

**КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**ИНСТИТУТ ФИЗИКИ**  
*Кафедра общей физики*

**Р.Г. БАТУЛИН, А.Г. КИЯМОВ, О.В. НЕДОПЕКИН,  
И.В. РОМАНОВА, Ф.М. СИРАЕВ**

**Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом. Рентгеноструктурный и рентгеноспектральный анализ.**

(Методическое пособие к лабораторному практикуму  
«Специальный физический практикум»  
для студентов на дистанционном обучении)

**Казань – 2021**

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

*методической комиссии Института Физики  
Протокол № 02 от 13 октября 2021 г.*

*заседания кафедры общей физики  
Протокол № 1 от 3 сентября 2021 г.*

**Рецензенты:**

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**

**Р.Г. Батулин, А.Г. Киямов, О.В. Недопекин, И.В. Романова, Ф.М. Сираев**

**Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом. Рентгеноструктурный и рентгеноспектральный анализ.** (Методическое пособие к лабораторному практикуму «Специальный физический практикум» для студентов на дистанционном обучении) / Р.Г. Батулин, А.Г. Киямов, О.В. Недопекин, И.В. Романова, Ф.М. Сираев // Казань: К(П)ФУ. - 2021.- 185 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.

© Р.Г. Батулин, А.Г. Киямов, О.В. Недопекин, И.В. Романова, Ф.М. Сираев

© Казанский университет, 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВЕЩЕСТВОМ</b> .....	<b>5</b>
РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ .....	5
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ .....	13
<i>Упругое рассеяние рентгеновских лучей на электронах</i> .....	14
<i>Неупругое рассеяние рентгеновских лучей на электронах</i> .....	17
<i>Спектр поглощения рентгеновского излучения</i> .....	17
<b>ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ</b> .....	<b>22</b>
ЗАКОН БРЭГГА .....	22
ФОРМИРОВАНИЕ ПОРОШКОВОЙ ДИФРАКТОГРАММЫ .....	27
<b>АППАРАТУРА И ТЕХНИКА НАБЛЮДЕНИЯ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ</b> .....	<b>31</b>
<b>ПЕРВИЧНАЯ ОБРАБОТКА И ИНДИЦИРОВАНИЕ ДИФРАКТОГРАММ</b> .....	<b>37</b>
<b>ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ</b> .....	<b>43</b>
ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ .....	46
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1. ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРА ОТ ВРЕМЕНИ ЭКСПОЗИЦИИ .....	48
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2. ФЛЮОРЕСЦЕНЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ЭКРАНА ВСЛЕДСТВИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ .....	53
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСЛАБЛЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ АБСОРБИРУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА И ТОЛЩИНЫ АБСОРБИРУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА. ....	58
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРОТКОВОЛНОВОЙ ГРАНИЦЫ ТОРМОЗНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И ПОСТОЯННОЙ ПЛАНКА. ....	67

РАБОТА №5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ ВЕЩЕСТВА МЕТОДОМ ДЕБАЯ-ШЕРРЕРА -----	76
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6. ОТРАЖЕНИЕ БРЭГГА: ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСТОЯННОЙ РЕШЕТКИ МОНОКРИСТАЛЛОВ -----	81
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7. РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ -----	88
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8. ЗАКОН МОЗЛИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСТОЯННОЙ РИДБЕРГА. -----	100
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ I -----</b>	<b>110</b>
СПРАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ-----	110
<i>Таблица П-1. Длины волн К-серии характеристического рентгеновского излучения-----</i>	<i>110</i>
<i>Таблица П-2. Массовые коэффициенты ослабления -----</i>	<i>112</i>
<i>Табл. П-3. Квадратичная форма для кубической сингонии -----</i>	<i>116</i>
<i>Таблица П-4. Параметры элементарных ячеек некоторых химических элементов и соединений -----</i>	<i>119</i>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ II -----</b>	<b>122</b>
ГЛОССАРИЙ -----	122
<b>ЛИТЕРАТУРА -----</b>	<b>182</b>

# РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВЕЩЕСТВОМ

## Рентгеновское излучение

Рентгеновское излучение представляет собой электромагнитные волны с длиной волны от  $5 \times 10^{-2}$  до  $10^2$  Å. Рентгеновское излучение может возникать при переходах в электронных оболочках атомов и при ускорении заряженных частиц. Обе группы явлений широко используются для конструирования источников рентгеновского излучения. Наиболее часто используемый для научных исследований источник рентгеновского излучения – рентгеновская трубка (РТ), представляющая собой вакууммированную колбу с двумя электродами.

Электроны, испущенные катодом, ускоряются под действием разности потенциалов между катодом и анодом и ударяются об анод, где происходит два процесса: торможение электронов с испусканием так называемого тормозного рентгеновского излучения (сплошной или белый спектр) и выбивание электронов из внутренних электронных оболочек атомов анода. Освободившиеся места в оболочках атомов занимают другими электронами атома с внешних уровней, при этом происходит испускание рентгеновского излучения с характеристической длиной волны, соответствующей энергии электронного перехода. Таким образом, материал анода определяет набор характеристических частот рентгеновского излучения, испускаемого трубкой (Закон Мозли:  $E \sim (Z - 1)^2$ , где  $Z$  – атомный номер элемента анода).

На рис. 1 схематически изображены основные элементы РТ. Источником электронов является вольфрамовая спираль (5), нагреваемая током до температур, обеспечивающих термоэлектронную эмиссию. Напротив катода (6) укрепляется анод (7), изготовляемый из медной (или другого металла) трубы с массивным дном. В колбе рентгеновской трубки (4) создается высокий вакуум ( $10^{-3}$ – $10^{-6}$  мм рт. ст.), для исключения поглощения электронов

газовой средой. Поскольку при торможении электронов в аноде выделяется большое количество тепла, то анод рентгеновской трубки, во избежание перегрева и выхода из строя РТ, необходимо охлаждать. На рис. 1 представлена трубка непрерывного режима работы с принудительным охлаждением проточной водой (8). Для упрощения задачи охлаждения анод рентгеновской трубки заземляется, а высокое напряжение отрицательной полярности (несколько десятков тысяч вольт) подается на катод (6). Для вывода из РТ рентгеновского излучения в металлическом корпусе (1), окружающем анод и поглощающем РИ, сделаны отверстия (окна) (2), закрытые тонкими пластинками из бериллия – материала, который слабо поглощает рентгеновское излучение.

Под действием электрического поля между катодом и анодом электроны, испущенные катодом, ускоряются и приобретают кинетическую энергию  $E = \frac{mV^2}{2} = eU$ , где  $e$  – заряд электрона,  $U$  – разность потенциалов между катодом и анодом.

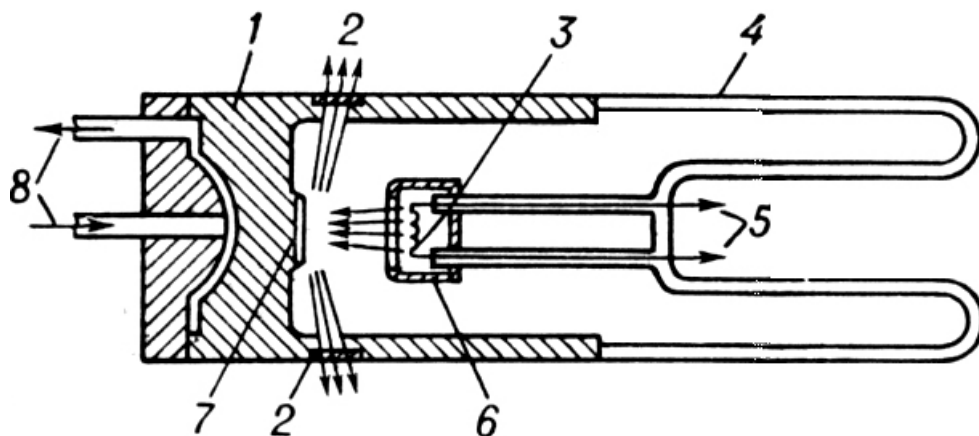


Рис. 1. Устройство рентгеновской трубки: 1 – металлический корпус; 2 – выходные окна; 3 – нагревательный элемент; 4 – стеклянная колба; 5 – электропитание спирали; 6 – катод; 7 – анод; 8 – система охлаждения анода.

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.

Непрерывная составляющая спектра рентгеновской трубки образуется при торможении ускоренных электронов в материале анода. На электрон с большой кинетической энергией, попавший в анод, действуют электрические поля атомных ядер и электронов атомов вещества анода. Под действием кулоновских сил электроны приобретают значительное отрицательное ускорение и излучают электромагнитные волны непрерывного спектра. Согласно классической электродинамике, интегральная интенсивность тормозного излучения заряженной частицы (т.е. энергия, излучаемая в единицу времени во всех направлениях) пропорциональна квадрату ускорения тормозящейся частицы. Следует заметить, что генерирование тормозного излучения происходит, в основном, за счет взаимодействия с электрическими полями атомных ядер. Вклад электрон-электронных столкновений в интенсивность тормозного излучения сравнительно мал. В электродинамике показано, что вероятность излучения на фиксированной длине волны при торможении электрона в электрическом поле атомного ядра пропорциональна квадрату порядкового номера атома, а при электрон-электронных столкновениях – порядковому номеру атома.

Положение коротковолновой границы непрерывного рентгеновского спектра легко вычисляется с помощью закона сохранения энергии. Максимальная энергия фотона тормозного излучения определяется предельным случаем, когда вся кинетическая энергия электрона излучается в виде единственного фотона с энергией  $E = eU$ . Максимальной энергии соответствует минимальная длина волны фотона, которая совпадает с эмпирической формулой для коротковолновой границы непрерывного рентгеновского спектра:

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eU}$$

Однако лишь в редких случаях электрон теряет всю энергию сразу, высвобождая ее одним единственным фотоном; гораздо чаще он испытывает несколько столкновений, теряя при каждом соударении часть энергии, порождая при этом несколько фотонов с длиной волны, большей  $\lambda_{min}$ . Так возникает белое излучение, которое имеет резкую границу в коротковолновой области и постепенно убывает с увеличением длины волны. Спектр сплошного РИ имеет максимум при  $\lambda \approx 3/2 \lambda_{min}$ , обусловленный статистическим (вероятностным) характером процессов торможения электронов в материале анода (рис. 2).

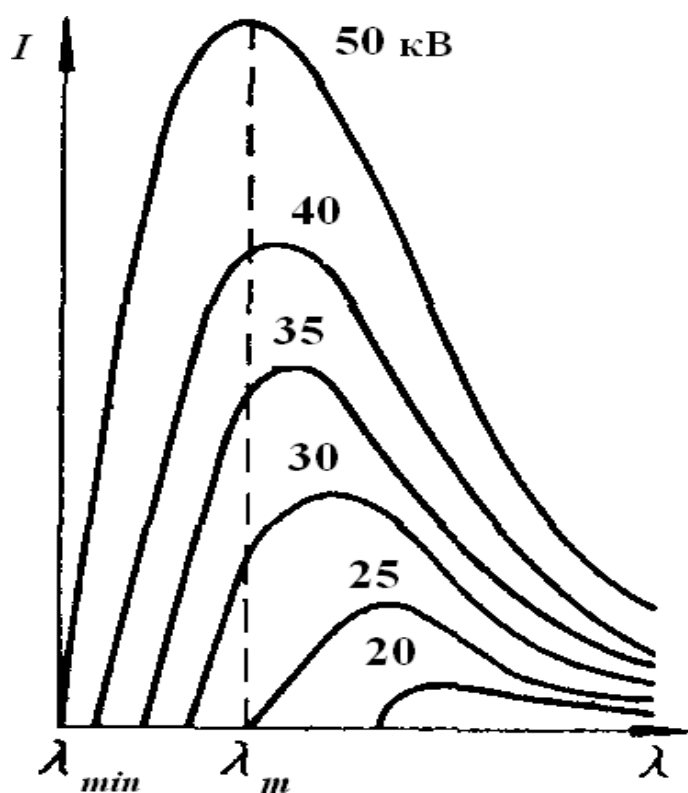


Рис. 2. Распределение интенсивности  $I$  в непрерывном спектре излучения при различном напряжении  $U$  анода рентгеновской трубки.

В соответствии с формулой  $\lambda_{min} = \frac{hc}{eU}$  увеличение напряжения анода рентгеновской трубки приводит к уменьшению минимального значения длины волны (рис. 2). Кроме того, при увеличении напряжения анода происходит рост энергии электронов, что приводит к увеличению числа столкновений электронов в материале анода, в результате происходит общее уве-



личение количества фотонов (рентгеновских квантов), то есть рост интенсивности для всех значений  $\lambda$  (рис. 2.).

При увеличении тока, протекающего через рентгеновскую трубку, увеличивается число электронов, тормозящихся на аноде, что приводит к увеличению интенсивности излучения РТ.

Стоит отметить, что вероятность фононного 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 виде тепла. Коэффициент полезного действия рентгеновских трубок очень мал – в рентгеновское излучение преобразуется менее одного процента кинетической энергии электронов в области рабочих напряжений рентгеновских трубок  $U = 10-70$  кВ, что и обуславливает необходимость эффективного принудительного охлаждения анода РТ.

При достаточно большом ускоряющем напряжении между электродами рентгеновской трубки в спектре рентгеновских лучей на фоне непрерывной составляющей появляются узкие пики высокой интенсивности. Эти пики называются рентгеновскими спектральными линиями (по аналогии с оптическими спектральными линиями). В экспериментах было установлено, что расположение спектральных линий на оси длин волн определяется элементным составом материала анода. При этом каждому химическому элементу соответствует определенный индивидуальный набор длин волн линейчатого рентгеновского спектра. Существенно, что численные значения этих длин волн не зависят от вида химического соединения, в который входит данный химический элемент. По этой причине рентгеновское излучение, имеющее линейчатый спектр, называется характеристическим рентгеновским излучением (ХРИ). Этим рентгеновские линейчатые спектры принципиально различаются от оптических спектров атомов, которые существенно изменяются при объединении атомов в молекулы. Линейчатый

рентгеновский спектр, в отличие от атомных оптических спектров, состоит из небольшого числа резких пиков, которые объединяются в серии по близости значений длин волн.

Самая коротковолновая серия ХРИ называется К-серией. Для большинства химических элементов хорошо разрешаются 3 пика этой серии:  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $K_{\gamma}$ , где греческие буквы расставлены в порядке убывания интенсивности спектральных линий. В линейчатых рентгеновских спектрах присутствует также более длинноволновая L-серия спектральных линий. Для любого химического элемента длины волн L-серии в несколько раз больше, чем длины волн К-серии. Интенсивность линий L-серии, как правило, меньше, чем интенсивность линий К-серии того же химического элемента, находящегося в тех же условиях эксперимента.

При увеличении разрешающей способности рентгеновских спектрометров и просмотре более длинноволновых участков рентгеновского диапазона обнаруживаются у тяжелых элементов рентгеновские спектральные серии, обозначаемые буквами М, N и О. Каждая из этих серий состоит из спектральных линий всё более длинных волн, которые постепенно смещаются в направлении ультрафиолетового диапазона шкалы электромагнитных волн. Длинноволновые серии ХРИ отличаются более сложным составом и меньшей интенсивностью спектральных линий по сравнению с коротковолновыми сериями для того же химического элемента.

Механизм возникновения линейчатого спектра характеристического рентгеновского излучения в первом приближении может быть описан в приближении электронных конфигураций. Как уже упоминалось ранее, необходимой причиной образования ХРИ является образование вакансий во внутренних электронных оболочках атома. Ускоренные электроны с высокой энергией проникают во внутренние области атома и взаимодействуют с электронами внутренних оболочек. В квантовой механике доказано, что вероятность взаимодействия термоэлектрона и внутреннего электрона атома

растет с увеличением плотности пространственного распределения электронной плотности, т.е. с величиной квадрата модуля волновой функции одноэлектронного состояния  $|\Psi|^2$ , наиболее вероятным будет взаимодействие термоэлектрона с электронами оболочки 1s. Если при этом кинетическая энергия электрона, “бомбардирующего” атом, превышает энергию связи внутреннего электрона, то последний может оторваться от атома. Произойдет ионизация атома и в электронной оболочке 1s образуется вакансия.

При ионизации атом получает энергию, равную энергии связи удаленного электрона, и поэтому атом переходит в возбужденное состояние. Возбуждение атома может сняться путем заполнения вакансии электроном из другой оболочки, обладающей большей энергией, а разность энергий может быть унесена из атома фотоном. Энергия такого фотона определяется разностью энергии стационарных состояний, между которыми произошел переход. При этом энергия атома уменьшится на разность энергий верхнего и нижнего стационарных состояний. Так как каждый атом обладает определенным дискретным набором одноэлектронных стационарных состояний, то спектр испускаемых фотонов имеет линейчатый вид. Таким образом, ХРИ образуется радиационными переходами электронов при заполнении вакансий во внутренних электронных оболочках.

Рассмотрим механизм образования отдельных серий ХРИ. Пусть вакансия образовалась в первом электронном слое (с главным квантовым числом  $n = 1$ ). Тогда становятся возможными переходы электронов из более высокоэнергетических электронных слоев (с главными квантовыми числами  $n > 1$ ) в образованные вакансии. При этих переходах будут генерироваться характеристические линии К-серии. Энергетическая схема образования К-серии приведена на рис. 3. Очевидно, что каждой линии соответствует переход из очередного электронного слоя. Квантовомеханические расчеты показывают, что вероятность радиационных переходов в вакансию К-слоя резко уменьшается с увеличением главного квантового числа верхнего

электронного слоя. Иначе говоря, интенсивность  $K_{\beta}$ -линии значительно меньше интенсивности  $K_{\alpha}$ -линии, а интенсивность  $K_{\gamma}$ -линии гораздо меньше интенсивности  $K_{\beta}$ -линии.

Ясно, что число спектральных линий в спектральной серии характеристического рентгеновского излучения определяется количеством

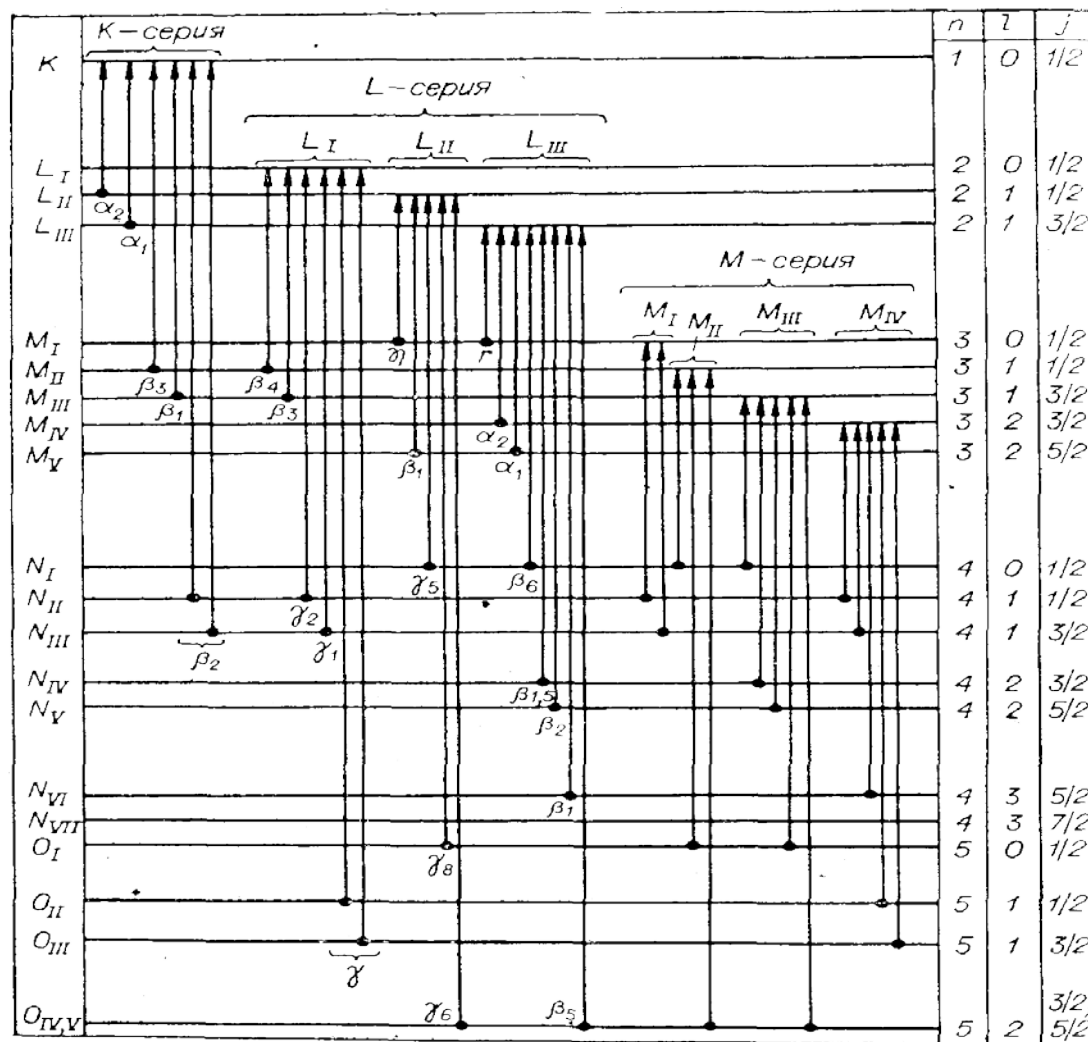


Рис. 3. Схема энергетических уровней атома и разрешенных электронных переходов.

электронных слоев атома, содержащих электроны. Но с ростом квантового числа  $n$  энергии слоев сближаются, и отдельные спектральные линии могут уже не разрешаться рентгеновским спектрометром. Так как для образования К-серии необходимо создание вакансии в электронном К-слое, то очевидно, что пороговое напряжение возбуждения К-серии определяется энергией связи электронов этого слоя:  $eU_K = E_1$ .

Если ускоряющее напряжение рентгеновской трубки недостаточно велико ( $eU_K < E_1$ ), то характеристическая К-серия не может возникнуть. Но если  $eU_K > E_2$ , то возникают вакансии в оболочках второго электронного слоя. Заполнение этих вакансий переходами электронов из более высокоэнергетических слоев (с главными квантовыми числами  $n > 2$ ) приводит к генерированию L-серии ХРИ. Переходы в вакансию из слоев с главными квантовыми числами  $n = 3, 4, \dots$  генерируют спектральные линии  $L_\alpha, L_\beta$  и т.д.

Поскольку характеристическое рентгеновское излучение имеет конкретную энергию, соответствующую каждому элементу, то, измеряя энергию пика излучения, можно проводить идентификацию элементов. При этом, измеряя интегральную интенсивность пика, можно определить количественное содержание данных элементов в веществе.

## **Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом**

Процессы взаимодействия электромагнитного излучения с веществом в классической физике описываются системой уравнений Максвелла с определенными граничными условиями. Если в этих процессах необходимо учитывать внутреннюю структуру атома, то требуется привлекать квантово-механические методы, базирующиеся на уравнении Шредингера. Однако оба подхода в важных практически задачах приводят к математическим сложностям. Как следствие, при анализе взаимодействия рентгеновского излучения с веществом используются приближенные физические модели, которые адекватно описывают частные случаи и различные аспекты исследуемого процесса. Достоинства моделей оцениваются по согласию их выводов с результатами экспериментов.

## Упругое рассеяние рентгеновских лучей на электронах

Физические эффекты, порождаемые рентгеновскими лучами, в первую очередь обусловлены взаимодействием электромагнитных волн с электронами атомных оболочек. Энергия рентгеновских фотонов много больше энергии связи внешних электронов атомов. По этой причине целесообразно рассмотреть свободный неподвижный электрон, на который падает монохроматическая линейно поляризованная волна с частотой  $\omega$ . При этом на электрон действует периодическая сила  $F = eE_0 \cos(\omega t)$ , где  $E_0$  – амплитуда электрического поля падающей волны,  $e$  – элементарный электрический заряд.

Уравнение движения электрона имеет вид:

$$m_e a = eE_0 \cos(\omega t),$$

где  $m_e$  – масса электрона. Уравнение имеет периодическое решение, следовательно, электрон приводится в колебательное движение с частотой  $\omega$ , равной частоте первичной волны. В классической электродинамике установлено, что осциллирующая заряженная частица является источником вторичных (рассеянных) волн. В дипольном приближении амплитуда рассеянной волны равна:

$$A_e = (r_e/R)|\vec{E}| \sin \varphi,$$

где  $R$  – расстояние от электрона до точки наблюдения,  $\varphi$  – угол между направлением распространения вторичной волны и вектором электрического поля падающей волны  $\mathbf{E}$ . Параметр  $r_e = e^2/(m_e c^2) = 2.818 \times 10^{-6}$  (нм) имеет размерность длины и исторически называется *классическим радиусом электрона*.

Угловое распределение интенсивности рассеянного излучения выражается функцией:

$$dI = cE^2/4\pi r_e^2 \sin(\varphi)^2 d\Omega,$$

которая представляет собой поток электромагнитной энергии, распространяющейся в элемент телесного угла  $d\Omega$ . Поток пропорционален квадрату электрического поля  $\bar{E}$  падающей волны, т.е. пропорционален интенсивности первичных рентгеновских лучей.

Нейтральный атом содержит  $Z$  электронов, где  $Z$  – порядковый номер химического элемента. Первичная рентгеновская волна рассеивается на всех электронах атома. Рассеянием на атомном ядре можно пренебречь, поскольку интенсивность рассеянного излучения обратно пропорциональна массе заряженной частицы, на которую воздействует первичная электромагнитная волна. Следовательно, атомное ядро дает вклад в поток рассеянного излучения, составляющий долю от потока излучения, рассеянного электронами, равную  $(m_e/Zm_p)^2$ , где  $m_p$  – масса покоя протона. Величина

$(m_e/Zm_p)^2$  имеет порядок  $10^{-7}$  для атома водорода и  $10^{-11}$  для атома урана, т.е. является пренебрежимо малой.

При воздействии первичного рентгеновского излучения каждый электрон атома становится источником вторичных рентгеновских волн. Так как длина волны рентгеновского излучения по порядку величины сравнима с размером атома, то амплитуда суммарной рассеянной волны (сформированной всеми электронами атома) существенно зависит от разности фаз отдельных вторичных волн. При этом волны, рассеянные отдельными электронами атома, можно полагать когерентными с первичной волной. Квантово-механический характер движения электронов в атоме обуславливает сложность задачи расчета интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных атомом.

В физике рентгеновских лучей оказалось целесообразным использовать величину, названную *атомной амплитудой* (или функцией атомного рассеяния, или атомным фактором рассеяния)  $F$ . Эта величина равна отношению амплитуды волны, рассеянной одним атомом, к амплитуде волны,

рассеянной свободным электроном. Теоретические расчеты и экспериментальные исследования позволили установить характер зависимости атомной амплитуды от длины волны  $\lambda$  рентгеновского излучения и угла рассеяния  $2\theta$ . Оказалось удобно в качестве аргумента атомной амплитуды использовать величину  $\sin(\theta)/\lambda$ , где  $\theta$  – половина угла рассеяния  $2\theta$ . Для атомов всех химических элементов зависимость  $F(\sin(\theta)/\lambda)$  имеет монотонно убывающий вид, причем  $F(0) = Z$ .

Математические трудности аналитического представления функции  $F(\sin(\theta)/\lambda)$  привели к тому, что эти зависимости для практических нужд выражаются аппроксимантами. Например, широкое распространение получило представление функции атомной амплитуды следующей суммой:

$$F = \sum_{k=1}^4 a_k \text{EXP} \left[ -b_k (\sin \theta / \lambda)^2 \right] + c.$$

Численные значения коэффициентов  $a_k$ ,  $b_k$ , ( $k = 1, \dots, 4$ ),  $c$  для различных химических элементов приведены в специальной литературе.

Так как значения угла рассеяния  $2\theta$  лежат строго в интервале  $[0, 2\pi]$ , то всегда выполняются неравенства  $0 \leq \sin(\theta) \leq 1$ . Следовательно, диапазон возможных значений аргумента атомной амплитуды существенно определяется длиной волны  $\lambda$  рассеивающихся рентгеновских лучей. Расчеты показывают, а эксперименты подтверждают, что с ростом аргумента атомная амплитуда  $F$  монотонно убывает. Если аргумент  $\sin(\theta)/\lambda$  превышает 1,5, то величина  $F$  становится много меньше атомного номера  $Z$ . А так как интенсивность рассеянного излучения пропорциональна атомному фактору  $F^2$ , то при  $\sin(\theta)/\lambda > 1,5$  интенсивность упругого рассеянного излучения можно полагать пренебрежимо малой. При фиксированном угле рассеяния  $2\theta$  с ростом длины волны  $\lambda$  аргумент  $\sin(\theta)/\lambda$  убывает, а величина атомной амплитуды  $F$  растет. Таким образом, интенсивность упругого рассеянных на атоме рентгеновских лучей резко убывает с увеличением угла рассеяния и уменьшением их длины волны  $\lambda$ .



