217	176	143	117	96,0	3,3
39	Y	369	234	189	154	126	100	3,5

Z	Поглощающий элемент	Излучающий элемент						
		Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Mo	W
40	Zr	397	252	204	166	136	16,7	3,7
41	Nb	426	271	219	178	146	18,0	4,00
42	Mo	456	290	234	191	157	19,3	4,3
43	Tc	488	310	251	204	168	20,7	4,6
46	Pd	593	377	304	248	204	24,5	5,4
47	Ag	631	401	324	264	217	26,6	5,8
48	Cd	670	426	344	280	230	28,3	6,1
49	In	711	452	365	298	244	30,0	6,4
50	Sn	754	479	387	315	259	32,5	6,67
51	Sb	798	507	410	334	274	33,7	7,00
52	Te	845	537	433	353	290	35,6	7,4
55	Cs	816	621	502	409	335	41,3	8,3
56	Ba	599	654	528	430	353	43,8	8,68
57	La	214	687	555	452	371	45,5	9,1
70	Yb	397	261	214	177	147	85,1	2,43
72	Hf	428	279	228	188	156	84,0	2,58
73	Ta	447	291	238	196	162	88,0	2,67
74	W	466	304	248	205	170	92,1	2,76
78	Pt	548	357	292	241	200	110	3,18
79	Au	570	372	304	251	208	115	3,3
80	Hg	593	386	316	261	216	120	3,44
81	Tl	616	402	328	271	224	125	3,55
82	Pb	640	417	341	281	233	130	3,66
83	Bi	664	433	354	292	242	136	3,8
84	Po	689	449	368	303	251	141	3,9
88	Ra	982	632	514	421	347	101	4,4
89	Ac	1030	663	539	442	364	104	4,5
90	Th	1080	696	565	463	382	108	4,65
92	U	—	764	621	509	419	124	4,88

Таблица П-26. Массовые коэффициенты ослабления (μ_p) для линии K_β некоторых химических элементов ($\text{см}^2/\text{г}$)

Z	Поглощающий эл-т	Излучающий элемент						
		Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Mo	W
4	Be	3,25	1,97	1,56	1,24	1,00	0,223	0,145
6	C	11,3	6,86	5,42	4,32	3,47	0,445	0,168
7	N	18,1	11,0	8,70	6,93	5,58	0,626	0,173
8	O	27,3	16,6	13,1	10,4	8,40	0,884	0,180
11	Na	74,7	46,3	37,0	30,0	24,2	2,18	0,203
12	Mg	94,7	58,7	46,9	37,8	30,7	2,95	0,224
13	Al	118	73,1	58,4	47,0	38,2	3,68	0,235
14	Si	144	89,5	71,5	57,6	46,7	4,8	0,269
15	P	174	108	86,3	69,5	56,4	5,73	0,285
16	S	208	129	103	82,9	67,3	7,29	0,329
17	Cl	245	152	121	97,8	79,4	8,6	0,360
19	K	317	201	162	132	108	11,9	0,442
20	Ca	360	228	184	150	123	13,8	0,504
21	Sc	406	258	208	169	139	16,0	0,560
22	Ti	456	289	233	190	156	18,0	0,582
23	V	509	323	260	212	174	20,0	0,637
24	Cr	70,1	358	289	235	193	22,2	0,721
25	Mn	79,0	396	320	260	213	24,3	0,790
26	Fe	88,5	55,7	353	287	235	27,8	0,900
27	Co	98,7	62,2	50,0	315	258	32,0	1,00
28	Ni	110	69,1	55,6	45,1	282	35,1	1,11
29	Cu	121	76,5	61,5	49,9	40,8	39,0	1,18
30	Zn	134	84,4	67,9	55,1	45,0	43,5	1,29
32	Ge	162	102	81,9	66,4	54,3	51,0	1,55
33	As	177	111	89,5	72,6	59,3	55,0	1,60
34	Se	193	121	97,6	79,9	64,7	61,0	1,80
35	Br	210	132	106	86, 1	70,4	66,0	1,93
38	Sr	266	167	135	109	89,2	83,0	2,35
39	Y	286	180	145	118	96,1	89,0	2,50
40	Zr	308	194	156	127	103	95,0	2,10
41	Nb	331	208	168	136	111	100	2,90
42	Mo	354	223	180	146	119	14,6	3,09
43	Tc	379	239	192	156	127	15,5	3,25
46	Pd	460	290	233	189	155	18,5	3,85
47	Ag	480	309	248	201	165	19,5	4,16
48	Cd	520	328	264	214	175	20,0	4,30

Z	Поглощающий элемент	Излучающий элемент						
		Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Mo	W
49	In	552	348	280	227	186	21,0	4,60
50	Sn	585	369	297	241	197	22,0	4,76
51	Sb	620	390	314	255	208	23,0	5,00
52	Te	655	413	332	269	220	24,0	5,10
55	Cs	759	478	385	312	255	28,0	5,90
56	Ba	700	508	405	328	268	24,0	6,16
57	La	730	529	426	345	282	31,0	6,40
70	Yb	312	204	167	137	113	52,0	9,3
72	Hf	335	217	177	145	120	57,0	9,9
73	Ta	350	226	184	151	125	59,0	1,95
74	W	365	236	192	158	130	62,0	2,00
78	Pt	430	278	226	185	153	74,0	2,25
79	Au	447	289	235	193	159	77,0	2,35
80	Hg	464	300	244	201	166	81,0	2,4
81	Tl	483	312	254	208	172	82,0	2,48
82	Pb	501	324	264	216	178	86,0	2,6
83	Bi	520	336	274	225	186	89,0	2,66
84	Po	540	349	284	233	193	93,0	2,7
88	Ra	764	487	394	321	264	110	3,1
89	Ac	802	511	414	337	277	100	3,2
90	Th	841	536	434	354	291	76,0	3,3
92	U	923	589	476	388	319	81,0	3,49

Таблица П-3. Правила погасаний для кубической сингонии

Таблица предназначена для определения рентгеновских групп, то есть пространственных групп симметрии (ПГС), обладающих общим законом погасаний. Приведены лауэвские классы симметрии, ПГС и правила погасаний, характерные для них. Тире означает отсутствие погасаний. Индексы h, k, l и их суммы дают правила погасаний. Там, где нет особых указаний, индексы, приведенные в графе погасаний, означают, что интерференционные максимумы, для которых h, k, l или их суммы равны нечетному числу, будут погашены. Погасания специального типа оговорены в таблице. Символ Σ означает закон погасания для гранецентрированной решетки:

$$h + k = 2n + 1; k + l = 2n + 1; l + h = 2n + 1.$$

В прямоугольниках выделены независимые погасания, необходимые и достаточные для определения данной рентгеновской группы. Невыделенные погасания вытекают из независимых погасаний.

I. Лауэ-класс $m\bar{3}$

№ ПГС	ПГС	Погасания		
		hkl	$hk0$	$h00$
98	$Pm\bar{3}; P2_3$	—	—	—
99	$P2_1\bar{3}$	—	—	\boxed{h}
100	$Pa\bar{3}$	—	\boxed{h}	h
101	$Pn\bar{3}$	—	$\boxed{h + k}$	h
102	$Im\bar{3}; I2_3; I2_1\bar{3}$	$h + k + l$	$h + k$	h
103	$Ia\bar{3}$	$h + k + l$	$\boxed{h} k$	h
104	$Fm\bar{3}; F2_3$	$\boxed{\Sigma}$	$h k$	h
105	$Fd\bar{3}$	$\boxed{\Sigma}$	$\boxed{h + k = 4n}$	$h = 4n$

II. Лауэ-класс $m\bar{3}m$

№ ПГС	ПГС	Погасания			
		hkl	$hk0$	hhl	$h00$
106	$Pm\bar{3}m; P4_3\bar{2}; P4_3m$	—	—	—	—
107	$P4_2\bar{3}$	—	—	—	\boxed{h}
108	$P4_1\bar{3}; P4_3\bar{3}$	—	—	—	$h = 4n$

№ ПГС	ПГС	Погасания			
		hkl	$hk0$	hhl	$h00$
109	$Pn3m$	—	$\boxed{h+k}$	—	h
110	$Pm3n; P43n$	—	—	\boxed{l}	—
111	$Pn3n$	—	$\boxed{h+k}$	\boxed{l}	h
112	$Im3m; I43; I43m$	$h+k+l$	$h+k$	$2h+l$	h
113	$I4_13$	$h+k+l$	$h+k$	$2h+l$	$h=4n$
114	$I43d$	$h+k+l$	$h+k$	$2h+l=4n$	h
115	$Ia3d$	$h+k+l$	$\boxed{h} k$	$2h+l=4n$	h
116	$Fm3m; F43; F43m$	$\boxed{\Sigma}$	$h k$	$h+l$	h
117	$F4_13$	$\boxed{\Sigma}$	$h k$	$h+l$	$\boxed{h=4n}$
118	$Fm3c; F43c$	$\boxed{\Sigma}$	$h k$	$h \boxed{1}$	h
119	$Fd3m$	$\boxed{\Sigma}$	$\boxed{h+k=4n}$	$h+l$	$h=4n$
120	$Fd3c$	$\boxed{\Sigma}$	$\boxed{h+k=4n}$	$h \boxed{1}$	$h=4n$

Табл. П-4. Квадратичная форма для кубической сингонии

Квадратичная форма для кубической системы имеет вид

$$Q = \frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$$

В таблице приведены значения индексов (hkl) плоскостей кубической системы, которые могут быть определены из значений $(h^2+k^2+l^2)$ или $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$. Приведены также значения $\lg(h^2+k^2+l^2)$. Индексы расположены в последовательности $h \leq k \leq l$.

Звездочка у $(h^2+k^2+l^2)$, показывает, что предшествующее число не может быть представлено суммой квадратов трех целых чисел. Несколько значений (hkl), соответствующих одному значению $(h^2+k^2+l^2)$, показывают, что данное число может быть разбито на сумму квадратов трех целых чисел несколькими способами.

$(h^2+k^2+l^2)$	$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	$\lg(h^2+k^2+l^2)$	hkl
1	1,000	0,0000	1,0,0
2	1,414	0,3010	1,1,0
3	1,732	0,4771	1,1,1
4	2,000	0,6021	2,0,0
5	2,236	0,6990	2,1,0
6	2,449	0,7782	2,1,1
8*	2,828	0,9031	2,2,0
9	3,000	0,9542	3,0,0; 2,2,1
10	3,162	1,0000	3,1,0
11	3,317	1,0414	3,1,1
12	3,464	1,0792	2,2,2
13	3,606	1,1139	3,2,0
14	3,742	1,1461	3,2,1
16*	4,000	1,2041	4,0,0
17	4,123	1,2304	4,1,0; 3,2,2
18	4,243	1,2553	4,1,1; 3,3,0
19	4,359	1,2788	3,3,1
20	4,472	1,3010	4,2,0
21	4,583	1,3222	4,2,1
22	4,690	1,3424	3,3,2
24*	4,899	1,3802	4,2,2
25	5,000	1,3979	5,0,0; 4,3,0
26	.099	1,4150	5,1,0; 4,3,1
27	5,196	1,4314	5,1,1; 3,3,3
29*	5,385	1,4624	5,2,0; 4,3,2

$(h^2+k^2+l^2)$	$\sqrt{h^2+k^2+l^2}$	$\lg(h^2+k^2+l^2)$	hkl
30	5,477	1,4771	5,2,1
32*	5,657	1,5051	4,4,0
33	5,745	1,5185	5,2,2; 4,4,1
34	5,831	1,5315	5,3,0; 4,3,3
35	5,916	1,5441	5,3,1
36	6,000	1,5563	6,0,0; 4,4,2
37	6,083	1,5682	6,1,0
38	6,164	1,5798	6,1,1; 5,3,2
40*	6,325	1,6021	6,2,0
41	6,403	1,6128	6,2,1; 5,4,9; 4,4,3
42	6,481	1,6232	5,4,1
43	6,557	1,6335	5,3,3
44	6,633	1,6435	6,2,2
45	6,708	1,6532	6,3,0; 5,4,2
46	6,782	1,6628	6,3,1
48*	6,928	1,6812	4,4,4
49	7,000	1,6902	7,0,0; 6,3,2
50	7,071	1,6990	7,1,0; 5,5,0; 5,4,3
51	7,141	1,7076	7,1,1; 5,5,1
52	7,211	1,7160	6,4,0
53	7,280	1,7243	7,2,0; 6,4,1
54	7,348	1,7324	7,2,1; 6,3,3; 5,5,2
56*	7,483	1,7482	6,4,2
57	7,550	1,7559	7,2,2; 5,4,4
58	7,616	1,7634	7,3,0
59	7,681	1,7709	7,3,1; 5,5,3
61*	7,810	1,7853	6,5,0; 6,4,3
62	7,874	1,7924	7,3,2; 6,5,2
64*	8,000	1,8062	8,0,0
65	8,062	1,8129	8,1,0; 7,4,0; 6,5,2
66	8,124	1,8195	8,1,1; 7,4,1; 5,5,4
67	8,185	1,8261	7,3,3
68	8,246	1,8325	8,2,0; 6,4,4
69	8,307	1,8388	8,2,1; 7,4,2
70	8,367	1,8451	6,5,3
72*	8,485	1,8573	8,2,2; 6,6,0
73	8,544	1,8633	8,3,0; 6,6,1
74	8,602	1,8692	8,3,1; 7,5,0; 7,4,3
75	8,660	1,8751	7,5,1; 5,5,5
76	8,718	1,8808	6,6,2
77	8,775	1,8865	8,3,2; 6,5,4

$(h^2+k^2+l^2)$	$\sqrt{h^2+k^2+l^2}$	$\lg(h^2+k^2+l^2)$	hkl
78	8,832	1,8921	7,5,2
80*	8,944	1,9031	8,4,0
81	9,000	1,9085	9,0,0; 8,4,1; 7,4,4; 6,6,3
82	9,055	1,9138	9,1,0; 8,3,3
83	9,110	1,9191	9,1,1; 7,5,3
84	9,165	1,9243	8,4,2
85	9,220	1,9294	9,2,0; 7,6,0
86	9,274	1,9345	9,2,1; 7,6,1; 6,5,5
88*	9,381	1,9445	6,6,4
89	9,434	1,9494	9,2,2; 8,5,0; 8,4,3; 7,6,2
90	9,487	1,9542	9,3,0; 8,5,1; 7,5,4
91	9,539	1,9590	9,3,1
93*	9,644	1,9685	8,5,2
94	9,695	1,9731	9,3,2; 7,6,3
96*	9,798	1,9823	8,4,4
97	9,849	1,9868	9,4,0; 6,6,5
98	9,899	1,9912	9,4,1; 8,5,3; 7,7,0
99	9,950	1,9956	9,3,3; 7,7,1; 7,5,5
100	10,000	2,0000	10,0,0; 8,6,0

Таблица П-5. Параметры элементарных ячеек некоторых химических элементов и соединений

№	Вещество	СТ	Периоды решетки (Å)		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1	Ag	К 2	4,08624	—	—
2	Ag ₂ O	К 7	4,73	—	—
3	Al	К 2	4,0496	—	—
4	α-Al ₂ O ₃ (корунд)	Н 7	5,140	—	—
5	γ-Al ₂ O ₃	К 10	7,926	—	—
6	As ₂ O ₃	К 4	11,08	—	—
7	Au	К 2	4,07856	—	—
8	Ba	К 1	5,019	—	—
9	BaO	К 5	5,534	—	—
10	C	К 4	3,5668	—	—
11	C	Н 9	3,642	—	—
12	Ca	К 2	5,576	—	—
13	Ca	Н 1	3,988	—	6,533
14	CaCO ₃	Р 7	7,956	5,732	4,95
15	CaCO ₃	Н 8	6,374	—	—
16	CaO	К 5	4,807	—	—
17	CaO ₂	Т 5	5,02	—	5,932
18	Ca(OH) ₂	Н 2	8,5916	—	4,9060
19	CaSnO ₃	К 18	3,928	—	—
20	CdO	К 5	4,698	—	—
21	Co	К 2	3,561	—	—
22	Co	Н 1	2,519	—	4,113
23	CoO	К 5	4,259	—	—
24	Cr	К 1	2,885	—	—
25	Cr	Н 1	2,722	—	4,427
26	Cu	К 2	3,6149	—	—
27	CuO	М	4,662	3,417	5,118
28	Cu ₂ O	К 7	4,263	—	—
29	α-Fe	К 1	2,86647	—	—
30	γ-Fe	К 2	3,637	—	—
31	FeCl ₂	Н 19	6,212	—	—
32	FeCl ₃	Н 17	6,703	—	—
33	FeO	К 5	8,357	—	—
34	α-Fe ₂ O ₃	Н 7	5,4243	—	—
35	γ-Fe ₂ O ₃	К 10	8,337	—	—

№	Вещество	СТ	Периоды решетки (Å)		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
36	Fe ₃ O ₄	K 10	8,391	—	—
37	FeS	H 4	3,460	—	5,681
38	FeS ₂	K 9	5,416	—	—
39	FeS ₂	R	4,445	5,425	3,388
40	FeSi	K 15	4,447	—	—
41	Ge	K 4	5,631	—	—
42	HfO ₂	K 6	5,125	—	—
43	In ₂ O ₃	K 16	10,14	—	—
44	Ir	K 2	3,83886	—	—
45	K	K 1	5,211	—	—
46	KBr	K 5	6,599	—	—
47	KCl	K 5	6,283	—	—
48	KF	K 5	5,351	—	—
49	KJ	K 5	7,066	—	—
50	KOH	K 5	5,792	—	—
51	La	K 2	5,305	—	—
52	Li	K 1	3,5087	—	—
53	LiCl	K 5	5,1398	—	—
54	LiF	K 5	4,025	—	—
55	LiJ	K 5	6,012	—	—
56	LiOH	K 3	3,557	—	4,349
57	MgO	K 5	4,211	—	—
58	α-Mn	K 14	8,908	—	—
59	MnO	K 5	4,444	—	—
60	MnO ₂	T 4	4,449	—	2,896
61	Mn ₃ O ₄	T	5,762	—	9,439
62	Mo	K 1	3,147	—	—
63	Na	K 1	4,2906	—	—
64	NaBr	K 5	5,973	—	—
65	NaCl	K 5	5,63995	—	—
66	NaF	K 5	4,629	—	—
67	NaJ	K 5	6,433	—	—
68	Nb	K 1	3,301	—	—
69	Ni	K 2	3,5238	—	—
70	Ni	H 1	2,655	—	4,329
71	NiO	K 5	4,1767	—	—
72	NH ₄ Cl	K 3	3,874	—	—
73	NH ₄ Cl	K 5	6,543	—	—

№	Вещество	СТ	Периоды решетки (Å)		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
74	Pb	К 2	4,9497	—	—
75	Pd	К 2	3,8902	—	—
76	Pt	К 2	3,9236	—	—
77	Rh	К 2	2,8012	—	—
78	Si	К 4	5,4306	—	—
79	SiO ₂ (α-кварц)	Н	4,910	—	5,401
80	SiO ₂ (α-кristобалит)	Т	4,970	—	6,934
81	SiO ₂ (β-кristобалит)	К 8	7,134	—	—
82	SiO ₂ (α-тридимит)	R	9,900	17,134	16,333
83	Sn (белое)	Т 1	5,831	—	3,176
84	Sn (серое)	К 4	6,473	—	—
85	Ta	К 1	3,303	—	—
86	V	К 1	3,0399	—	—
87	W	К 1	3,1647	—	—