## Неупругое рассеяние рентгеновских лучей на электронах

При взаимодействии рентгеновских лучей с атомом, помимо выше-рассмотренного упругого рассеяния, происходят неупругие процессы, которые целесообразно рассматривать с квантовой точки зрения. Согласно квантовой электродинамике, любое рассеяние электромагнитной волны на электрически заряженной частице рассматривается как поглощение фотона с последующим переизлучением. В предыдущем разделе рассматривался случай, когда переизлучается фотон с частотой, равной частоте первичного фотона. При этом энергии первичного и переизлученного фотонов совпадают, поэтому данный тип рассеяния называется упругим.

Кроме этого, возможен процесс, когда электрон после поглощения первичного фотона с частотой  $\omega$  испускает фотон с меньшей частотой  $\omega' < \omega$ , и следовательно, с меньшей энергией. При этом разность энергий первичного и рассеянного фотона  $\hbar\omega - \hbar\omega'$  передается электрону. Таким образом, этот процесс является неупругим. Этот процесс называется *комptonовским рассеянием* по имени первооткрывателя.

Записав законы сохранения энергии и импульса системы «фотон-электрон» в релятивистской форме и решив эту систему уравнений, получим *формулу Комптона*, дающую связь длин волн первичного  $\lambda$  и рассеянного  $\lambda'$  фотонов:

$$\lambda' = \lambda + \Lambda_c [1 + \cos 2\Theta],$$

где  $2\Theta$  – угол рассеяния, а  $\Lambda_c = 2\pi\hbar/m_e c \approx 2.43 \cdot 10^{-3}$  нм называется *комptonовской длиной волны электрона*.

## Спектр поглощения рентгеновского излучения

Не связанные с рассеянием различные другие процессы взаимодействия рентгеновского излучения с атомами вещества приводят к тому, что поток рентгеновских лучей, проходя через любую материальную среду, по-

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

$$I = I_0 \exp[-\mu d],$$

где  $I$  и  $I_0$  – конечная и начальная интенсивности излучения, соответственно,  $\mu$  – линейный коэффициент поглощения,  $d$  – толщина слоя вещества.

Коэффициент поглощения  $\mu$  зависит от длины волны излучения и плотности поглощающего материала. Чтобы  $\mu$  не зависело от физического состояния вещества, вводят массовый коэффициент поглощения  $\mu_\rho = \mu/\rho$  ( $\rho$  – плотность вещества). На рис. 4 приведен спектр поглощения рентгеновского излучения. На этой кривой наблюдается несколько “скачков”. Природу этих “скачков” можно понять, рассматривая изменение  $\mu_\rho$ . По мере уменьшения длины волны сначала наблюдается уменьшение коэффициента поглощения, но при достижении определенной длины волны, например  $\lambda_{LIII}$ , возникает резкий скачок  $\mu_\rho$ .

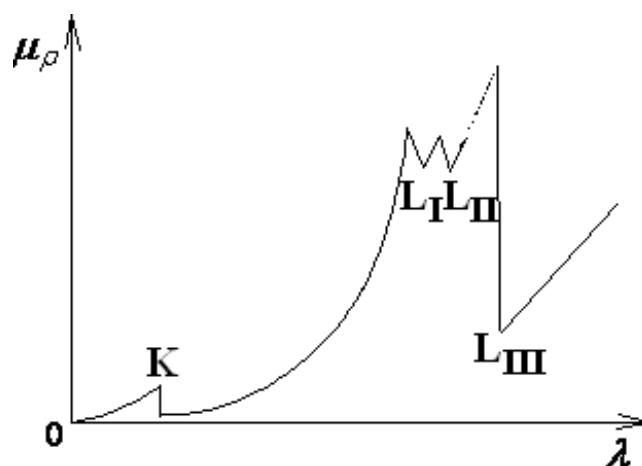


Рис. 4. Зависимость коэффициента ослабления  $\mu_\rho$  от длины волны  $\lambda$ .

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 рентгеновского излучения становится достаточной для ионизации электронов с определенного энергетического уровня атомов по-

глощающего 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  $\mu_p$ : при  $\lambda_{LII}$ ,  $\lambda_{LI}$  и  $\lambda_K$ . Каждый из этих скачков связан с ионизацией определенного энергетического уровня. Между двумя соседними скачками коэффициент пропорционален кубу длины волны  $\mu_p \sim \lambda^3$ .

Поскольку рентгеновские лучи поглощаются тем сильнее, чем больше их длина волны, то рентгеновское излучение L-, M-, N- серий поглощается стенками рентгеновской трубки и в воздухе. Поэтому в практике рентгеноструктурного анализа наиболее часто используется K-серия линий характеристического излучения, которая состоит четырех линий:  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  (рис. 3). 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  $K_{\alpha}$ -линия, и  $K_{\beta_1}$ -линию стараются отфильтровать.

Как видно из рис. 3,  $K_{\alpha}$ -линия связана с переходом с L- на K- уровень, а  $K_{\beta}$ -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 ( $K_{\alpha}$ - и  $K_{\beta}$ - линии) через вещество из того же элемента, что и материал анода, эти линии будут справа от края поглощения (рис. 5) и  $\mu_p$  для них будет мало.

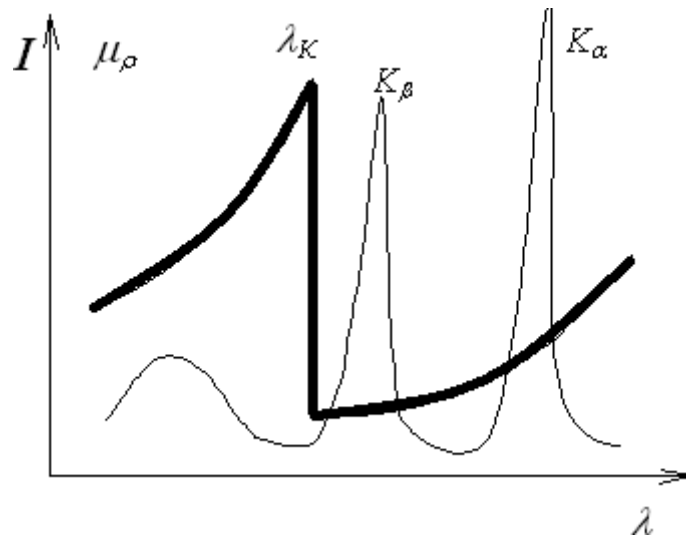


Рис. 5. Спектр излучения ( $I$ , тонкая кривая) и поглощения ( $\mu_r$ , толстая кривая) рентгеновских лучей для одного и того же атома

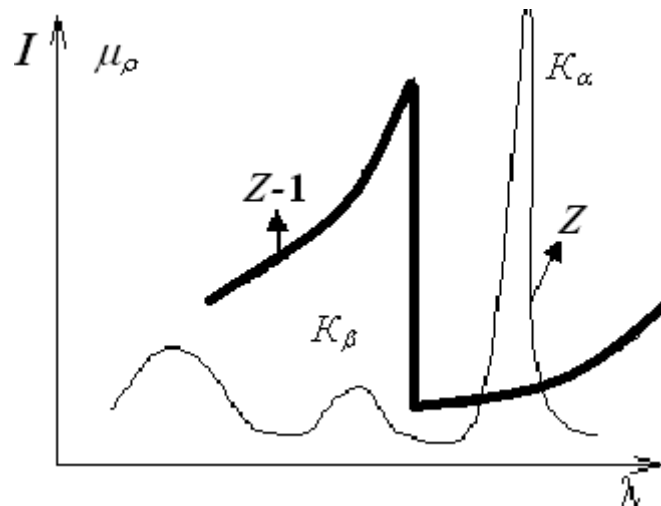


Рис. 6. Спектр излучения ( $I$ , тонкая линия) для атома с номером  $Z$  и спектр поглощения ( $\mu_r$ , толстая линия) для атома с номером  $Z - 1$ .

Если атомный номер облучаемого вещества несколько меньше, чем атомный номер вещества анода, то  $K$ -край поглощения сдвигается вправо и  $K_\beta$ -линия, а потом и  $K_\alpha$ -линия сильно поглощаются (рис. 6). Условие сильного поглощения  $K_\beta$ -линии – атомный номер поглощающего вещества должен быть на одну-две единицы меньше атомного номера анода ( $\lambda_{K\beta} < \lambda_{kp} < \lambda_{K\alpha}$ ). Этот эффект селективного поглощения используется для отделения  $K_\alpha$ - от  $K_\beta$ - линии. Если на пути лучей поставить тонкий слой ве-

щества с атомами, край поглощения которых лежит между  $K_{\alpha}$ - и  $K_{\beta}$ -линиями излучателя, то  $K_{\beta}$ -линия окажется ослабленной во много раз больше, чем  $K_{\alpha}$ -линия (рис. 6).

Отметим, что когда длина волн  $\lambda$  становится меньше  $10^{-4}$  нм (т.е. энергии фотонов превышают 10 МэВ), функция  $\mu(\lambda)$  начинает возрастать из-за вклада в коэффициент ослабления релятивистских эффектов (в первую очередь, из-за образования электрон-позитронных пар). Однако этот диапазон традиционно относится к гамма-лучам и в практике рентгеноструктурного анализа практически не используется.

# ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ

## Закон Брэгга

По современным представлениям, кристаллическое состояние отличается от аморфного наличием дальнего порядка в строении и периодичности. Наличие трехмерной периодичности и дальнего порядка позволяет выделить три базисных вектора  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , смещения на целое их число приводит к самосовмещению кристалла.

Пусть  $\bar{t} = n\bar{a} + m\bar{b} + p\bar{c}$  ( $n$ ,  $m$ ,  $p$  – целые числа) – вектор трансляции. А вектор  $T_{nmp} = \bar{r} + \bar{t} = \bar{r} + n\bar{a} + m\bar{b} + p\bar{c}$  – трансляция вектора  $\bar{r}$ . Тогда условие периодичности запишется в виде  $\rho(\bar{r}) = \rho(\bar{r} + n\bar{a} + m\bar{b} + p\bar{c})$ . Подобное условие выполняется не только для электронной плотности  $\rho$ , но и для всех свойств (трехмерных функций) кристалла. Набор наименьших по длине базисных векторов ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) формирует элементарную ячейку кристалла. В кристаллографии обычно пользуются метрикой элементарной ячейки, то есть указывают модули базисных векторов и углы между ними:  $|a|$ ,  $|b|$ ,  $|c|$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (так называемые параметры элементарной ячейки). Отметим, что кроме условия наименьшей длины базисных векторов, при выборе элементарной ячейки важна ее симметрия. Зная распределение электронной плотности внутри элементарной ячейки  $\rho(\mathbf{r})$ , можно описать весь кристалл путем трансляций.

Любой кристалл, таким образом, с необходимостью обладает трансляционной симметрией. Помимо трансляций в кристалле также возможно наличие других видов (элементов) симметрии. Элементы симметрии разделяют на две большие группы: закрытые и открытые элементы симметрии.

Закрытые элементы симметрии характеризуются отсутствием трансляционной части, многократное применение закрытого элемента симметрии приводит к самосовмещению. К закрытым элементам относятся поворотные и поворотно-инверсионные оси. Открытые элементы симметрии характеризуются наличием трансляционной части, их многократное применение не приводит к самосовмещению (совмещение возможно путем операции трансляции). К открытым элементам симметрии относятся винтовые оси и плоскости скользящего отражения.

При когерентном рассеянии рентгеновского излучения амплитуда рассеянного излучения пропорциональна Фурье-компоненте рассеивающего фактора – электронной плотности:

$$A' \sim A \int_V \rho(\vec{r}) \exp[2\pi i(\vec{r}[\vec{r} - \vec{r}'])] d\vec{r}.$$

При рассеянии на аperiodических системах (например, на единичном атоме) пространственное распределение амплитуды рассеянного излучения будет сравнительно гладким.

Рассеяние на периодических системах изменяет характер пространственного распределения амплитуды рассеянного излучения – в распределении появляются отдельные максимумы и минимумы. Это легко объяснить, если вспомнить, что для периодической функции Фурье-образ является набором дельта-функций. Фактически, при дифракции на идеальном (бесконечном) монокристалле амплитуда рассеянного излучения будет регистрироваться лишь в конечном числе направлений рассеяния, соответствующих векторам  $q_i$ , где  $q_i$  – вектор трансляции обратной решетки.

Обратное пространство – и обратную решетку – можно рассматривать как Фурье-пространство кристалла. Распределению рассеивающего фактора в прямом пространстве соответствует распределение амплитуды рассеянного излучения в обратном пространстве, а периодичность в прямом пространстве соответствует наличию обратной решетки в обратном пространстве. Еще раз отметим, что каждый из узлов обратной решетки соответству-

ет Фурье-компоненте электронной плотности. Стоит отметить, что базисные вектора обратной решетки –  $a^*$ ,  $b^*$  и  $c^*$  – всегда могут быть рассчитаны из векторов элементарной ячейки (базисных векторов) прямого пространства:

$$\mathbf{a}^* = \frac{[\mathbf{b} \times \mathbf{c}]}{\mathbf{a} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{c}]}; \mathbf{b}^* = \frac{[\mathbf{c} \times \mathbf{a}]}{\mathbf{b} \cdot [\mathbf{c} \times \mathbf{a}]}; \mathbf{c}^* = \frac{[\mathbf{a} \times \mathbf{b}]}{\mathbf{c} \cdot [\mathbf{a} \times \mathbf{b}]}$$

Полученные результаты позволяют сформулировать закон Брэгга: для формирования дифракционного максимума разность между волновыми векторами первичного и вторичного пучков должна быть равна вектору обратной решетки кристалла:

$$\bar{k} - \bar{k}' = \bar{q}_i.$$

Закон Брэгга в вышеприведенной форме можно назвать «векторным» законом Брэгга. В порошковой дифракции зачастую используют и закон Брэгга в более привычной, скалярной форме. Рассмотрим набор кристаллографических плоскостей – параллельных плоскостей, пересекающих все узлы кристаллической решетки. Построение подобных наборов плоскостей – лишь отражение симметрии кристалла, реальных плоскостей в кристалле не существует.

Индексы семейства кристаллографических плоскостей (h, k, l) – число долей, на которые делит ближайшая к началу элементарной ячейки плоскость оси a, b, c, соответственно. Расстояние  $d_{hkl}$  между параллельными плоскостями семейства плоскостей с индексами (h,k,l) можно рассчитать следующим образом:

$$d_{hkl} = 1/|\bar{q}_{hkl}| = 1/|h\bar{a}^* + k\bar{b}^* + l\bar{c}^*|.$$

Тогда, рассматривая процесс дифракции как интерференцию отраженных от двух соседних плоскостей волн (см. рис. 7) и приняв за условие позитивной интерференции кратность разности хода целому числу длин



волн, можно определить следующее соотношение:  $2d_{hkl} \sin \vartheta = n\lambda$ . Это уравнение называют законом Брэгга.

Переход к скалярной форме закона Брэгга можно осуществить и преобразуя векторную форму закона и учитывая обратную связь между межплоскостным расстоянием и модулем вектора обратной решетки, а также тот факт, что  $|\bar{q}|/2 = \sin \theta / \lambda$  (см. рис. 8).

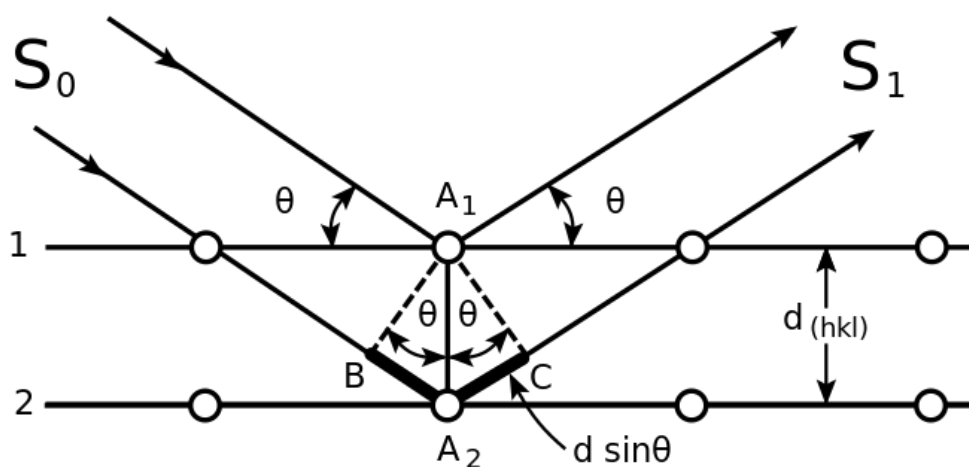


Рис. 7. К выводу закона Брэгга в «скалярной» форме

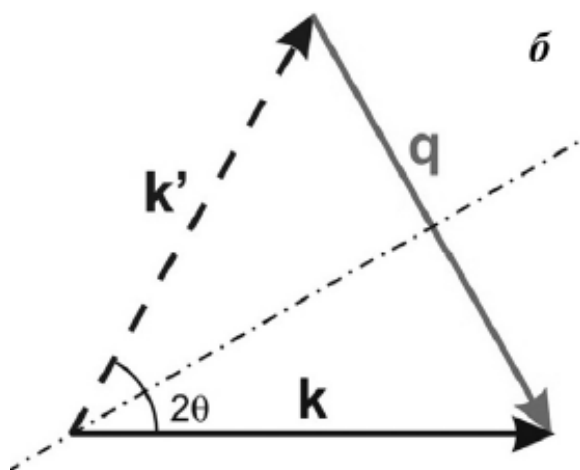


Рис. 8. Взаимосвязь дифракционного угла и вектора q

Закон Брэгга в скалярной форме зачастую удобнее использовать при анализе порошковых дифракционных данных, в векторной форме – при работе с монокристаллами.

Зная параметры элементарной ячейки кристалла, мы можем определить базисные вектора обратной решетки и определить все вектора обратной решетки, с помощью которых можно определить пространственное расположение (направления) дифракционных максимумов – рефлексов.

Амплитуда же рефлексов при этом пропорциональна соответствующей Фурье-компоненте функции электронной плотности, заданной в пределах элементарной ячейки кристалла:

$$A \sim \frac{1}{V} \int_V \rho(\vec{r}) \exp[2\pi i(\vec{q}_{hkl} \vec{r})] d\vec{r}.$$

Вместе с тем точное распределение электронной плотности в кристалле обычно неизвестно. В связи с этим при решении задач структурного анализа электронную плотность в кристалле представляют в виде суммы электронных плотностей  $\rho_i$  атомов, расположенных в элементарной ячейке (центры атомов задаются радиус-векторами  $\vec{r}_i$ ), пренебрегая при этом изменениями в распределении электронной плотности, возникающими из-за химического взаимодействия:

$$\rho(\vec{r}) = \sum \rho_i(\vec{r} - \vec{r}_i).$$

Тогда можно заменить местами суммирование и интегрирование при вычислении Фурье-компоненты (в последнем преобразовании проведена замена переменной интегрирования  $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_i$ )

$$A \sim \frac{1}{V} \int_V \sum \rho_i(\vec{r} - \vec{r}_i) \exp[2\pi i(\vec{q}_{hkl} \vec{r})] d\vec{r}',$$

что может быть преобразовано в:

$$A \sim \frac{1}{V} \sum \exp[2\pi i(\vec{q}_{hkl} \vec{r}_i)] \int_V \rho(\vec{r}') \exp[2\pi i(\vec{q}_{hkl} \vec{r}')] d\vec{r}'.$$

В предположении неизменного характера распределения электронной плотности индивидуального атома интеграл в правой части выражения описывает рассеяние рентгеновского излучения на одиночном атоме  $i$  и не за-

висит от структуры кристалла и остальных параметров. Характер рассеяния рентгеновского излучения на одиночных атомах хорошо исследован, что позволяет использовать универсальные величины – рассеивающие факторы атомов  $F$  (атомные амплитуды) – в задаче об определении характера рассеяния рентгеновского излучения на кристалле:

$$\int_V \rho_i(\vec{r}) \exp[2\pi i(\vec{q}_{hkl}\vec{r})] d\vec{r} = F\left(\frac{\sin(\theta)}{\lambda}\right).$$

$$A \sim \frac{1}{V} \sum \exp[2\pi i(\vec{q}_{hkl}\vec{r})] F\left(\frac{\sin(\theta)}{\lambda}\right).$$

Полученное выражение можно дополнительно упростить, выразив радиус-вектор атома через кристаллографические координаты  $\vec{r} = x\bar{a} + y\bar{b} + z\bar{c}$ . Тогда получим:

$$A \sim \frac{1}{V} \sum \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] F\left(\frac{\sin(\theta)}{\lambda}\right) = \frac{1}{V} F_{hkl}\left(\frac{\sin(\theta)}{\lambda}\right),$$

$$F_{hkl}\left(\frac{\sin(\theta)}{\lambda}\right) = \sum \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] F\left(\frac{\sin(\theta)}{\lambda}\right).$$

Величина  $F_{hkl}$  называется структурной амплитудой. Зная структурную амплитуду, мы сможем рассчитать амплитуду рассеянного излучения в направлении  $(h,k,l)$ . Очевидно, что интенсивность рефлекса пропорциональна квадрату модуля структурной амплитуды  $I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2$ . Полученное выражение для структурной амплитуды широко используется в структурном анализе.

## Формирование порошковой дифрактограммы

Вышеприведенные рассуждения, как уже подчеркивалось, были проведены для случая идеального монокристалла. Рассмотрим рассеяние рентгеновского излучения на поликристалле, состоящем из большого количества кристаллитов.

Будем считать, что каждый индивидуальный кристаллит рассеивает рентгеновское излучения независимо от других кристаллитов и ведет себя при этом как идеальный монокристалл. Будем считать, что поликристалл

состоит из большого числа кристаллитов, и все они ориентированы случайно.

Сопоставив закон Брэгга с первым важнейшим условием наблюдения дифракционных максимумов – упругим рассеянием РИ (рентгеновского излучения) – можно построить удобный геометрический образ для описания процесса дифракции – т.н. сферу Эвальда. Пусть сфера с радиусом  $|\mathbf{k}|$  ( $\mathbf{k}$  – волновой вектор первичного пучка) касается начала координат обратной решетки, причем конец вектора  $\mathbf{k}$  совпадает с началом координат (рис. 9). Тогда условие возникновения максимума на дифрактограмме – попадание узла обратной решетки на сферу Эвальда. Действительно, сфера является геометрическим местом концов всех возможных волновых векторов **упруго** рассеянного излучения, а при попадании узла обратной решетки на сферу Эвальда будет выполнен закон Брэгга.

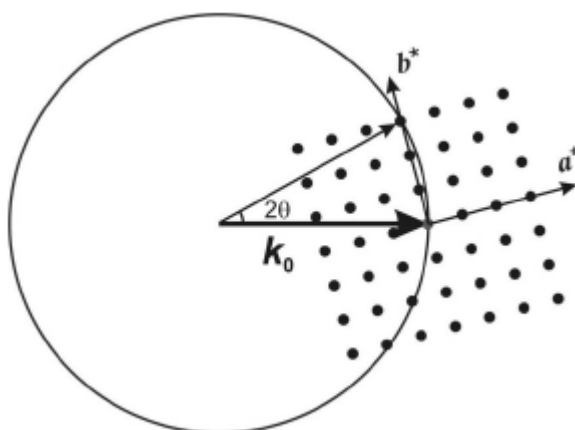


Рис. 9. Построение Эвальда

В случае поликристалла мы можем применить построение Эвальда, поместив в точку касания сферой конца вектора  $\mathbf{k}$  множество обратных решеток (соответствующее множеству кристаллитов), причем ориентированы они случайным образом. Тогда каждый индивидуальный узел обратной решетки сформирует в обратном пространстве сферу (рис. 10)

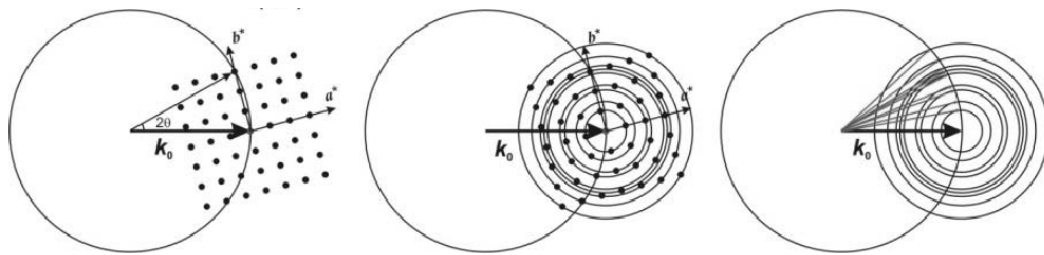


Рис. 10. Формирование порошковой дифрактограммы

Такая сфера пересекается со сферой Эвальда по кольцу, являющемуся геометрическим местом волновых векторов рассеянного излучения. Такие вектора, очевидно, образуют конус с вершиной в центре Эвальда – т.н. дифракционный конус. При случайной ориентации кристаллитов (и обратных решеток) система становится осесимметричной (ось симметрии совпадает с волновым вектор первичного излучения), и достаточно исследовать только зависимость  $I(2\Theta)$  (полосы равного наклона).

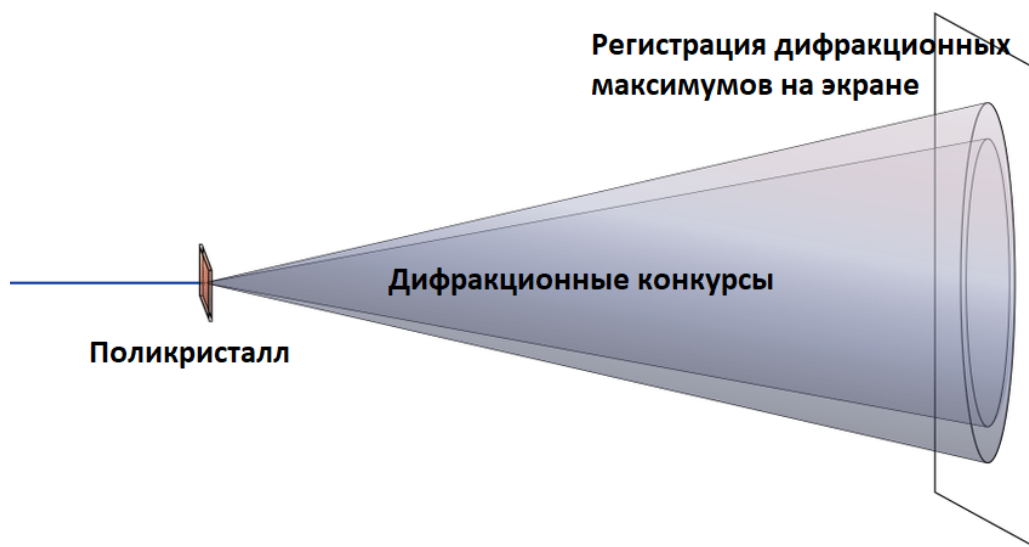


Рис. 11. Дифракция рентгеновского излучения на поликристалле. После прохождения излучения сквозь поликристалл, пучок рентгеновского излучение дифрагирует, то есть отклоняется от прямолинейного распространения.

С экспериментальной точки зрения это означает, что после прохождения пучка рентгеновского излучения через поликристалл рентгеновское излучение будет распространяться вдоль дифракционных конусов, сечения кото-

рых будут образовывать систему колец, которую можно зарегистрировать, например, фотопластинкой достаточного размера или двумерным полупроводниковым детектором рентгеновского излучения (рис. 11, 12).

Вопросы техники регистрации дифракционных картин, возникающих при дифракции рентгеновского излучения на поликристаллах, будут рассмотрены ниже.

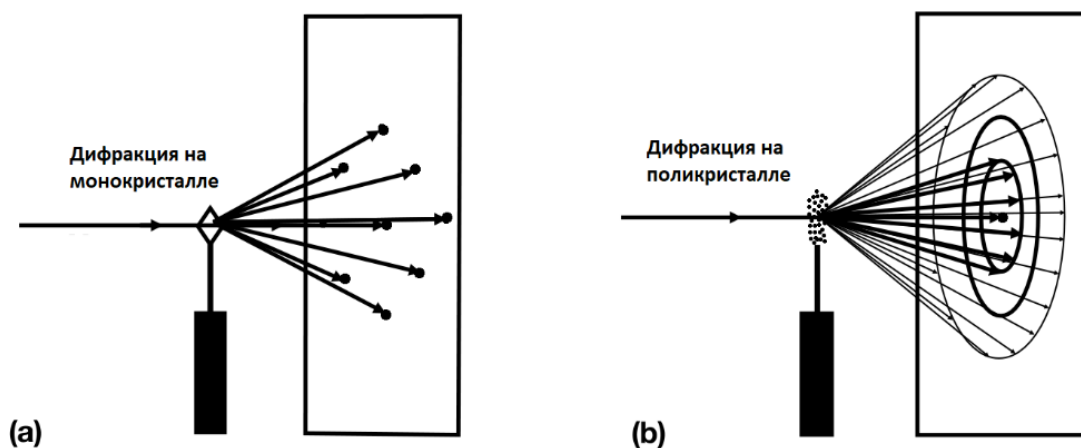


Рис. 12. Формирование порошковой дифрактограммы

# АППАРАТУРА И ТЕХНИКА НАБЛЮДЕНИЯ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Устройствами, в которых непосредственно осуществляется наблюдение дифракции рентгеновских лучей на кристаллическом образце и регистрируется дифракционная картина, являются рентгеновские дифрактометры. С момента открытия явления рентгеновской дифракции и развития методов рентгеноструктурного анализа применялись различные схемы регистрации дифракционной картины. В прошлом конструкция дифрактометра определялась в первую очередь способом регистрации рентгеновского излучения. В случае регистрации, например, дифракционной картины от поликристаллического образца применялись рентгеновские камеры Дебая-Шерера (рис. 13). В случае же регистрации рентгеновского

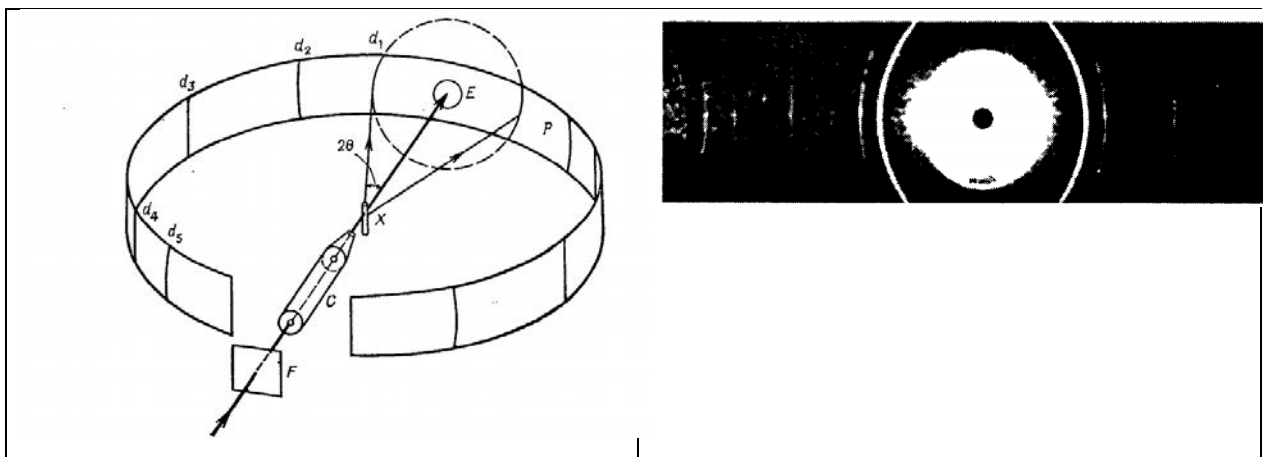


Рис. 13. (слева) Схема порошковой камеры Дебая-Шерера. Излучение проходит через фильтр (F) и коллиматор (C) и попадает на образец (X). Дифрагированные пучки попадают в точки линий  $d_1, d_2 \dots$  (справа) Пример рентгенограммы Дебая-Шерера, зарегистрированной на пленку.

излучения различными точечными детекторами разной природы, то применялась схема с использованием гониометрического устройства.

Рентгеновским гониометром называют часть дифрактометра, которая позволяет регистрировать относительные угловые положения образца и детектора рентгеновского излучения относительно первичного излучения. В этом случае дифракционная картина регистрируется последовательно в каждой точке наблюдения, а не одновременно во всем диапазоне углов. Поэтому интенсивность первичного пучка должна быть 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. 14). Она конструктивно проще других и допускает вращение образца в собственной плоскости для устранения эффекта текстуры.

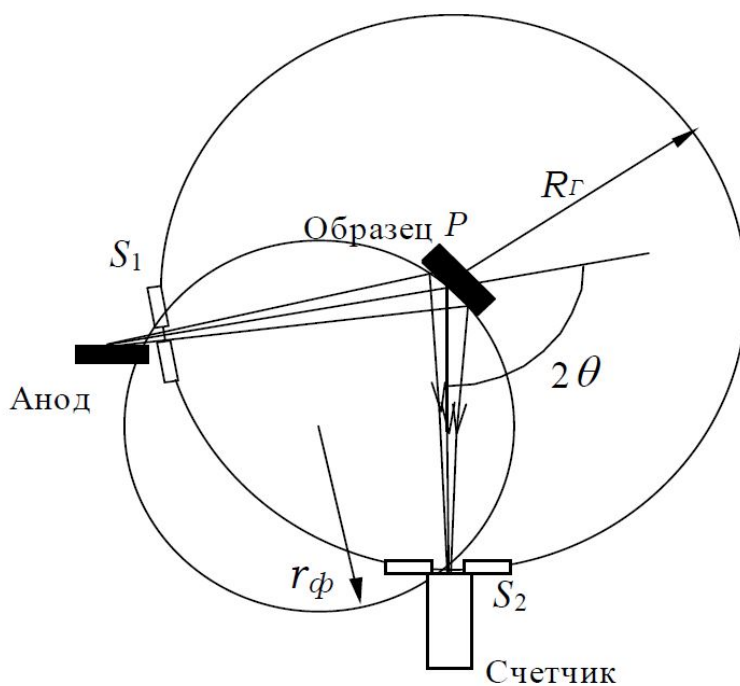


Рисунок 14. Схема фокусировки рентгеновского излучения по Брэггу-Брентано.

Стоит отметить, что точечные детекторы являются малоприспособными для наблюдения дифракции на монокристаллических образцах, поскольку в



это случае необходимо уже сканирование по двум углам. Поэтому до появления многоканальных двумерных полупроводниковых детекторов рентгеновского излучения дифракционная картина от монокристаллов регистрировалась, как правило, на фотопленку.

На сегодняшний день практически все современные дифрактометры различной конструкции для регистрации рентгеновского излучения используют полупроводниковые детекторы, работающие по принципу устройства с зарядовой связью.

Остановимся на конструкции современного порошкового рентгеновского дифрактометра. В соответствии с физической картиной, описанной выше (рис. 11, 12), экспериментальные исследования рентгеновской дифракции на поликристаллах заключаются в измерениях углов раствора конических дифракционных максимумов (рис. 11, 12), а также их интенсивностей. На практике детектирование рассеянного рентгеновского излучения достаточно проводить по большому кругу сферы Эвальда, как показано на рис. 15.

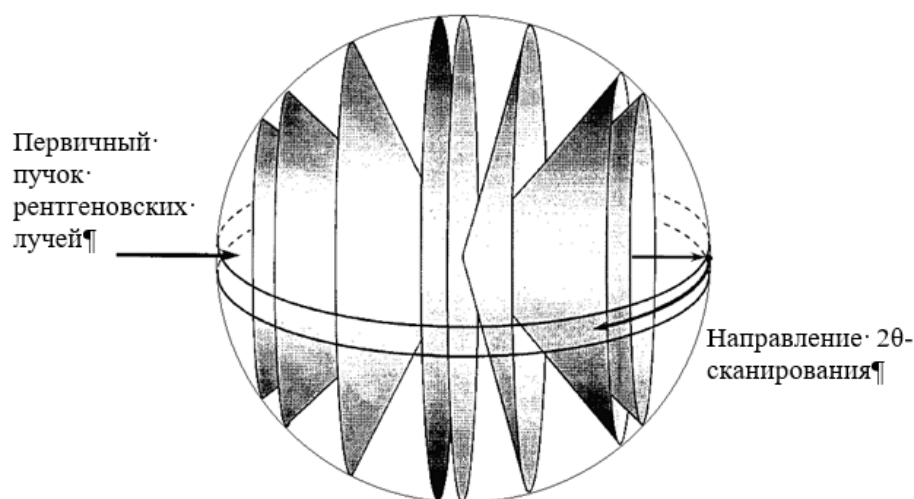


Рис. 15. Схема регистрации дифрагированного поликристаллическим образцом рентгеновского излучения. Изогнутая стрелка показывает направление  $2\theta$ -сканирования детектором рентгеновского излучения.

Такая физическая картина рассеяния рентгеновских лучей применима не только к естественным поликристаллам, но и к порошку, полученному измельчением монокристаллического образца. При измельчении маленькие монокристаллы ориентируются хаотично. Как следствие, полученный порошок рассеивает рентгеновские лучи аналогично поликристаллу. Регистрацию дифрагированного рентгеновского излучения порошками измельченных монокристаллов называют методом порошка или методом Дебая-Шеррера по фамилиям основоположников. Получаемая при этом дифракционная картина называется рентгеновской порошковой дифрактограммой.

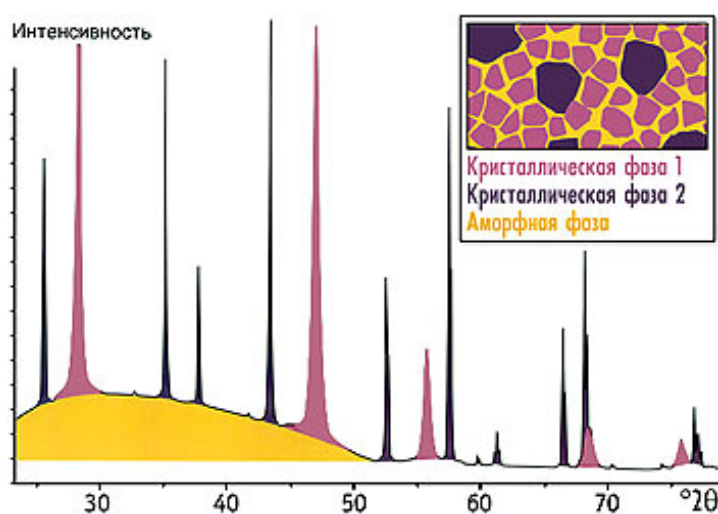


Рис. 16. Пример порошковой дифрактограммы многофазного поликристаллического образца.

Перемещение детектора рассеянных рентгеновских лучей по большому кругу сферы Эвальда (рис. 15) называется  $2\theta$ -сканированием. Угол между первичным и дифрагированным пучками  $2\theta$  принято называть углом дифракции. Таким образом, порошковая дифрактограмма представляет собой кривую зависимости интенсивности дифрагированного рентгеновского излучения от угла  $2\theta$ . Дифрактограмма представляет собой фоновый сигнал и набор узких пиков различной высоты. Расположение дифракционных максимумов (рефлексов) на дифрактограмме (рис. 16), их количество и интенсивность индивидуальны для атомной структуры каждого кристалла. Ди-

фрактограмма многофазного образца представляет собой суперпозицию дифрактограмм отдельных фаз (рис. 16).

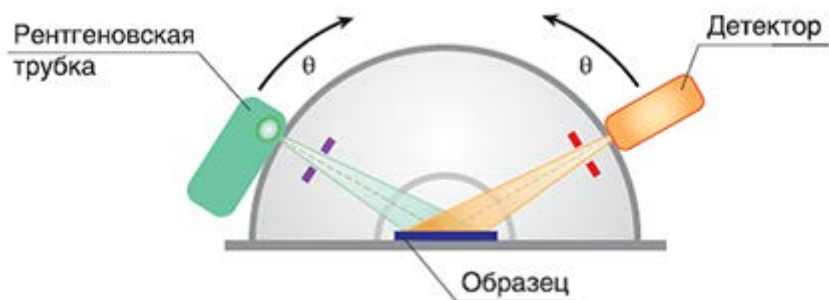


Рис. 17. Принципиальная схема порошкового рентгеновского дифрактометра



Рис. 18. Рентгеновское гониометрическое устройство рентгеновского дифрактометра серийного промышленного производства D8 ADVANCE ECO (Bruker AXS, США)

На практике сканирование осуществляется с помощью вышеупомянутого гониометрического устройства (гониометра) (рис. 17, 18). Образец остается неподвижным, а источник рентгеновского излучения (рентгеновская трубка) и детектор двигаются навстречу друг другу вдоль большого круга сферы Эвальда, таким образом угол дифракции  $2\theta$  нарастает, осуществляется сканирование по углу  $2\theta$ . Для каждого значения угла дифракции  $2\theta$  детектор регистрирует интенсивность излучения. Существует и иной вариант реализации сканирования по углу дифракции, в этом случае рентгеновская трубка остается неподвижной, а сканирование по углу  $2\theta$  осуществляется поворотом образца на угол  $\theta$  и детектора рентгеновского излучения на угол  $2\theta$ . В обоих случаях происходит сканирование по углу  $2\theta$  между первичным дифрагированными пучками.

# ПЕРВИЧНАЯ ОБРАБОТКА И ИНДИЦИРОВАНИЕ ДИФРАКТОГРАММ

Индицирование дифрактограммы – определение индексов (HKL) каждого рефлекса линии дифрактограммы. Индекс HKL рефлекса соответствуют индексу Миллера кристаллографических плоскостей, от которых произошло отражение пучка рентгеновского излучения (рис. 7). При рассмотрении дифракции все равноотстоящие друг от друга плоскости эквивалентны, так что (hkl) обозначает семейство плоскостей с межплоскостным расстоянием  $d_{hkl}$ . Числа, образующие индексы hkl, не могут иметь общего делителя. Индексы Миллера применимы во всех сингониях. Отражение n-го порядка от плоскости (hkl) дает рефлекс, обозначаемый (HKL), при этом  $H = nh$ ,  $K = nk$ ,  $L = nl$ , т.е. индекс линии дифрактограммы получается умножением индекса плоскости на порядок отражения. Например, линия (200) – это отражение второго порядка от плоскостей (100); (420) – рефлекс второго порядка от плоскостей (210) и т.п.

Таблица 1.

Квадратичные формы высшей и средних сингоний.

Сингония	Квадратичная форма
Кубическая	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Тетрагональная	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Гексагональная	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ромбоэдрическая (тригональная)	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + lh)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$

Закон Брэгга  $2d_{hkl} \sin \vartheta = n\lambda$  позволяет для каждого рефлекса, соответствующего углу дифракции  $2\theta$ , найти межплоскостное расстояние  $d_{hkl}$  между кристаллографическими плоскостями с индексами Миллера hkl.

Знание некоторого минимально необходимого количества значений межплоскостных расстояний позволит рассчитать геометрию элементарной ячейки, используя квадратичные формы соответствующих сингоний (таблица 1).

Таким образом, для определения структуры исследуемого методом порошкового рентгеноструктурного анализа вещества необходимо выполнить три шага: (1) из измеренной дифрактограммы точно определить углы дифракции  $2\theta$  дифракционных максимумов; (2) индицировать дифрактограмму, то есть поставить в соответствие каждому рефлексу набор кристаллографических плоскостей  $hkl$ , и рассчитать по углу дифракции значение межплоскостного расстояния  $d_{hkl}$ ; (3) используя квадратичные формы, рассчитать из полученного набора межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$  параметры элементарной ячейки.

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

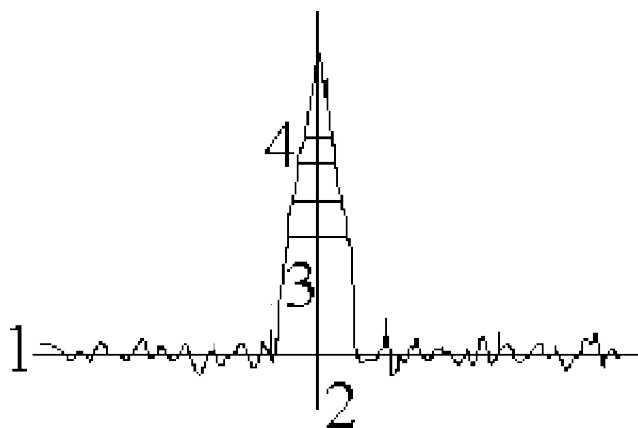


Рис. 19. Определение положения рефлекса: 1 – линия фона; 2 – положение максимума; 3 – отрезки, соединяющие точки профиля пика с одинаковой интенсивностью; 4 – профиль пика.

Для определения положения максимума используют профиль пика (4, рис. 19). Предварительно под рефлексом проводят линию фона, от которой ведутся измерения (1, рис. 19). 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. 19). 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. 19).

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. 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 интенсивного рефлекса принимают за 100%, интенсивность остальных пиков оценивают в долях от него.

При измерении положения дифракционных максимумов, полученных от  $K_{\alpha}$ -излучения, возникают трудности за счет существования  $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ -дублета. Поэтому при вычислении межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$  используют различные длины волн излучений  $\lambda_{\alpha 1}$ ,  $\lambda_{\alpha 2}$  и взвешенное значение:

$$\lambda_{\alpha} = (2\lambda_{\alpha 1} + \lambda_{\alpha 2})/3.$$

В области малых углов рефлексы от  $\lambda_{\alpha 1}$  и  $\lambda_{\alpha 2}$  сливаются настолько, что наблюдается один, практически симметричный, пик от  $\lambda_{\alpha}$ .

Переходя к индцированию дифрактограмм, необходимо отметить, что в общем случае установление типа и параметров решетки – дело довольно сложное, и метод Дебая-Шеррера не всегда позволяет это сделать. Как правило, после определения углов дифракции, интенсивности пиков и выделения « $\alpha$ -рефлексов» по уравнению Брэгга-Вульфа (7) рассчитываются межплоскостные расстояния  $d_{hkl}$ . Полученный экспериментально список межплоскостных расстояний сравнивают и сопоставляют с данными баз данных. Найдя в таблицах вещество, у которого наблюдается наилучшее совпадение табличных данных с экспериментальными значениями, в случае если различия между табличными и экспериментальными значениями не превышают ошибки эксперимента, задачу считают выполненной – вещество определено.

В случае исследования новых и ранее не изученных кристаллических соединений, данных по которым нет ни в литературе, ни в базах данных, для определения структуры необходимо провести индцирование измеренной дифрактограммы.

Рассмотрим способ индцирования дифрактограмм поликристаллов кубической сингонии. Связь между межплоскостным расстоянием  $d_{hkl}$  и параметрами ячейки называется квадратичной формой. Для кубической ре-



сетки связь между параметром решетки  $a$ , межплоскостными расстояниями и индексами плоскостей  $(hkl)$  описывается квадратичной формой, приведенной в Таблице 1. Отсюда следует, что для определения параметров кубической решетки необходимо знать индексы плоскостей, участвовавших в рассеянии рентгеновских лучей, то есть проиндексировать дифрактограмму.

Исходя из условия Брэгга и квадратичной формы для каждого рефлекса, можно записать следующий набор уравнений:

$$\sin^2 \theta_1 = \lambda^2 / (2a)^2 (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)$$

$$\sin^2 \theta_2 = \lambda^2 / (2a)^2 (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)$$

.....

$$\sin^2 \theta_m = \lambda^2 / (2a)^2 (h_m^2 + k_m^2 + l_m^2).$$

Исключая  $\lambda^2 / (2a)^2$ , имеем:

$$\sin^2 \theta_1 : \dots : \sin^2 \theta_m = (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) : \dots : (h_m^2 + k_m^2 + l_m^2).$$

Поскольку  $h, k, l$  – целые числа, то в левой части неравенства должно быть получено отношение целых чисел. Следовательно, необходимо вычислить  $\sin \theta$  для всех линий и получить ряд:

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

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

Первое соотношение будет при отражении от всех атомных плоскостей Р-решетки:  $1 : p : q : \dots : w = 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 8 : \dots$ , кроме чисел 7 и 15.

Второй ряд отношений возможен при отражении от узловых плоскостей I-решетки:

$1 : p : q : \dots : w = 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 7 : 8$ , исключая числа 14 и 30. 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:  $1 : p : q : \dots = 1 : 1,33 : 2,66 : 3,66 : 4$ . В этом ряду лишь некоторые числа являются целыми, поэтому подыскивают такой множитель, чтобы все числа превратились бы в целые. Таким множителем является, например, число 3. Это равносильно предположению, что первый рефлекс на дифрактограмме получен от плоскости с индексами hkl (111). Параметр (постоянная) решетки вычисляется по каждому рефлексу согласно квадратичной форме, затем находится среднее арифметическое  $a_0$ , которое и будет периодом решетки.

# ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Для выполнения лабораторных работ на практикуме «Специальный физический практикум» используется рентгеновский аппарат марки LD Didactic (рис. 20).

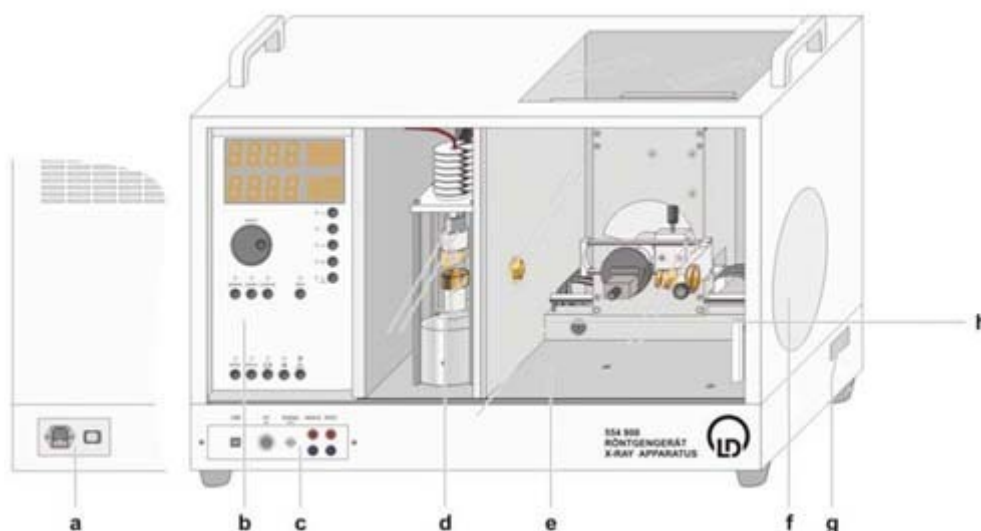


Рис. 20. Внешний вид рентгеновского аппарата LD Didactic: а – панель электропитания; b – контрольная панель; с – панель соединений; d – камера с рентгеновской трубкой; e – экспериментальная камера; f – флюоресцирующий экран; g – свободный канал; h – затвор.

Рассмотрим более детально отдельные узлы данного дифрактометра. На рис. 21 показана контрольная панель, состоящая из дисплея и кнопок управления. Кнопками (три группы – b3, b4, b5, рис. 21) можно включить нужные опции, изменение значений которых осуществляется при помощи ручки ADJUST (b2, рис. 21) и показывается на дисплее (b1, рис. 21).

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;

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

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

$\beta$  LIMITS – предельные значения угла  $\theta$  в градусах, при одном нажатии указывается нижнее значение, при двух – верхнее.

Верхняя горизонтальная группа кнопок b4 (слева направо):

SENSOR – поворот детектора на нужный угол, минимальный шаг –  $0,1^\circ$ ;

TARGET – поворот образца на нужный угол, 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 ( $0^\circ$ ).

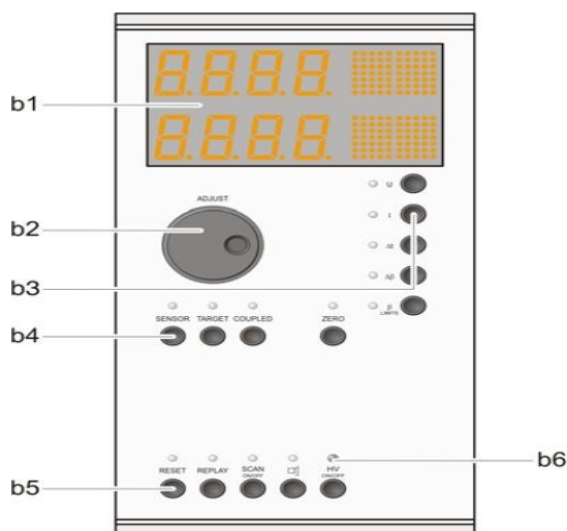


Рис. 21. Контрольная панель дифрактометра: b1 – дисплей; b2 – регулятор параметров; b3 – вертикальная группа кнопок; b4 – верхняя горизонтальная группа кнопок; b5 – нижняя горизонтальная группа кнопок; b6 – световые индикаторы включения (выключения) соответствующих опций.

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.

На рис. 22 изображена камера с рентгеновской трубкой. В лабораторном дифрактометре используется воздушное охлаждение РТ (d1, d3, рис. 22). В целях безопасности камера с рентгеновской трубкой закрывается стеклянной дверкой d7, которая автоматически блокируется при включении высокого напряжения.

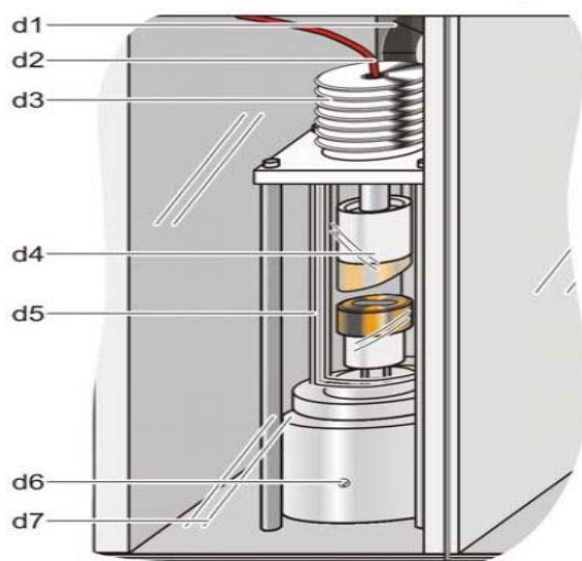


Рис. 22. Камера с рентгеновской трубкой: d1 – вентилятор; d2 – кабель высокого напряжения; d3 – радиатор; d4 – рентгеновская трубка; d5 – механическая защита РТ; d6 – крепление трубки; d7 – стеклянная дверка.

На рис. 23 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. Первичное излучение попадает на образец через коллиматор e1, который формирует поток квантов. В целях безопасности раздвижная дверка e5 автоматически блокируется при включении высокого напряжения.

## Техника безопасности

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

Организационно-технические мероприятия включают:

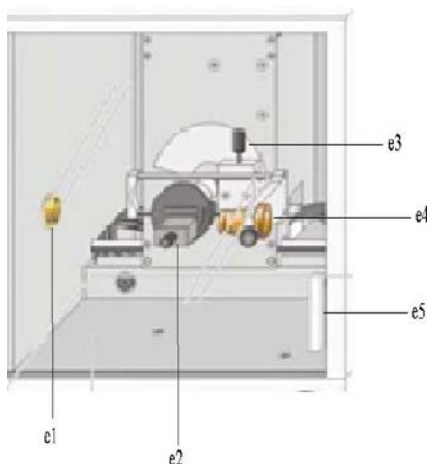


Рис. 23. Экспериментальная камера: e1 – коллиматор с монохроматором; e2 – держатель образца; e3 – гониометрический круг; e4 – счетчик Гейгера-Мюллера; e5 – дверка из свинцового стекла.

- 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 ионизирующим излучением. 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 105 Гр/с. Окошко должно быть закрыто специальной задвижкой. Установка образца при включенной РТ не допускается. Схема измерений и защиты дифрактометра должны исключить попадание под прямой рентгеновский пучок различных органов человеческого тела.

# ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1. Зависимость спектра от времени экспозиции

## Цели и задачи:

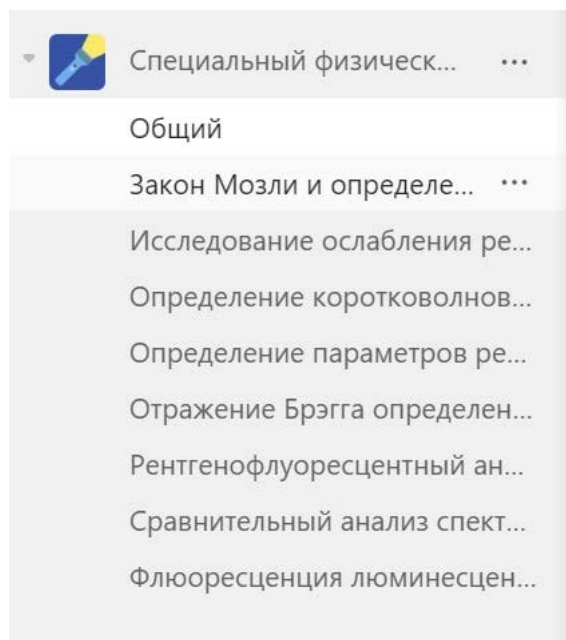
- Запись рентген-энергетического спектра при разных временах экспозиции;
- Сравнительный анализ рентген спектров.

## 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.

## Дистанционное подключение

- Запустите приложение Microsoft Teams, найдите команду «Специальный физический практикум (лаборатория № 603)».