1,959	46	CaCO ₃ (арагонит) (Мо)	3,40 100 3,29 48 2,70 64 2,49 48 2,36 48 2,19 11 2,10 24 1,98 100 1,88 64 1,82 32 1,74 40 1,56 6 1,50 6 1,470 8 1,410 8 1,362 6 1,263 6 1,240 13 1,210 6 1,173 8 1,130 5	CaCO ₃ (кальцит) (Cu) 3,86 12 3,035 100 2,845 3 2,495 14 2,285 18 2,095 18 1,927 5 1,913 17 1,875 17 1,626 4 1,604 8 1,587 2 1,525 5 1,518 4 1,510 3 1,440 5 1,422 3 1,1795 3 1,1538 3 1,0473 3 1,0447 4 0,9767 3 0,9636 4	1,188 5 1,154 8 1,130 8 1,027 8 1,000 5 0,973 8 CaO (Мо) 2,76 40 2,39 100 1,69 63 1,445 20 1,382 20 1,200 10 1,100 7 1,071 25 0,979 13 0,922 3 CaO ₂ (Мо) 5,7 5 4,29 10 3,90 3 3,59 38 3,30 75 3,04 50 2,73 100 2,51 25 2,30 15 2,11 5 2,06 63 1,99 10 1,93 18 1,87 18 1,83 50 1,74 5 1,65 25 1,54 10 1,480 10 1,414 5 1,366 8 1,315 8 1,290 15	Ca(OH) ₂ (Мо) 4,93 50 3,11 25 2,63 100 1,93 50 1,79 40 1,69 30 1,485 20 1,450 20 1,315 16 1,145 15 1,063 10 1,035 5 1,012 8 0 955 5 CaSnO ₃ (Мо) 3,98 45 3,36 12 3,16 3 2,80 100 2,63 12 2,36 5 1,970 40 1,764 35 1,673 3 1,622 30 1,600 35 1,495 4 1,438 4 1,416 7 1,393 15 1,321 8 1,245 20 1,215 3 1,186 5 1,155 4 1,132 3 1,096 5 1,062 7 1,049 9	
1,9079	21						
1,7131	6						
1,6664	22						
1,6556	29						
1,4463	9						
1,3672	22						
1,3493	6						
1,2900	14						
1,2749	7						
1,2553	8						
1,2504	7						
1,260	5						
1,182	5						
C (алмаз) (Мо)							
2,05	100						
1,26	50						
1,072	40						
0,885	10						
0,813	25						
0,721	40						
C (графит) (Мо)							
3,38	100						
2,12	5						
2,02	10						
1,69	10						
1,227	18						
1,150	9						
0,991	3						
Ca (Мо)							
3,21	100						
2,80	30						
1,97	20						
1,68	20						
1,61	10						
1,28	5						
1,246	3						
1,238	5						
		CaCO ₃ (ватерит) (Мо)		CaCrO ₄ (Мо)			
		4,26 13		4,80 6			
		3,58 63		3,63 100			
		3,29 75		2,90 15			
		2,73 100		2,70 75			
		2,31 8		2,57 15			
		2,06 63		2,39 20			
		1,866 15		2,27 8			
		1,827 63		1,86 75			
		1,65 31		1,81 20			
		1,55 8		1,62 15			
		1,48 8		1,50 23			
		1,367 8		1,45 18			
		1,318 10		1,345 13			
		1,289 13		1,293 10			
		1,145 8		1,210 6			
		1,112 5					

CdO (Cu)	1,436	40	α -Fe (Mo)	1,96	3	0,900	3		
2,712	100	1,172	80	2,0268	100	1,75	32		
2,349	88	1,014	50	1,4332	19	1,67	6		
1,661	43	0,909	60	1,1702	30	1,63	16		
1,416	28			1,0134	9	1,460	6		
1,355	13	Cu (Mo)	0,9064	12	1,340	5	6,35	100	
1,1742	5	2,08	100	0,8275	6	1,190	3		
1,0772	9	1,81	53			1,116	5		
1,0499	13	1,277	33	γ -Fe (Mo)	1,063	3	2,98	3	
0,9584	11	1,089	33	2,07	100	0,985	3		
0,9036	9	1,043	9	1,80	50				
		0,905	3	1,26	32	FeO (Mo)	2,36	24	
α -Co (Mo)				1,081	32	2,47	50	2,085	16
2,182	80	CuO (Mo)	1,018	4	2,14	100	2,14	100	
1,920	100	2,51	100			1,51	63	1,850	12
1,490	20	2,31	100	FeCl ₂ (Mo)	1,293	15	1,735	40	
1,250	70	1,85	20	5,8	63	1,238	8	1,570	11
1,145	30	1,70	8	3,06	30	1,072	3	1,529	47
1,054	60	1,57	8	2,54	100	0,984	3	1,490	6
1,045	30	1,50	15	2,32	7	0,959	5	1,439	14
0,953	10	1,408	20	2,09	7	0,876	3	1,392	8
		1,370	20	1,949	13			1,371	16
β -Co (Mo)		1,298	5	1,796	63	Fe ₂ O ₃ (Mo)		1,298	3
2,04	100	1,258	10	1,718	13	3,68	18	1,266	5
1,77	44	1,159	5	1,550	4	2,69	100		
1,253	22	1,086	3	1,464	20	2,51	75	Fe ₃ O ₄ (Mo)	
1,066	22	1,007	3	1,418	5	2,20	18	4,85	6
1,021	5	0,978	3	1,269	3	1,84	63	2,97	28
0,886	3	0,885	3	1,136	18	1,69	63	2,53	100
				1,038	8	1,60	13	2,42	11
CoO (Mo)		Cu ₂ O (Mo)				1,485	50	2,10	32
2,45	67	3,00	3	FeCl ₃ (Mo)	1,452	50	1,71	16	
2,12	100	2,45	100	5,9	32	1,351	3	1,61	64
1,50	100	2,12	31	5,7	32	1,308	18	1,483	80
1,281	40	1,51	44	5,1	5	1,259	13	1,326	6
1,227	40	1,283	31	4,79	6	1,230	3	1,279	20
1,060	10	1,228	5	4,50	3	1,190	8	1,210	5
0,975	10	1,065	3	3,49	3	1,163	5	1,121	10
0,951	30	0,977	5	3,09	3	1,140	13	1,092	32
0,869	20	0,953	3	3,03	3	1,104	10	1,049	10
		0,869	3	2,90	3	1,056	8	0,970	16
Cr (Mo)				2,68	100	0,962	10	0,966	8
2,052	100			2,08	40	0,954	5	0,940	6

0,880	10	2,23	10	2,29	40	1,040	3	3,13	23
0,859	20	2,05	11	1,68	30			2,93	67
		1,99	20	1,62	15	KCl (Mo)		2,69	100
FeS (Mo)		1,83	16	1,462	20	3,13	100	2,58	13
2,97	33	1,70	3	1,395	30	2,21	60	2,44	17
2,88	4	1,63	20	1,355	15	1,81	14	2,30	23
2,65	33	1,59	20	1,088	10	1,57	6	1,98	83
2,06	100	1,55	10	0,948	6	1,401	12		
1,71	33	1,440	6			1,280	6	LiCl (Mo)	
1,61	7	1,361	5	J ₂ (Cr)		1,108	2	2,96	100
1,48	4	1,281	13	3,69	100	1,047	2	2,56	100
1,442	9	1,200	8	3,09	100			1,81	60
1,321	13	1,140	3	2,52	8	KF (Mo)		1,55	32
1,299	5	1,000	3	2,44	18	3,08	27	1,482	12
1,105	13			2,33	15	2,66	100	1,283	5
1,050	7	FeSi (Mo)		2,11	15	1,88	83	1,178	12
		3,16	15	2,02	20	1,60	10	1,148	14
FeS ₂ (Mo)		2,59	10	1,97	30	1,54	27	1,048	6
3,12	27	2,00	100	1,81	10	1,333	8	0,989	5
2,70	75	1,82	40	1,76	10	1,223	4	0,869	3
2,42	45	1,345	10	1,71	20	1,191	20		
2,21	35	1,238	4	1,51	10	1,089	10	Mg (Mo)	
1,91	45	1,193	20	1,460	8			2,77	30
1,63	100	1,116	4	1,400	5	KJ (Mo)		2,60	25
1,56	15	1,023	2			4,08	40	2,45	100
1,50	17	0,974	5	K (Mo)		3,53	100	1,90	20
1,450	25			3,75	100	2,50	80	1,60	20
1,240	10	Ge (Cu)		2,65	16	2,13	24	1,471	30
1,210	15	3,266	100	2,16	30	2,03	32	1,378	18
1,180	10	2,000	57	1,87	4	1,76	16	1,341	13
1,153	5	1,706	39	1,68	4	1,62	8	1,303	3
1,105	12	1,414	7	1,52	2	1,58	32	1,225	3
1,041	25	1,298	10	1,418	2	1,442	24	1,180	3
1,005	3	1,1547	17			1,358	5	1,084	4
0,987	10	1,0888	7	KBr (Mo)		1,247	3	1,030	7
0,903	3	1,0000	3	3,29	100	1,194	3	1,010	3
		0,9562	11	2,33	42	1,176	8	0,974	4
FeSO ₄ (Mo)		0,8946	6	1,89	10	1,117	5	0,898	3
4,78	24	0,8628	4	1,64	7	1,067	3		
3,58	13			1,468	17			MgO (Mo)	
3,25	100	In (Mo)		1,343	7	KOH (Mo)		2,42	6
2,56	13	2,72	100	1,164	3	4,00	17	2,10	100
2,28	13	2,46	25	1,095	3	3,71	13	1,485	75

1,266	6	1,68	7	1,79	18	1,145	5	0,8650	7
1,213	15	1,485	3	1,70	5	1,053	5		
1,050	4	1,410	3	1,64	5			NH ₄ Cl (Mo)	
0,940	10	1,237	30	1,57	50	NaCl (Mo)		3,85	15
0,937	5	1,170	20	1,54	50	3,258	13	2,72	100
0,860	4	1,064	3	1,466	3	2,821	100	2,22	2
		1,051	3	1,438	18	1,994	55	1,92	12
				1,384	4	1,701	2	1,72	8
Mg(OH) ₂				1,340	8	1,628	15	1,57	25
(Cu)		MnO (Mo)		1,300	3	1,410	6	1,370	5
4,77	90	2,56	66	1,277	13	1,261	11	1,288	3
2,725	6	2,22	100	1,237	4	1,1515	7	1,221	7
2,365	100	1,57	66	1,192	5	0,9401	3	1,033	4
1,794	56	1,339	23	1,123	4	0,8917	4		
1,573	36	1,281	17			0,8503	3		
1,494	18	1,110	7					Ni (Mo)	
1,373	16	1,019	7	Mo (Mo)				2,03	100
1,310	11	0,994	17	2,22	100	NaF (Mo)		1,76	50
1,183	9	0,906	7	1,57	56	2,32	100	1,244	32
1,092	3			1,281	37	1,64	60	1,061	32
1,034	5	MnO ₂ (Mo)		1,114	17	1,336	16	1,017	4
1,0067	7	3,11	100	0,995	23	1,158	3	0,808	8
0,9503	5	2,40	50	0,908	7	1,035	8		
0,9455	8	2,21	4	0,841	23	0,946	3	NiO (Mo)	
0,9085	3	2,12	12					2,40	60
0,8643	5	1,98	4	Na (Mo)		NaJ (Cu)		2,08	100
		1,62	50	3,02	100	3,74	82	1,474	60
		1,56	12	2,13	15	3,236	100	1,258	24
α-Mn (Mo)		1,440	8	1,75	20	2,289	63	1,203	12
2,09	100	1,390	4	1,51	5	1,951	41	0,957	4
1,89	20	1,303	16	1,355	5	1,868	23	0,933	6
1,81	10	1,050	4	1,246	3	1,618	14	0,852	3
1,74'	16	1,001	4	1,145	3	1,485	14		
1,283	7					1,447	23		
1,258	10							Pb (Mo)	
1,210	28	Mn ₃ O ₄ (Mo)		NaBr (Mo)		1,321	19	2,85	100
1,130	3	4,92	20	3,44	45	1,246	3	2,47	50
1,048	6	3,08	31	2,96	100	1,1444	5	1,74	50
0,936	3	2,87	8	2,09	63	1,0941	8	1,490	50
		2,75	63	1,79	20	1,0788	10	1,428	17
		2,56	8	1,71	20	1,0233	7	1,134	17
β-Mn (Mo)		2,48	100	1,487	10	0,9872	4	1,105	17
2,81	7	2,36	13	1,362	5	0,9759	6		
2,10	100	2,22	31	1,329	35	0,9064	6		
2,00	66	2,03	15	1,216	10	0,8975	4	Pd (Mo)	
1,90	27							2,23	100

1,94	50	1,235	3	2,12	9	1,374	10	0,9895	4
1,371	27			1,97	8	1,262	15	0,9365	3
1,170	27			1,82	25	1,204	27	0,9087	7
1,120	5	Sb (Mo)		1,66	8	1,126	10	0,8671	13
0,891	5	3,71	15	1,54	20	0,994	5		
0,869	5	3,10	100	1,375	25	0,950	7	β -Sn (Mo)	
		2,24	63	1,299	4	0,925	4	2,91	100
Pt (Mo)		2,14	63	1,256	3			2,79	80
2,27	100	1,86	15	1,228	3	SiO ₂		2,05	32
1,956	86	1,76	44	1,200	6	(α -тридимит)		2,01	80
1,385	86	1,55	20	1,180	8	(Mo)		1,65	24
1,179	100	1,470	13	1,080	4	4,30	100	1,480	24
1,130	57	1,410	20			4,08	33	1,450	20
0,978	28	1,360	25	SiO ₂ (α -		3,81	67	1,298	16
0,897	71	1,310	8	кристобалит)		2,96	17	1,200	20
0,875	71	1,258	15	(Mo)		2,80	3	1,092	11
		1,243	10	4,04	100	2,49	27	1,040	8
S (Mo)		1,215	3	3,13	16	2,305	11	1,022	6
5,8	31	1,190	3	2,85	20	2,08	5	0,980	3
3,85	100	1,120	3	2,48	32	1,84	3	0,927	6
3,45	31	1,075	10	2,11	5	1,69	8		
3,21	50	1,047	3	2,02	5	1,635	4	Ta (Mo)	
3,10	38	1,031	8	1,93	12	1,598	4	2,33	100
2,85	38			1,87	12	1,53	5	1,65	20
2,63	20	Si (Mo)		1,69	5	1,439	3	1,346	30
2,50	18	3,138	100	1,61	12	1,399	7	1,165	5
2,43	20	1,920	60	1,53	4	1,36	3	1,042	5
2,38	15	1,638	35	1,494	6	1,305	4	0,881	5
2,30	15	1,357	8	1,430	5	1,244	3		
2,12	25	1,246	13	1,370	3	1,192	5	V (Mo)	
2,00	3	1,1083	17	1,339	3	1,153	3	2,14	100
1,90	25	1,0450	9	1,300	3			1,51	7
1,83	18	0,9599	5	1,279	3	α -Sn (Mo)		1,236	20
1,78	20	0,9178	11	1,095	3	3,751	100	1,072	3
1,73	18	0,8586	9			2,294	83	0,958	3
1,66	10			SiO ₂ (β -		1,956	53		
1,61	20	SiO ₂ (α -		кристобалит)		1,622	12	W (Mo)	
1,54	3	кварц) (Mo)		(Mo)		1,489	20	2,23	100
1,480	3	4,25	25	4,142	100	1,325	21	1,58	29
1,440	10	3,35	100	2,527	45	1,249	11	1,290	71
1,425	15	2,45	15	2,072	7	1,1470	6	1,117	17
1,360	13	2,29	10	1,639	35	1,0968	10	1,000	29
1,310	3	2,23	6	1,456	30	1,0260	9	0,913	6

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Глоссарий

В рамках времени, отведенного на изучение РСА, нет возможности полностью объяснить смысл многих терминов, используемых при обсуждении деталей кристаллографии и дифракции РИ. Поэтому, был создан краткий словарь терминов и понятий, чаще всего встречающихся в литературе по структуре кристаллов и рентгеноструктурному анализу. Глоссарий охватывает следующие темы: методы исследования и описания кристаллов и их строения; точечные и пространственные группы симметрии; и геометрические характеристики кристаллов; связи симметрии и структуры с составом и физическими свойствами кристаллов.

Термины расположены в алфавитном порядке. В тексте курсивом выделены термины, которым в словаре посвящена отдельная статья. Кроме того, в некоторых местах делается отсылка к лабораторным работам по РСА поликристаллов, в которых используется и объясняется этот термин.

АКСИАЛЬНЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ. ТГС, имеющие *элементы симметрии* высшего порядка одного типа. К аксиальным ТГС относятся все группы (всего 27), кроме ТГС *кубической сингонии*.

АЛЛОТРОПИЯ. Существование простых веществ, состоящих из атомов одного сорта, в разных кристаллических формах или молекулярных конфигурациях. В более узком смысле под аллотропией понимают *полиморфизм* простых веществ. Наиболее известные примеры аллотропии - углерод (алмаз, графит, карбин, фуллерен и др.), серое и белое олово.

АМОРФНОЕ ТЕЛО. Однородная конденсированная среда, находящаяся в метастабильном состоянии и характеризующаяся наличием *ближнего*, и отсутствием *дальнего порядка*. Ближний порядок в аморфных телах можно изучать с помощью спектроскопических или дифракционных методов, позволяющих построить функцию радиального распределения атомов, интервалы между максимумами которой отвечают межатомным расстояниям, а площадь пиков - среднему числу атомов на соответствующем расстоянии. Для аморфных тел характерны *изотропия* свойств и отсутствие определенной точки плавления.

АНГСТРЕМ. внесистемная единица измерения межатомных расстояний: $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м} = 0,1 \text{ нм}$.

АНИЗОТРОПИЯ. Различие свойств объекта в разных направлениях. Характерная особенность кристаллов и некоторых органических жидкостей (жидких кристаллов).

АНИЗОТРОПНЫЕ И СКАЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА. Физические свойства, зависящие (анизотропные) и не зависящие (скалярные) от направления и симметрии кристалла. Скалярные свойства одинаковы в любом направлении кристалла (*изотропия* свойств), анизотропные - только в симметрически эквивалентных направлениях. Скалярные свойства сферически симметричны и описываются одним числом. Анизотропные свойства описывают тремя компонентами вектора (векторные свойства) или бóльшим числом величин (тензорные свойства). Симметрия векторных свойств совпадает с симметрией конуса, симметрия тензорных свойств описывается более сложными фигурами - эллипсоидами и др. К скалярным свойствам относятся плотность, теплоемкость и др., к векторным - твердость, пирозэффект и др., к тензорным - электропроводность, пьезоэффект и др.

АТОМНЫЕ ПАРАМЕТРЫ. Числа, описывающие положения *базисных атомов* в ячейке Бравэ, степени их заселенности и величины тепловых колебаний. Координаты атомов измеряются в системе координат, оси которой параллельны осям ЭЯ, а численные значения соответствуют долям линейных параметров ячейки. Степень заселенности позиции указывается долей заполнения данной ПСТ одним из сортов атомов, входящих в структуру. Изотропные тепловые колебания атомов определяются одним параметром, анизотропные в общем случае – шестью параметрами.

АТОМНЫЙ ФАКТОР РАССЕЯНИЯ. Величина, характеризующая способность отдельного атома когерентно рассеивать РИ, электроны или нейтроны. Атомный фактор представляет собой амплитуду излучения, рассеянного всеми точками атома в определенном направлении, для РИ – это отношение амплитуды рассеяния всех электронов атома к амплитуде рассеяния одного электрона. Он монотонно уменьшается с увеличением угла рассеяния θ , если длина волны излучения λ одного порядка с размерами атома. Абсолютная величина атомного фактора зависит от степени взаимодействия излучения с центрами рассеяния в веществе: для РИ - электроны, для электронов - электростатический потенциал атома, для нейтронов - ядра и магнитные моменты атомов. Амплитуда атомного рассеяния РИ пропорциональна числу электронов в атоме, а для дифракции электронов и нейтронов такой зависимости нет, что используют для определения положений атомов с близкими атомными номерами и легких атомов в присутствии тяжелых.

БАЗИС. 1) Три некопланарных вектора, выбранных в качестве единичных векторов координатной системы. 2) Три кратчайших некопланарных вектора кристаллической решетки. 3) Совокупность координат *базисных атомов*, полностью определяющих кристаллическую

структуру.

БАЗИСНАЯ ГРАНЬ. 1) Грань ячейки решетки, которая перпендикулярна направлению элемента наивысшей симметрии (*моноклинная и средние сингонии*). 2) Любая из граней bc , ac , ab ЭЯ, описываемых символами (100), (010) и (001) соответственно. 3) Горизонтальная грань ячейки (обычно грань ab).

БАЗИСНАЯ ТОЧКА. Один из узлов ПСТ, выбранный как начальный для получения координат всех остальных узлов путем размножения базисной точки всеми операциями *группы симметрии*. Координаты узлов ПСТ выводятся из координат базисной точки с помощью матриц *операций симметрии*.

БАЗИСНЫЙ АТОМ. Атом, положение которого выбрано в качестве *базисной точки* для получения координат всех остальных симметрически эквивалентных ему атомов посредством операций *группы симметрии* данной молекулы или *кристаллической решетки*.

БАЗОЦЕНТРИРОВАННАЯ РЕШЕТКА. Решетка Бравэ, ячейкой Бравэ которой является *базоцентрированная ячейка*.

БАЗОЦЕНТРИРОВАННАЯ ЯЧЕЙКА. *Центрированная ЭЯ*, содержащая два узла. В базоцентрированной ячейке узлы расположены в вершинах параллелепипеда и центрах *базисных граней ab* . Базоцентрированная ячейка Бравэ обозначается символом С.

БЛИЖНИЙ И ДАЛЬНИЙ ПОРЯДОК. Регулярное по расстояниям, ориентации и окружению расположение частиц вещества (атомов, ионов, молекул) в пространстве. Регулярность положения частиц в межатомных масштабах (1-10 Å) называют ближним порядком, а регулярность на неограниченно больших расстояниях - дальним порядком. Наличие ближнего и дальнего порядка обусловлено взаимодействием между частицами: чем оно сильнее, тем более выражен порядок. В газе ближний и дальний порядок отсутствуют, в жидкостях и аморфных телах есть только ближний порядок, в кристаллах присутствуют оба вида порядка. В последнем случае основным признаком дальнего порядка является *трансляционная симметрия*. Дальний порядок может присутствовать и в ориентации электрических диполей (сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики) и магнитных моментов (магнитное упорядочение).

БОКОЦЕНТРИРОВАННАЯ РЕШЕТКА. Решетка Бравэ, ячейкой Бравэ которой является *бокоцентрированная ячейка*.

БОКОЦЕНТРИРОВАННАЯ ЯЧЕЙКА. *Центрированная ЭЯ*, содержащая два узла. В бокоцентрированной ячейке узлы расположены в вершинах параллелепипеда и центрах граней ac или bc . Бокоцентрированная ячейка Бравэ обозначается символами В или А, соответственно. Обе разновидности эквивалентны *базоцентрированной*

ячейке, но отличаются «боковым» положением центрированных граней.

ВАКАНСИЯ. 1) Отсутствие атомов или ионов в атомной позиции данного *структурного типа* или конкретной *кристаллической структуре*. Общепринятое обозначение вакансий - символ $\langle \cdot \rangle$. 2) Точечный *дефект* в кристалле, обусловленный отсутствием атома.

ВАЛЕНТНЫЙ УГОЛ. Угол между направлениями межатомных связей в молекулах и кристаллах.

ВЕКТОР ОБРАТНОЙ РЕШЕТКИ. Вектор, построенный на базисных векторах *обратной решетки* $\mathbf{H} = u\mathbf{b}_1 + v\mathbf{b}_2 + w\mathbf{b}_3$. Если, коэффициенты u, v, w равны индексам плоскости h, k, l , то такой вектор обратной решетки является нормалью к соответствующей плоскости.

ВЕКТОР ТРАНСЛЯЦИИ. Вектор, кратный по модулю периоду идентичности: $\mathbf{t} = \sum u_i \mathbf{a}_i$, где \mathbf{a}_i - некопланарные векторы, $|\mathbf{a}_i|$ - период идентичности, u_i - целые числа.

ВЕКТОРЫ РЕШЕТКИ (ЯЧЕЙКИ). Выбранная тройка *базисных векторов пространственной решетки*, определяющих *ячейку решетки*.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОПЕРАЦИЙ СИММЕТРИИ. Последовательное выполнение двух и более *операций симметрии*. Результатом такого взаимодействия является *равнодействующая операция симметрии*, вид которой зависит от вида и порядка последовательности преобразований симметрии (или от взаимного расположения и порядка действия элементов симметрии). Матрица равнодействующего симметрического преобразования равна произведению матриц всех преобразований, поставленных справа налево в порядке их выполнения.

ВИД СИММЕТРИИ. Совокупность *закрытых элементов симметрии*, отвечающих *точечной группе симметрии*. В кристаллографии вид симметрии - синоним *кристаллографического класса*.

ВИНТОВАЯ ОСЬ. *Открытый элемент симметрии* - прямая, вокруг которой осуществляется поворот на угол $360^\circ/n$ (n - *порядок винтовой оси*) и последующий сдвиг вдоль параллельной ей трансляции \mathbf{t} на величину $\tau = (k/n)t$ ($1 \leq k \leq (n-1)$). В *интернациональной системе обозначений* винтовые оси обозначаются символом n_k . Винтовые оси высших порядков ($n = 3, 4, 6$) могут быть энантиоморфными (*правыми и левыми*). Энантиоморфными являются оси 3_1 и 3_2 , 4_1 и 4_3 , 6_1 и 6_5 , 6_2 и 6_3 (правые оси указаны первыми), оси 4_2 и 6_3 *нейтральные*.

ВНЕДРЕНИЕ. Заполнение свободных позиций в кристалле атомами (ионами, молекулами) - процесс, обратный *вычитанию*. Может происходить с изменением валентного состояния атомов, с *изоморфным замещением* части атомов структуры или без таковых (гидратация). В более широком смысле внедрение - образование новой структуры,

отличающейся от структуры-прототипа наличием дополнительных атомных позиций при сохранении исходного относительного расположения атомов.

ВЫСШАЯ СИНГОНИЯ. Высшей сингонией (сингонией наивысшей симметрии) является *кубическая сингония*.

ВЫЧИТАНИЕ. Образование *вакансий* в кристалле за счет удаления атомов (ионов, молекул) - процесс, обратный *внедрению*. Может происходить с изменением валентного состояния атомов, с *изоморфным замещением* части атомов структуры или без таковых (обезвоживание). В более широком смысле вычитание - образование *дефектной структуры* на основе структуры-прототипа с полностью занятыми позициями при сохранении исходного относительного расположения атомов.

ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ СИНГОНИЯ - см. *сингония*.

ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ УСТАНОВКА - см. *ромбоэдрическая ячейка*.

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ. Раздел кристаллографии, занимающийся исследованием геометрии внешней формы и внутреннего строения кристаллов.

ГОЛОЭДРИЯ. ТГС наивысшего порядка, возможная для данной сингонии.

ГОНИОМЕТР. Прибор для измерения углов между гранями *кристалла*.

ГОНИОМЕТРИЧЕСКОЕ УСТРОЙСТВО РЕНТГЕНОВСКОЕ

(ГУР). Механическое электронно-оптическое устройство для синхронизации и определения взаимного расположения РТ, образца и *детектора*. Является составной частью *дифрактометров*.

ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННАЯ РЕШЕТКА. *Решетка Бравэ, ячейкой Бравэ* которой является *гранецентрированная ячейка*.

ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННАЯ ЯЧЕЙКА. *Центрированная ЭЯ*, содержащая четыре узла. В гранецентрированной ячейке узлы расположены в вершинах параллелепипеда и в центрах всех граней. Гранецентрированная *ячейка Бравэ* обозначается символом F.

ГРУППА СИММЕТРИИ. Полная совокупность *операций симметрии*, совмещающих данную фигуру с ней самой. В кристаллографии используются *точечные группы симметрии* и *пространственные группы симметрии*. Число элементов симметрии, входящих в данную группу, называют порядком группы симметрии. Подмножества операций симметрии данной группы, также образующие группы симметрии, называют *подгруппами*. Порядок подгруппы является делителем порядка группы. Группы симметрии делят на *категории*, а *кристаллографические группы симметрии* - на *сингонии*. Симметрию коллинеарных магнетиков и двойников описывают группами антисимметрии.

ДЕТЕКТОРЫ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ. Приборы для

регистрации жесткого электромагнитного излучения (рентгеновское, гамма) и частиц, образующихся (участвующих) в ядерных процессах (электроны, протоны, нейтроны, α -частицы и т.д.). В РСА используют газонаполненные детекторы (счетчик Гейгера-Мюллера, пропорциональный счетчик, позиционно-чувствительный детектор) и сцинтилляционные счетчики, полупроводниковые детекторы.

ДЕФЕКТ. Любое отклонение от *идеальной структуры*. Могут быть присущи самой кристаллической структуре (*дефектная структура*) или образовываться в процессе кристаллизации, при введении примесей или под влиянием тепловых, механических, радиационных, электрических, магнитных и прочих воздействий. Различают точечные, линейные, поверхностные (плоские) и объемные дефекты. Точечные дефекты – *вакансии*, примесные и межузельные атомы; линейные дефекты – *дислокации* и плоскости *кристаллографического сдвига*; поверхностные дефекты – дефекты упаковки, границы двойников, доменов; объемные дефекты – скопления вакансий, поры, примесные включения.

ДЕФЕКТНАЯ ПОЗИЦИЯ. Позиция, частично занятая атомами или ионами. Такие позиции характерны для *дефектных структур* и структур с ориентационной *разупорядоченностью*.

ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА. *Кристаллическая структура*, в которой имеются *дефектные* (содержащие *вакансии*) *позиции*. Дефектные структуры характерны для *нестехиометрических фаз* и *твердых растворов* типа *внедрения* или *вычитания*, а также твердых электролитов.

ДИАГОНАЛЬНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ. Кристаллографические направления, проходящие вдоль диагоналей *базисных граней*. В *тригональной* и *гексагональной сингониях* диагональным считается направление длинной диагонали ромба.

ДИСЛОКАЦИЯ. *Дефекты кристаллической решетки*, искажающие правильное расположение *кристаллографических плоскостей*. Дислокации отличаются от других дефектов в кристаллах тем, что значительное нарушение регулярного чередования атомов сосредоточено в малой окрестности некоторой линии, пронизывающей *кристалл*. Простейшими видами дислокаций являются винтовая и краевая. Между предельными типами краевой и винтовой дислокации возможны промежуточные, в которых линия дислокации не обязательно прямая: она может представлять собой произвольную плоскую или пространственную кривую.

ДИФРАКТОГРАММА. Зарегистрированная картина рассеяния (дифракции) излучения от различных объектов, показывающая зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла дифракции. Чаще всего термин «дифрактограмма» применяется к *рентгенограмме*,

полученной на *дифрактометре*. См. лабораторные работы № 3,4.

ДИФРАКТОМЕТР. Прибор для измерения интенсивности дифрагированного излучения в зависимости от угла дифракции. Рентгеновские дифрактометры - см. лабораторную работу № 1.

ДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ. Методы исследования структуры вещества, основанные на изучении углового распределения интенсивности рассеянного (дифрагированного) им излучения. Условие дифракции - соизмеримость длины волны излучения λ с расстояниями между центрами рассеяния, т. е. в РСА - $\sim 1 \text{ \AA}$. Расположение дифракционных максимумов и их интенсивность однозначно связаны со структурой вещества и его химическим составом. Основными дифракционными методами являются *рентгенография*, *электронография* и *нейтронография*. Рентгеновские лучи рассеиваются электронами, электроны – электростатическим потенциалом кристалла, нейтроны – ядрами и магнитными моментами атомов. Интенсивность рассеяния для рентгеновского излучения пропорциональна числу электронов в атоме, а для дифракции электронов и нейтронов такой зависимости нет. Электроны в 10^6 и 10^8 раз сильнее взаимодействуют с веществом по сравнению с рентгеновскими лучами и нейтронами, соответственно, поэтому их в основном применяют для исследования газов, тонких пленок и поверхностей. Объемные моно- и поликристаллические образцы (размером 0,01-10 мм) изучают рентгено- и нейтронографически. Наличие у нейтрона магнитного момента позволяет исследовать *магнитную структуру* кристаллов.

ДИФФУЗНОЕ РАССЕЙЯНИЕ. Неупругое рассеяние излучения, обусловленное тепловыми колебаниями атомов, *дефектами* и другими структурными несовершенствами. На *рентгенограммах* диффузное рассеяние проявляется в виде диффузных гало или дополнительных размытых отражений вокруг брэгговских *рефлексов*. Анализ интенсивности диффузного рассеяния используется для исследования структурной *разупорядоченности* в кристаллах, аморфных телах и жидких кристаллах.

ЗАКОН СИММЕТРИИ. Эмпирический закон *геометрической кристаллографии*: в кристалле могут быть *операции симметрии* только первого, второго, третьего, четвертого и шестого порядков.

ЗАКОН ФРИДЕЛЯ. Закон центросимметричности дифракционной картины: *углы дифракции* и интенсивности *рефлексов* от плоскостей с индексами hkl и $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ равны между собой. Может нарушаться вблизи края поглощения атомов из-за аномального рассеяния.

ЗАКРЫТАЯ ОПЕРАЦИЯ СИММЕТРИИ. *Операция симметрии*, оставляющая неподвижной хотя бы одну (*особую, инвариантную*) точку

ПСТ. Неподвижными точками по отношению к данной операции симметрии являются все точки, лежащие на рассматриваемом элементе симметрии. К закрытым операциям симметрии I рода относятся поворотные оси, закрытыми операциями симметрии II рода являются инверсионные и зеркально-поворотные оси симметрии.

ЗАКРЫТЫЙ ЭЛЕМЕНТ СИММЕТРИИ. Элемент симметрии, отвечающий закрытой операции симметрии.

ЗЕРКАЛЬНО-ПОВОРОТНАЯ ОСЬ СИММЕТРИИ. Закрытый элемент симметрии – прямая, вокруг которой осуществляется поворот на угол $\varphi = 360^\circ/n$ (n – порядок зеркально-поворотной оси) с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной оси поворота. Любая зеркально-поворотной оси с элементарным углом поворота φ эквивалентна соответствующая инверсионная ось симметрии с углом поворота $(360^\circ - \varphi)$, поэтому оба этих вида сложных осей симметрии взаимозаменяемы.

ИДЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА. Математическое выражение усредненного по времени и пространству регулярного расположения атомов в кристалле, отвечающее среднестатистическим максимумам электронной (ядерной) плотности в кристалле и описанное одной из 230 ПГС. Разные аспекты идеальной структуры рассматривают в рамках различных моделей структуры. Локальные отклонения от идеальной структуры отвечают реальной структуре. Экспериментально идеальную структуру определяют методами структурного анализа.

ИЗОМОРФИЗМ. 1) Сходство кристаллических форм. 2) Способность изоструктурных веществ образовывать неограниченные (совершенный изоморфизм) или ограниченные (несовершенный изоморфизм) твердые растворы. 3) Способность одних атомов (ионов, молекул) замещаться другими в кристаллических структурах (изоморфное замещение). 4) Способность веществ образовывать смешанные кристаллы с той или иной степенью упорядочения компонентов (твердые растворы, аномальный изоморфизм и пр.).

ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ. Способность атомов (ионов, молекул) замещаться другими атомами (ионами, молекулами) в кристаллических структурах с образованием твердых растворов. Замещаемые и замещающие частицы всегда располагаются по одним и тем же ПСТ статистически с вероятностью равной степени заполнения позиции, отвечающей составу кристалла. Обычно разница между радиусами замещающих друг друга атомов (ионов) не превышает 15% от меньшей величины. Если замещающие друг друга атомы имеют одинаковую валентность, говорят об изовалентном замещении (изовалентном изоморфизме), в противном случае - о гетеровалентном замещении

(гетеровалентном изоморфизме), происходящем при условии соблюдения электронейтральности. Оба этих случая относятся к замещению с сохранением числа атомов в ячейке, но возможны и более сложные варианты, когда число атомов в ячейке изменяется: 1) замещения с *вычитанием* (образованием *вакансий*); 2) замещения с внедрением (изоморфизм с заполнением пространства).

ИЗОТРОПИЯ. Одинаковость свойств объекта в разных направлениях. Изотропия любых свойств характерна для газов, жидкостей, *аморфных тел* и *поликристаллов*. Кристалл может проявлять изотропию в отношении *скалярных свойств* или благодаря особенностям его симметрии. Так, кубические кристаллы обладают изотропией электро- и теплопроводности, теплового расширения, оптической изотропией.

ИНВАРИАНТНАЯ ТОЧКА - см. синоним *особая точка*.

ИНВЕРСИОННАЯ ОСЬ СИММЕТРИИ. *Закрытый элемент симметрии* - прямая, вокруг которой осуществляется поворот на угол $\varphi = 360^\circ/n$ (n - порядок инверсионной оси) с последующей инверсией в *особой точке* прямой. Инверсионной оси с элементарным углом поворота φ эквивалентна *зеркально-поворотная ось* с углом поворота $(360^\circ - \varphi)$, поэтому оба этих вида сложных осей симметрии взаимозаменяемы.

ИНВЕРСИЯ. *Закрытая операция симметрии* - отражение в точке. Преобразует точку с координатами x, y, z в точку с координатами $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$. *Особая точка* этого преобразования (начало координат) называется *центром инверсии* или *центром симметрии*.

ИНДЕКСЫ ПЛОСКОСТИ (ИНДЕКСЫ МИЛЛЕРА). Обозначение *кристаллографической плоскости* тройкой целых чисел h, k, l , входящих в уравнение плоскости (семейства плоскостей) в *кристаллографической системе координат*: $hx + ky + lz = N$. С другой стороны, индексы плоскости — это тройка целых чисел, определяющих *вектор обратной решетки*, нормальный к данному семейству плоскостей: $H = hb_1 + kb_2 + lb_3$. Символ плоскости записывается как (hkl) , в случае отрицательного индекса минус ставят не перед его числовым значением, а над ним ($\bar{h}, \bar{k}, \bar{l}$). Семейство параллельных плоскостей (hkl) делит ребра ячейки a, b, c на h, k, l частей, соответственно. Нулевой индекс означает параллельность плоскости соответствующему ребру. Для гексагональной и тригональной сингоний иногда символы узловых сеток записывают четырьмя индексами $(hkil)$, причем $i = -h - k$, что отвечает четырехосной системе координат с тремя эквивалентными осями, расположенными в *базисной грани* под углом 120° друг к другу.

ИНДИЦИРОВАНИЕ. Определение *индексов плоскостей*, от которых зарегистрированы дифракционные максимумы. См. лабораторную работу № 3.

ИНТЕГРАЛЬНАЯ ИНТЕНСИВНОСТЬ РАССЕЯННОГО

ИЗЛУЧЕНИЯ. Энергия рентгеновского излучения, рассеянного кристаллом в единицу времени в точке наблюдения. Интегральная интенсивность дифрагированного излучения зависит от: 1) интенсивности первичного пучка; 2) угла рассеяния и метода съемки (*геометрический фактор, поляризационный фактор*); 3) числа симметрически эквивалентных отражений, дающих вклад в данный дифракционный луч (*фактор повторяемости*); 4) поглощения первичного и вторичного излучения в кристалле (*фактор поглощения*); 5) степени совершенства кристалла (*экстинкция*); 6) строения кристалла (*структурный фактор*); 7) температуры кристалла (*температурный фактор*).