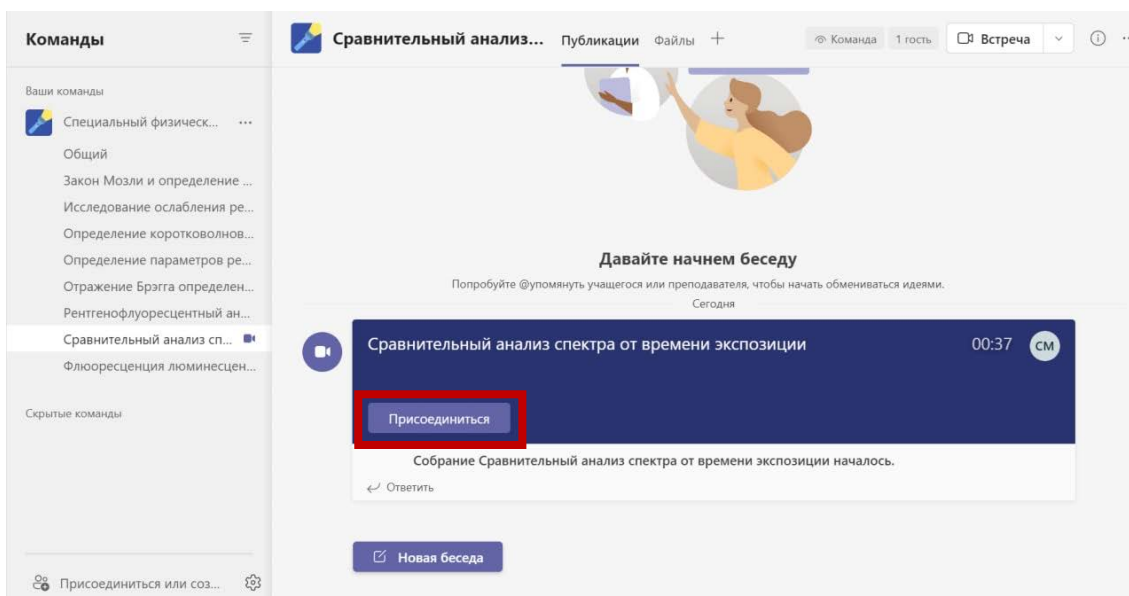
*Окно команд в Microsoft Teams*

- В команде выберите канал «Сравнительный анализ спектра от времени

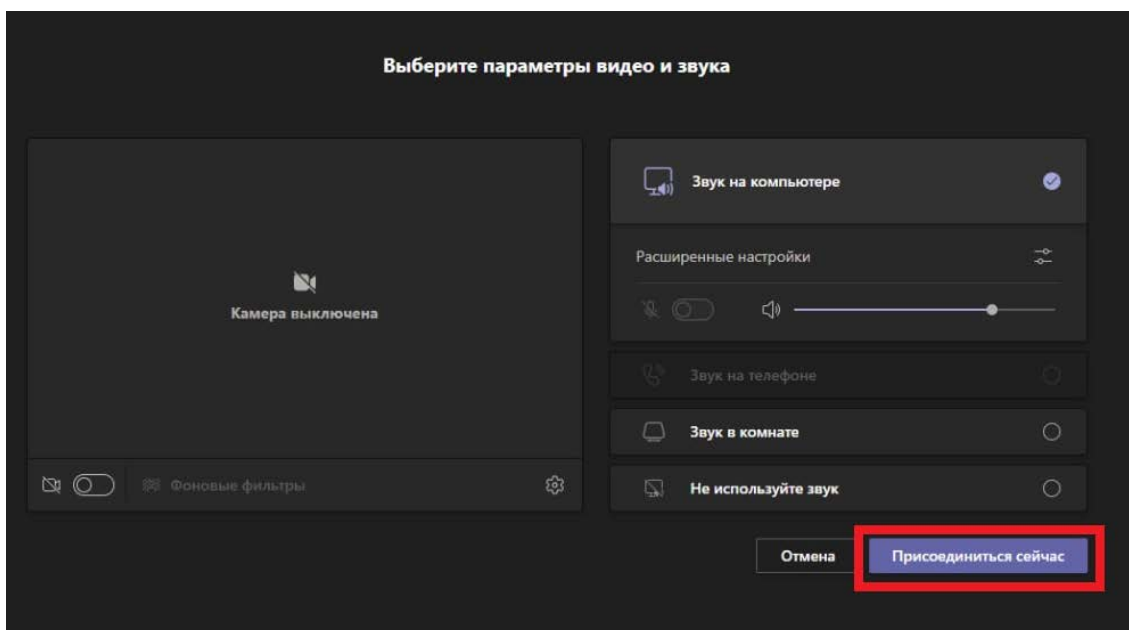


ЭКСПОЗИЦИИ».

- Дождитесь появления собрания «Сравнительный анализ спектра от времени экспозиции» и присоединитесь.

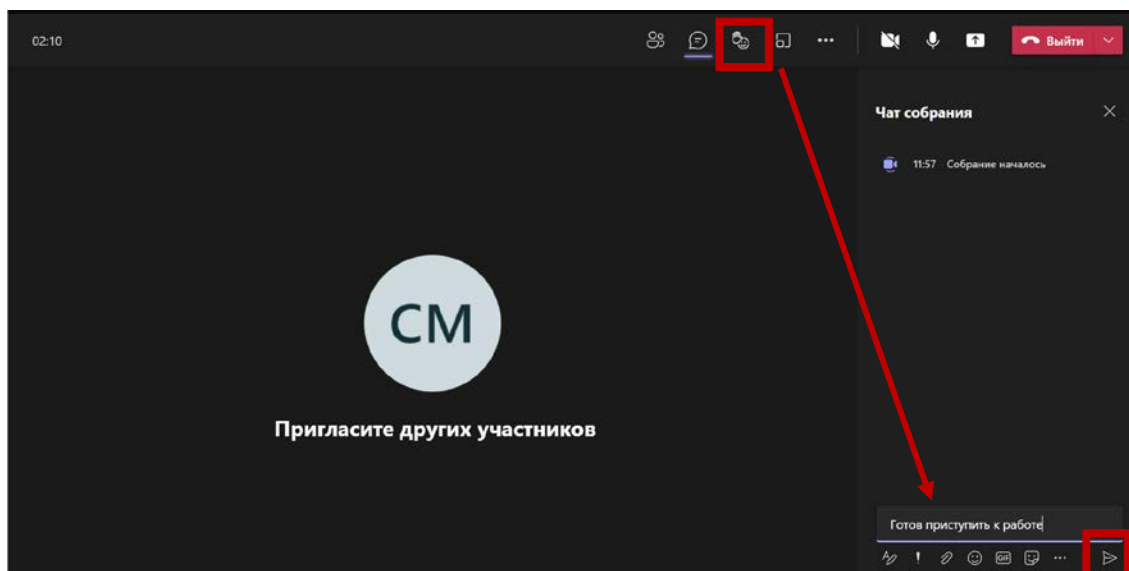


*Вход в собрание*



*Параметры входа в собрание*


- Выберите пункт «показать беседу», в общем чате собрания напишите о готовности приступить к лабораторной работе.

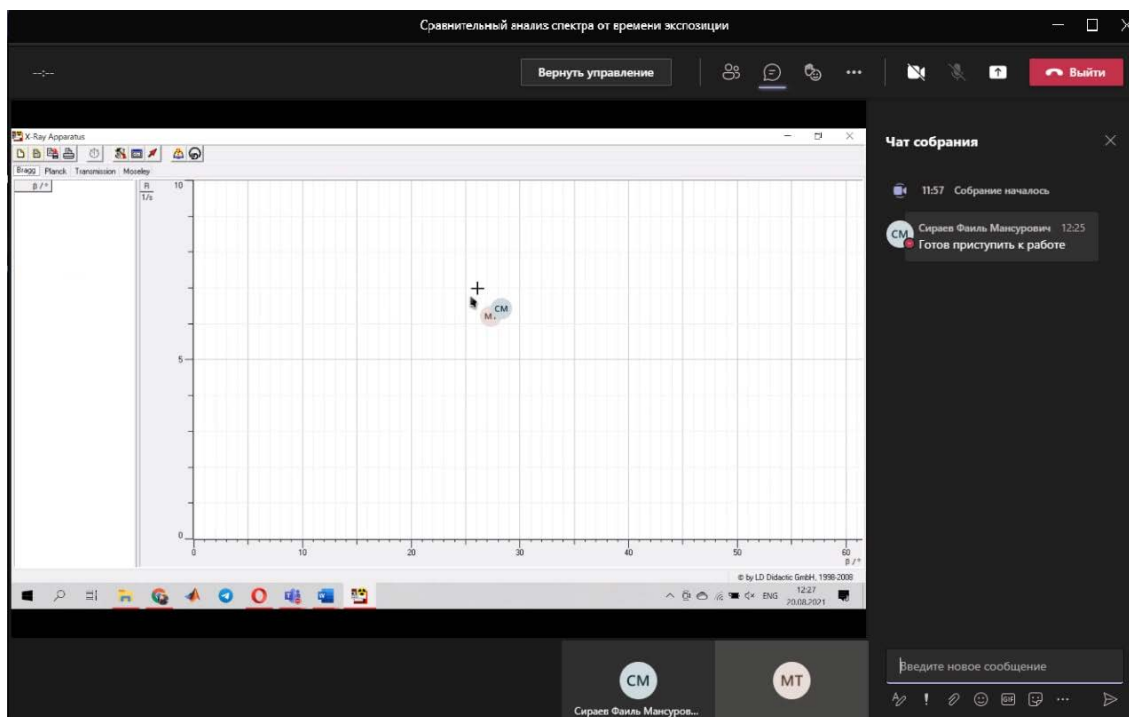


*Беседа в окне собрания*


- Дождитесь появления рабочего стола лабораторного компьютера. Вскоре после этого Вы получите возможность дистанционного управления рабочим столом.

### **Проведение эксперимента**

- Запустите программу «X-ray Apparatus», убедитесь, что аппарат подключен правильно, и удалите все существующие данные измерений с помощью кнопки  или клавиши F4.



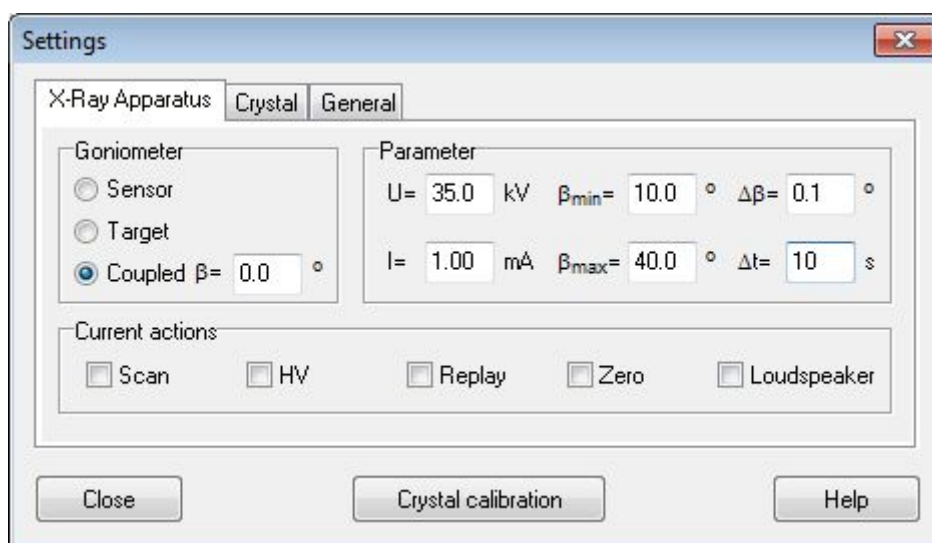
*Интерфейс X-Ray Apparatus при дистанционном управлении*

- В программе X-ray Apparatus кнопкой  вызовите меню настроек;
- Укажите в меню настроек следующие параметры (см. рис 3):

Goniometer → Coupled

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



Не закрывайте меню настроек.



*Меню настроек*

- Запустите запись спектра, нажав кнопку автоматического сканирования

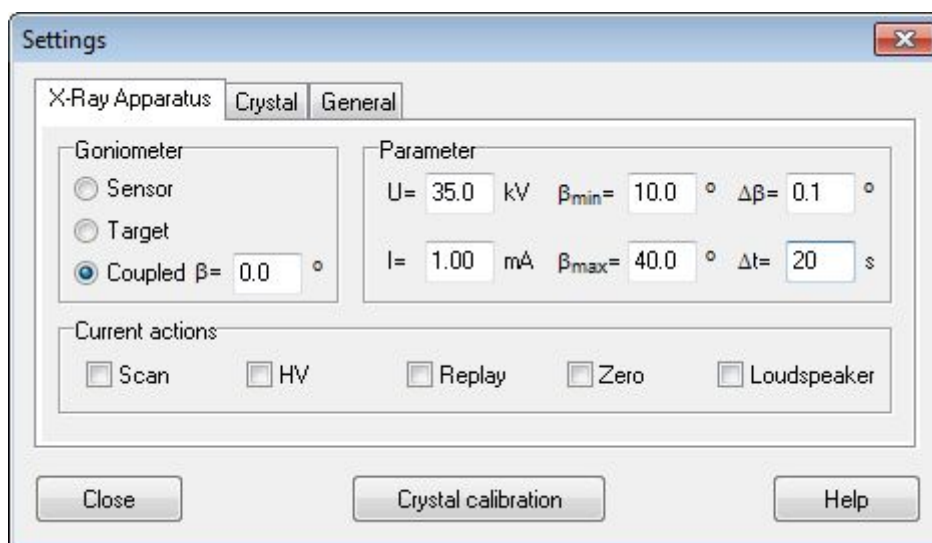
Scan в меню настроек;

- 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.



*Меню настроек*

- Запустите запись спектра, нажав кнопку автоматического сканирования

Scan в меню настроек;

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

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2. Флюоресценция люминесцентного экрана вследствие воздействия рентгеновских лучей**

### **Цели и задачи:**

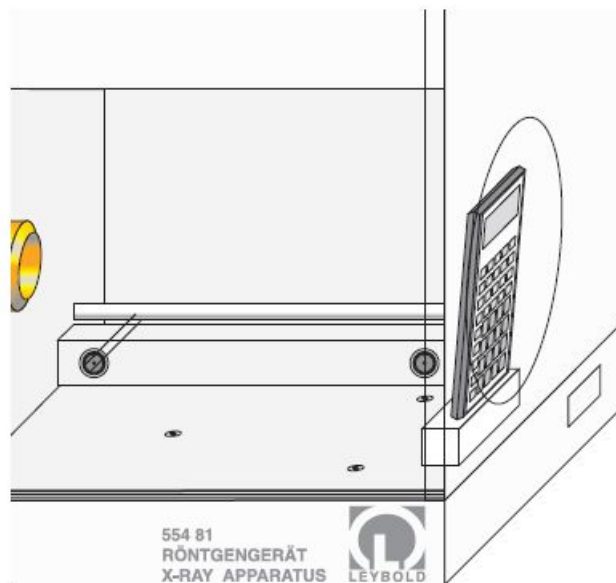
- Детектирование рентгеновских лучей, наблюдая флюоресценции на люминесцентном экране.
- Трансиллюминация объектов в зависимости от различных характеристик поглощения.
- Исследование зависимости яркости и контрастности люминесцентного экрана от эмиссионного тока и высокого напряжения трубки.

### **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**

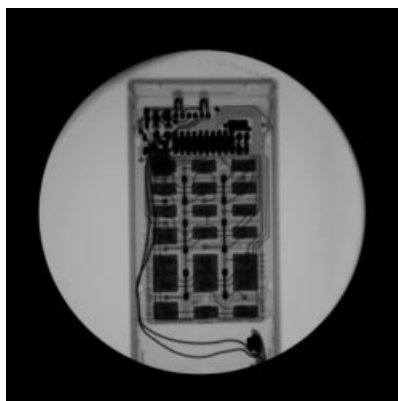
*Замечание: Эксперименты проводите в затемненной комнате.*

### **а) Яркость люминесцентного экрана:**

- Закройте раздвижные дверцы со свинцовым стеклом;
- Установите значение высокого напряжения  $U$ , равного 35 кВ, и нажми-

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

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




*Люминесцирующее изображение карманного калькулятора (получено с цифрового фотоаппарата).*

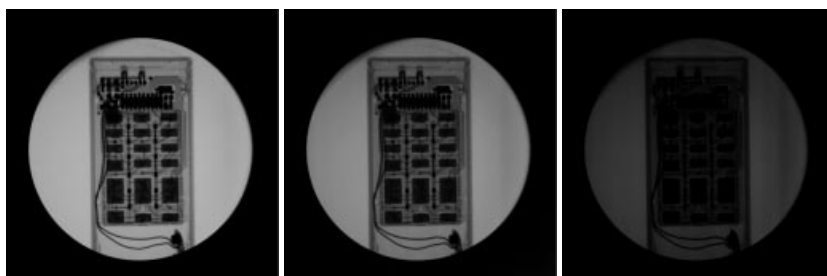
- Определите значение пограничного тока, при котором еще наблюдается картина.

**в) 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 пограничного тока.




*Люминесцирующее изображение карманного калькулятора (получено с цифрового фотоаппарата) при напряжении  $U=35$  кВ, и разном токе*

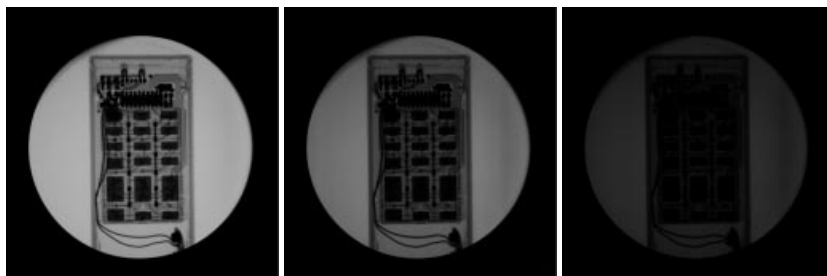
$$I=1.0 \text{ mA}, I=0.7 \text{ mA}, I=0.4 \text{ mA}.$$

с) Изменение высокого напряжения  $U$  на трубке:

- Установите значения эмиссионного тока  $I$  равного 1 mA и высокого

напряжения  $U$  – 35 кВ, и нажмите кнопку .

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



*Люминесцирующее изображение карманного калькулятора (получено с цифрового фотоаппарата) при напряжении  $I=1.0 \text{ mA}$ , и разном токе  $U=35 \text{ kV}$ ,  $U=31 \text{ kV}$ ,  $U=27 \text{ kV}$ .*

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.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3. Исследование ослабления рентгеновских лучей в зависимости от абсорбирующего вещества и толщины абсорбирующего вещества.**

### **Цели и задачи:**

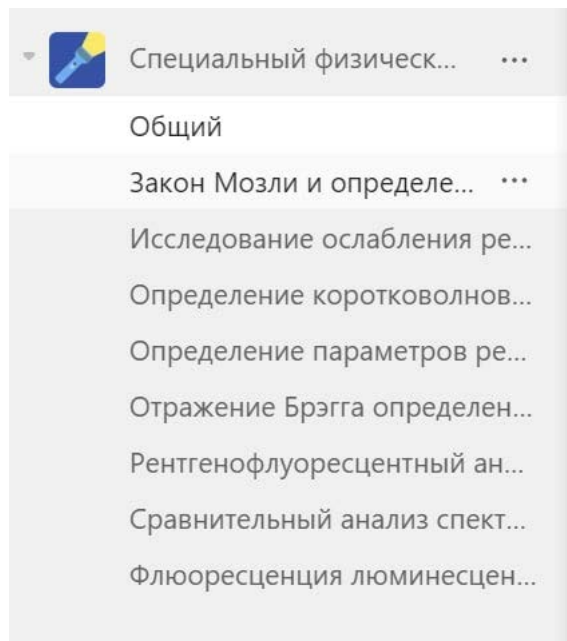
- Исследование ослабления рентгеновских лучей в зависимости от толщины абсорбирующего вещества;
- Проверка закона Бугера-Ламберта-Бера;
- Исследование поглощения рентгеновских лучей в зависимости от абсорбирующего вещества;
- Подтвердить зависимость ослабления от длины волны.

### **Экспериментальная установка**

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

### **Дистанционное подключение**

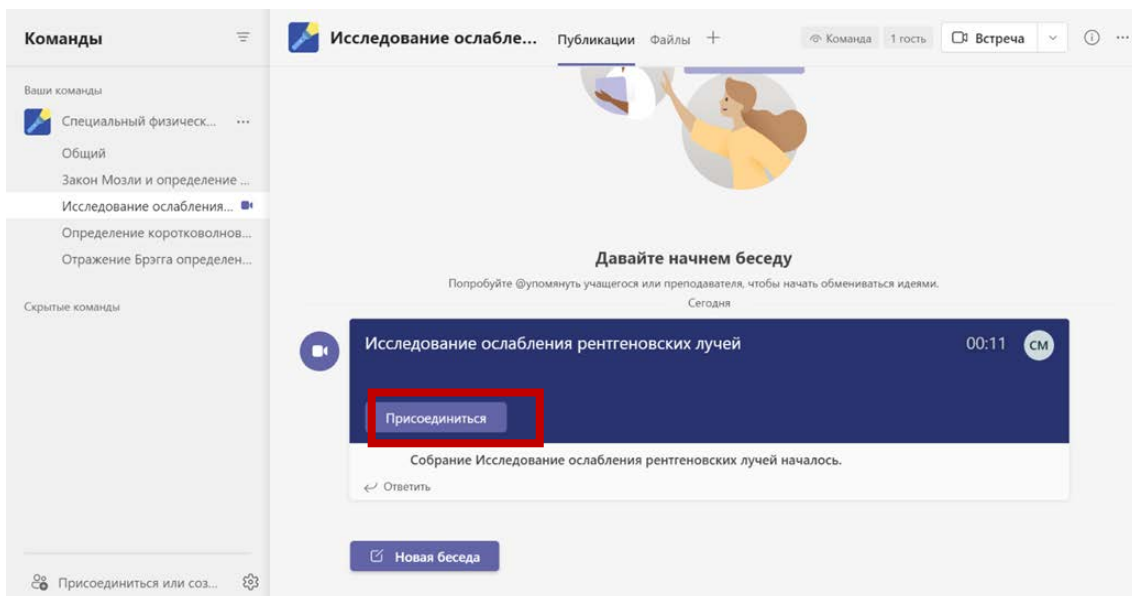
1. Запустите приложение Microsoft Teams, найдите команду «Специальный физический практикум (лаборатория № 603)».



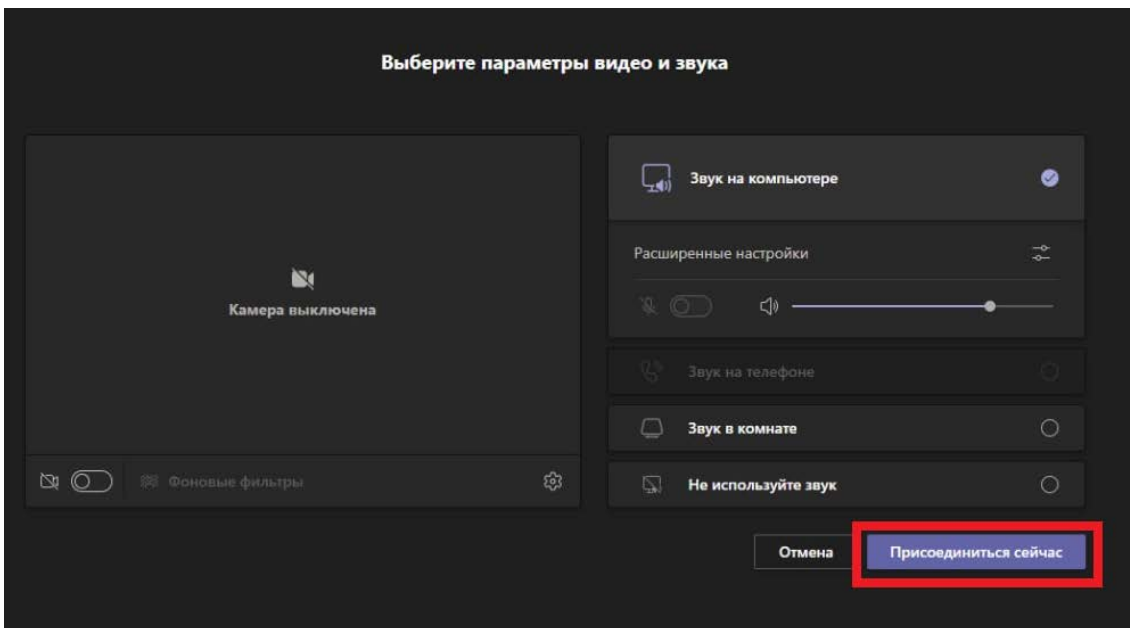
*Окно команд в Microsoft Teams*

2. В команде выберите канал «Исследование ослабления рентгеновских лучей».

3. Дождитесь появления собрания «Исследование ослабления рентгеновских лучей в зависимости от абсорбирующего вещества и толщины абсорбирующего вещества» и присоединитесь.

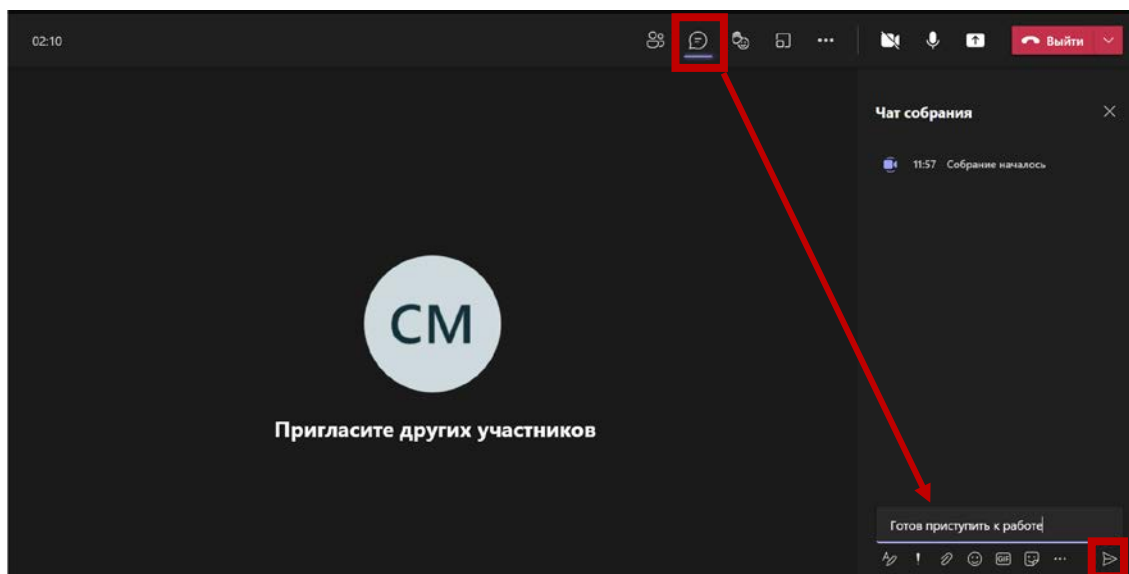


*Вход в собрание*



*Параметры входа в собрание*

4. Выберите пункт «Показать беседу», в общем чате собрания напишите о готовности приступить к лабораторной работе.



*Беседа в окне собрания*

5. Дождитесь появления рабочего стола лабораторного компьютера. Вскоре после этого Вы получите возможность дистанционного управления рабочим столом.


Примечание: в случае необходимости изменить образец или установить

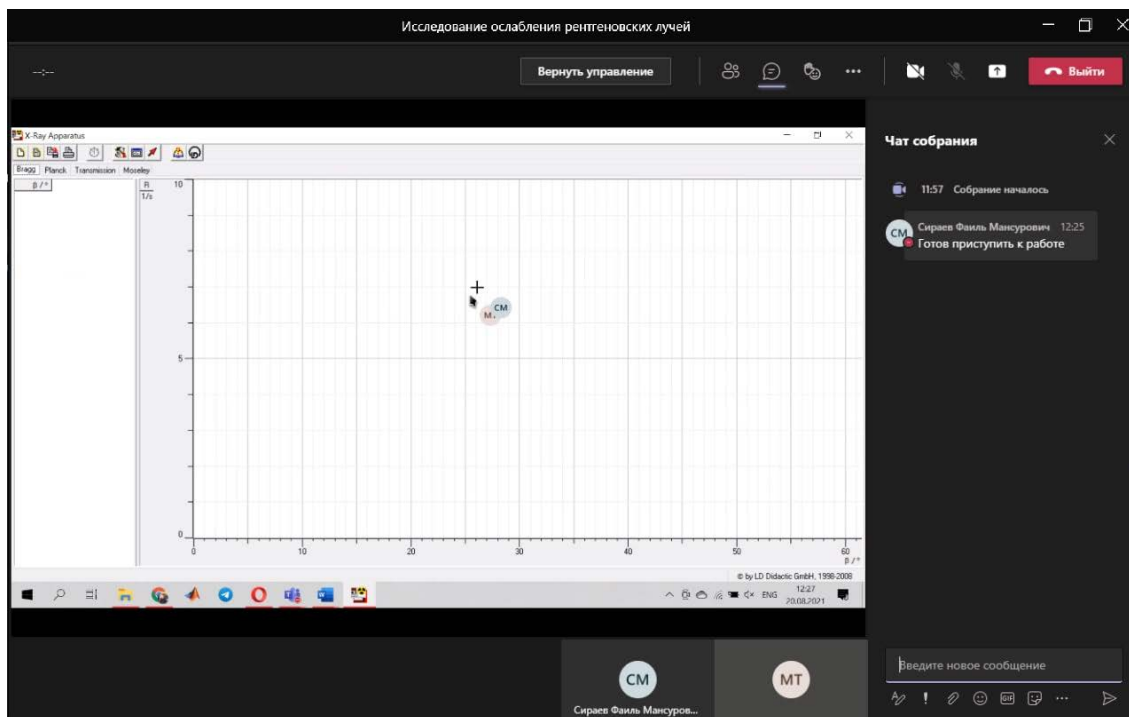
фильтр, написать сообщение в чат собрания.

## Проведение эксперимента

### 1. Ослабление интенсивности рентгеновского излучения как функция от толщины вещества

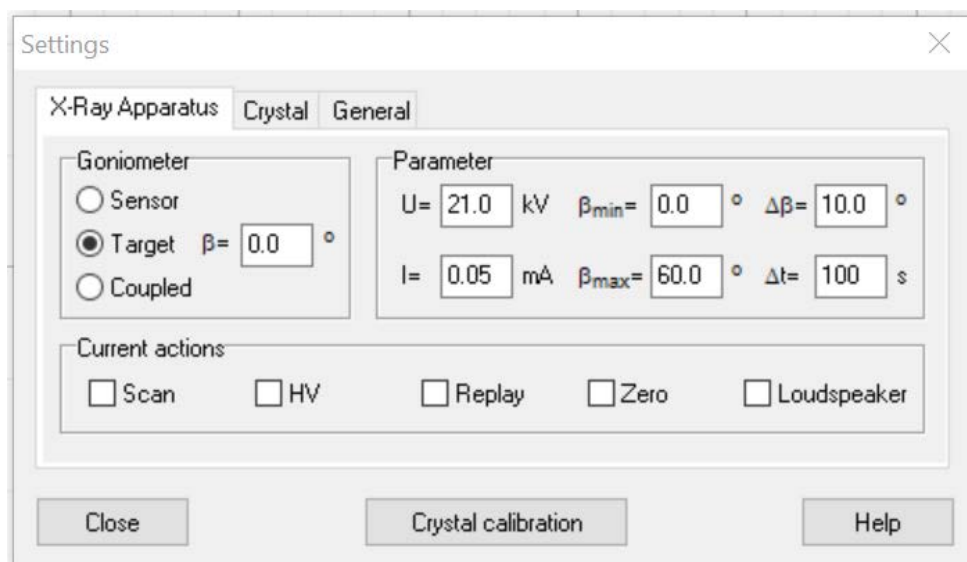
#### 1.1. Без использования циркониевого фильтра

- Запустите программу «X-ray Apparatus», убедитесь, что аппарат подключен правильно, и удалите все существующие данные измерений с помощью кнопки  или клавиши F4;



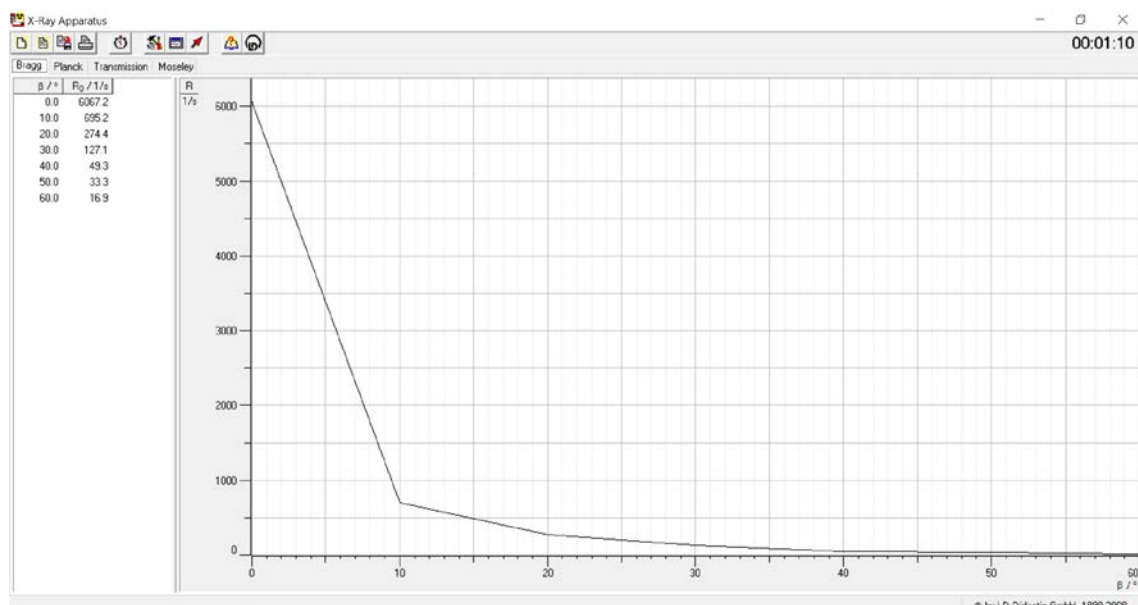
*Интерфейс X-Ray Apparatus при дистанционном управлении*

- Установите высокое напряжение трубки  $U = 21\text{kV}$ ;
- Установите эмиссионный ток  $I = 0.05\text{ mA}$ ;



*Меню настроек*

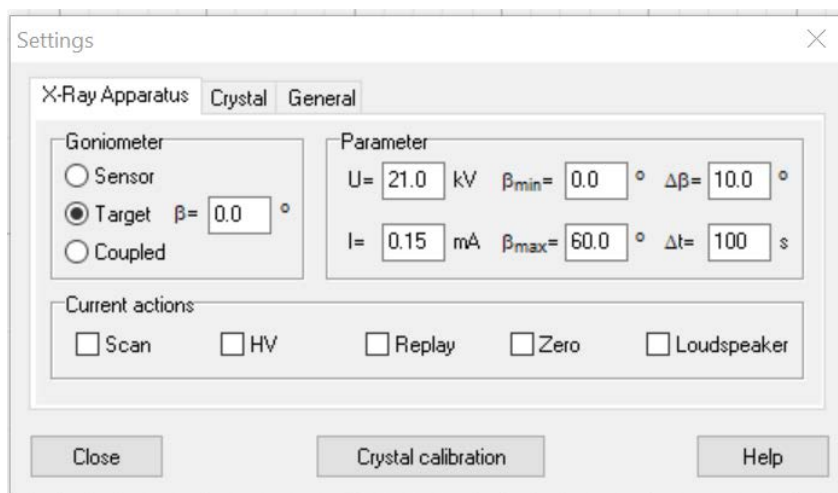
- Нажмите кнопку TARGET;
- Установите угловой шаг  $\Delta\beta = 10$ ;
- Установите время экспозиции  $\Delta t = 100$  с;
- Установите нижний предел угла мишени  $0^\circ$  и верхний предел  $60^\circ$ . Измерения запускаются кнопкой SCAN. Данные появятся в виде графика и таблицы слева от программы. На основе данных заполните таблицу 1.



- Дождитесь охлаждения рентгеновской трубки (около 5 минут).

## 1.2. С использованием циркониевого фильтра

- Напишите в чате собрания о необходимости установить циркониевый фильтр;
- Установите высокое напряжение трубки  $U = 21\text{kV}$ ;
- Установите эмиссионный ток  $I = 0.15\text{ mA}$ ;
- Нажмите кнопку TARGET;
- Установите угловой шаг  $\Delta\beta = 10$ ;
- Установите время экспозиции  $\Delta t = 100\text{ c}$ ;



*Меню настроек*

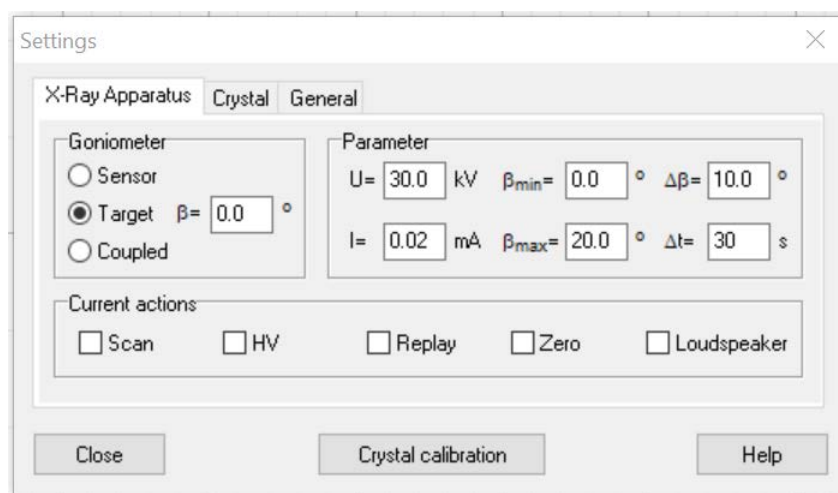
- Установите нижний предел угла мишени  $0^\circ$  и верхний предел  $60^\circ$ . Измерения запускаются кнопкой SCAN. Данные появятся в виде графика и таблицы слева от программы. На основе данных заполните таблицу 1.

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 интенсивности рентгеновского излучения как функция от вида абсорбируемого вещества

### 2.1. Без использования циркониевого фильтра

Напишите в чате собрания о необходимости заменить набор пластинок с разной толщиной на набор пластинок с разными веществами и одинаковой толщиной  $d = 0.5$  мм и снять циркониевый фильтр с коллиматора.

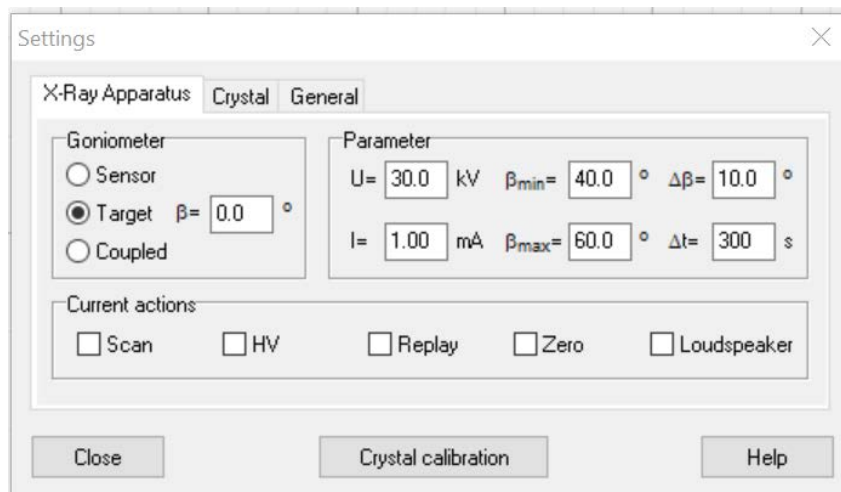


*Меню настроек*

- Установите высокое напряжение трубки  $U = 30$  kV;
- Установите эмиссионный ток  $I = 0.02$  mA;
- Нажмите кнопку TARGET;
- Установите угловой шаг  $\Delta\beta = 10$ ;
- Установите время экспозиции  $\Delta t = 30$  с;
- Установите нижний предел угла мишени  $0^\circ$  и верхний предел  $20^\circ$ . Измерения запускаются кнопкой SCAN. Данные появятся в виде графика и таблицы слева программы. На основе данных заполните таблицу 2.
- Дождитесь охлаждения рентгеновской трубки (около 2 минут);
- Установите эмиссионный ток  $I = 1.00$  mA;
- Установите время экспозиции  $\Delta t = 300$  с;



- Установите нижний предел угла мишени  $30^\circ$  и верхний предел  $60^\circ$ .



*Меню настроек*

Измерения запускаются кнопкой SCAN. Данные появятся в виде графика и таблицы слева от программы. На основе данных заполните таблицу 2.

## 2.2. С использованием циркониевого фильтра

- Напишите в чате собрания о необходимости установить циркониевый фильтр;
- Установите высокое напряжение трубки  $U = 30$  кВ;
- Установите эмиссионный ток  $I = 0.02$  mA;
- Нажмите кнопку TARGET;
- Установите угловой шаг  $\Delta\beta = 0$ ;
- Установите время экспозиции  $\Delta t = 30$  с;
- Установите нижний предел угла мишени  $0^\circ$  и верхний предел  $20^\circ$ . Измерения запускаются кнопкой SCAN. Данные появятся в виде графика и таблицы слева от программы. На основе данных заполните таблицу 2.
- Установите эмиссионный ток  $I = 1.00$  mA;
- Установите время экспозиции  $\Delta t = 300$  с;
- Установите нижний предел угла мишени  $30^\circ$  и верхний предел  $60^\circ$ . Измерения запускаются кнопкой SCAN. Данные появятся в виде графика и таблицы слева от программы. На основе данных заполните таблицу 2.

### 2.3 Измерение фона

- Установите высокое напряжение трубки  $U = 0 \text{ kV}$ ;
- Установите эмиссионный ток  $I = 0 \text{ mA}$ ;
- Установите время экспозиции  $\Delta t = 300 \text{ c}$ ;
- Установите угловой шаг  $\Delta\beta = 0$ ;
- Запустите измерение, для получения результата обратитесь в чате к инженеру.

Вещество	Z	I (mA)	$\Delta t, \text{ c}$	R (1/c) с Zr филь- тром	R (1/c) 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 с включением всех расчетов, таблиц и графиков.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4. Определение коротковолновой границы тормозного излучения и постоянной Планка.

### Цели и задачи:

- Определить предельную длину волны  $\lambda_{\min}$  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  $\lambda_{\min}$ , 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  $\lambda$  и частота  $\nu$  для любого электромагнитного излучения связаны отношением  $\lambda = \frac{c}{\nu}$ ,  $c = 2.9979 \times 10^8$  м/с: скорость света, то минимальная длина волны  $\lambda_{\min}$  соответствует максимальной частоте  $\nu_{\max}$ , 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 элек-

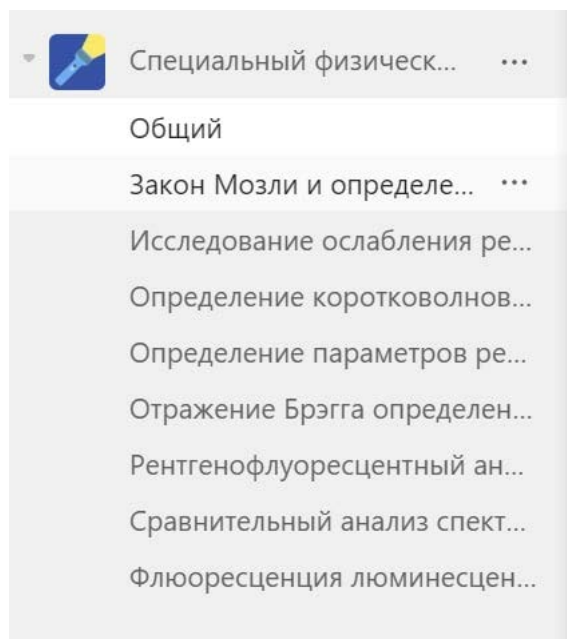
трона. Из этого следует, что  $\nu_{\max} = \frac{e}{h} \cdot U$  соответственно,  $\lambda_{\min} = \frac{h \cdot c}{e} \cdot \frac{1}{U}$ . Это уравнение соответствует закону Дуэйн-Ханта. Коэффициент пропорциональности  $A = \frac{h \cdot c}{e}$  может быть использован для определения постоянной Планка  $h$ , 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 геометрии съемки "2 $\theta$  couple". Согласно брэгговскому закону отражения, угол рассеяния  $\vartheta$  в первом порядке дифракции соответствует длине волны  $\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \vartheta$ .  $d = 282.01$  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.

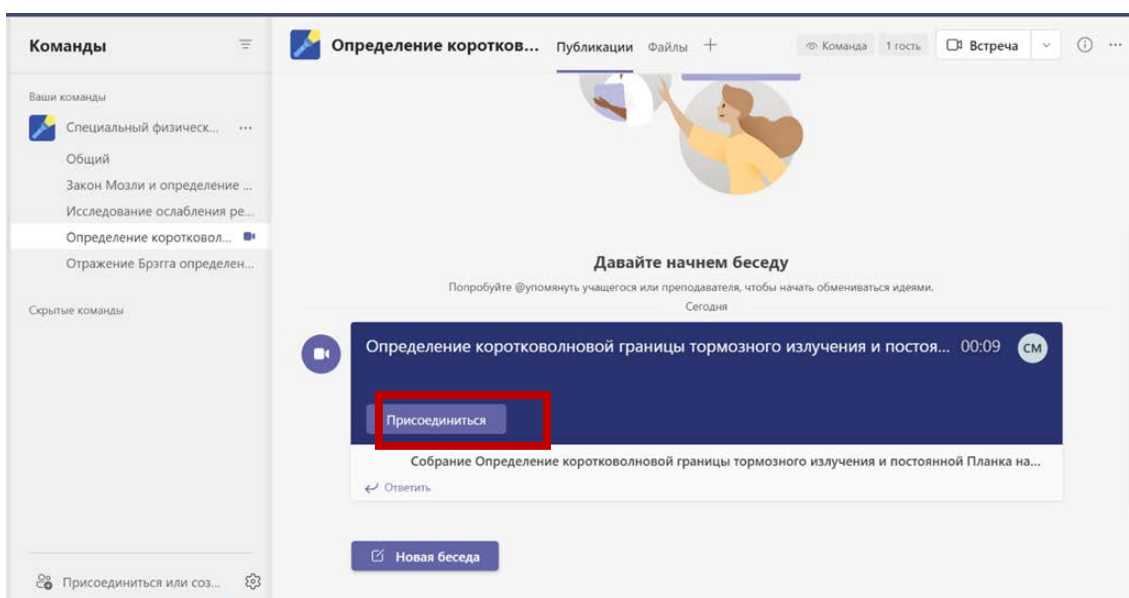
### **Дистанционное подключение**

- Запустите приложение Microsoft Teams, найдите команду «Специальный физический практикум (лаборатория № 603)».

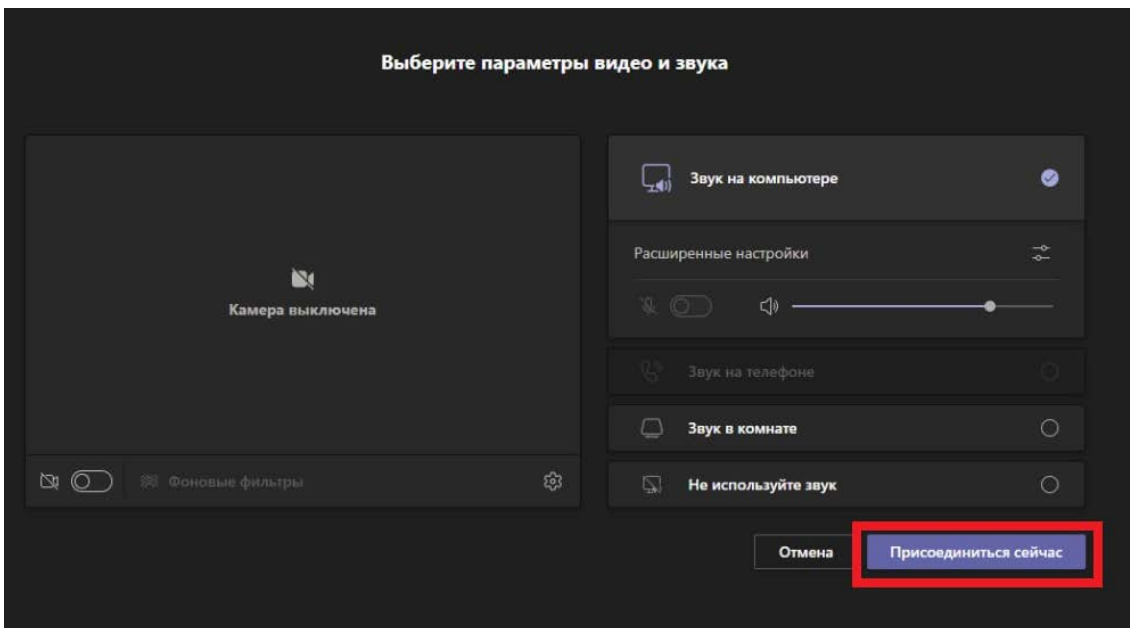


*Окно команд в Microsoft Teams*

- В команде выберите канал «Определение коротковолновой границы тормозного излучения и постоянной Планка».
- Дождитесь появления собрания «Определение коротковолновой границы тормозного излучения и постоянной Планка» и присоединитесь.

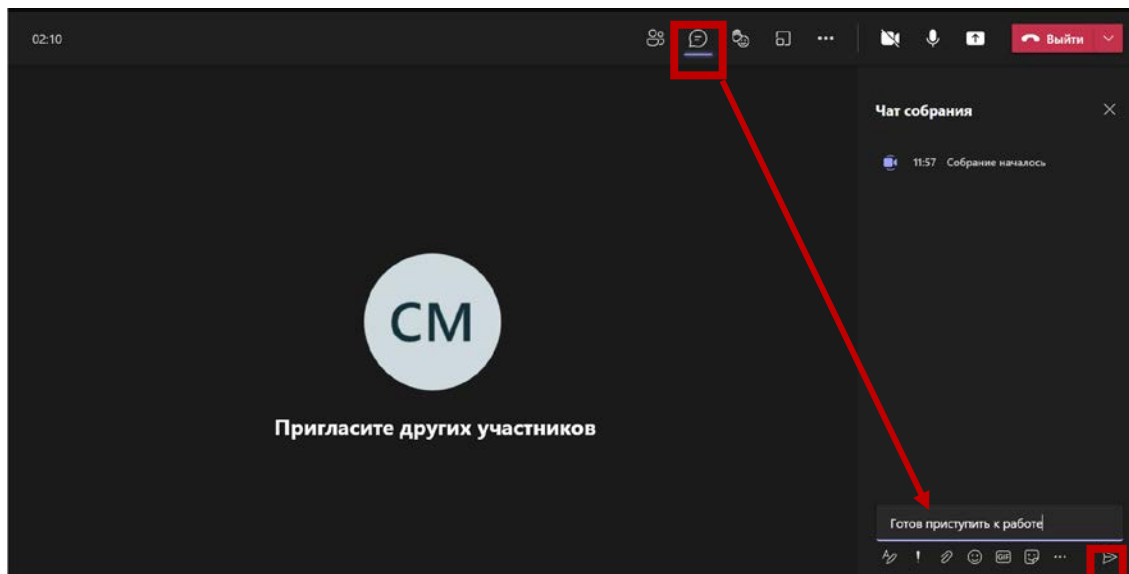


*Вход в собрание*



*Параметры входа в собрание*


Выберите пункт «Показать беседу», в общем чате собрания напишите о готовности приступить к лабораторной работе

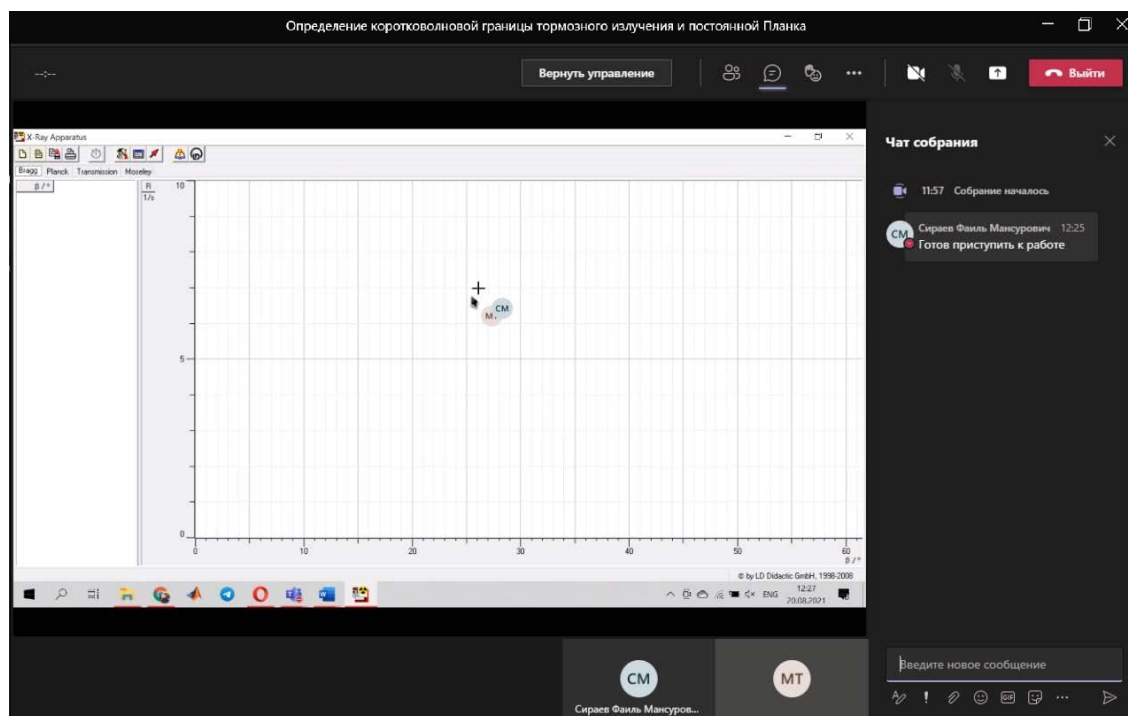


*Беседа в окне собрания*

- Дождитесь появления рабочего стола лабораторного компьютера. Вскоре после этого Вы получите возможность дистанционного управления рабочим столом.

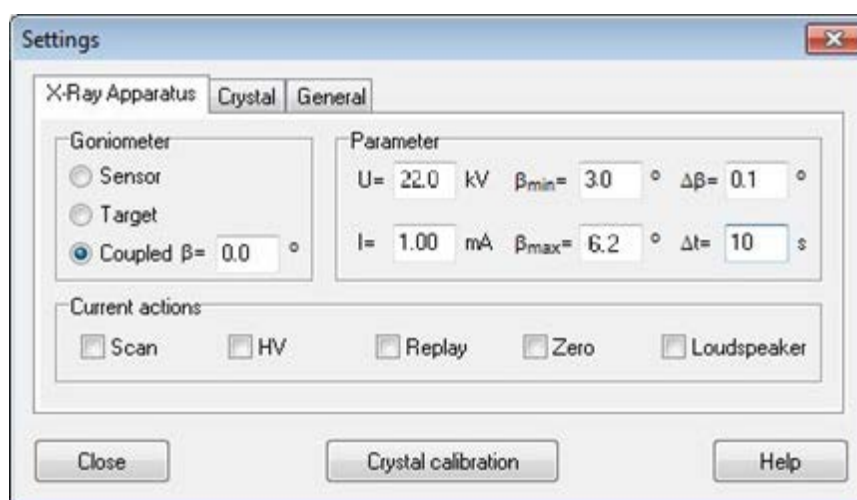
## Проведение эксперимента

- Запустите программу «X-ray Apparatus», убедитесь, что аппарат подключен правильно, и удалите все существующие данные измерений с помощью кнопки  или клавиши F4.





*Интерфейс X-Ray Apparatus при дистанционном управлении*

- Установите высокое напряжение трубки  $U = 22$  кВ, эмиссионный ток  $I = 1.00$  мА, время экспозиции  $\Delta t = 10$  с и угловой шаг  $\Delta\beta = 0.1^\circ$ .



*Меню настроек*

- Нажмите клавишу COUPLED для активации 2 $\theta$  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  $U = 24 \text{ кВ}, 26 \text{ кВ}, 28 \text{ кВ}, 30 \text{ кВ}$ .
- Для того чтобы показать зависимость длины волны от приложенного напряжения, откройте диалоговое окно “Settings” с помощью кнопки  или F5 и введите значение межплоскостного расстояния в кристаллической решетке в монокристалле NaCl.
- Когда Вы закончите измерения, сохраните серию измерений под соответствующим именем, нажав кнопку  или F2.
- Отправьте файл с результатами измерений в чате собрания в качестве вложения.