ИНТЕРНАЦИОНАЛЬНЫЕ СИМВОЛЫ ГРУПП СИММЕТРИИ

– см. *символы элементов симметрии, символы пространственных групп симметрии.*

КАТЕГОРИЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ. Наиболее крупное объединение ПГС по *старшим элементам симметрии*. Различают высшую (оси четвертого и третьего порядка), среднюю (одна ось высшего порядка) и низшую (элементы симметрии не выше второго порядка) категории. Кристаллографические категории подразделяются на *сингонии*: *кубическую* (высшая категория), *гексагональную, тригональную, тетрагональную* (средняя категория), *ромбическую, моноклинную и триклинную* (низшая категория).

КВАДРАТИЧНАЯ ФОРМА. Квадратичное выражение, связывающее *индексы плоскости (hkl)* кристалла, *межплоскостное расстояние d_{hkl}* и *параметры прямой или обратной решетки.*

КЛАСС СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ. *Точечная группа симметрии*, к которой сводятся ПГС, если принять *трансляцию* равной нулю. Таким образом, 230 ПГС делятся на 32 класса симметрии, которые распределены по семи *сингониям*. Класс симметрии, имеющий в данной сингонии наивысшую симметрию, называется *голоэдрическим*.

КОГЕРЕНТНОСТЬ. 1) Совпадение рассеянных волн по фазе или отличие их на целое число длин волн. При дифракции излучения на кристалле когерентность рассеяния наблюдается в пределах одного блока *мозаичной структуры* кристалла. 2) Структурное или кристаллографическое соответствие фрагментов (блоков, *модулей*) двух разных веществ, являющееся необходимым условием их срастания в единое тело, что наблюдается при образовании *фрагментарных структур, аномальном изоморфизме, эпитаксии* и т. д.

КООРДИНАТНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ. Направления, параллельные осям *кристаллографической координатной системы.*

КООРДИНАТЫ АТОМА. Тройка чисел x, y, z , выраженных в долях ребер ЭЯ a, b, c и определяющих положение радиус-вектора точки M - центра

атома: $r_{OM} = xa + yb + zc$. Если $0 \leq x, y, z \leq 1$, то точка М находится в пределах ЭЯ. Координаты точек *частных ПСТ* выражаются рациональными дробями (1/2, 1/3, 3/4, 5/8 и др.).

КООРДИНАЦИОННАЯ СФЕРА. Атомы, окружающие центральный атом на определенном интервале расстояний от него. Самые близкие соседи входят в первую координационную сферу (их количество определяет *координационное число*), следующие по дальности - во вторую координационную сферу и т. д. Различают два типа координационных сфер - открытые (при числе ближайших соседей не более трех, а также в случае их компланарного или одностороннего расположения относительно центрального атома) и закрытые (представляемые *координационным полиэдром*). Компланарную конфигурацию первой координационной сферы называют плоской, а одностороннюю - зонтичной или пирамидальной.

КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО. Число ближайших к центральному атому соседних атомов (лигандов) в кристаллической или молекулярной структуре. Совокупность таких соседей образует первую *координационную сферу*. Значение КЧ может колебаться в интервале от 1 до 18 (иногда и более). Понятие среднего КЧ (необязательно целочисленное) используется при описании структур жидкостей и *аморфных тел*.

КООРДИНАЦИОННЫЙ ПОЛИЭДР. Многогранник, вершинами которого являются ближайшие к центральному атому соседние атомы (лиганды) в кристаллической или молекулярной структуре. Число вершин КП равно КЧ центрального атома. Такой полиэдр может образоваться, если число ближайших атомов не менее четырех, и они не расположены в одной плоскости с центральным атомом или по одну сторону от него. В противном случае лиганды образуют незамкнутую фигуру (открытую *координационную сферу*).

КОЭФФИЦИЕНТ УПАКОВКИ. Доля пространства, занятая частицами (атомами, ионами, молекулами) в объеме ЭЯ: $k = N \cdot V_{\text{част}} / V_{\text{эя}}$ (N - число частиц в ЭЯ, $V_{\text{част}}$ - объем частицы, $V_{\text{эя}}$ - объем элементарной ячейки). Объем частицы определяют как объем сферы, ограниченной одним из видов атомных радиусов.

КРАТНОСТЬ ПРАВИЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ТОЧЕК. Число точек, которые преобразуются друг в друга всеми *операциями симметрии* данной *группы симметрии*. Различают кратность *частных ПСТ* и *общей ПСТ*. Кратность общей ПСТ равна *порядку группы симметрии*, кратность частных ПСТ равна делителю порядка группы симметрии.

КРИСТАЛЛ. Тело, отличающееся присутствием как *ближнего*, так и *дальнего порядка*. Для кристаллов характерны *анизотропия* свойств и

способность самоограняться при своем образовании. Основные свойства кристаллов являются выражением его периодической структуры, построенной на основе *кристаллической (пространственной) решетки*.

КРИСТАЛЛИТЫ. Мелкие монокристаллические зерна (обычно размерами 10^{-6} - 10^{-2} мм), составляющие металлические слитки, горные породы, минералы, поликристаллы и другие кристаллические образования.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА. Периодическое расположение *узлов* (атомов, ионов, молекул) в трехмерном пространстве. Фундаментальным свойством кристаллической решетки является наличие *трансляционной симметрии*.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА. Реальное пространственное расположение атомов в кристалле. Как правило, это расположение усреднено по времени и пространству и отвечает среднестатистическим максимумам *электронной* или *ядерной плотности кристалла*. Идеализированная форма расположения атомов в *кристалле*, описанная набором *атомных позиций* в рамках *кристаллической решетки* и одной из 230 ПГС, соответствует *идеальной структуре*. Различают *упорядоченные структуры*, в которых каждая атомная позиция целиком заселена атомами одного сорта, и *разупорядоченные структуры*, где присутствуют атомные позиции, не полностью заселенные односортными атомами. Разные аспекты КС рассматривают в рамках различных *моделей структуры*. Локальные особенности *микроструктуры* кристалла отвечают *реальной структуре*. КС определяют методами *структурного анализа*.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ГРУППА СИММЕТРИИ. *Группа симметрии*, совместимая с симметрией *кристаллической решетки*. Кристаллографические группы симметрии делятся на ТГС (группы симметрии внешней формы кристаллов) и ПГС.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ОПЕРАЦИЯ СИММЕТРИИ. *Операция симметрии*, совместимая с симметрией *кристаллической решетки*. К кристаллографическим операциям симметрии относятся операции симметрии, соответствующие *трансляциям, инверсии, отражениям в плоскости* и поворотам вокруг *простых, инверсионных (зеркально-поворотных) и винтовых осей симметрии 2, 3, 4, 6 порядков*.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ. Позиция узла относительно элементов симметрии *кристаллографической группы симметрии*.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ (КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ) СИСТЕМА – см. синоним *сингония*.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ СИСТЕМА КООРДИНАТ. 1) Система координат, оси которой совпадают с максимально симметричными направлениями в кристалле, а единичные длины осей равны

(пропорциональны) длинам ребер соответствующей *ячейки Бравэ*. Начало координат, как правило, выбирается в *центре инверсии* или в *особой точке*. Углы и длины осей таких координатных систем определяют *сингонию кристалла*. 2) Система координат, связанная с выбором *элементарной ячейки решетки* и ее *установки (ячейки Бравэ)*.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ БАЗЫ ДАННЫХ. Базы данных, содержащие кристаллографические, структурные и рентгенодифракционные характеристики соединений. Наиболее известные базы данных: CRYSTMET (металлы и сплавы), ICSD (неорганические соединения и минералы), CSD (органические и металлоорганические соединения), PDB (белки), NDB (нуклеиновые кислоты), MINCRYST (минералы). *Структурные типы* неорганических соединений представлены в базе TYPX.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ИНДЕКСЫ. Тройка рациональных чисел, определяющая положения *узлов, узловых рядов* и *плоскостей кристаллической решетки* относительно осей кристаллографической координатной системы. Для *гексагональной* и *тригональной сингоний* иногда символы узлов, рядов и плоскостей записывают четырьмя индексами ($hkil$), где $h+k+i=0$, что отвечает четырехосной системе координат с тремя осями, расположенными под углом 120° друг к другу в *базисной плоскости*.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ КЛАСС СИММЕТРИИ - см. синоним *класс симметрии кристалла*.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ НАПРАВЛЕНИЕ. Направление в кристалле, параллельное одному из *узловых рядов* и поэтому имеющее тождественные этой прямой индексы.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ. Наука о кристаллах, их образовании, морфологии, строении, симметрии, физических и химических свойствах. Кристаллография решает следующие задачи: 1) исследование геометрии внешней формы и внутреннего строения кристаллов; 2) изучение процессов зарождения, роста, растворения и дефектообразования в кристаллах; 3) изучение взаимосвязей между геометрией внешней формы кристаллов, их внутреннего строения и симметрии с физическими и химическими свойствами кристаллов. Кристаллографию, как научную дисциплину, условно подразделяют на *геометрическую кристаллографию*, кристаллогенезис, *структурную кристаллографию*, физическую кристаллографию (*кристаллофизику*), химическую кристаллографию (*кристаллохимию*). Математический аппарат кристаллографии – *кристаллическая решетка*, термодинамика, теория групп симметрии, матричное (тензорное) исчисление. Основные экспериментальные инструменты кристаллографии – *дифракционные* и

спектроскопические *методы*, методы исследования дефектов роста, *полиморфных превращений*, механических, оптических, акустических и др. свойств. В рамках кристаллографии исследуются различные формы существования конденсированных систем (*кристаллы*, керамики, полимеры, жидкие кристаллы, квазикристаллы, стекла, жидкости и др.).

КРИСТАЛЛОФИЗИКА. Раздел *кристаллографии*, изучающий взаимосвязи геометрии внешней формы кристаллов, их внутреннего строения, симметрии с физическими свойствами кристаллов. В кристаллофизике *кристалл* рассматривается как однородная анизотропная среда, свойства которой одинаковы в различных точках и симметрически эквивалентных направлениях. Симметрия любого свойства кристалла не может быть ниже его ТГС (принцип Неймана). Для описания физических свойств в кристаллофизике используется матричное (тензорное) исчисление и теория групп. Кристаллофизика изучает также изменения свойств кристаллов при изменении их *симметрии*, *структуры* и термодинамических условий (в том числе при фазовых переходах), исследует *дефекты* кристаллов и их влияние на свойства кристаллов.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ. Раздел кристаллографии, изучающий закономерности пространственного расположения и химического взаимодействия атомов в кристаллах, взаимосвязи их состава и свойств со строением. Кристаллохимия решает следующие задачи: 1) установление атомного строения кристаллов, описание типов химической связи в них, систематика структур; 2) выяснение причин устойчивости структур, законов и правил их образования; 3) изучение связей между физико-химическими свойствами кристаллов, их строением и характером химической связи; 4) моделирование и прогнозирование структур. Кристаллохимия базируется на теории групп, термодинамике и теории химической связи. В кристаллохимии широко используется геометрический подход (*кристаллическая решетка*, *атомные радиусы*, *плотнейшая упаковка атомов* и др.).

КУБИЧЕСКАЯ СИНГОНИЯ - см. сингония.

ЛАУЭВСКИЕ КЛАССЫ СИММЕТРИИ. Классы симметрии дифракционной картины, определяемые *кристаллографическим классом* (ТГС кристалла) и *законом Фриделя* (законом centrosимметричности дифракционной картины). Существует 11 лауэвских классов симметрии: *1, 2, m, 2m, 3, 3m, 4, 6, 6m, 3m, 4m*.

ЛАУЭГРАММА. *Рентгенограмма*, полученная *методом Лауэ*, то есть с неподвижного *монокристалла* при прохождении через него *полихроматического рентгеновского излучения*.

ЛИНЕЙНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ОСЛАБЛЕНИЯ. Величина μ , обратная расстоянию, на котором монохроматическое излучение

ослабляется в e раз. Интенсивность излучения I , прошедшего слой вещества толщиной s , связана с интенсивностью падающего излучения I_0 законом Ламберта-Бугера $I = I_0 \cdot \exp(-\mu s)$.

МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЙЯНИЕ. Рассеяние РИ, нейтронов или электронов под малыми углами ($\theta < 1^\circ$), обусловленное микронеоднородностями ($\sim 50\text{-}2000 \text{ \AA}$) в образце. Малоугловое рассеяние используют для определения размеров и формы макромолекул, их агрегатов (полимеров, белков, вирусов); для изучения субмикropористых и мелкодисперсных объектов, распада твердых растворов и др.

МАССОВЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ОСЛАБЛЕНИЯ. Коэффициент ослабления веществом пучка излучения единичного сечения при прохождении единичной массы: $\mu_\rho = \mu/\rho$, где μ - линейный коэффициент ослабления, ρ - плотность вещества. Массовый коэффициент ослабления зависит только от длины волны излучения.

МЕЖАТОМНОЕ РАССТОЯНИЕ. Расстояние между максимумами электронной или ядерной плотности, принимаемыми за центры атомов.

МЕЖПЛОСКОСТНОЕ РАССТОЯНИЕ. Расстояние d_{hkl} между двумя соседними плоскостями семейства *узловых сеток* кристалла. Обратный квадрат межплоскостного расстояния равен квадрату *вектора обратной решетки*.

МЕТОД ВРАЩЕНИЯ. Один из экспериментальных методов наблюдения дифракции РИ в кристалле. Рентгенограмма регистрируется от вращающегося (качающегося) *монокристалла*, облучаемого *монохроматическим излучением*. Основным методом РСА при определении координат атомов (ионов) в *кристаллической решетке*.

МЕТОД ДЕБАЯ-ШЕРРРЕРА. Метод исследования *поликристаллов* (порошков) с помощью дифракции РИ. Пучок *монохроматического излучения*, дифрагирует на образце и рассеивается по образующим *соосных конусов* с углом полураствора 2θ . *Рефлексы* наблюдаются от *кристаллитов*, ориентация которых относительно падающего излучения удовлетворяет *условию Брэгга-Вульфа*. Метод Дебая-Шеррера используют для *рентгенофазового анализа*, определения *параметров решетки*, несовершенств и размеров кристаллитов, анализа *текстуры*, изучения фазовых диаграмм, *полиморфных превращений*, термического расширения, определения *кристаллической структуры* и других целей.

МЕТОД ЛАУЭ. Метод исследования монокристаллов в РСА. Тонкий пучок рентгеновского излучения *сплошного спектра* падает на неподвижный *монокристалл*. Рассеянное излучение регистрируется на фотопленку или *детектором*. Метод Лауэ применяется для определения пространственной ориентации монокристаллов, ТГС кристаллов, исследования *реальной структуры* и совершенства внутреннего строения

монокристаллов. Этот метод используется также для исследования процессов старения и распада в метастабильных фазах, перестройки *кристаллической структуры* под действием температуры, облучения ИИ, неупругих когерентных процессов рассеяния РИ и других проблем.

МЕТОД НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ (МНК). Статистический метод подгонки параметров теоретического уравнения к результатам наблюдений, заключающийся в минимизации суммы квадратов разностей вычисленных и наблюдаемых величин. МНК используют для уточнения структуры, чтобы получить значения *структурных параметров*, дающие наилучшее согласие экспериментальных и вычисленных *структурных амплитуд*. В РСА монокристаллов отношение числа наблюдаемых рефлексов к числу определяемых из МНК структурных параметров обычно составляет 5-10. При РСА сложных соединений (белков и др.) и поликристаллов это отношение значительно меньше, что снижает точность определения структуры.

МЕТОД ПОРОШКА - см. синоним *метод Дебая-Шерера*.

МЕТОД РИТВЕЛЬДА. Метод *уточнения структуры* по нейтроно или рентгенографическим данным дифракции на поликристаллах, основанный на подгонке расчетного профиля *рефлексов дифрактограммы* к экспериментальным. Вклад в интенсивность рассеянного излучения вносят: 1) структурно-температурный фактор, *коэффициент приведения к абсолютной шкале и параметры решетки*; 2) функция формы пика; 3) функция фона; 4) поправки на асимметрию пика, *текстуру* и др. Уточняемые параметры делятся на профильные (влияющие на положение пиков и профиль рефлексов) и структурные (*атомные параметры*). Метод обычно использует *структурные модели* и позволяет проводить уточнение структуры при наличии в образце нескольких фаз; наиболее эффективен для уточнения структур неорганических соединений.

МИКРОСТРУКТУРА. 1) Зернистое строение металла, сплава, минерала, крупного кристалла. Размеры зерен обычно 10^{-6} - 10^{-2} мм, углы разориентации составляют несколько градусов. Микроструктура выявляется с помощью оптической или электронной микроскопии, которые позволяют определить форму, ориентировку, а иногда и фазовый состав зерен (*кристаллитов*). 2) Субкристаллитное (масштаба ~ 10 - 1000 Å) строение вещества, отражающее его *реальную* или *идеальную структуру*. Изучается с помощью электронной микроскопии высокого разрешения или *дифракционными методами*.

МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ. 1) Математическая модель *идеальной структуры*, построенной с использованием *кристаллической решетки*, ПГС и *атомных параметров*. 2) Условное представление расположения атомов в кристалле статической моделью в виде графов, шаров, стержней,

сеток, КП и других *структурных единиц*, а также *карт электронной плотности* и им подобных. 3) Динамическая модель структуры, то есть статическая модель с учетом тепловых колебаний, повышенного молекулярного и ионного движения и других смещений атомов. 4) Синоним *пробной структуры*.

МОДУЛИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ. *Сверхструктуры*, характеризующиеся увеличением одной, двух или трех *трансляций* исходной ячейки за счет возникновения волны сдвига или поворота атомных групп (модуляции). Для модулированных структур характерно появление слабых дополнительных (спутных) рефлексов на рентгенограмме. Модуляция обычно возникает при *полиморфном превращении* типа смещения или порядок-беспорядок, а также при частичном упорядочении в *нестехиометрических соединениях*, интеркалировании или срастании фаз. Модуляция кристаллографической ячейки за счет магнитного упорядочения характерна для некоторых магнитных структур. Модулированные структуры разделяют на соразмерные (периоды ячейки возрастают в целое число раз), несоизмерные (периоды ячейки возрастают в нецелое число раз) и композитные (срастание двух структур с несоизмерными периодами ячеек).

МОНОКЛИННАЯ СИНГОНИЯ - см. *сингония*.

МОНОКРИСТАЛЛ. Крупный ($\sim 10^{-3}$ - 10^{-2} мм) и часто хорошо ограниченный кристалл с однородной и регулярной внутренней структурой. По степени совершенства монокристаллы подразделяют на немозаичные (обладающие практически идеальной структурой) и кристаллы с мозаичной структурой.

МОНОХРОМАТИЧЕСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ. Электромагнитное излучение, спектр которого включает в себя только кванты с одинаковой длиной волны.

МОТИВ СТРУКТУРЫ. Общая организация *кристаллической структуры*, определяемая конфигурацией *структурных единиц* кристалла и их взаимным расположением. Выделяют пять основных структурных мотивов: 1) бесконечная сетка практически одинаковых связей (*координационные структуры*); 2) с отдельными конечными группировками - молекулами, ионами, комплексами и пр. (*островные структуры*); 3) полимерные цепи или ленты (*цепочечные структуры*); 4) бесконечные слои (*слоистые структуры*); 5) бесконечная трехмерная сетка связей части атомов структуры (*каркасные структуры*). Возможны также промежуточные и гибридные мотивы структуры (смешаннослойные, ленточно-цепочечные и т.д.), наиболее известные среди силикатов.

НАПРАВЛЕНИЕ. Вектор, соединяющий две точки симметричной фигуры. Симметрически эквивалентные направления, как и ПСТ, могут быть общими и частными, их можно характеризовать кратностью и симметрией положения. Направление с кратностью равной 1 называют единичным. Направление, не преобразующееся в противоположное при действии *операций симметрии*, является полярным. Направление, параллельное *узловому ряду* решетки, называется кристаллографическим. Направление, параллельное *оси симметрии* или нормали к *плоскости симметрии*, называется особым.