*Примечание: установочные файлы программы для обработки результатов измерения находятся во вкладке «Файлы» канала. Данные работы можно обработать как дистанционно, так и на собственном компьютере.*

## **Обработка данных**

### **Определение предельной длины волны $\lambda_{\min}$ в зависимости от высокого напряжения трубки $U$ :**


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

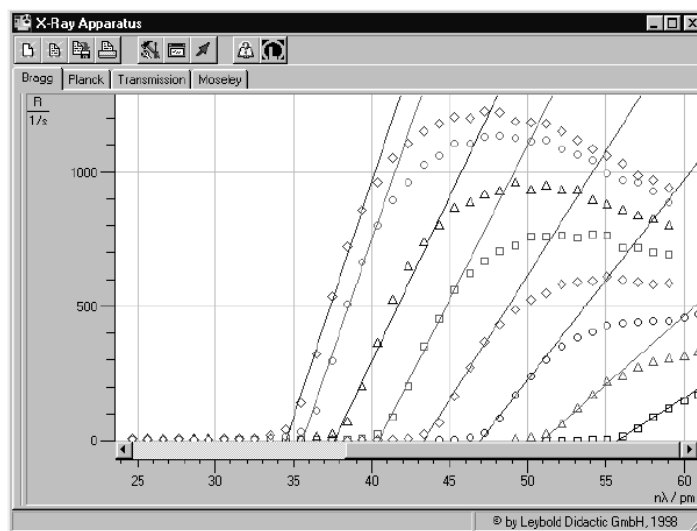
– Нажмите правой кнопкой мыши на диаграмме, чтобы получить доступ к оценочным функциям программы «Рентгеновский аппарат» и выберите



команду “Best-fitStraightLine”;

– Отметьте диапазон кривой, на который Вы хотите наложить прямую линию для определения предельной длины волны  $\lambda_{\min}$  с помощью левой кнопки мыши;

– Сохраните оценки под соответствующим именем с помощью кнопки  или нажав F2.

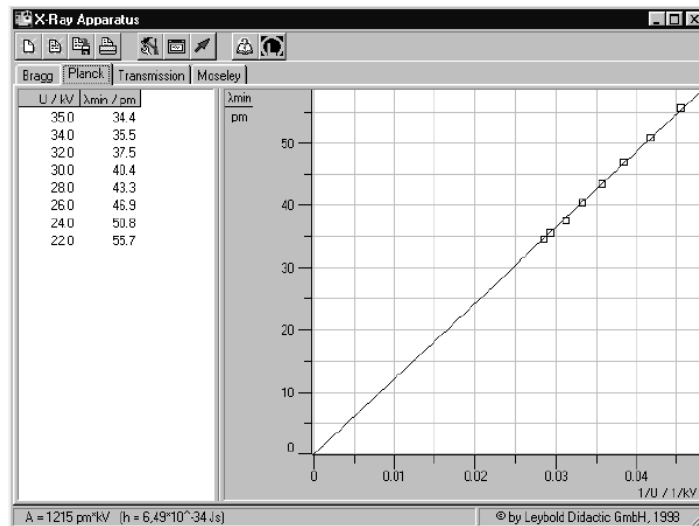


*Секции из дифракционных спектров рентгеновского излучения для высокого напряжения трубки  $U = 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34$  и  $35$  кВ (справа налево) с прямой наилучшего соответствия для определения предела*

## **Подтверждение отношения Дуэйн-Ханта и определение постоянной Планка**

– Для дальнейшей оценки предельной длины волны  $\lambda_{\min}$ , определенной в данном эксперименте, нажмите на регистр “Planck”.

– Установите курсор на диаграмме, нажмите правую кнопку мыши, наложите прямую, проходящую через начало координат на кривую  $\lambda_{\min} = f(1/U)$ , и угол наклона  $A$  будет отражен в левом нижнем углу окна оценки автоматически.



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

Литературное значение постоянной Планка  $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$  Дж·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 монокристалли-

ческий, а не поликристаллический образец.

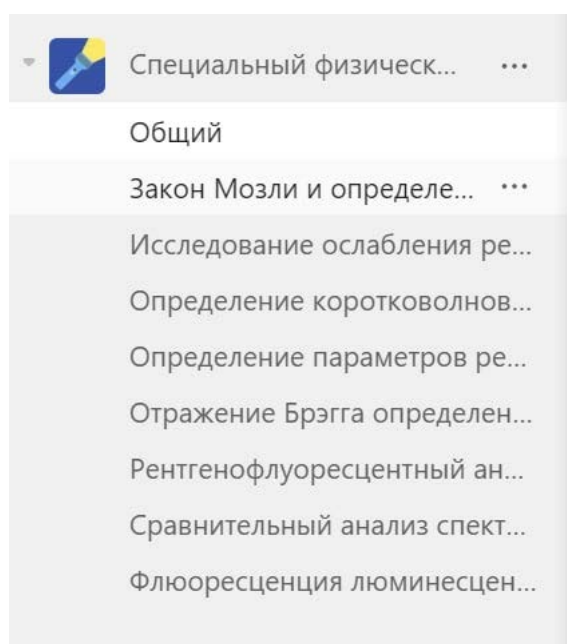
9. Точность оценки потенциала возбуждения предлагаемым методом.

Влияние материала «зеркала» анода на точность измерений.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5. Определение параметров решетки вещества методом Дебая-Шеррера

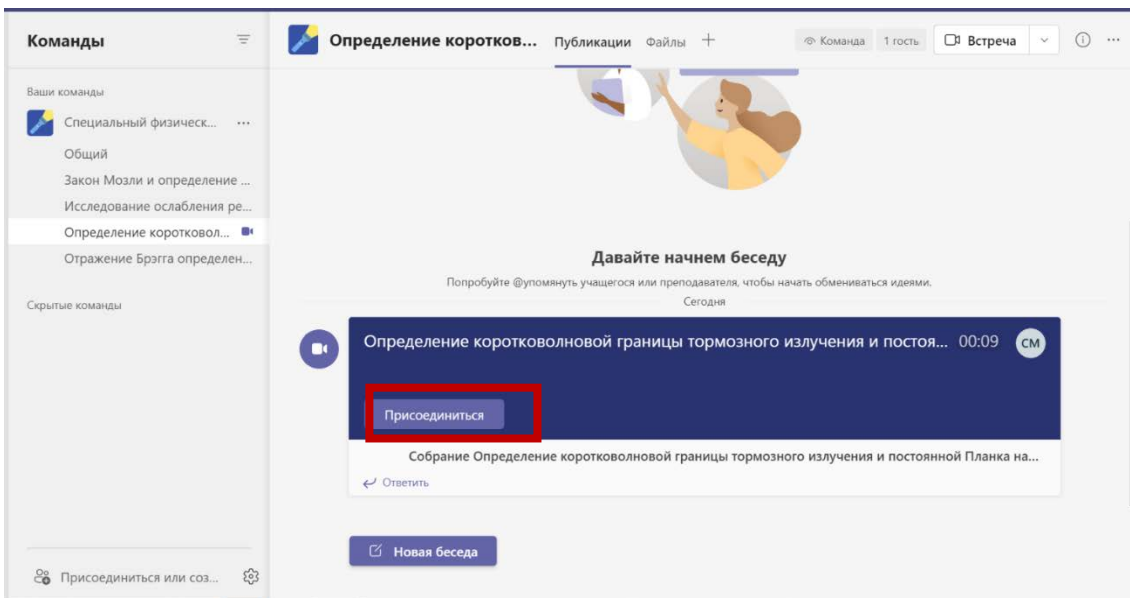
### Дистанционное подключение

- Запустите приложение Microsoft Teams, найдите команду «Специальный физический практикум (лаборатория № 603)».
- В команде выберите канал «Определение параметров решетки вещества методом Дебая Шеррера».

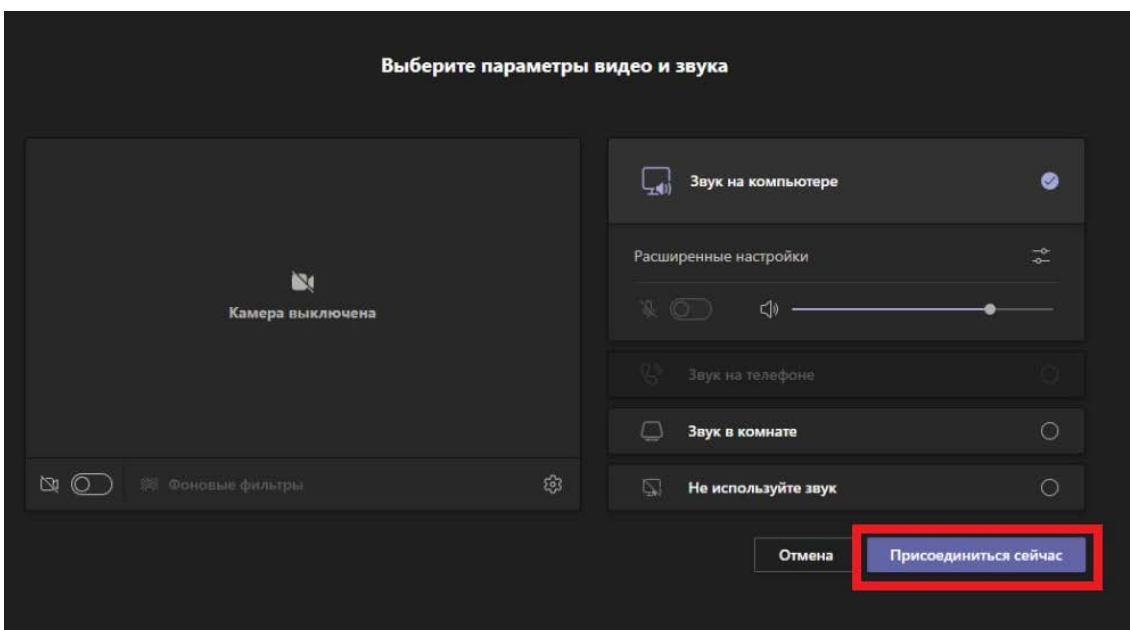


*Окно команд в Microsoft Teams*

- Дождитесь появления собрания «Определение параметров решетки вещества методом Дебая Шеррера» и присоединитесь.

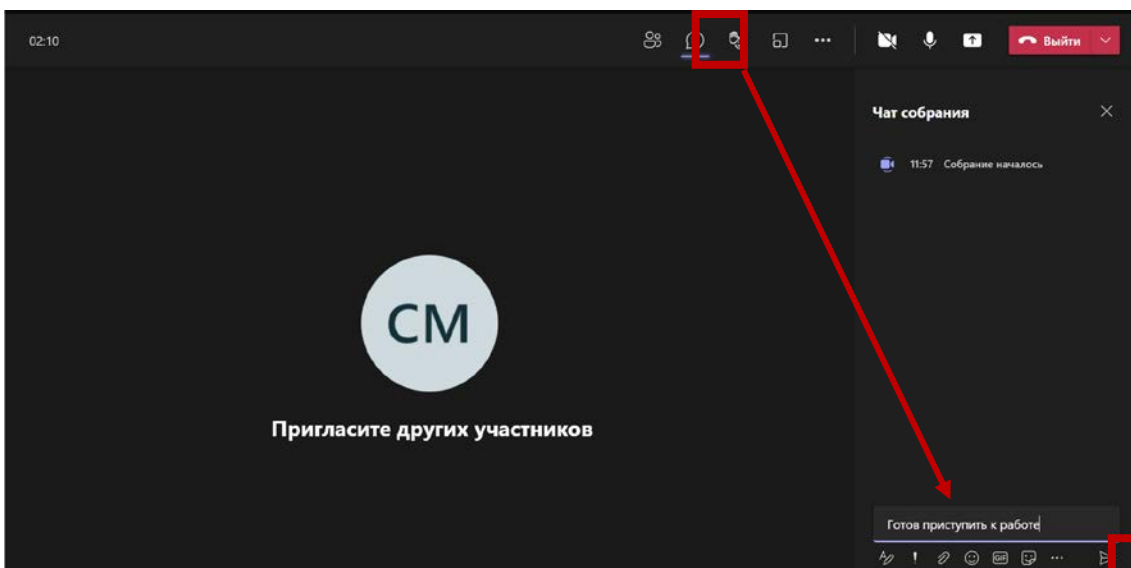


*Вход в собрание*



*Параметры входа в собрание*


Выберите пункт «Показать беседу», в общем чате собрания напишите о готовности приступить к лабораторной работе

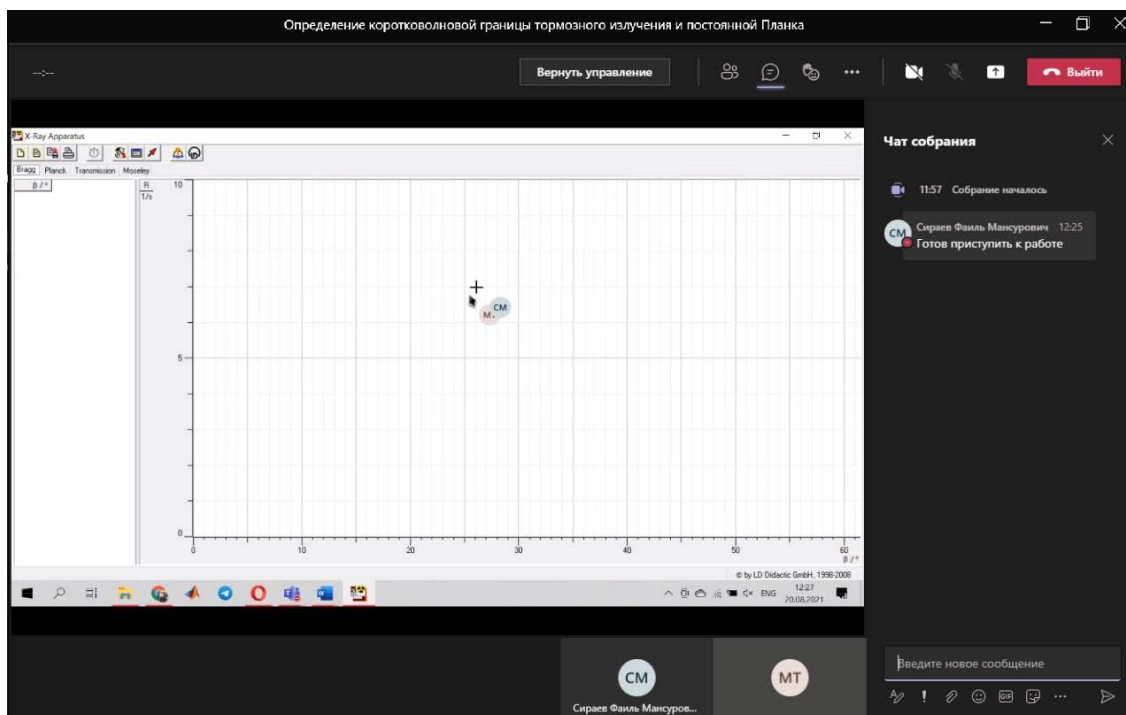


*Беседа в окне собрания*


- Дождитесь появления рабочего стола лабораторного компьютера. Вскоре после этого Вы получите возможность дистанционного управления рабочим столом.

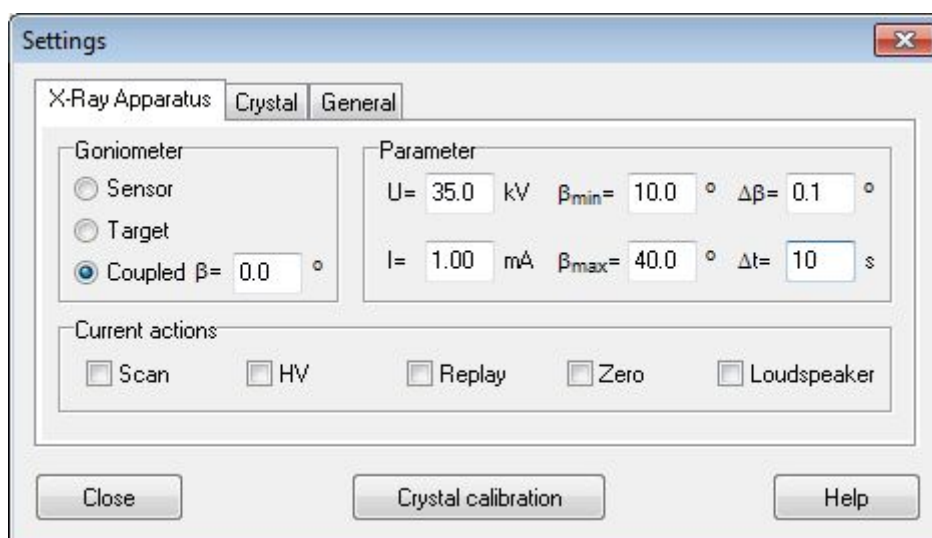
#### **5.4. Проведение эксперимента**

- Запустите программу «X-ray Apparatus», убедитесь, что аппарат подключен правильно, и удалите все существующие данные измерений с помощью кнопки  или клавиши F4.




*Интерфейс X-Ray Apparatus при дистанционном управлении*

- 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.
- Когда Вы закончите измерения, сохраните серию измерений под соответствующим именем, нажав кнопку  или F2.
- Отправить файл с результатами измерений в чате собрания в качестве вложения.

*Примечание: установочные файлы программы для обработки результатов измерения находятся во вкладке «Файлы» канала. Данные работы можно обработать как дистанционно, так и на собственном компьютере.*

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  $K_{\alpha}$ - и  $K_{\beta}$ -излучения.
8. Связь между параметрами ячейки и межплоскостным расстоянием – квадратичные формы.
9. Методика индирования дифрактограмм поликристаллов кубической сингонии.
10. Правила определения типа решетки Бравэ кристаллов кубической сингонии.



## 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;

$\lambda$  – 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

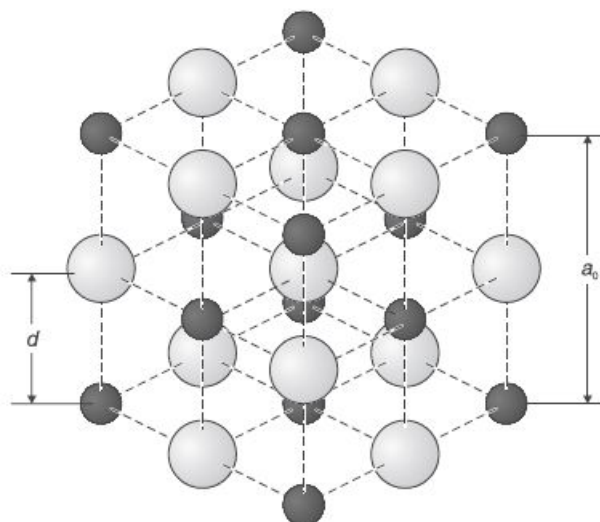
$$a = (n\lambda) / \sin \theta,$$

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

Для этой работы значение длины волны  $\lambda$  приведены в таблице:

*Длина волны характеристического рентгеновского излучения молибдена.*

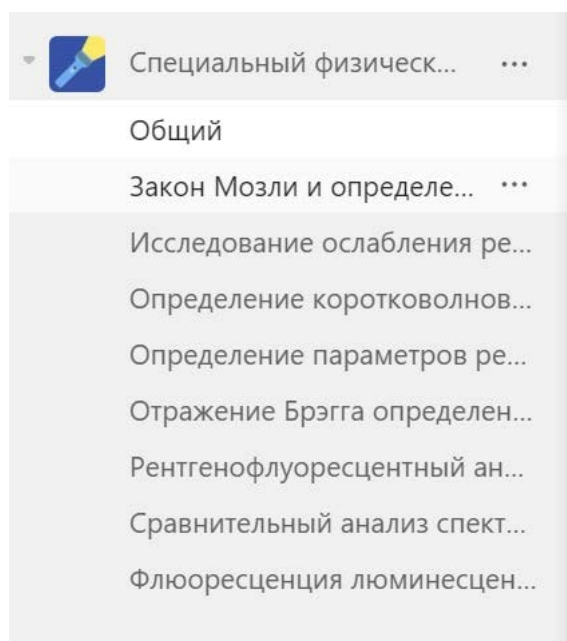
Линия	$\lambda$ (pm)
$K_{\alpha}$	71.08
$K_{\beta}$	63.09



*Кристаллическая решетка NaCl*

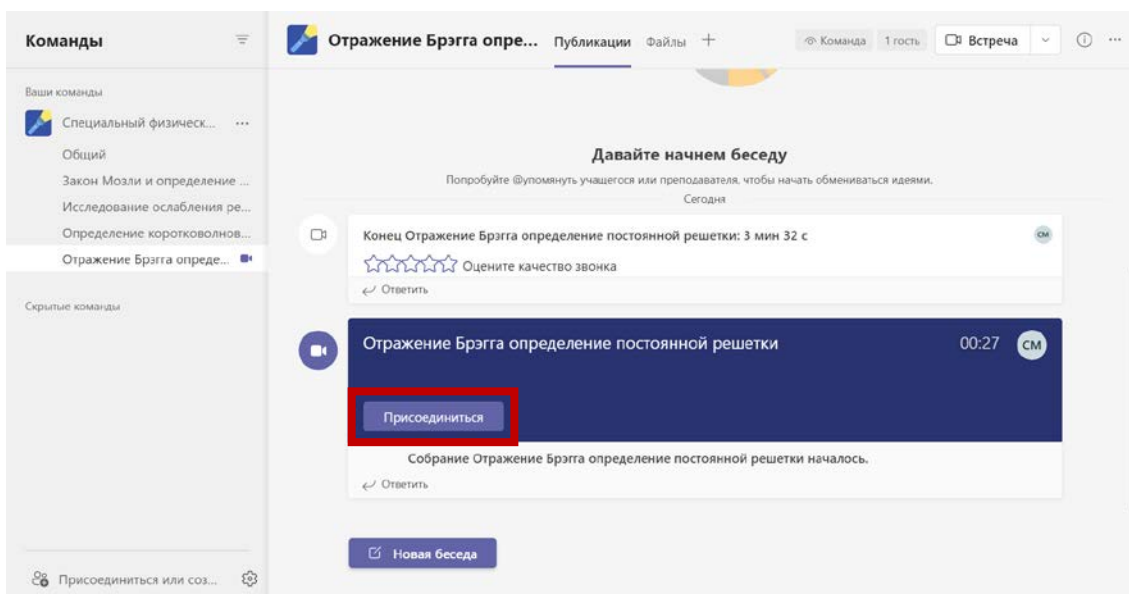
### **Дистанционное подключение**

- Запустить приложение Microsoft Teams, найти команду «Специальный физический практикум (лаборатория № 603)».
- В команде выбрать канал «Отражение Брэгга: определение постоянной решетки монокристаллов».

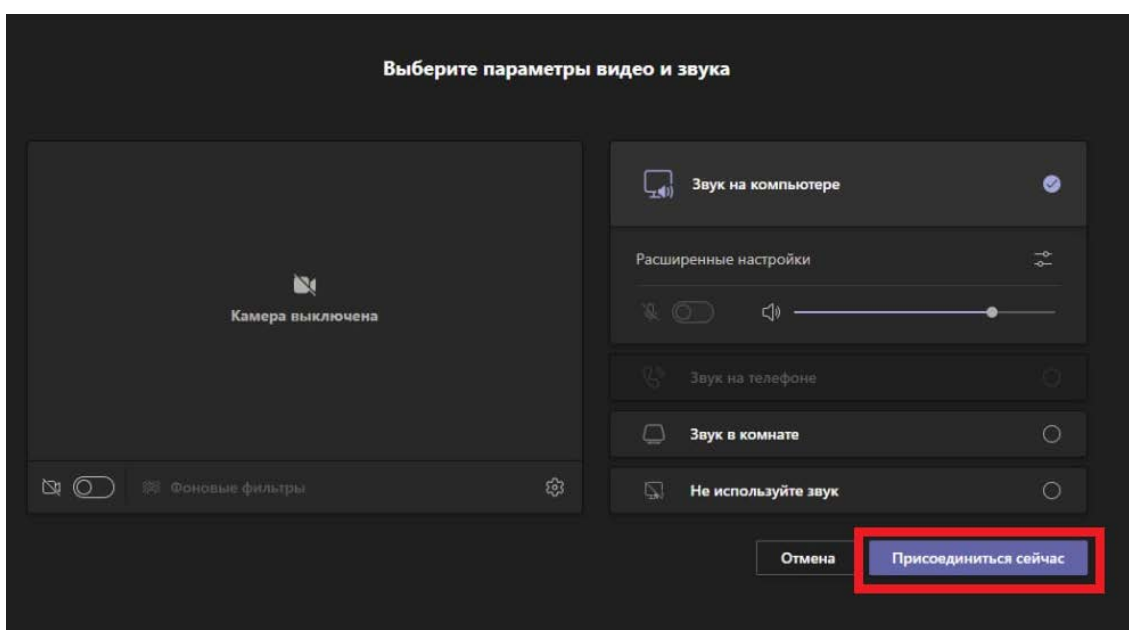


*Окно команд в Microsoft Teams*

- Дождаться появления собрания «Отражение Брэгга: определение постоянной решетки монокристаллов» и присоединиться.

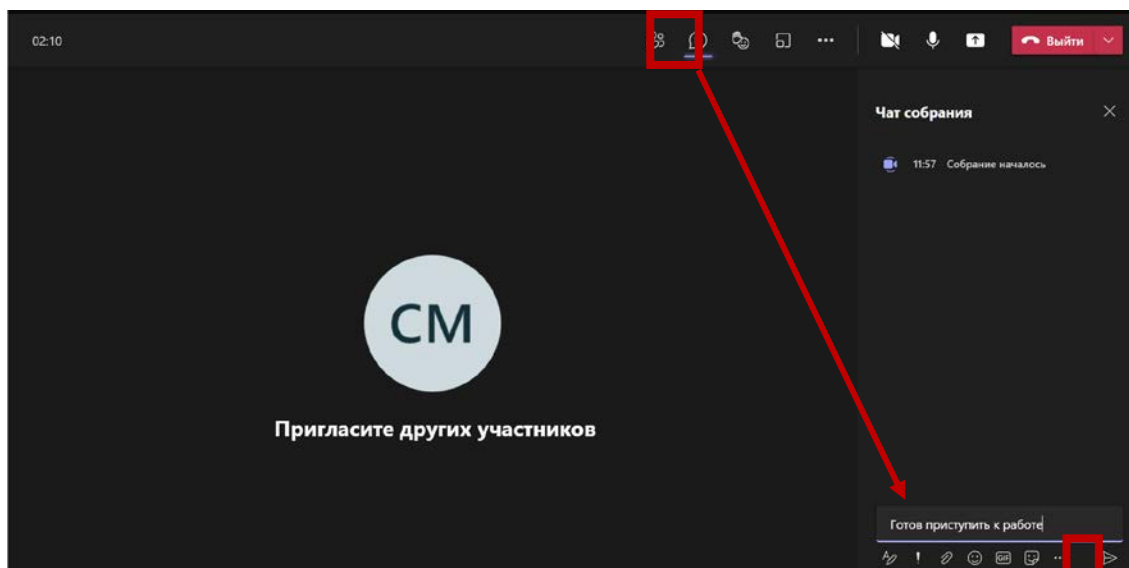


*Вход в собрание*



*Параметры входа в собрание*

- Выбрать пункт «Показать беседу», в общем чате собрания написать о готовности приступить к лабораторной работе.



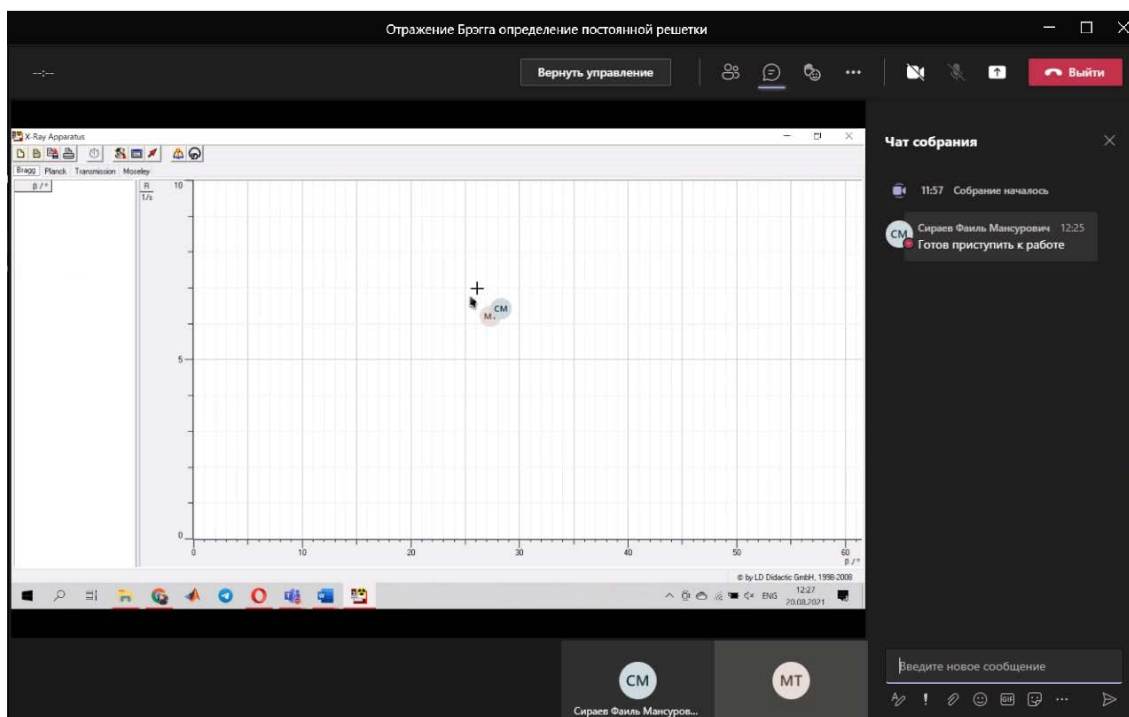
*Беседа в окне собрания*

- Дождаться появления рабочего стола лабораторного компьютера. Вскоре после этого Вы получите возможность дистанционного управления рабочим столом.