НЕЗАВИСИМАЯ ЧАСТЬ ЯЧЕЙКИ. Минимальная часть ЭЯ, размножением которой элементами ПГС можно воссоздать всю ячейку.

НЕЙТРОНОГРАФИЯ. Дифракционный метод исследования строения вещества, позволяющий получать сведения об атомной и магнитной структуре кристаллов с помощью рассеяния тепловых нейтронов на ядрах и магнитных моментах атомов. Нейтронография уступает РСА по доступности, стоимости, разрешающей способности, требует больших размеров образца. В то же время малое поглощение нейтронов, отсутствие систематической зависимости рассеяния от атомного номера дают возможность более надежного определения положений атомов с близкими атомными номерами и легких атомов в присутствии тяжелых. Магнитная нейтронография позволяет изучать магнитную структуру кристаллов, величины магнитных моментов, магнитные фазовые переходы, распределение спиновой плотности и т. д.

НЕНАБЛЮДАЕМЫЕ ОТРАЖЕНИЯ. Рефлексы, не относящиеся к *систематическим погасаниям*, интенсивности которых меньше стандартного отклонения для фона. Как правило, такие отражения исключают из анализа при расшифровке и уточнении структуры.

НЕПРЕРЫВНЫЙ СПЕКТР РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

- см. синоним *сплошной спектр рентгеновского излучения*.

НЕПРИМИТИВНАЯ ЯЧЕЙКА. ЭЯ, у которой кроме узлов решетки в вершинах параллелепипеда присутствуют дополнительные узлы на ребрах, гранях или в объеме ячейки. При подсчете числа узлов в ЭЯ узлы, находящиеся в вершинах, на ребрах, гранях и в объеме ячейки берутся с весом $1/8$, $1/4$, $1/2$ и 1 , соответственно. Непримитивными ячейками, удовлетворяющими условиям Бравэ (*ячейками Бравэ*), являются *базоцентрированная, боцоцентрированная, объемноцентрированная, ромбоэдрическая, гранецентрированная ячейки*.

НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. Твердые фазы переменного состава (*твердые растворы*), образующиеся в двух- и многокомпонентных системах, и отличающиеся от компонентов по составу (интервалу области гомогенности) и структуре. Такие фазы можно

разделить на два типа: 1) дальтонида, характеризующиеся наличием максимума на диаграмме состав-свойство в точке рационального состава в пределах их интервала гомогенности; 2) бертоллиды, в интервале гомогенности которых рациональная точка максимума свойств отсутствует. По Г.Б. Бокию, в бертоллиде во всем интервале составов имеются либо дефектные позиции, либо позиции, заполненные изоморфной смесью атомов-компонентов; тогда как в дальтониде при достижении точки рационального состава такие позиции полностью освобождаются или нацело заселяются одним сортом атомов (с полным или частичным упорядочиванием структуры). В некоторых случаях (при изменении состава, температуры или давления) можно наблюдать переход от бертоллидных к дальтонидным фазам.

НИЗШИЕ СИНГОНИИ. Сингонии (триклинная, моноклинная, ромбическая), в которых элементом симметрии высшего порядка является ось симметрии (поворотная, инверсионная, зеркально-поворотная, винтовая) второго порядка.

ОБЛАСТЬ КОГЕРЕНТНОГО РАССЕЯНИЯ. Участок кристалла с правильным периодическим расположением атомов или с такими небольшими отклонениями от этого строения, которые не нарушают когерентности рассеяния рентгеновских лучей. Область когерентного рассеяния может быть меньше размеров кристаллических частиц или кристаллитов.

ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА. Решетка, построенная в обратном пространстве. Базисные вектора обратной решетки \mathbf{b}_j однозначно связаны с базисом соответствующей прямой решетки \mathbf{a}_i ($i, j = 1, 2, 3$): $(\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j) = \lambda \delta_{ij}$, где λ - константа (может быть равна 1, 2π , длине волны РИ), δ_{ij} - символ Кронекера. Базисные векторы обратной решетки равны $\mathbf{b}_i = [\mathbf{a}_j \mathbf{a}_k] / V$, где $V = (\mathbf{a}[\mathbf{b}\mathbf{c}])$ - объем ЭЯ прямой решетки. Вектор \mathbf{b}_i перпендикулярен \mathbf{a}_j и \mathbf{a}_k . Узловые ряды прямой решетки направлены по нормальям к узловым плоскостям обратной решетки, и наоборот. Каждому семейству плоскостей (hkl) прямой решетки соответствует перпендикулярный ему вектор обратной решетки $\mathbf{H} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$, длина которого равна межплоскостному расстоянию. Прямая и, связанная с ней, обратная решетка имеют одинаковую ТГС. Обратная решетка соответствует геометрии дифракционной картины и используется для ее описания в дифракционных методах.

ОБЩАЯ ПОЗИЦИЯ. Произвольное положение базисной точки ПСТ вне какого-либо закрытого элемента симметрии, когда ее координаты независимы друг от друга.

ОБЩАЯ ПРАВИЛЬНАЯ СИСТЕМА ТОЧЕК - см. правильная

система точек.

ОБЪЕМ ЯЧЕЙКИ. Объем ЭЯ решетки, равный смешанному произведению базисных векторов ячейки.

ОБЪЕМОЦЕНТРИРОВАННАЯ РЕШЕТКА. Решетка Бравэ, ячейкой Бравэ которой является объемноцентрированная ячейка.

ОБЪЕМОЦЕНТРИРОВАННАЯ ЯЧЕЙКА. Непривитивная ЭЯ, на пересечении телесных диагоналей которой находится узел решетки. Содержит два узла. Объемноцентрированная ячейка Бравэ обозначается символом I.

ОПЕРАЦИЯ СИММЕТРИИ. Отображение геометрической фигуры самой в себя при изометрическом преобразовании пространства. Любую операцию симметрии можно представить как линейное преобразование координат точки, перешедшей в новое, симметрически эквивалентное

положение: $r' = r_0 + Ur$, где r_0 - постоянный для данного преобразования вектор, r, r' - исходный и преобразованный радиус-векторы соответственно, U - ортогональная матрица, описывающая операцию симметрии ($\det U = \pm 1$). В зависимости от знака детерминанта различают: 1) операции симметрии I рода ($\det U = 1$), которые связывают конгруэнтные фигуры, 2) операции симметрии II рода ($\det U = -1$), которые связывают энантиоморфные фигуры. Показатель степени n в уравнении $U^n = E$ (E - единичная матрица) называют порядком операции симметрии. Если операция симметрии оставляет неподвижной хотя бы одну точку фигуры, то ее называют *закрытой операцией симметрии*, в противном случае это *открытая операция симметрии*. Открытые операции симметрии характерны только для бесконечных фигур.

ОРТОГЕКСАГОНАЛЬНАЯ ЯЧЕЙКА. Ромбическая базоцентрированная ячейка (С-ячейка) минимального объема, которую можно выбрать в гексагональной решетке. Векторы a, b, c гексагональной ЭЯ и a', b', c' ортогексагональной ячейки связаны соотношением $a' = a, b' = a + 2b, c' = c$. Отсюда, $b' = \sqrt{3}a$, а объем ортогексагональной ячейки вдвое больше гексагональной.

ОСОБАЯ ТОЧКА. 1) Точка, остающаяся неподвижной после выполнения всех операций ТГС. 2) Точка, остающаяся неподвижной при выполнении данной операции симметрии. 3) Точка *инверсионной оси симметрии*, в которой происходит инверсия.

ОСОБОЕ НАПРАВЛЕНИЕ. Направление в кристалле, параллельное оси симметрии n -ого ($n \geq 2$) порядка или нормали к плоскости симметрии. Параллельно особым направлениям располагают оси кристаллографических координатных систем и ребра ячеек Бравэ.

ОСЬ СИММЕТРИИ. Прямая, вокруг которой происходит поворот на угол $360^\circ/n$, где n - порядок оси. *Поворотная ось симметрии*

осуществляет одну операцию симметрии - поворот. Сложные оси симметрии включают в себя дополнительную операцию симметрии: *инверсию (инверсионная ось)*, отражение в перпендикулярной оси плоскости (*зеркально-поворотная ось*), сдвиг вдоль оси на дробную часть трансляции решетки (*винтовая ось*). Положительным направлением поворота принимается поворот против часовой стрелки.

ОТКРЫТАЯ ОПЕРАЦИЯ СИММЕТРИИ. *Операция симметрии*, не оставляющая неподвижной ни одной точки фигуры. К открытым операциям симметрии I рода относятся повороты вокруг *винтовых осей*, а *открытыми элементами симметрии II рода* являются *плоскости скользящего отражения*.

ОТКРЫТЫЙ ЭЛЕМЕНТ СИММЕТРИИ. Элемент симметрии, отвечающий *открытой операции симметрии*.

ПАРАЛЛЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС - см. синоним *трансляция*.

ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ. Скалярные величины, описывающие ЭЯ или *ячейку Бравэ* и определяющие тем самым *кристаллическую решетку*: модули некопланарных векторов a, b, c и углы между их направлениями $\alpha = \arccos(bc)$, $\beta = \arccos(ac)$, $\gamma = \arccos(ab)$.

ПАРАМЕТРЫ ЯЧЕЙКИ. Скалярные величины, определяющие вид ЭЯ: модули некопланарных векторов ячейки a, b, c и углы между их направлениями $\alpha = \arccos(bc)$, $\beta = \arccos(ac)$, $\gamma = \arccos(ab)$.

ПЕРИОД ИДЕНТИЧНОСТИ. Наименьший модуль *вектора трансляции* решетки.

ПЛОСКОСТЬ ЗЕРКАЛЬНОГО ОТРАЖЕНИЯ - см. синоним *плоскость симметрии*.

ПЛОСКОСТЬ СИММЕТРИИ. *Закрытый элемент симметрии*, для которого *операцией симметрии* является отражение точки относительно плоскости. Обозначается m (интернациональная система обозначений) или σ (по Шёнфлису). Эквивалентна перпендикулярным к ней *зеркально-поворотной оси* первого порядка S_1 и *инверсионной оси* второго порядка 2. —

ПЛОСКОСТЬ СКОЛЬЗЯЩЕГО ОТРАЖЕНИЯ. *Открытый элемент симметрии* - плоскость, относительно которой происходит отражение точки с дальнейшим ее переносом на величину, равную половине трансляции вдоль отражающей плоскости. В кристалле скольжение может быть параллельно одному из ребер ячейки Бравэ (в соответствии с этим обозначаются a, b, c), вдоль телесной диагонали (d) или диагонали грани (n).

ПЛОТНЕЙШИЕ УПАКОВКИ. 1) Расположение тел в пространстве с максимальной плотностью, при котором каждое тело касается ближайших соседей. 2) Расположения равновеликих шаров в пространстве (*шаровые*

упаковки), при которых каждый шар касается 12 соседних шаров. По типу КП каждого шара различают икосаэдрические (все они некристаллографические) и кубооктаэдрические шаровые упаковки. 3) Наиболее часто под плотнейшей упаковкой понимается одна из кубооктаэдрических шаровых упаковок (ПШУ). Они построены из гексагональных плотноупакованных слоев, которые накладываются друг на друга так, что каждый шар касается трех шаров соседнего слоя. Число слоев, приходящихся на период ПШУ, перпендикулярный слою, называют слоистостью упаковки. Наиболее важные кубооктаэдрические упаковки - двухслойная гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ) и трехслойная кубическая плотнейшая упаковка (КПУ). Коэффициент упаковки (КУ) любой из ПШУ составляет $n / (3\sqrt{2}) = 0.7405$. Во всех ПШУ присутствуют пустоты двух типов: окруженные 4 шарами (тетраэдрические) и 6 шарами (октаэдрические). На один шар ПШУ приходится две тетраэдрические пустоты и одна октаэдрическая. ПШУ - часто используемый способ описания структур инертных газов, металлов и неорганических соединений. Например, в структуре Mg реализуется ГПУ, а в структуре NaCl - КПУ атомов Cl, где атомы Na занимают все октаэдрические пустоты.

ПЛОТНОСТЬ УПАКОВКИ - см. коэффициент упаковки.

ПЛОТНОУПАКОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ. Структуры, в которых атомы (или часть атомов) расположены по закону одной из ПШУ, а остальные атомы - в ее тетраэдрических и (или) октаэдрических пустотах.

ПЛОТНЫЕ УПАКОВКИ. Расположение равновеликих шаров в пространстве (*шаровые упаковки*), при котором каждый шар касается от 6 до 11 соседних шаров. Из бесконечного множества таких упаковок наиболее важными являются: 1) простая кубическая упаковка (центры шаров в вершинах кубической ячейки) с КЧ = 6, кубическими пустотами и $KУ = \pi/6 \approx 0,5236$; 2) простая гексагональная упаковка (центры шаров в вершинах гексагональной ячейки) с КЧ = 8, тригонально призматическими пустотами и $KУ = n / (3\sqrt{3}) = 0,6046$; 3) объемно-центрированная кубическая упаковка (ОЦК) с КЧ = 8, неправильными тетраэдрическими пустотами и $KУ = n / (8\sqrt{3}) = 0,6802$. Плотные упаковки - один из модельных способов описания структур металлов и неорганических соединений.

ПОВОРОТНАЯ ОСЬ. Закрытый элемент симметрии, вокруг которого осуществляется поворот точки на угол $\varphi = 360^\circ/n$, где n - порядок поворотной оси. Обозначается n (интернациональная система обозначений) или C_n (по Шёнфлису).

ПОГЛОЩЕНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ. Уменьшение интенсивности излучения, проходящего через вещество, за счет передачи части энергии атомам.

Интенсивность излучения I , прошедшего слой вещества толщиной s , связана с интенсивностью падающего излучения I_0 соотношением $I = I_0 \exp(-\mu s)$, где μ – коэффициент ослабления. Степень ослабления РИ зависит от μ и пути рентгеновского луча в объеме кристалла. В целом поглощение излучения зависит от длины волны λ , атомных номеров элементов в кристалле, его плотности, размеров и формы. Поправку на поглощение обычно вводят путем: 1) вычисления ослабления интенсивности каждого рефлекса hkl по точным измерениям формы кристалла и направлений падающего и отраженного лучей; 2) сравнения интенсивностей эквивалентных по симметрии отражений; 3) экспериментального определения поглощения по изменению интенсивностей нескольких отражений (hkl) при вращении кристалла вокруг нормалей к отражающим плоскостям.

ПОДРЕШЕТКА. 1) Подмножество узлов *решетки*, также образующее решетку; 2) Условное название части *атомных позиций* КС (часто безотносительно к тому, образуют они решетку или нет), обычно занятых одним сортом атомов. Кристаллическую структуру иногда представляют суперпозицией таких подрешеток.

ПОЗИЦИЯ. Положение, которое одна из точек ПСТ может занимать относительно элементов симметрии. Различают позиции, расположенные на закрытых элементах симметрии (частные позиции) и вне таковых (общие позиции). Общие и частные позиции характеризуют двумя основными параметрами: кратностью (число точек ПСТ) и симметрией положения. Последнюю можно выразить определенной ТГС, являющейся подгруппой данной ПГС, а также числом точек, на которые размножится базисная точка при выводе ее из частного положения в общее (величина симметрии). Для ТГС справедливо соотношение: (кратность ПСТ) \times (величина симметрии) = (порядок ТГС). Для *особых точек* ТГС кратность равна 1, а их величина симметрии и симметрия положения максимальны и совпадают с порядком ТГС. Для ПГС кратность ПСТ и порядок группы симметрии относят к *ячейке Бравэ*. Связь между ПГС и сходственной ей ТГС дается соотношением: (кратность общей позиции ПГС) = (порядок сходственной ТГС) \times (число узлов ячейки Бравэ).

ПОЛИКРИСТАЛЛ. Агрегат из множества мелких монокристаллических зерен (*кристаллитов*) размерами 10^{-9} - 10^{-5} м, сцепленных межатомными или межмолекулярными силами и произвольно ориентированных друг к другу. В ряде случаев может возникать преобладающая взаимная ориентация кристаллитов (*текстура*), чаще всего связанная с их резко анизотропной формой. Для поликристаллов (но не текстур) обычно характерна *изотропия* их свойств.

ПОЛИМОРФИЗМ. Способность твердых тел и жидких кристаллов существовать в нескольких формах (полиморфных модификациях),

различающихся своим строением при постоянстве химического состава. Полиморфизм простых веществ называют *аллотропией*. Как правило, разные полиморфные модификации стабильны в определенных интервалах температур и давлений и связаны между собой *полиморфными превращениями*, однако некоторые из них можно перевести в метастабильное состояние, например, резким снижением температуры (закалка). Структурные различия полиморфных форм колеблются от незначительных (сдвиги атомов, повороты ионов или молекул) до существенных (изменение КЧ, *мотива структуры*). Разновидностью полиморфизма, связанного с образованием семейств родственных структур, отличающихся укладкой слоев, является *политипия*. Пример полиморфизма: SiO_2 (кварц, тридимит, кристобалит, стишовит и др.).

ПОЛИМОРФНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ. Изменение строения и физико-химических свойств твердого тела или жидкого кристалла под влиянием изменения внешних условий (температуры, давления и пр.). С термодинамической точки зрения различают обратимые полиморфные превращения между равновесными фазами (энантиотропные превращения) и необратимые превращения метастабильной фазы в равновесную (монотропные превращения). Энантиотропные переходы I рода происходят с поглощением или выделением тепла и сопровождаются скачком первых производных свободной энергии G (энтропия, объем), а переходы II рода происходят без теплового эффекта и характеризуются скачком вторых производных G (теплоемкость, коэффициенты термического расширения). Полиморфные превращения обычно сопровождаются сменой СТ и могут происходить с разрывом химических связей и перестройкой структуры (реконструктивные переходы) или практически без разрыва химических связей, с небольшой деформацией структуры (дисторсионные переходы). Переходы II рода относятся к дисторсионным превращениям. Полиморфные превращения могут сопровождаться: 1) изменением КЧ; 2) изменением второй координационной сферы; 3) нарушением упорядоченности по типу замещения или вращения; 4) магнитными или электронными переходами с изменением или без изменения структуры. Дисторсионные превращения делятся на переходы типа смещения или порядок-беспорядок и могут происходить без изменения числа атомов в ячейке, при этом симметрия одной из фаз (обычно низкотемпературной) является подгруппой другой. Высокотемпературные фазы имеют более симметричные, равномерные и разупорядоченные структуры по сравнению с низкотемпературными формами. Фазы высокого давления имеют большую плотность и часто обладают большим КЧ и упорядоченностью по отношению к фазам обычного давления.

ПОЛИТИПИЗМ. Разновидность *полиморфизма*, связанная со способностью вещества кристаллизоваться в нескольких модификациях,

отличающихся порядком чередования или поворотом одинаковых слоев (модулей). Политипизм возникает из-за различных способов наложения одного или более структурно совместимых модулей. Политипные формы имеют равные параметры решеток в пределах слоя и разные - перпендикулярно слою, которые пропорциональны числу слоев в периоде. Характерен для слоистых веществ (графит, глины) и *плотнупакованных структур* (SiC, ZnS).

ПОЛИХРОМАТИЧЕСКОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ -

см. синоним *сплошное рентгеновское излучение*.

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ ФАКТОР. Множитель, учитывающий поляризацию рассеянного рентгеновского излучения в зависимости от угла рассеяния θ : $P = (1 + \cos^2\theta)/2$.

ПОЛЯРНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ. Направление, не преобразующееся в противоположное при действии операций симметрии группы симметрии. Полярные направления возможны только у фигур, не обладающих *центром симметрии*.

ПОРЯДОК ГРУППЫ СИММЕТРИИ. Число элементов симметрии, входящих в данную группу симметрии.

ПОРЯДОК ОПЕРАЦИИ СИММЕТРИИ. Максимальное число эквивалентных точек, размножаемых симметрическими преобразованиями. Различают операции и *элементы симметрии* низшего порядка (не более второго) и высшего порядка (третьего и более).

ПОРЯДОК ЭЛЕМЕНТА СИММЕТРИИ. Численно равен *порядку операции симметрии*.

ПРАВИЛА ПОГАСАНИЯ - см. *систематические погасания*.

ПРАВИЛО ВЕГАРДА. Линейная зависимость *параметров решетки нестехиометрического соединения* или *твердого раствора* двух веществ от состава.

ПРАВИЛЬНАЯ СИСТЕМА ТОЧЕК. Совокупность точек, которые преобразуются друг в друга всеми *операциями симметрии* данной *группы симметрии*. ПСТ можно получить из одной исходной точки, называемой *базисной*, размножая ее всеми операциями симметрии группы. Координаты каждой точки правильной системы выводятся из координат базисной точки с помощью матриц операций симметрии. В зависимости от положения базисной точки различают ПСТ, расположенные на *закрытых элементах симметрии (частные ПСТ)* и вне таковых (*общие ПСТ*). Общие и частные ПСТ характеризуют двумя основными параметрами: числом точек ПСТ (кратность ПСТ) и симметрией положения. Последнюю можно выразить определенной ТГС, являющейся подгруппой данной группы симметрии, а также числом точек, на которые размножится базисная точка при ее смещении из частного положения в

общее (величина симметрии). Кратность общей ПСТ равна порядку группы симметрии. Кратность частных ПСТ является делителем кратности общей ПСТ.

ПРАВИЛЬНЫЕ МНОГОГРАННИКИ. Выпуклые многогранники, грани которых являются равными правильными многоугольниками и все многогранные углы равны между собой. Известно пять правильных многогранников - тетраэдр, куб, октаэдр, додекаэдр, икосаэдр (рис. П- 1).

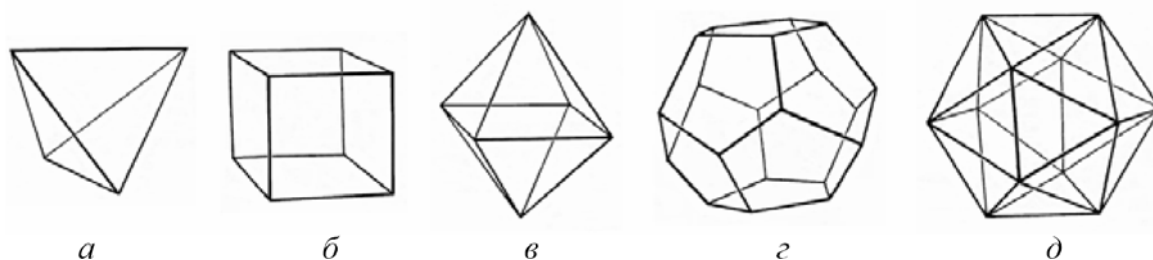


Рисунок П-1. Правильные многогранники: а) тетраэдр; б) куб; в) октаэдр; г) додекаэдр; д) икосаэдр.

ПРИВЕДЕННАЯ ЯЧЕЙКА. ЭЯ решетки данной структуры, выбранная для удобства сопоставления с ячейкой другой структуры или переведенная в стандартную установку.

ПРИМИТИВНАЯ ЯЧЕЙКА. Ячейка решетки, у которой узлы решетки находятся только в вершинах. Примитивная ячейка Бравэ обозначается символом Р, содержит один узел.

ПРИНЦИП ПЛОТНОЙ УПАКОВКИ. Один из структурообразующих факторов в кристаллохимии. Структура представляется совокупностью касающихся шаров-атомов с различными кристаллохимическими радиусами: материальные частицы кристалла (атомы, ионы, молекулы) стремятся к максимально плотному расположению в пространстве. Обосновывается минимизацией потенциальной энергии системы шаров. Использование этого принципа дает также наглядное описание ряда простейших структур на основе ПШУ.

ПРОСТАЯ ФОРМА. Совокупность симметрично эквивалентных граней кристалла. Различают закрытые (образующие замкнутый многогранник) и открытые простые формы, а также общие (не лежащие на каком-либо элементе симметрии) и частные формы. Всего насчитывается 47 геометрически различных простых форм, из них 25 - в кубической сингонии. Все грани простой формы объединяются символом $\{hkl\}$.

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ГРУППА СИММЕТРИИ. Полный набор операций симметрии бесконечной трехмерной периодической фигуры, например, КС. ПГС всегда содержат трансляции и допускают только

кристаллографические операции симметрии. Всего имеется 230 ПГС, которые делят на 32 *кристаллографических класса*, 7 *сингоний*, 3 *категории*. Из них абстрактно различными являются 208 групп, поскольку есть 11 пар *энантиоморфных групп симметрии*. ПГС подразделяют также на симморфные (включают в качестве подгруппы сходственную ТГС) и несимморфные группы, в которых часть (или все) *закрытых элементов симметрии* сходственной ТГС заменены открытыми. ПГС обычно обозначают *интернациональными символами*, состоящими в общем случае из 4 позиций: в первой, указывают тип *ячейки Бравэ*, в остальных - *оси симметрии* и перпендикулярные им *плоскости симметрии*, ориентация которых совпадает с соответствующими *координатными и диагональными направлениями*.

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ РЕШЕТКА - см. синоним *кристаллическая решетка*.

РАВНОДЕЙСТВУЮЩАЯ ОПЕРАЦИЯ СИММЕТРИИ. *Операция симметрии*, эквивалентная по действию нескольким последовательно выполненным операциям симметрии. Матрица равнодействующего преобразования равна произведению матриц всех преобразований, поставленных справа налево в порядке их выполнения.

РАЗУПОРЯДОЧЕННАЯ СТРУКТУРА. КС, не являющаяся *упорядоченной структурой* и отличающаяся одним или несколькими видами *разупорядоченности*. В такой структуре имеет место *статистическое распределение* всех или части атомов по кристаллографическим позициям. Значения заселенности разупорядоченных позиций связаны с вероятностью того или иного положения соответствующих атомов в *ячейке решетки* кристалла. Разупорядоченные структуры характерны для *нестехиометрических фаз, твердых растворов, твердых электролитов* (позиционный беспорядок), высокотемпературных модификаций веществ с симметричным расположением молекул или конечных сложных ионов (ориентационный беспорядок), парамагнетиков (магнитная неупорядоченность), жидких кристаллов.

РАЗУПОРЯДОЧЕННОСТЬ. В широком смысле слова - нарушение *ближнего или дальнего порядка*. В более узком смысле разупорядоченность - любое отклонение от *упорядоченной структуры* кристалла, в которой каждая атомная позиция полностью заселена атомами одного сорта. В этом случае различают два вида разупорядоченности: 1) позиционный беспорядок, когда атомная позиция заселена не полностью (*дефектная структура*) или в ней присутствуют атомы нескольких сортов; 2) ориентационный беспорядок, когда молекулы имеют несколько ориентаций (в предельном случае - вращение)

относительно положения их центра тяжести в кристалле. В случае магнитной структуры говорят о магнитной неупорядоченности - неупорядоченности направлений спинов неспаренных электронов в парамагнетиках. Иногда говорят о динамической или статической неупорядоченности в зависимости от того, происходят ли реальные переходы атомов (ионов, молекул) из одного положения в другое или таких переходов нет. При любой разупорядоченности структура имеет статистический характер, то есть значения заселенности разупорядоченных кристаллографических позиций связаны с вероятностью того или иного положения соответствующих атомов (ионов, молекул) в ячейке решетки кристалла. Степень разупорядоченности структуры характеризуют числом разупорядоченных позиций или количеством различных ориентаций молекулы.

РАСШИФРОВКА СТРУКТУРЫ. Определение, в основном, по данным *дифракционных методов* модели структуры. Расшифровка связана с решением или обходом *фазовой проблемы* для нахождения первоначальной *пробной структуры*, являющейся исходной для *уточнения структуры*. Наибольшее распространение получили такие методы расшифровки структуры, как метод функции Паттерсона, метод изоморфного замещения, прямые методы.

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА. Конкретное расположение атомов в данной области кристалла. Чаще всего под реальной структурой понимают локальные или глобальные нарушения *идеальной структуры* в масштабах всего кристалла: внедрение примесных атомов или фрагментов других фаз, *дефекты*, дислокации, неравномерность распределения атомов, неупорядоченность и т. д. Реальную структуру изучают с помощью рентгенографии, электронной дифракции, электронной микроскопии высокого разрешения и других методов.

РЕНТГЕНОАМОΡФНЫЙ. Образцы, которые не дают *рефлексов*. Рентгеноаморфными являются *аморфные тела* и поликристаллы с размером кристаллитов меньше *области когерентного рассеяния* ($<10\text{м}^{-9}$).

РЕНТГЕНОВСКАЯ ПЛОТНОСТЬ. Плотность, вычисленная из рентгенографических данных по объему ячейки, молекулярной массе и числу формульных единиц в ячейке. Рентгеновская плотность всегда больше фактической из-за несовершенства реальных кристаллов.

РЕНТГЕНОВСКАЯ ТРУБКА. Основной лабораторный источник РИ. См. Работа № 1.

РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ - см. Работа № 1,2.

РЕНТГЕНОГРАММА. Картина рассеяния (дифракции) РИ от различных объектов, полученная фотографически или с помощью детекторов ИИ (*дифрактограмма*). Обычно рентгенограмма является двумерной и

выражает зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния.

РЕНТГЕНОГРАФИЯ. Совокупность методов исследования фазового состава и строения вещества с помощью рассеяния моно- или полихроматического РИ. Объектами рентгенографии могут быть *монокристаллы, поликристаллы, пленки, полимеры, аморфные тела, жидкие кристаллы, жидкости, газы.* Анализ *рентгенограммы* позволяет получить сведения о *симметрии, параметрах решетки, строении, несовершенствах и дефектах структуры, фазовом составе, размерах и ориентации частиц вещества, процессах упорядочения, фазовых переходах, ближнем порядке в разупорядоченных кристаллах, аморфных телах и жидкостях и т. д.* Основные рентгенографические методы: 1) дифракционные методы изучения симметрии и строения кристаллов (РСА); 2) дифракционные методы исследования поликристаллов (*метод Дебая-Шеррера*); 3) методы изучения *реальной структуры* (исследование текстуры, рентгеновская топография, малоугловое рассеяние и т. д.); 4) специальные методы (прецизионное измерение параметров решетки, исследование радиального распределения в аморфных и жидких веществах, диффузное рассеяние и др.).

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ. Самый распространенный *дифракционный метод* изучения симметрии и строения вещества (в основном кристаллов) с помощью дифракции РИ. РСА - наиболее удобный, доступный и универсальный метод *структурного анализа.* С его помощью определяют более 99% кристаллических структур. Основные практические особенности РСА - небольшие размеры образца (0,01- 0,5 мм), пропорциональность *атомного фактора* атомному номеру. Последнее обуславливает основной недостаток РСА - фактическую неразличимость атомов с близкими атомными номерами и трудность фиксации легких атомов на фоне тяжелых. Основные методы РСА: 1) *метод Лауэ* - регистрация дифракционной картины с неподвижного монокристалла на полихроматическом излучении; 2) *метод вращения* - регистрация дифракционных отражений на монокристалле, вращающегося (качающегося) вокруг кристаллографической оси; 3) регистрация интегральных интенсивностей и углов дифракции монохроматического излучения на монокристалльном *дифрактометре.* Некоторые задачи определения симметрии и строения кристаллов для относительно простых случаев можно решать по данным, полученным на поликристаллах (*метод порошка*). Специальные методы РСА применяют для установления строения жидких кристаллов, полимеров, аморфных тел, жидкостей и газов.

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ. Качественное и количественное

определение фазового состава поликристаллических образцов на основе данных, полученных *методом Дебая-Шеррера*. РФА основан на различии интенсивностей и углов дифракции для разных фаз. Дифрактограмма многофазного образца является суперпозицией дифракционных картин отдельных фаз, что позволяет их идентифицировать (качественный РФА) и находить относительное содержание каждой из них (количественный РФА). Минимальный предел обнаружения фазы $\sim 1\%$ и зависит от условий съемки, состава смеси, симметрии фаз, коэффициентов их поглощения и других факторов. По соотношению интенсивностей фаз в анализируемом образце можно определить их концентрацию с погрешностью 1-3%.

РЕФЛЕКС. Дифракционный максимум, наблюдаемый на *рентгенограмме* или *дифрактограмме*.

РЕШЕТКИ БРАВЭ. Типы *кристаллических решеток*, классифицированные по симметрии. Каждая из них характеризуется *параллелепипедом повторяемости* наивысшей симметрии и наименьшего объема (*ячейкой Бравэ*). Выделяют 14 видов решеток Бравэ, которые делят на 7 примитивных (узлы только в вершинах ячейки) и 7 непримитивных. Непримитивными (центрированными) решетками Бравэ являются *базоцентрированная, объемноцентрированная, ромбоэдрическая и гранецентрированная решетки*. Примитивные решетки Бравэ характерны для любой *сингонии*, а центрированные решетки используются в случае моноклинной, ромбической, тригональной, тетрагональной и кубической сингоний. Решетки Бравэ являются стандартными при описании структуры кристаллов.

РОМБИЧЕСКАЯ СИНГОНИЯ - см. *сингония*.

РОМБОЭДР. Параллелепипед, все грани которого - равные ромбы. Ромбоэдр можно получить сжатием (тупой ромбоэдр) или растяжением (острый ромбоэдр) куба вдоль его телесной диагонали. Симметрия ромбоэдра $3m (D_{3d})$.

РОМБОЭДРИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА. Решетка Бравэ, ячейкой Бравэ которой является *ромбоэдрическая ячейка*.

РОМБОЭДРИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА. ЭЯ кристалла, относящегося к *тригональной сингонии*, в виде *ромбоэдра* (обозначается символом R) с параметрами $a_R = b_R = c_R, \alpha_R = \beta_R = \gamma_R \neq 90^\circ$. Ячейка Бравэ этого кристалла в *гексагональной установке* (два дополнительных узла, делящих длинную телесную диагональ ячейки на три равные части) есть дважды центрированная гексагональная ячейка, обозначаемая символом R. Ее параметры $a_H = b_H \neq c_H, \alpha_H = \beta_H = 90^\circ, \gamma_H = 120^\circ$. Связь между векторами обеих ячеек (рис. П-2): $a_H = a_R - b_R, b_H = b_R - c_R, c_H = a_R + b_R + c_R$.

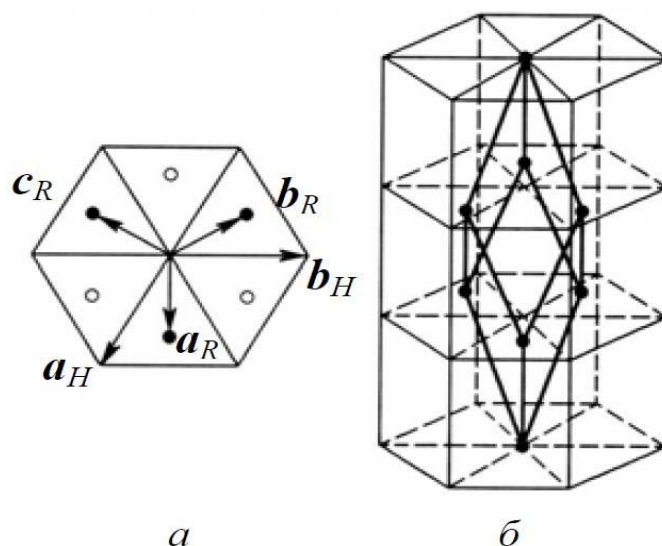


Рисунок П-2. Связь между примитивной ромбоэдрической и дважды центрированной гексагональной ячейками: а) план; б) аксонометрия.

РЯД ФУРЬЕ. Тригонометрический (гармонический) конечный или бесконечный ряд, которым можно представить любую периодическую функцию: $f(t) = f(t + T) = a_0 + \Sigma[a_n \cos(2\pi nt/T) + b_n \sin(2\pi nt/T)] = \Sigma c_n \exp[2\pi i(nt/T)]$ (T - период функции). Коэффициенты a_n , b_n и c_n называются коэффициентами Фурье функции $f(t)$. Поскольку кристалл имеет трехмерно-периодическую структуру, его электронную плотность можно представить в виде тройного ряда Фурье: $\rho(xyz) = (1/V) \cdot \Sigma \Sigma \Sigma F(hkl) \cdot \exp[-2i\pi(hx + ky + lz)]$, где V - объем ячейки. Таким образом, коэффициентами Фурье функции электронной плотности являются *структурные амплитуды*.

СВЕРХСТРУКТУРА. 1) Структура фазы, образовавшейся в результате фазового превращения и аналогичная исходной фазе по расположению атомов, но отличающаяся более низкой симметрией и, обычно, кратно увеличенной ЭЯ. Сопровождается появлением слабых дополнительных сверхструктурных рефлексов на рентгенограмме и возникает в процессе низкотемпературного упорядочения твердого раствора, либо полиморфного превращения типа смещения или порядок-беспорядок. Сверхструктуры с увеличением одного, двух или трех периодов исходной ЭЯ, образующиеся при полиморфных превращениях типа смещения, обычно относят к модулированным структурам. В случае если исходная ячейка Бравэ центрирована, объем ячейки сверхструктуры может уменьшиться, как это имеет место у кристобалита SiO_2 при переходе от высокотемпературной β -формы ($Fd\bar{3}m$, $Z = 8$) к низкотемпературной α -фазе ($P4_122$, $Z = 4$). 2) Структура, которая отличается от прототипа

размещением двух и более сортов атомов (или вакансий) в разных ПСТ, ранее составлявших одну ПСТ исходной структуры. Такие сверхструктуры - одно из наиболее часто встречающихся проявлений родственности структур, обычно сопровождающееся понижением симметрии, изменением формы или кратным увеличением объема ЭЯ по отношению к структуре-прототипу. Эти характеристики могут не меняться, если в исходной структуре есть две или более занятых одинаковыми атомами ПСТ, которые заполняются разными сортами атомов в сверхструктуре.

СВЕРХЪЯЧЕЙКА. Ячейка Бравэ сверхструктуры по отношению к ячейке исходной структуры в случае, если первая имеет больший (обычно кратно увеличенный) объем.

СИМВОЛЫ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП СИММЕТРИИ.

Буквенно-цифровая система обозначений ПГС. Первый строчный символ (P, C(A), F, I) обозначает тип ячейки Бравэ. Цифровые и буквенные обозначения указывают элементы симметрии, направления которых совпадают с особыми направлениями. В моноклинной сингонии - [010]; ромбической сингонии: первая позиция - [100], вторая позиция - [010], третья позиция - [001]; ромбоэдрической (тригональной) сингонии: 1-я позиция - [001], 2-я - [100]; тетрагональной сингонии: 1-я позиция - [001], 2-я - [100], 3-я - [100]; гексагональной сингонии: 1-я позиция - [001], 2-я - [100], 3-я - [110]; кубической сингонии: 1-я позиция - [001], 2-я - [111], 3-я - [110]. Дробный символ n/m говорит о том, что перпендикулярно оси n -ого порядка расположена плоскость симметрии m .

СИМВОЛЫ ЭЛЕМЕНТОВ СИММЕТРИИ. Буквенные, цифровые и графические обозначения *элементов симметрии* и *групп симметрии*. Наиболее распространены две системы обозначений: 1) Шёнфлиса; 2) интернациональная. Символика *закрытых элементов симметрии* по этим системам дана в табл. П-8. *Открытые элементы симметрии, ячейки Бравэ* и ПГС обозначают международными символами: $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$ - винтовые оси; P - примитивная ячейка, A, B, C - бокоцентрированная ячейка, I - объемноцентрированная ячейка, R - ромбоэдрическая ячейка, F - гранецентрированная ячейка; a, b, c, n, d - плоскости скользящего отражения. При обозначении групп симметрии символика Шёнфлиса акцентирует внимание на осях высшего порядка, а интернациональная - на расположении элементов симметрии относительно осей координат.