### **Проведение эксперимента**

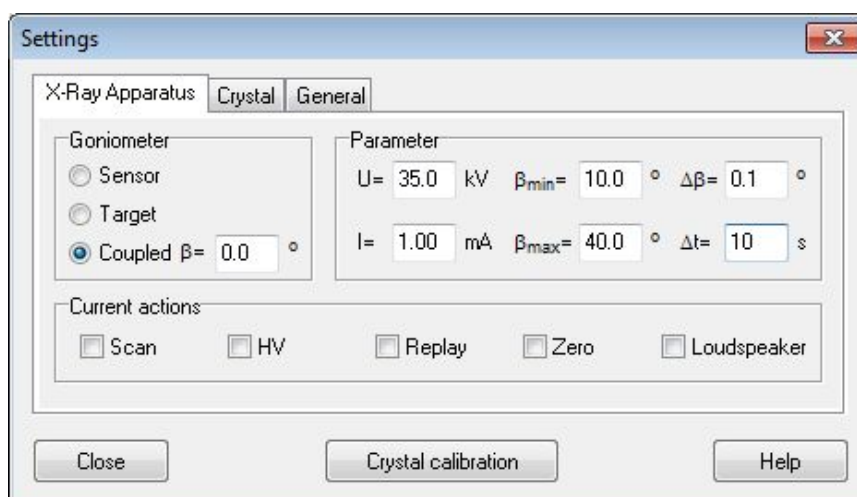
#### **Брэгговское отражение на монокристалле LiF (NaCl):**

В первую очередь исследуется монокристалл LiF, после завершения измерения напишите в чат собрания о необходимости сменить образец.



*Интерфейс X-Ray Apparatus при дистанционном управлении*



- 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;
- Сообщите в чате собрания о завершении снятия спектра;
- После завершения работы убедиться, что установка находится в нерабочем состоянии (кнопка X-Rays не активна);
- Когда Вы закончите измерения, сохраните серию измерений под соответствующим именем, нажав кнопку  или F2.
- Отправить файл с результатами измерений в чате собрания в качестве вложения.

*Примечание: установочные файлы программы для обработки результатов измерения находятся во вкладке «Файлы» канала. Данные работы можно обработать как дистанционно, так и на собственном компьютере.*

- Написать в чате собрания о завершении работы и отключиться от собрания;
- Рассчитайте по полученным спектрам постоянную решетки монокристаллов LiF и NaCl.

### **Контрольные вопросы**

11. Пространственная решетка, кристаллографические сингонии, элементарная ячейка и ее виды.
12. Кристаллографические индексы плоскостей, межплоскостное расстояние.
13. Условие дифракции рентгеновских лучей.
14. Методы приготовления образцов для дифрактометрических исследований.
15. Способы определения угла дифракции.

16. Способы определения интенсивности дифракционных максимумов.
17. Разделение рефлексов, полученных от  $K_{\alpha}$ - и  $K_{\beta}$ -излучения.
18. Связь между параметрами ячейки и межплоскостным расстоянием – квадратичные формы.
19. Методика индирования дифрактограмм поликристаллов кубической сингонии.
20. Правила определения типа решетки Бравэ кристаллов кубической сингонии.

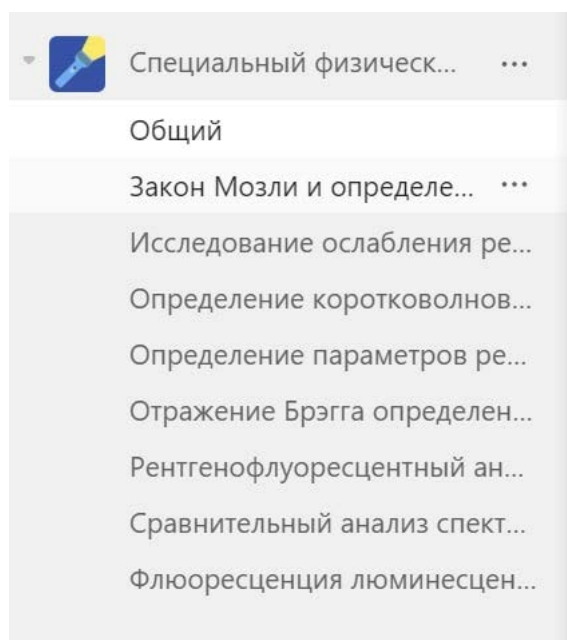
# ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7. Рентгенофлуоресцентный анализ

## Цели и задачи:

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

## Дистанционное подключение

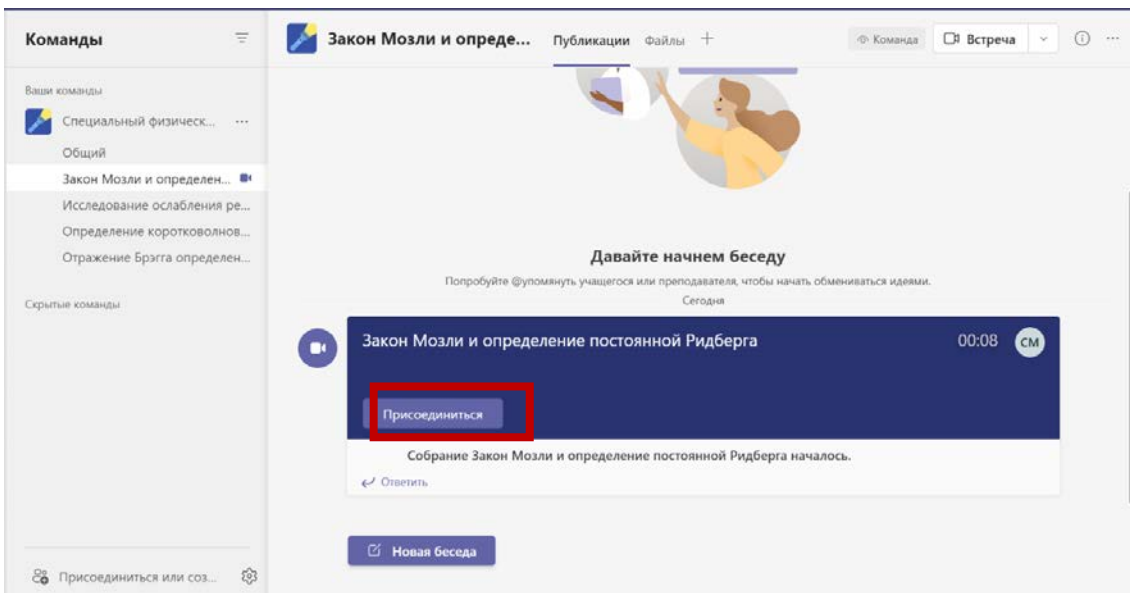
- Запустить приложение Microsoft Teams, найти команду «Специальный физический практикум (лаборатория № 603)».



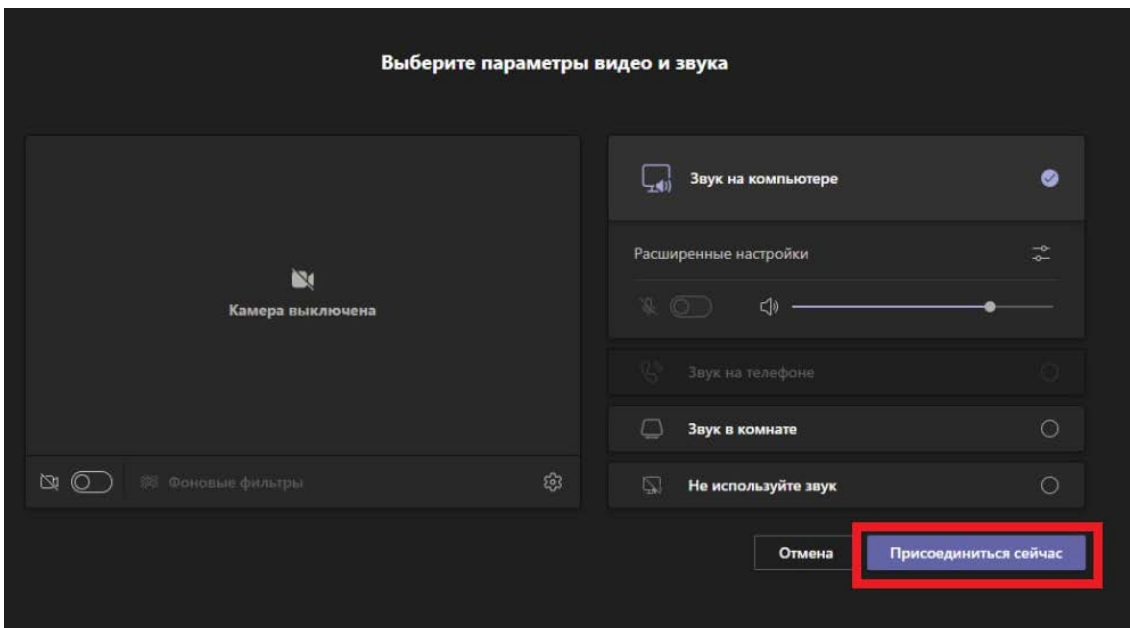
*Окно команд в Microsoft Teams*

- В команде выбрать канал «Рентгенофлуоресцентный анализ».
- Дождаться появления собрания «Рентгенофлуоресцентный анализ» и присоединиться.



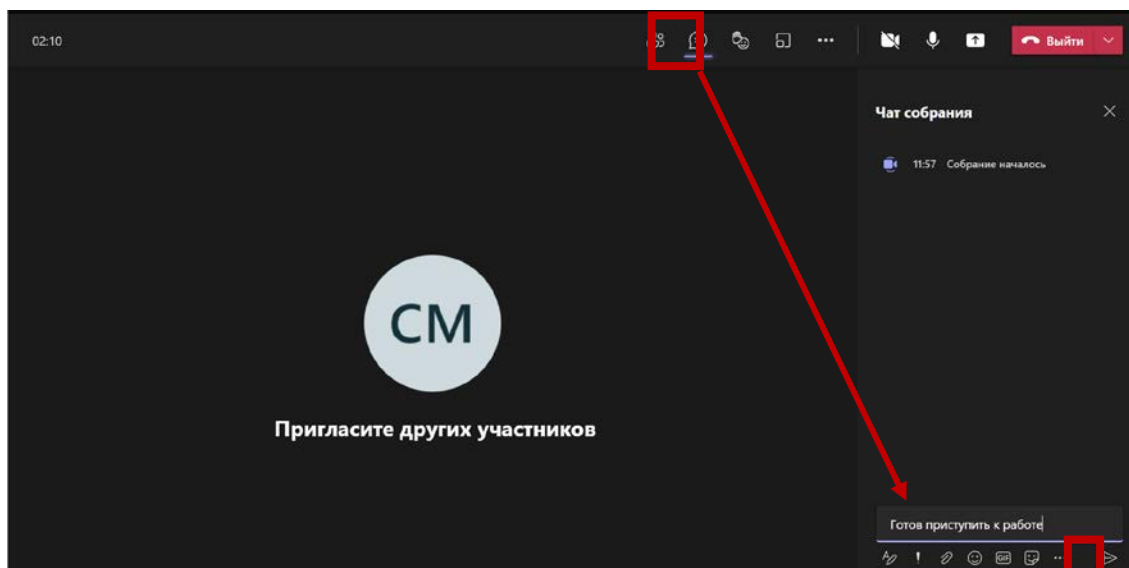


*Вход в собрание*



*Параметры входа в собрание*


- Выбрать пункт «Показать беседу», в общем чате собрания написать о готовности приступить к лабораторной работе.

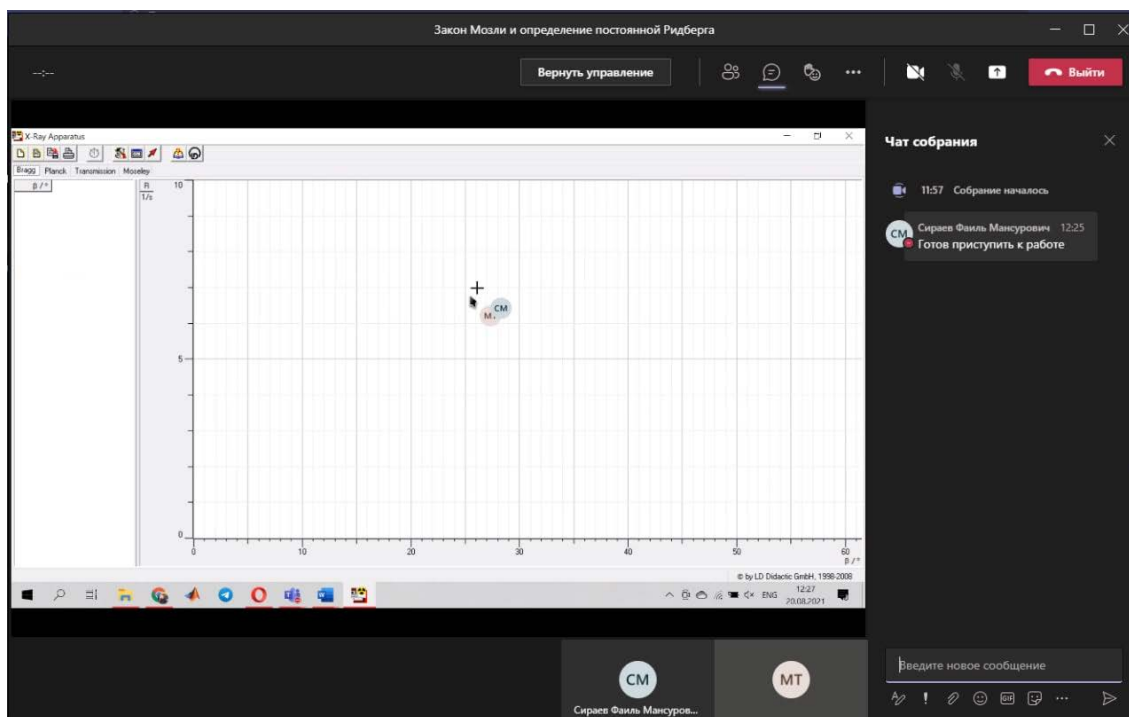


*Беседа в окне собрания*

- Дождаться появления рабочего стола лабораторного компьютера. Вскоре после этого Вы получите возможность дистанционного управления рабочим столом.

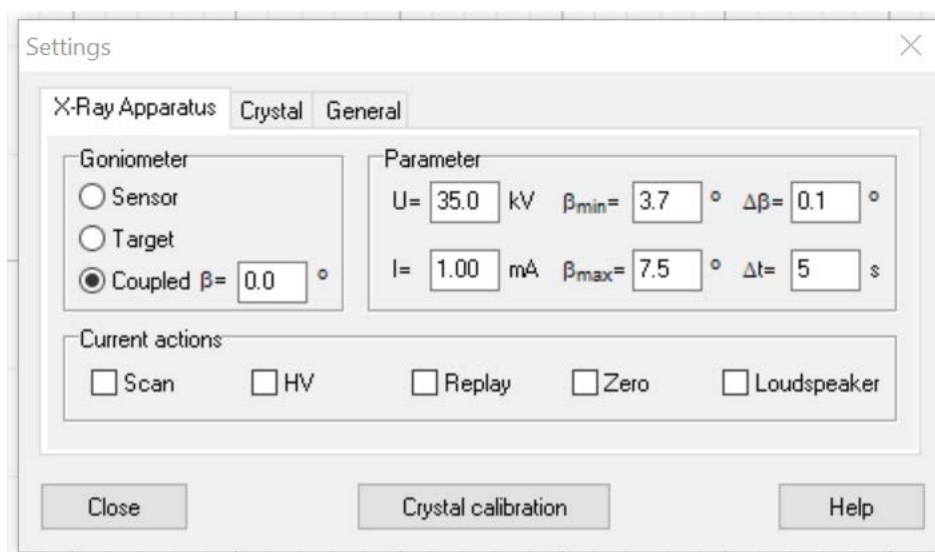
### **Проведение эксперимента**

- Запустите программу «X-Ray Apparatus», убедитесь, что аппарат подключен правильно, и удалите все существующие данные измерений с помощью кнопки  или клавиши F4.



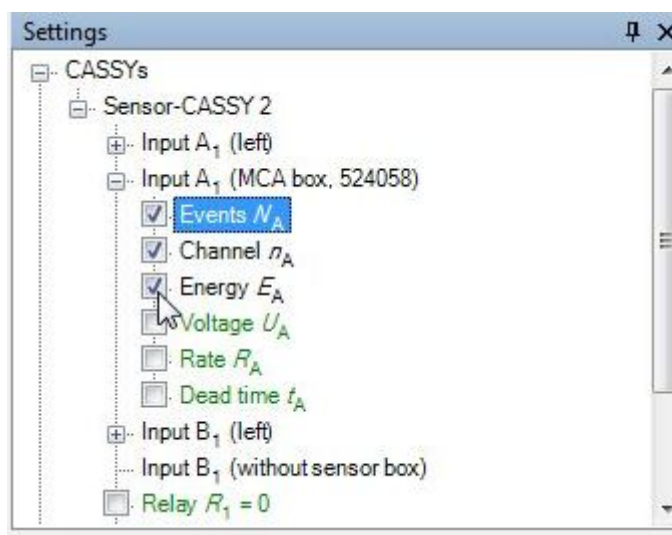
*Интерфейс X-Ray Apparatus при дистанционном управлении*

- Установите высокое напряжение трубки  $U = 35,0$  кВ, эмиссионный ток  $I = 1.00$  мА и угловой шаг  $\Delta\beta = 0^\circ$ .
- Нажмите клавишу COUPLED для активации 2 $\theta$  связи мишени и датчика и установите нижний предел угла мишени  $45^\circ$  и верхний предел  $45^\circ$ .
- Время экспозиции  $\Delta t = 200$  с.



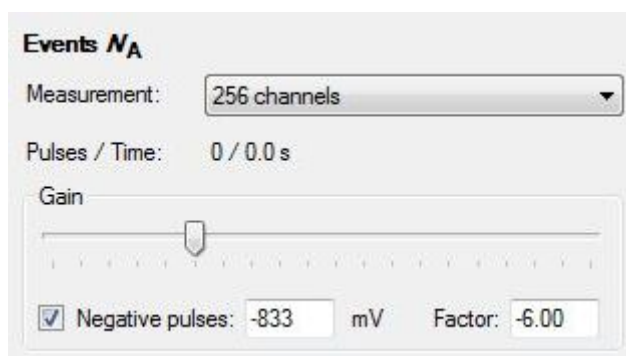
*Меню настроек*

- Начните измерение и передачу данных на ПК, нажав клавишу SCAN.
- Запустите на ноутбуке программу Cassy-Lab 2;
- Нажмите на кнопку «Show Measuring Parameters»;
- В появившемся в 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);



Recording: Automatic  Append new meas. series

Meas. time: 300 s  Number: 301

Interval: 1 s  Pre-trigger: 0


Trigger:

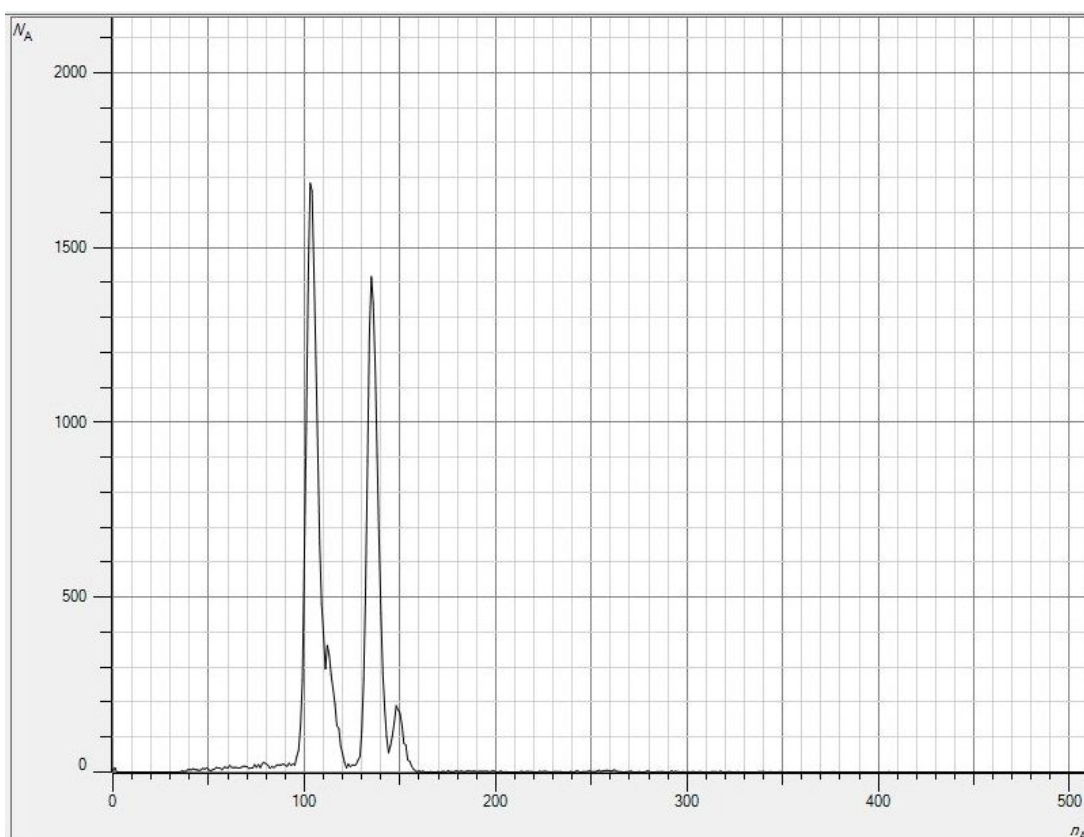
Meas. condition: 1

Stop condition: 0

Repeating measurement  Acoustic signal

### Параметры

- Начните измерение и передачу данных на ПК, нажав клавишу SCAN в программе x-ray (дверцы автоматически заблокируются);
- Нажмите  или F9 в cassy-lab 2;
- Нажмите кнопку HV после завершения измерения (индикатор погаснет, дверцы автоматически разблокируются);

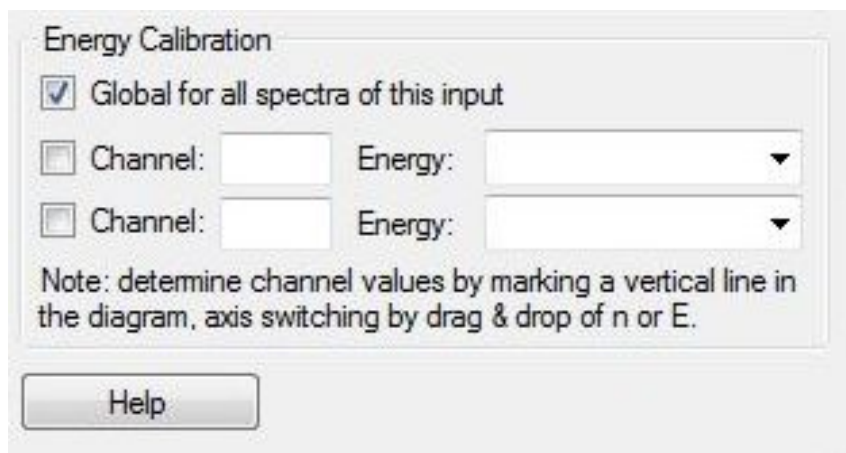


Пример получаемого рентгеновского спектра

## Калибровка детектора:

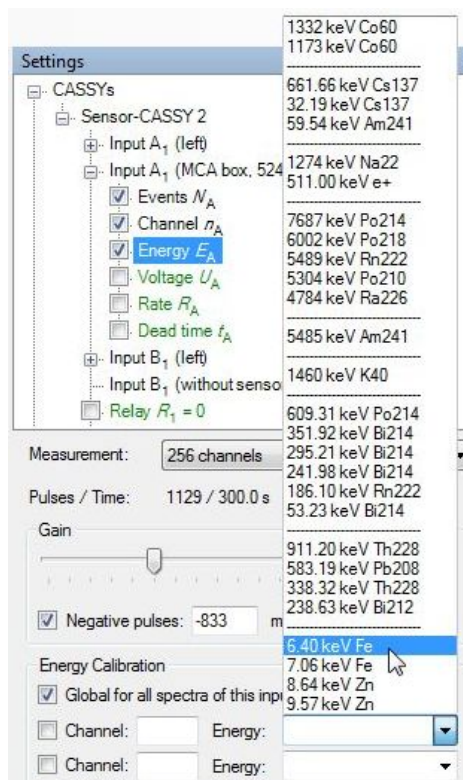
Калибровка детектора проводится по полученному рентген спектру.