Таблица П-8.

Элемент симметрии	Поворотная ось	Инверсионная ось	Зеркально-поворотная ось	Центр инверсии	Плоскость симметрии
Шёнфлис	C_n	–	S_n	i	σ
Интернационал.	n	\bar{n}	–	$\bar{1}$	m

СИММЕТРИЯ. В физике преобразованием симметрии называется такая операция, при которой состояние системы не меняется в результате этого преобразования. В этом случае говорят, что система обладает симметрией относительно данного преобразования.

СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ (ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ). Симметрия относительно эвклидовых преобразований: а) перенос в пространстве (*трансляция*); б) поворот на фиксированный угол; в) отражение. Свойство фигуры при *изометрическом преобразовании* пространства приобретать новое положение, неотличимое от исходного. В зависимости от операции симметрии выделяют центральную симметрию (*центр инверсии*), осевую симметрию (*ось симметрии*), центрально-осевую симметрию (*инверсионная ось*), зеркальную симметрию (*плоскость симметрии*), зеркально-осевую симметрию (*зеркально-поворотная ось*), трансляционную симметрию (*трансляция*) и их комбинации (*винтовые оси, плоскости скользящего отражения*). Различают *кристаллографическую симметрию* (характерную для кристаллических структур) и *некристаллографическую симметрию*, включающую элементы симметрии пятого, седьмого и более высоких порядков.

СИММЕТРИЯ НЕКРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ. Симметрия, которой присущи элементы симметрии пятого, седьмого и более высоких порядков. Такая симметрия несовместима с *кристаллической решеткой* и отсутствует у кристаллов. Примеры некристаллографической симметрии: ферроцен $Fe(C_5H_5)_2$, фуллерен C_{60} , некоторые магнитные структуры.

СИММЕТРИЯ ПОЛОЖЕНИЯ. Совокупность *закрытых элементов симметрии*, проходящих через данную точку и описываемых определенной ТГС, *особой точкой* которой является данная позиция.

СИНГОНИЯ. Кристаллографический тип структуры, характеризуемый определенным набором *старших элементов симметрии* его ТГС и *ячейкой Бравэ*. Различают—семь сингоний (табл. П-9) - *триклинная, моноклинная, ромбическая (низшие – сингонии); тригональная, тетрагональная, гексагональная (средние сингонии); кубическая (высшая сингония)*. Ввиду совпадения формы ячейки Бравэ для тригональных (ромбоэдрических) и гексагональных кристаллов их иногда относят к

одной сингонии - гексагональной, выделяя тригональную и гексагональную подсингонии. Каждая из сингоний подразделяется на *кристаллографические классы симметрии* и ПГС.

Таблица П-9.

Сингония	Оси симметрии ТГС	Параметры ячейки
Триклинная	Ось 1-го порядка	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Моноклинная	Ось 2 и (или) $\bar{2} \parallel b$	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ромбическая	Три Т оси 2 и (или) $\bar{2} \parallel a, b, c$	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тригональная (ромбоэдрическая)	Ось 3 и (или) $\bar{3} \parallel c$ (ось 3 и (или) $\bar{3}$ по телесной диагонали ромбоэдра)	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ ($a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$)
Тетрагональная	Ось 4 и (или) $\bar{4} \parallel c$	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Гексагональная	Ось 6 и (или) $\bar{6} \parallel c$	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Кубическая	Оси 3 или $\bar{3}$ вдоль телесных диагоналей куба; оси 4 или $\bar{4} \parallel a, b, c$	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

СИНТЕЗ ФУРЬЕ. Суммирование *ряда Фурье*, соответствующее функции распределения *электронной плотности* кристалла или ее производных. Коэффициенты такого ряда определенным образом связаны с измеренными и (или) вычисленными *структурными факторами*. Обычно используют четыре варианта: 1) синтез экспериментальной электронной плотности $\rho(x,y,z)$, построенный по измеренным *структурным амплитудам* и фазам, вычисленным из *модели структуры*; 2) синтез вычисленной электронной плотности, построенный по модели структуры (по *пробной структуре*); 3) синтез разностной электронной плотности (разностный синтез), являющийся разностью первых двух; 4) синтез *деформационной электронной плотности*, в котором из экспериментальной $\rho(x,y,z)$ вычитают электронную плотность валентно несвязанных атомов.

СИНХРОТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ. Магнитотормозное излучение, испускаемое релятивистскими заряженными частицами в однородном магнитном поле. Оно обусловлено ускорением частиц при искривлении их траектории в магнитном поле. Синхротронное излучение используется для получения интенсивных пучков поляризованного электромагнитного излучения в ультрафиолетовой и рентгеновской области спектра и применяется в РСА, рентгеновской, мессбауэровской спектроскопии и др.

СИСТЕМАТИЧЕСКИЕ ПОГАСАНИЯ. Закономерное отсутствие дифракционных максимумов, обусловленное присутствием в структуре центрирующих трансляций в *ячейке Бравэ* (интегральные погасания) и *открытых элементов симметрии* (зональные погасания). Из 230 ПГС по *правилам погасаний* можно определить однозначно 59 групп.

СКАЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА - см. анизотропные и скалярные свойства.

СЛОИСТАЯ СТРУКТУРА. *Структура*, в которой основными *структурными единицами* являются бесконечные слои из связанных атомов, например - графит, слюда.

СПАЙНОСТЬ. Свойство кристалла раскалываться по определенным кристаллографическим плоскостям (плоскостям спайности), поперечно которым находятся более слабые химические связи.

СПЛОШНОЙ СПЕКТР РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ - см. Работа № 2.

СРЕДНИЕ СИНГОНИИ. *Сингонии*, включающие в себя ПГС, в которых высшие *элементы симметрии* только одного порядка (*аксиальные группы симметрии*) – *тригональная* (оси 3-го порядка), *тетрагональная* (оси 4-го порядка), *гексагональная* (оси 6-го порядка).

СТАРШИЙ ЭЛЕМЕНТ СИММЕТРИИ. *Элемент симметрии* высшего порядка, входящий в данную *группу симметрии*.

СТАТИСТИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМОВ. Статистически усредненное заполнение кристаллографических позиций, характерное для

неупорядоченных структур. Наблюдаемая заселенность каждой позиции связана с вероятностью ее заполнения соответствующим атомом в ячейке решетки кристалла. Разупорядоченные позиции могут быть заселены изоморфной смесью атомов (*изоморфное замещение*) или быть не полностью занятыми (*дефектные структуры*).

СТРУКТУРНАЯ АМПЛИТУДА РЕНТГЕНОВСКАЯ. Амплитуда РИ рассеянного от плоскости (hkl). Определяется как отношение амплитуды рассеяния всеми электронами *ячейки решетки* к амплитуде рассеяния одним электроном: $F(hkl) = \sum f_r \{ \cos 2\pi [hm_{1r} + km_{2r} + lm_{3r}] + i \sin [2\pi (hm_{1r} + km_{2r} + lm_{3r})] \}$, где f_r - атомный фактор, m_{1r}, m_{2r}, m_{3r} - координаты r -го атома в ЭЯ. *Интегральная интенсивность дифракционного отражения пропорциональна квадрату структурной амплитуды - структурному фактору.*

СТРУКТУРНАЯ ЕДИНИЦА. Стабильный обособленный единичный фрагмент структуры. В качестве структурной единицы могут выступать атом, ион, молекула, полимерная цепь, слой, каркас и пр.

СТРУКТУРНАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ. Раздел кристаллографии, изучающий внутреннее строение и пространственную симметрию кристаллов. Основная теоретическая база структурной кристаллографии - *кристаллическая решетка* и ПГС, основные экспериментальные методы - *дифракционные методы* и *структурный анализ*.

СТРУКТУРНАЯ ФОРМУЛА. Запись химической формулы кристаллического соединения, в которой отражены его структурные особенности. Единые формы записи структурной формулы не выработаны, но чаще всего указывают: 1) координацию или КЧ (верхний индекс в квадратных скобках или без них); 2) *структурные единицы* кристалла (в квадратных скобках) и их размерность (над- или подстрочными индексами $1\infty, 2\infty, 3\infty$); 3) содержание *атомных позиций* (отмечают виды и (или) доли каждого сорта атомов в круглых скобках, *вакансии* обозначают символом $<$); 4) степень поделенности вершин *координационного полиэдра* с другими КП (нижний индекс, выраженный дробью КЧ/степень поделенности КП).

СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ. Физико-химические свойства, зависящие от структуры кристалла. К ним относятся морфология кристаллов, *двойникование*, *спайность*, двулучепреломление, оптическая активность, люминесценция, пиро-, пьезо- и сегнетоэлектрические свойства, ионная проводимость и др. Такие свойства, как плотность, электропроводность, растворимость, реакционная способность, термическая стабильность - в основном зависят от электронного строения атомов и типа химической связи. Промежуточное положение занимают магнитные свойства, окраска

кристаллов, твердость, прочность, сжимаемость, термическое расширение, теплопроводность.

СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ. Величины, являющиеся параметрами модели структуры, большинство которых определяют в ходе уточнения структуры. Основные структурные параметры в РСА: 1) параметры ячейки Бравэ и ПГС; 2) фактор приведения к абсолютной шкале; 3) атомные параметры; 3) поправки на поглощение, экстинкцию, двойникование и др.

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ. 1) В широком смысле - совокупность методов исследования пространственного строения вещества, как правило, связанных с изучением строения молекул, а также микроструктуры, идеальной или реальной структуры кристаллов. Методами прямого структурного анализа являются дифракционные методы и электронная микроскопия. К косвенным методам относятся оптическая микроскопия, спектроскопические и резонансные методы, а также квантовохимические и термодинамические расчеты. 2) В узком смысле - процесс идентификации СТ или определения атомного строения (расшифровки и уточнения структуры) кристалла или молекулы дифракционными методами. Предполагает последовательное решение следующих задач: а) получение дифракционных данных; б) определение формы, размеров и типа ячейки Бравэ; в) определение симметрии кристалла; г) определение расположения атомов.

СТРУКТУРНЫЙ ТИП. Вид относительного взаимного расположения атомов в кристалле, который характеризуется: 1) ПГС и формой ячейки Бравэ; 2) набором ПСТ; 3) КЧ, формой и взаимным расположением КП. СТ обычно называют по первому изученному представителю данного СТ или известному минералу такого строения (СТ NaCl, СТ перовскита).

СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР РЕНТГЕНОВСКИЙ. Квадрат структурной амплитуды $F(hkl)$.

СТРУКТУРООБРАЗУЮЩИЕ ФАКТОРЫ. Основные факторы, определяющие геометрию взаимного расположения частиц, образующих кристалл, то есть его КС. Наиболее общими структурообразующими факторами являются: 1) стехиометрия (валентности атомов); 2) природа связей между атомами; 3) относительные размеры и форма структурных единиц кристалла.

СТРУКТУРЫ ВНЕДРЕНИЯ. Структуры или фазы, образованные за счет реального или формального внедрения в пустоты кристалла атомов, ионов или молекул. Термин чаще всего употребляется в отношении соединений металлов с H, B, C и N, в которых последние занимают пустоты в одной из плотных упаковок атомов металлов (CrH₂, CaC₂, SCN), а также твердых растворов внедрения и соединений включения (цеолиты, интеркалаты).

СУБЪЯЧЕЙКА. Ячейка решетки структуры-родоначальника по отношению к ячейке *сверхструктуры* в случае, если последняя имеет бóльший (обычно кратно увеличенный) объем.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ. Кристаллические фазы переменного состава, наиболее распространенная разновидность смешанных кристаллов. Классификация твердых растворов: 1) твердые растворы замещения (твердые растворы первого рода) - изоморфное замещение частиц в одной или нескольких ПСТ на равное количество других частиц; 2) твердые растворы вычитания - замещение частиц в одной или нескольких ПСТ на меньшее количество других частиц с образованием вакансий хотя бы в одной из ПСТ; 3) твердые растворы внедрения (твердые растворы второго рода) - замещение частиц в одной или нескольких ПСТ на большее количество других частиц или внедрение дополнительных атомов (ионов, молекул) в структуру с размещением избыточных частиц в новых ПСТ. Твердый раствор между двумя веществами может быть непрерывным (неограниченным) по составу или ограниченным, в последнем случае область твердого раствора называют областью гомогенности. Непрерывные твердые растворы могут быть только между изоструктурными соединениями. Примеры твердых растворов: $Ag_{1-x}Cu_x$ типа ГЦК (неограниченные твердые растворы замещения), аустенит γ - FeC_x (твердый раствор внедрения C в γ -Fe типа ГЦК).

ТЕКСТУРА. Преимущественная ориентация *кристаллитов* или молекул в поликристаллическом, полимерном, жидкокристаллическом образце в некотором направлении. Текстура характерна для кристаллитов и молекул анизотропной формы (вытянутых или уплощенных). Текстурированным материалам обычно присуща *анизотропия* свойств.

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ФАКТОР. Поправка (в виде множителя) к атомному фактору, связанная с уменьшением рассеяния излучения атомом вследствие его тепловых колебаний и зависящая от их амплитуды.

ТЕОРЕМА ЭЙЛЕРА. Осевая теорема механики: твердое тело, закрепленное в одной точке, может быть переведено из одного положения в любое другое одним поворотом на некоторый угол вокруг оси, проходящей через неподвижную точку. В теории симметрии эту теорему интерпретируют следующим образом: поворот вокруг двух пересекающихся осей симметрии (простых или инверсионных) эквивалентен повороту вокруг проходящей через точку их пересечения третьей оси. Если исходные оси одноименные (обе простые или инверсионные), то равнодействующей будет простая ось, если разноименные - результатом будет инверсионная ось. Исходные оси n_1 , n_2 и результирующая ось n_3 с элементарными углами поворота $\alpha = 2\pi/n_1$, $\beta = 2\pi/n_2$ и $\gamma = 2\pi/n_3$ «высекают» на сфере с центром в точке их пересечения

сферический треугольник. По свойству сферического треугольника $\alpha/2 + \beta/2 + \gamma/2 > \pi$ или $1/n_1 + 1/n_2 + 1/n_3 > 1$.

ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ СИНГОНИЯ - см. *сингония*.

ТОРМОЗНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ - см. синоним *белое рентгеновское излучение*.

ТОЧЕЧНАЯ ГРУППА СИММЕТРИИ. Группа симметрии, составленная из *закрытых операций симметрии* (поворот и отражение), оставляющих неподвижной хотя бы одну *инвариантную точку* ПСТ. Если *особая точка* - единственная, в ней пересекаются все элементы симметрии ТГС. В зависимости от сочетаний элементов симметрии 32 ТГС делят на семь *семейств точечных групп*, объединяемых в три *категории*. ТГС обычно обозначают символами Шёнфлиса, которые акцентируют внимание на главной оси симметрии и перпендикулярных ей элементах симметрии.

ТРАНСЛЯЦИЯ. 1) *Операция симметрии*, заключающаяся в переносе точки на вектор определенной длины. 2) Вектор, соединяющий любые два узла *кристаллической решетки* (трансляция решетки). 3) Часть *открытой операции симметрии*, заключающаяся в переносе точки параллельно *открытому элементу симметрии* (винтовой оси или плоскости скользящего отражения) на величину, равную дробной доле трансляции решетки.

ТРИГОНАЛЬНАЯ СИНГОНИЯ - см. *сингония*.

ТРИКЛИННАЯ СИНГОНИЯ - см. *сингония*.

УЗЕЛ РЕШЕТКИ. Одна из точек *пространственной решетки*, эквивалентных (гомологичных) произвольно выбранной точке кристалла. Взаимное расположение таких точек определяется *вектором трансляции* $t = ta + nb + pc$, где a, b, c - векторы решетки, t, n, p - целые числа, называемые индексами узла решетки. Эти числа, записанные в форме $[[mnp]]$, называют символом узла. В случае *гексагональной сингонии* иногда символы узлов записывают четырьмя индексами $[[mnpq]]$, где $q = -m - n$, что отвечает четырехосной системе координат с 3 эквивалентными и расположенными под углом 120° друг к другу осями в *базисной плоскости*.

УЗЛОВАЯ ПЛОСКОСТЬ. Совокупность *узлов решетки*, расположенных в одной плоскости. Положение узловой плоскости можно определить уравнением $hx + ky + lz = N$, где h, k, l - взаимно простые целые числа, называемые *индексами Миллера*, x, y, z - координаты точки плоскости, выраженные в долях ребер ячейки решетки a, b, c . Индексы плоскости, заключенные в круглые скобки, называют символом узловой сетки (hkl) , который отвечает семейству параллельных плоскостей, проведенных через узлы решетки и отличающихся целочисленной постоянной N .

Каждое семейство (hkl) характеризуется расстоянием между соседними плоскостями - *межплоскостным расстоянием* d_{hkl} . Семейству узловых сеток (hkl) соответствует перпендикулярный ему *вектор обратной решетки* $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$, длина которого равна $1/d_{hkl}$. Форма узловой сетки полностью задается двумя лежащими в ней и пересекающимися узловыми рядами с кратчайшими трансляциями \mathbf{a} и \mathbf{b} . Последние определяют примитивный параллелограмм (ЭЯ сетки). Совокупность симметрически эквивалентных плоскостей (граней кристалла) обозначают символом $\{hkl\}$. В случае *гексагональной сингонии* символы узловых сеток записывают иногда четырьмя индексами $(hkil)$, где $i = -h-k$, что отвечает четырехосной системе координат с 3 эквивалентными и расположенными под углом 120° друг к другу осями в *базисной плоскости*.

УЗЛОВОЙ РЯД. Совокупность *узлов решетки*, расположенных на одной прямой. Характеризуется радиус-вектором, соединяющим два соседних узла ряда и перенесенным в начало координат: $\mathbf{R} = t\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$, где \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} - *векторы решетки*, t , n , p - целые числа, называемые индексами ряда. Индексы ряда, заключенные в квадратные скобки, называют символом узлового ряда $[tnp]$, который отвечает семейству параллельных узловых рядов. Для упрощения записи символа принято выбирать ближайший к началу координат узел $[[tnp]]$, поэтому индексы ряда - взаимно простые целые числа. Совокупность симметрически эквивалентных узловых рядов (*кристаллографических направлений*) обозначают символом $\langle tnp \rangle$. В случае *гексагональной сингонии* символы узловых рядов записывают иногда четырьмя индексами $[tnpq]$, где $q = -t - n$, что отвечает четырехосной системе координат с тремя эквивалентными и расположенными под углом 120° друг к другу осями в *базисной плоскости*.

УМНОЖЕНИЕ ОПЕРАЦИЙ СИММЕТРИИ - см. *взаимодействие операций симметрии*.

УПАКОВКА. Расположение тел в пространстве, при котором каждое тело касается ближайших соседей.

УПОРЯДОЧЕНИЕ. Уменьшение степени *разупорядоченности* структуры вещества при *полиморфном превращении* типа порядок-беспорядок. Обычно происходит при понижении температуры или повышении давления за счет снижения числа разупорядоченных позиций или количества различных ориентаций молекулы, что может сопровождаться снижением симметрии структуры и (или) образованием *сверхструктуры*. Упорядочение может быть полным или частичным. Процессы низкотемпературного упорядочения характерны для структур *нестехиометрических фаз, твердых растворов, твердых электролитов, сегнетоэлектриков, сегнетоэластиков* и других веществ.

УПОРЯДОЧЕННАЯ СТРУКТУРА. КС, в которой каждая *атомная позиция* полностью заселена атомами одного сорта. В случае *магнитной структуры* говорят о магнитной упорядоченности - упорядоченности ориентаций магнитных моментов атомов.

УСЛОВИЕ БРЭГГА-ВУЛЬФА. Определяет направления дифракционных лучей в кристалле, отраженных от серии узловых сеток (hkl): $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$, где θ - угол падения и отражения излучения от плоскости (hkl), n - порядок отражения. Справедливо для дифракции рентгеновского и γ -излучения, электронов и нейтронов.

УСЛОВИЕ ЛАУЭ. Определяет условия наблюдения дифракционных максимумов при рассеянии излучения узлами, лежащими в плоскости (hkl): $a(\cos\varphi_a - \cos\psi_a) = h\lambda$; $b(\cos\varphi_b - \cos\psi_b) = k\lambda$; $c(\cos\varphi_c - \cos\psi_c) = l\lambda$, где $\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c$ - углы между падающим излучением и плоскостью, ψ_a, ψ_b, ψ_c - углы между рассеянным излучением и плоскостью.

УСТАНОВКА. Одна из *кристаллографических координатных систем*, принятая для описания КС. Различают стандартные установки, табулированные для каждой сингонии и ПГС, и нестандартные установки, которые могут использоваться в целях сравнения кристаллов (структур), их более удобного описания и т. д. В *моноклинной сингонии* применяют две стандартные установки: классическую минералогическую (*особое направление* параллельно оси b) и рациональную (*особое направление* вдоль оси c).

ФАКТОР ЛОРЕНЦА. Множитель в интенсивности рентгеновского рассеянного излучения, учитывающий конечность размеров кристаллов. При конечных размерах кристалла узлы *обратной решетки* не являются геометрическими точками - они размыты. Это приводит к зависимости *интегральной интенсивности* от угла дифракции θ : $L = 1/\sin 2\theta$.

ФАКТОР НЕДОСТОВЕРНОСТИ (R-ФАКТОР). Величина, определяемая как $R = \sum \{|F_{изм}| - |F_{выч}|\} / \sum |F_{изм}|$, которая является интегральной мерой несогласия измеренных и вычисленных *структурных амплитуд*. Используется в процессе уточнения структуры и как один из *критериев правильности структуры*.

ФАКТОР ПОВТОРЯЕМОСТИ. Число симметрически эквивалентных отражений, дающих вклад в данный дифракционный максимум на *дифрактограмме* поликристалла. Фактор повторяемости зависит от метода съемки и симметрии кристалла.

ФЕДОРОВСКАЯ ГРУППА СИММЕТРИИ - см. *пространственная группа симметрии*.

ФИЗИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ - см. синоним *кристаллофизика*.

ФОРМУЛЬНАЯ ЕДИНИЦА. Совокупность атомов, входящих в состав

стабильного структурного фрагмента (например, молекулы) или принятой химической формулы вещества.

ФОРМУЛЬНАЯ МАССА. Масса *формульной единицы* вещества, выраженная в абсолютных или относительных единицах - обобщение понятия молекулярной массы.

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ - см.

Работа № 2.

ЦЕНТР ИНВЕРСИИ (ЦЕНТР СИММЕТРИИ). Точка, в которой происходит *инверсия* пространства.

ЦЕНТРИРОВАННАЯ ЯЧЕЙКА - см. синоним *непримитивная ячейка*.

ЧАСТНАЯ ПОЗИЦИЯ. Положение *базисной точки* ПСТ на каком-либо *закрытом элементе симметрии*. Координаты базисной точки связаны между собой или фиксированы.

ЧАСТНАЯ ПРАВИЛЬНАЯ СИСТЕМА ТОЧЕК - см. *правильная система точек*.

ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ ПОЗИЦИИ. Положения, которые заняты ПСТ. Различают позиции ПСТ на *закрытых элементах симметрии* (частные позиции) и вне таковых (общие позиции).

ЭКСТИНКЦИЯ. Ослабление интенсивности дифрагированного излучения в кристалле с *мозаичной структурой* из-за эффекта повторной внутренней дифракции. Последняя может происходить в пределах одного блока с идеальной структурой (первичная экстинкция) или между разными блоками (вторичная экстинкция).

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ. Метод получения изображений микрообъектов (микроструктуры) с помощью сфокусированного пучка ускоренных электронов. В зависимости от метода съемки различают просвечивающие и сканирующие электронные микроскопы. В просвечивающем микроскопе изучают образцы толщиной 100-500 Å с разрешающей способностью до 2-10 Å, что позволяет непосредственно наблюдать положения атомов в образце. Сканирующие микроскопы позволяют изучать микроморфологию поверхности, наблюдать дефекты и включения в массивных образцах, порошках, пленках с разрешением до 100 Å. Электронная микроскопия обычно используется для изучения микроструктуры и реальной структуры вещества (дефекты упаковки, дислокации, включения, *сверхструктуры*, срастания, полиморфы, микро-неоднородности и др.).

ЭЛЕКТРОННАЯ ПЛОТНОСТЬ КРИСТАЛЛА. Плотность вероятности $\rho(x,y,z)$ нахождения электрона в данной точке *ячейки решетки*. Так как $\rho(x,y,z)$ - периодическая функция в трех измерениях, она разлагается в трехмерный ряд Фурье: $\rho(x,y,z) = (1/V) \sum \sum \sum F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] = (1/V) \sum \sum \sum |F(hkl)| \cdot \exp[-2\pi i(hx + ky + lz) + i\varphi(hkl)]$, где V - объем ячейки кристалла,

$F(hkl)$, $\varphi(hkl)$ - соответственно, структурная амплитуда и фазовый угол дифракционного отражения от плоскости (hkl) , суммирование ведется в пределах $-\infty < h, k, l < +\infty$. Из данных *дифракционных методов* (чаще всего РСА) по интегральным интенсивностям отражений можно определить только модули структурных амплитуд, а фазовые углы - нельзя. Это составляет суть *фазовой проблемы*, решаемой в рамках *методов расшифровки структуры*, за которыми следует *уточнение структуры*. Полученная после уточнения модель структуры дает фазовые углы, по которым вычисляется распределение $\rho(x,y,z)$ в *кристаллической структуре*. Наряду с $\rho(x,y,z)$ рассматривают ее производные (разностная электронная плотность, *деформационная электронная плотность* и др.), вычисляемые с помощью *синтезов Фурье*.

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЯ. Один из *дифракционных методов* исследования строения вещества, основанный на изучении дифракции монохроматических электронов электростатическим потенциалом атомов кристалла. Сильное взаимодействие электронов с веществом, малая длина волны электронов ($\sim 10^{-1} - 10^{-2} \text{ \AA}$), слабая зависимость рассеяния от атомного номера позволяют исследовать методом электронографии малые кристаллы, мелкодисперсные образцы, тонкие пленки и поверхности; определять положения легких атомов в присутствии тяжелых. Электронографию используют также для исследования строения газов, жидкостей и *аморфных тел*.

ЭЛЕМЕНТ СИММЕТРИИ. Геометрический образ *операции симметрии*, самосовмещающийся при ее выполнении. В трехмерном пространстве элементы симметрии представляют собой точки (*центр инверсии, особые точки инверсионных осей*), прямые (*оси симметрии*) или плоскости (*плоскости симметрии*). Аналогично соответствующим операциям симметрии различают: 1) элементы симметрии I рода, которые связывают *конгруэнтные* фигуры, 2) элементы симметрии II рода, которые связывают *энантиоморфные* фигуры. *Порядок элемента симметрии* равен порядку соответствующей операции симметрии. Если элемент симметрии оставляет неподвижной хотя бы одну точку симметричной фигуры, то его называют закрытым элементом симметрии, в противном случае это открытый элемент симметрии. Открытые элементы симметрии характерны только для бесконечных фигур.

ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ЯЧЕЙКА. 1) *Ячейка решетки*, выбранная в качестве базисной. 2) *Ячейка решетки*, построенная на трех кратчайших некомпланарных векторах *кристаллической решетки*. Такая ячейка всегда является примитивной.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ТРАНСЛЯЦИИ. Кратчайшие некомпланарные *трансляции решетки*.

ЭНАНТИОМОРФНЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ. ПГС, отличающиеся набором энантиоморфных (правых и левых) *винтовых осей* и отвечающие симметрии энантиоморфных кристаллических структур. Известно 11 пар энантиоморфных ПГС: $P3_1$ и $P3_2$, $P3_1 12$ и $P3_2 12$, $P3_1 2$ и $P3_2 2$, $P4_1$ и $P4_3$, $P4_1 22$ и $P4_3 22$, $P4_1 2_1 2$ и $P4_3 2_1 2$, $P6_1$ и $P6_5$, $P6_2$ и $P6_4$, $P6_1 22$ и $P6_5 22$, $P6_2 22$ и $P6_4 22$, $P4_1 32$ и $P4_3 32$.

ЭПИТАКСИЯ. Ориентированное нарастание слоя одной кристаллической фазы на граничной поверхности другой, обусловленное геометрическим соответствием ЭЯ сопрягающихся узловых сеток слоя и подложки (обычно разница не более 15 % по линейным размерам и 10° по углам).

ЭТАЛОН. Кристаллическое вещество с параметрами решетки известными с высокой точностью, положения *рефлексов* которого используют для устранения систематических ошибок при измерении углов отражения 2θ на *рентгенограмме*. Стандартное вещество либо снимают отдельно от исследуемого образца (внешний эталон), либо добавляют в сам образец (внутренний эталон). Для эталонов используют химически стойкие вещества с высокой температурой плавления, большой рассеивающей способностью и высокосимметричной структурой. Наиболее часто в качестве эталонов используют высокочистые Si, α - Al_2O_3 (корунд), α - SiO_2 (кварц), а также некоторые металлы.

ЯЧЕЙКА БРАВЭ. Ячейка решетки, выбранная согласно правилам Бравэ: ячейка должна отвечать симметрии решетки, иметь максимальное число прямых углов и минимальный объем. Всего выделяют 14 ячеек Бравэ, из которых 6 являются примитивными, а 8 - непримитивными (центрированными). Ребра ячейки Бравэ параллельны *особым направлениям* кристалла; таким образом, форма такой ячейки отвечает *сингонии* кристалла (табл. П-10, П-11).

Таблица П-10.
Типы центрировок ячеек Бравэ

Тип ячейки	Число узлов в ячейке	Координаты узлов	Обозначения
Примитивная	1	0 0 0	P
Базоцентрированная (богоцентрированная)	2	0 0 0; 1/2 1/2 0 (0 1/2 1/2, 1/2 0 1/2)	C (A, B)
Объемноцентрированная	2	0 0 0; 1/2 1/2 1/2	I
Ромбоэдрическая	3	0 0 0; 1/3 2/3 2/3; 2/3 1/3 1/3	R
Гранецентрированная	4	0 0 0; 0 1/2 1/2; 1/2 0 1/2; 1/2 1/2 0	F

Таблица П-11.
Распределение ячеек Бравэ по сингониям

Сингония	Оси симметрии высшего порядка	Ячейки Бравэ	Параметры ячейки
Триклинная	Ось 1-го порядка	P	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Моноклинная	Ось 2-го порядка $T \parallel b$	P, C	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ромбическая	Три T оси 2-го порядка $\parallel a, b, c$	P, I, C (A), F	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагональная	Ось 4-го порядка $\parallel c$	P, I	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Гексагональная	Ось 6-го порядка $\parallel c$	P	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Тригональная (ромбоэдрическая)	Ось 3-го порядка $\parallel c$	P, R (R)	$(a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ)$
Кубическая	Ось 4-го порядка $\parallel c$ и ось 3-го порядка вдоль телесной диагонали куба	P, I, F	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

ЯЧЕЙКА РЕШЕТКИ. Параллелепипед, построенный на трех некопланарных векторах решетки. Для любой решетки существует бесконечное число способов выбора таких параллелепипедов, которые делятся на два типа: *примитивные ячейки* (узлы решетки находятся только в вершинах параллелепипеда) и *непримитивные ячейки* (с дополнительными узлами). Наиболее часто в качестве базисных ячеек решетки выбирают примитивные ячейки, построенные на трех кратчайших некопланарных векторах (ЭЯ) или ячейки наименьшего объема, соответствующей симметрии решетки (*ячейка Бравэ*).

• ПРИЛОЖЕНИЕ III

Список использованных сокращений и обозначений

- ВАХ - вольт-амперная характеристика;
ГПУ - гексагональная плотнейшая упаковка;
ГЦК - гранецентрированная кубическая;
ИИ - ионизирующее излучение;
КП - координационный полиэдр;
КПУ - кубическая плотнейшая упаковка;
КС – кристаллическая структура;
КУ - коэффициент упаковки;
КЧ - координационное число;
ОЦК - объемноцентрированная кубическая;
ПГС - пространственная группа симметрии;
ПСТ - правильная система точек;
ПШУ - плотнейшая шаровая упаковка;
РИ - рентгеновское излучение;
РСА - рентгеноструктурный анализ;
РТ - рентгеновская трубка;
РФА - рентгенофазовый анализ;
СТ - структурный тип;
ТГС - точечная группа симметрии;
ЭЯ - элементарная ячейка;
 $a, b, c (a_1, a_2, a_3)$ - длины осей координат или периодов элементарной ячейки;
 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c} (\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ - базисные вектора системы координат или элементарной ячейки;
 b_1, b_2, b_3 - линейные параметры обратной решетки;
 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ - базисные вектора обратной решетки;
 d_{hkl} - межплоскостное расстояние в семействе узловых плоскостей (hkl);
 h, k, l - индексы Миллера (плоскостей) в кристаллической (пространственной) решетке;
 x, y, z - относительные координаты узла (атома) в элементарной ячейке;
 $\alpha, \beta, \gamma (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ - углы между базисными векторами кристаллической решетки;
 $\alpha^*, \beta^*, \gamma^* (\alpha_1^*, \alpha_2^*, \alpha_3^*)$ - углы между базисными векторами обратной решетки;

λ - длина волны рентгеновского излучения;
 μ - линейный коэффициент ослабления;
 μ_ρ - массовый коэффициент ослабления;
 θ - дифракционный угол рассеяния рентгеновского излучения;
 Z – а) номер химического элемента;
 б) число формульных единиц в ЭЯ.

Литература

1. Белов Н.В. Очерки по структурной кристаллографии и федоровским группам симметрии [Текст] / Н.В. Белов. // М.: Наука. - 1986. – 392 с.
2. Бокий Г.Б. Кристаллохимия [Текст] / Г.Б. Бокий. // М.: Наука. - 1971. – 360 с.
3. Бондарев В.П. Основы минералогии и кристаллографии [Текст] / В.П. Бондарев. // М.: Высшая школа. - 1978. – 348 с.
4. Васильев Д.М. Физическая кристаллография [Текст] / Д.М. Васильев. // М.: Наука. - 1972. – 288 с.
5. Вернадский В. И. Избранные труды. Кристаллография [Текст] / В.И. Вернадский. // М.: Наука. - 1988. – 512 с.
6. Галиулин Р. В. Кристаллографическая геометрия [Текст] / Р.В. Галиулин. // М.: Наука. - 1984. – 216 с.
7. Гласкер Дж. Анализ кристаллической структуры [Текст] / ГлаДжскер, К. Трублад. // М.: Мир. - 1974. – 192 с.
8. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография [Текст] / Ю.К. Егоров-Тисменко, Г.П. Литвинская, Ю.Г. Загальская. // М.: МГУ. - 1992. – 312 с.
9. Егоров-Тисменко Ю.К. Теория симметрии кристаллов [Текст] / Ю.К. Егоров-Тисменко, Г.П. Литвинская. // М.: ГЕОС. - 2000. - 224 с.
10. Жидков Н. П. Геометрия кристаллического пространства [Текст] / Н.П. Жидков, Б.М. Щедрин. // М.: МГУ. - 1988. – 248 с.
11. Зоркий П.М. Симметрия молекул и кристаллических структур [Текст] / П.М. Зоркий // М.: МГУ. - 1986. – 236 с.
12. Липсон Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм [Текст] / Г. Липсон, Г. Стипл // М.: Наука. - 1974. – 264 с.
13. Мильбурн Г. Рентгеновская кристаллография [Текст] / Г. Мильбурн // М.: Мир. - 1975. – 496 с.
14. Партэ Э. Некоторые главы структурной неорганической химии [Текст] / Э. Партэ // М.: Мир. - 1993. - 312 с.
15. Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии [Текст] / Т. Пенкаля // Л.: Химия. - 1974. – 496 с.
16. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений [Текст] / М.А. Порай-Кошиц // М.: Высш. шк. - 1982. – 408 с.
17. Пушаровский Д.Ю. Рентгенография минералов [Текст] / Д.Ю. Пушаровский // М.: ЗАО «Геоинформмарк». - 2000. – 236 с.
18. Пушаровский Д.Ю. Структура и свойства кристаллов [Текст] / Д.Ю. Пушаровский // М.: МГУ. - 1982. – 284 с.

19. Розин К.М., Гусев Э.Б. Практическое руководство по кристалло-графии и кристаллохимии. Методы описания кристаллических структур. [Текст] / К.М. Розин, Э.Б. Гусев // М.: Металлургия. - 1985. - 288 с.
20. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов [Текст] / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. // Л.: Недра. - 1975. - 312 с.
21. Русаков А.А. Рентгенография металлов. [Текст] / А.А. Русаков // М.: Атомиздат. - 1977. - 480 с.
22. Сиротин Ю.И. Основы кристаллофизики. [Текст] / Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская // М.: Наука. - 1975. - 192 с.
23. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. [Текст] / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев // М.: Металлургия. - 1982. - 336 с.
24. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. [Текст] / В.С. Урусов // М.: МГУ. - 1987. - 224 с.
25. Уэллс А. Структурная неорганическая химия в 3-х т. [Текст] / А. Уэллс // М.: Мир. - 1987. - 3 т.
26. Храмов А.С. Рентгеноструктурный анализ поликристаллов. Часть I [Текст] / А.С. Храмов, Р.А. Назипов // Казань: К(П)ФУ. - 2009. - 64 с.
27. Храмов А.С. Рентгеноструктурный анализ поликристаллов. Часть II [Электронный ресурс] / А.С. Храмов // Казань, 2013. - URL: <http://www.kpfu.ru/docs/F565967864/RSA.P2.pdf> / А.
28. Храмов А.С. Рентгеноструктурный анализ поликристаллов. Часть IV [Текст] / А.С. Храмов, В.А. Лукьянов // Казань: К(П)ФУ. - 2009. - 76 с.
29. Храмов А.С. Рентгеноструктурный анализ поликристаллов. Часть V [Текст] / А. С. Храмов // Казань: К(П)ФУ. - 2009. - 72 с.
30. Чупрунов Е.В. Кристаллография. [Текст] / Е.В. Чупрунов, А.Ф. Хохлов, М.А. Фаддеев // М.: Изд-во физ.-мат. лит. - 2000. - 440 с.
31. Шаскольская М.П. Кристаллография [Текст] / М.П. Шаскольская // М.: Высш. шк. - 1984. - 392 с.
32. Физические основы теории оптической и рентгеновской спектроскопии: Учебное пособие / Пивоваров С.С. - СПб:СПбГУ, 2016. - 64 с.: ISBN 978-5-288-05653-6 –
Режим доступа: <http://znanium.com/catalog/product/941494>
33. Анищик, В.М. Дифракционный анализ [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.М. Анищик, В.В. Понарядов, В.В. Углов. - Минск: Выш. шк., 2011. - 215 с.: ил. - ISBN 978-985-06-1834-4. –

Режим доступа: <http://znanium.com/catalog/product/506981>

34. Современные методы структурного анализа веществ: учебник / Куприянов М.Ф., Рудская А.Г., Кофанова Н.Б. - Ростов-на-Дону:Издательство ЮФУ, 2009. - 288 с. ISBN 978-5-9275-0653-8 -

Режим доступа: <http://znanium.com/catalog/product/555508>