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



*Меню калибровки*

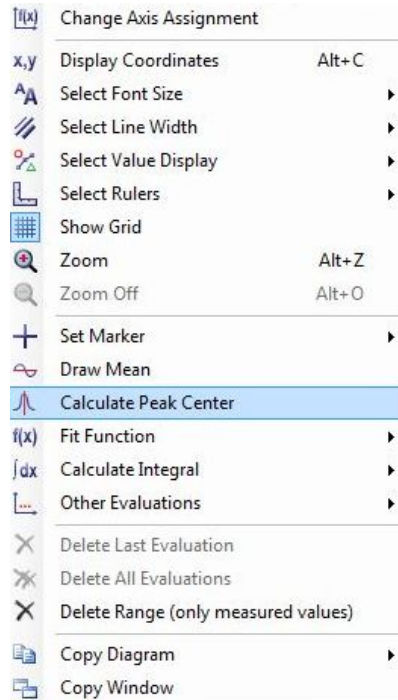
- Выберите из списка значений энергию  $K_{\alpha}$  линии железа Fe 6.40 keV;



*$K_{\alpha}$  линия Fe 6.40 keV*

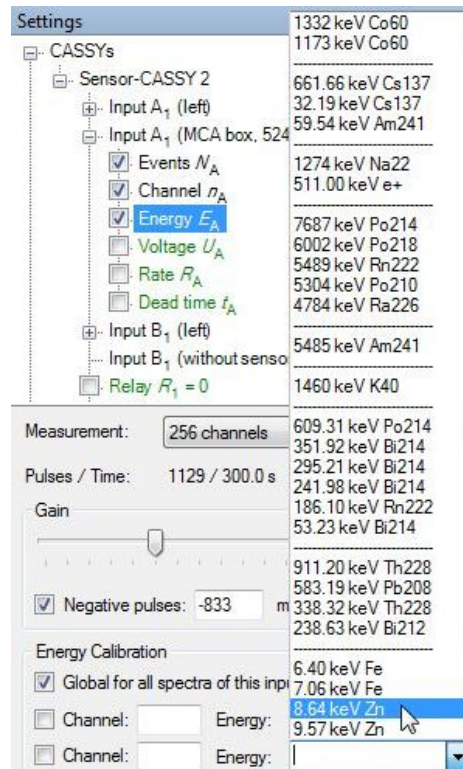
- Правой кнопкой мыши вызовите меню и нажмите “Calculate Peak Cen-

ter”;



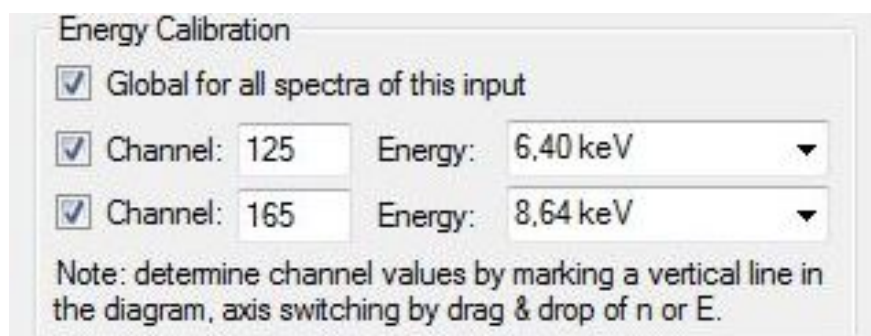
### Нахождение центра пика

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



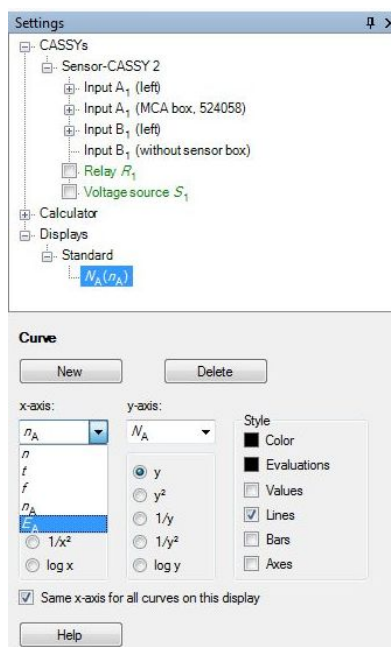
$K_{\alpha}$  линия Zn имеет энергию 8.64 keV

- 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”;



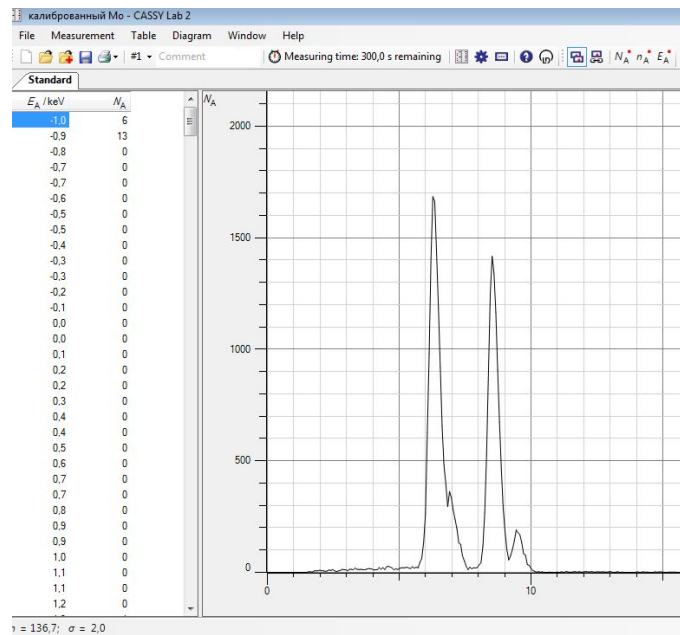
*Калибровка по двум точкам*

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




*Выбор осей для построения результатов эксперимента*

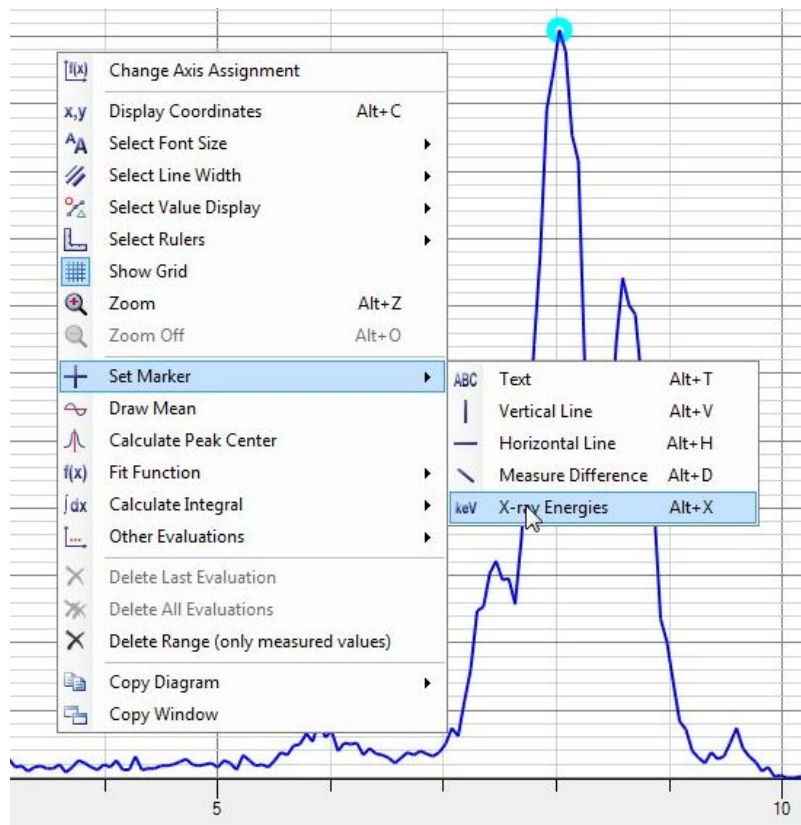




*Детектор откалиброван*

### Определение химического состава образца:

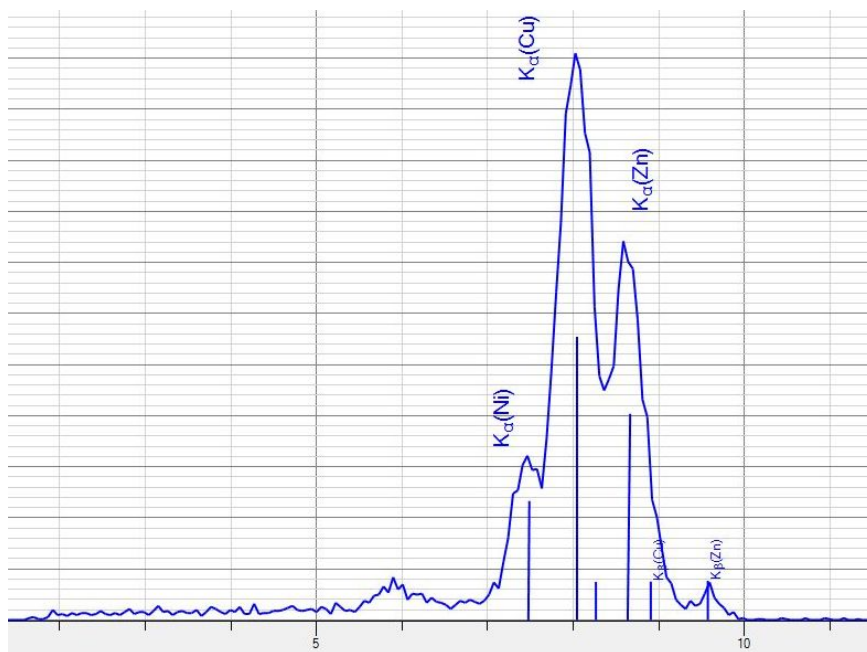
- Попросите заменить оцинкованную пластинку монетой (например, монетой один рубль);
- Запишите рентген энергетический спектр монеты;
- Правой кнопкой мыши вызовите меню, выберите подменю “Set Marker”  
→ “X-Ray Energies” (или Alt+X), см. рисунок 13;
- Соотнесите пикам спектра К линии элементов, которые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



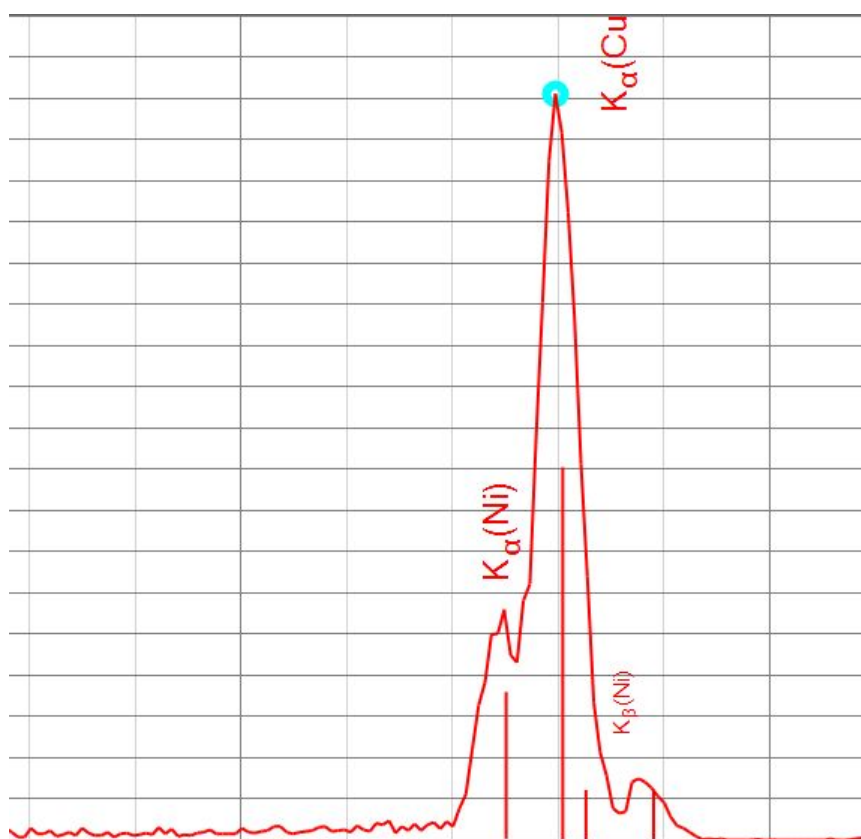
Periodic Table

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.

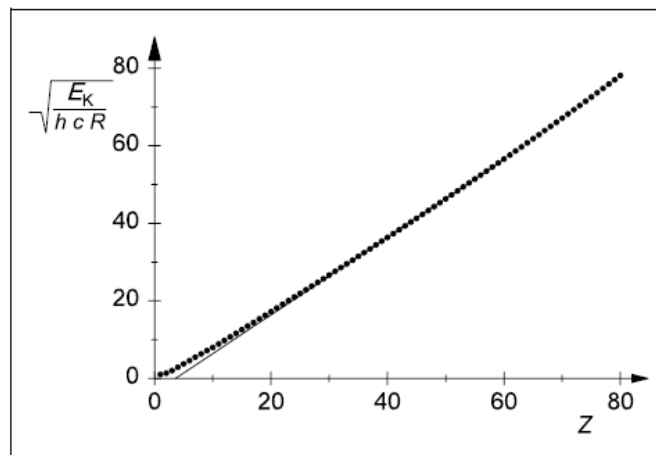
Представьте результаты с включением всех расчетов, таблиц и графиков.

# 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 которой 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

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

Резкое изменение интенсивности 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:

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

$R$  – постоянная Ридберга

$Z$  – атомный номер поглощающих элементов

$\sigma_k$  – коэффициент экранирования К-оболочки

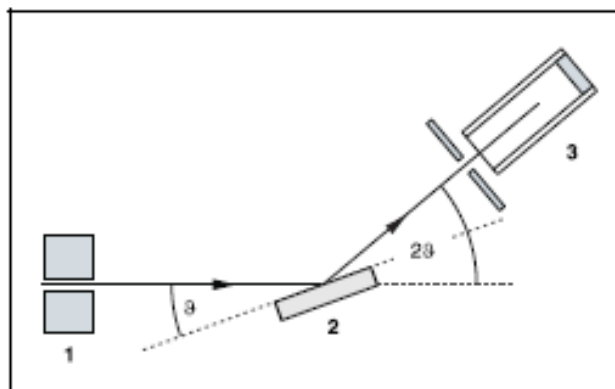
Получим формулу для расчета энергии связи для К-края  $E_K = h \cdot c \cdot (R - \sigma_K)^2$ .

Можем представить это уравнение в соответствии с предсказаниями модели атома Бора, полагая следующее: заряд  $Z \cdot e$  ядра 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  $\sigma_K$  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  $\sigma_K$ :

$R = a^2$ ,  $\sigma_K = -\frac{b}{a}$ . 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  $2\theta$  связи, т.е. счетчик поворачивается на удвоенный угол кристалла.

Согласно брэгговскому закону отражения угол рассеяния  $\vartheta$  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  $2\vartheta$  связь между углом счетчика и углом рассеяния (углом скольжения):*

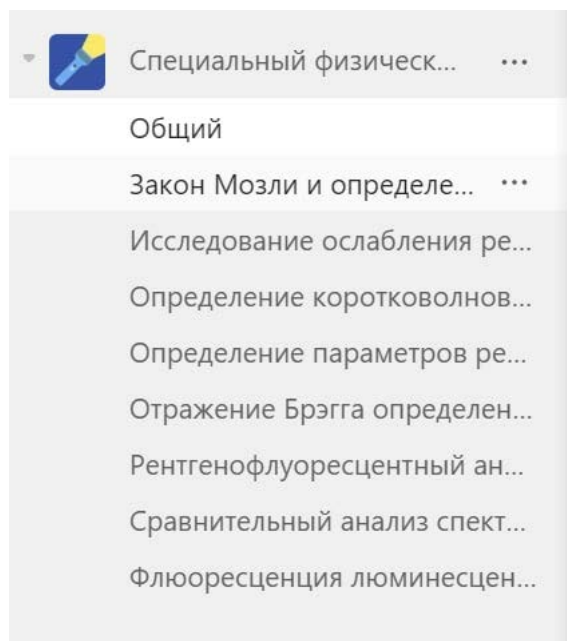
*1 – коллиматор, 2 – монокристалл, 3 – счетчик*

### **Экспериментальная установка**

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

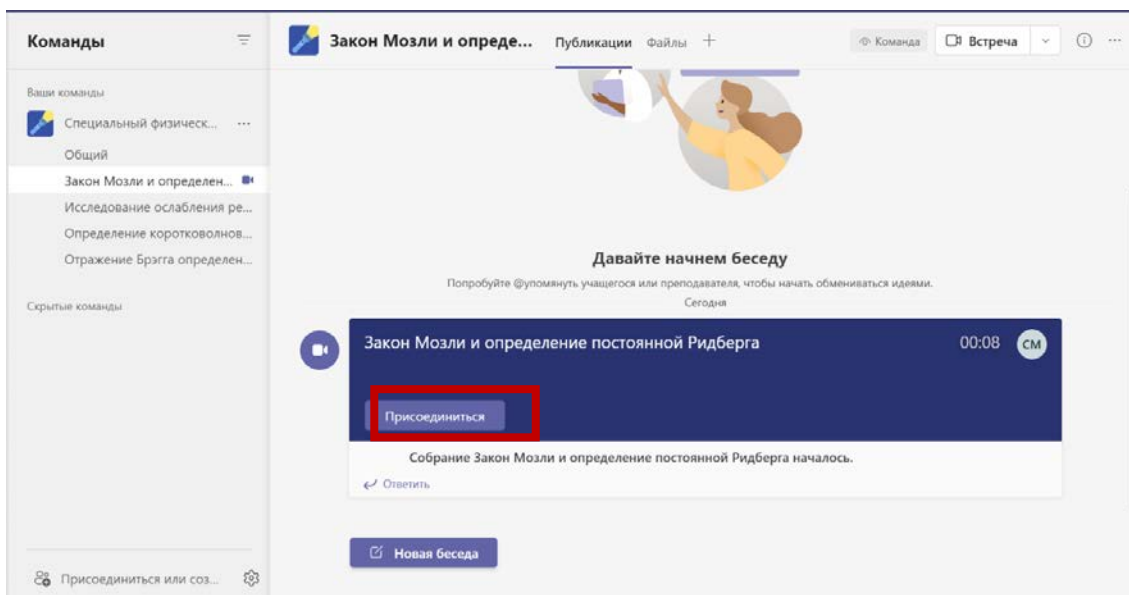
### **Дистанционное подключение**

- Запустить приложение Microsoft Teams, найти команду «Специальный физический практикум (лаборатория № 603)».

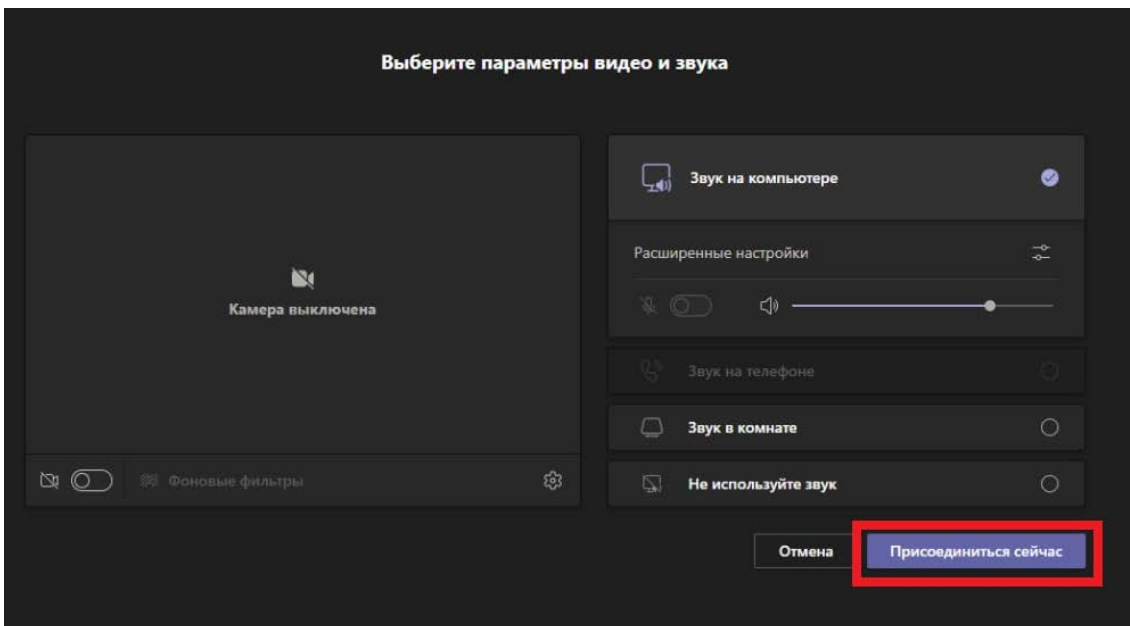


*Окно команд в Microsoft Teams*

- В команде выбрать канал «Закон Мозли и определение постоянной Ридберга».
- Дождаться появления собрания «Закон Мозли и определение постоянной Ридберга» и присоединиться.

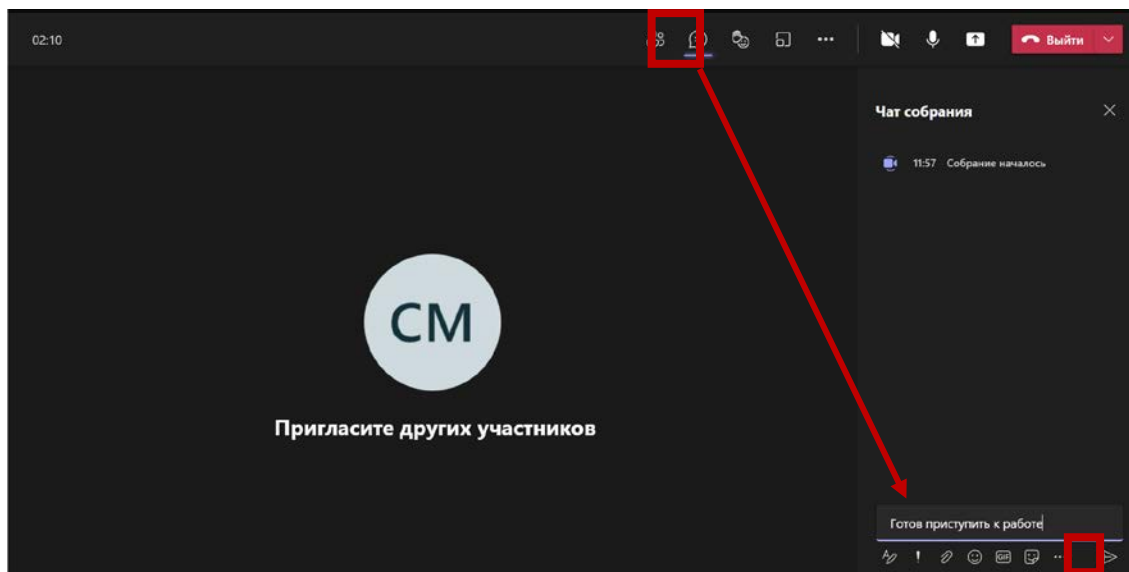


*Вход в собрание*



*Параметры входа в собрание*

- Выбрать пункт «Показать беседу», в общем чате собрания написать о готовности приступить к лабораторной работе.




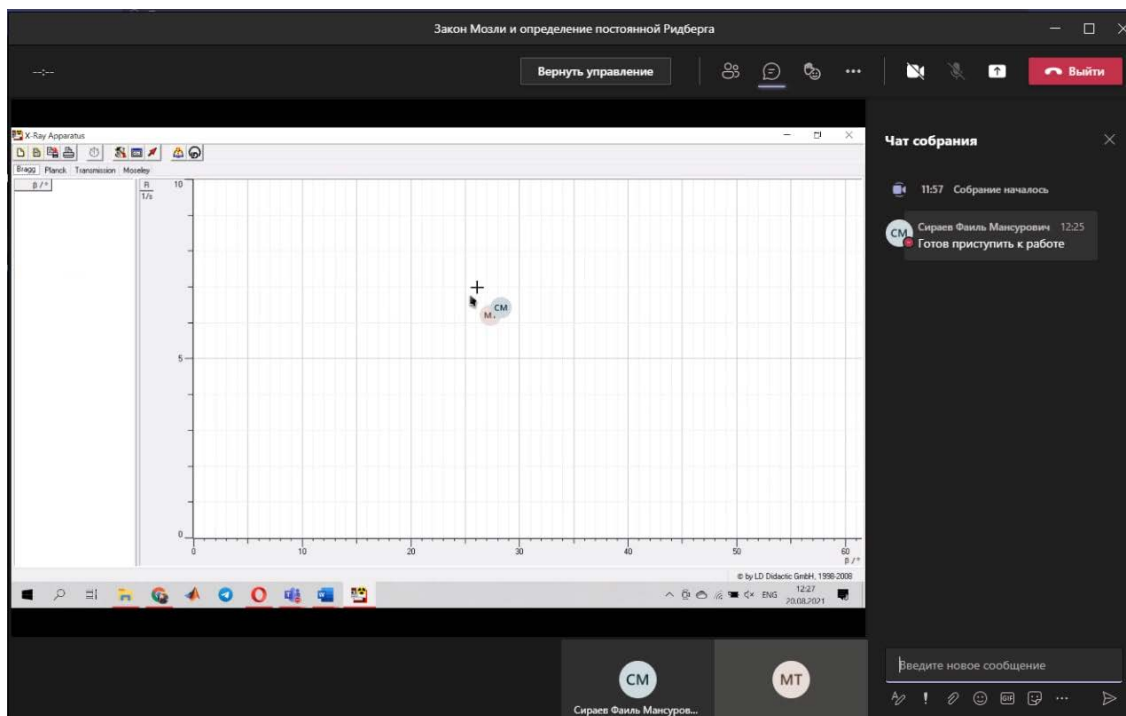
*Беседа в окне собрания*

- Дождаться появления рабочего стола лабораторного компьютера. Вскоре после этого Вы получите возможность дистанционного управления рабочим столом.



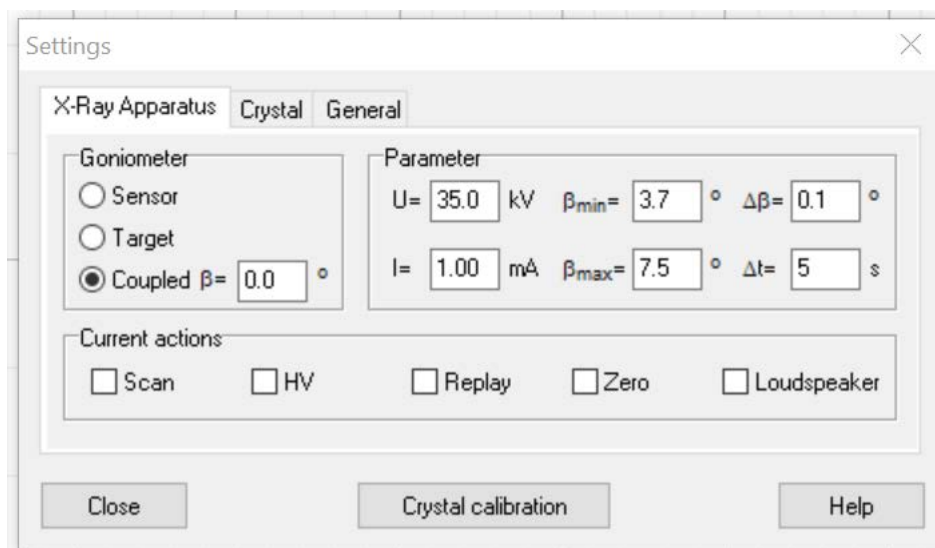
## Проведение эксперимента

- Запустите программу «X-Ray Apparatus», убедитесь, что аппарат подключен правильно, и удалите все существующие данные измерений с помощью кнопки  или клавиши F4.





*Интерфейс X-Ray Apparatus при дистанционном управлении*

- 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 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.



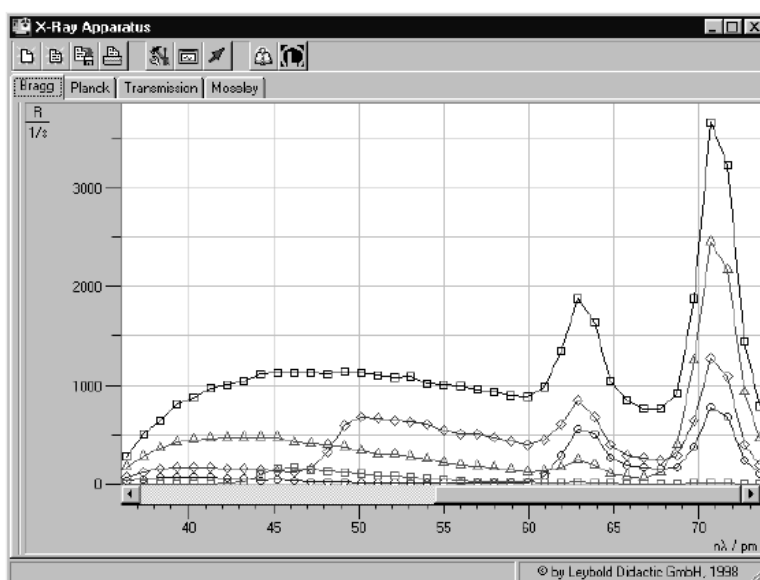
*Меню настроек*

- Начните измерение и передачу данных на ПК, нажав клавишу SCAN.
- Когда завершится измерение, напишите в чате собрания о необходимости установки циркониевого фильтра на торцевой счетчик гониометра. После установки начните новое измерение, нажав клавишу SCAN.
- Сообщайте о необходимости замены фольги 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 интенсивности рентгеновского излучения от длины волны  $\lambda$  откройте диалоговое окно "Settings" с помощью кнопки  или F5, и на вкладке «Crystal» → Lattice-plane spacing 2d: "564.0 pm (NaCl)".
- Отправьте файл с результатами измерений в чате собрания в качестве вложения.

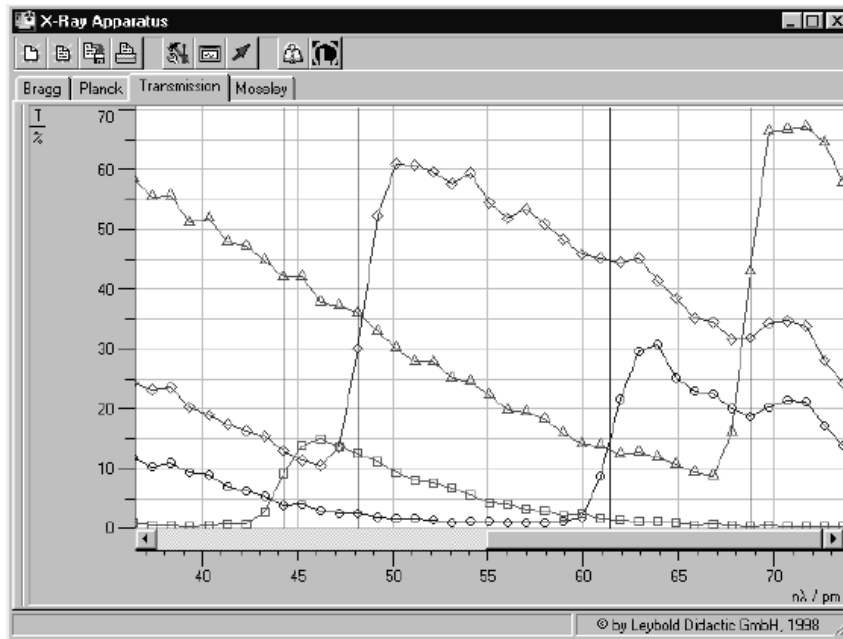
*Примечание: установочные файлы программы для обработки результатов измерения находятся во вкладке «Файлы» канала. Данные работы можно обработать как дистанционно, так и на собственном компьютере.*

## Обработка данных

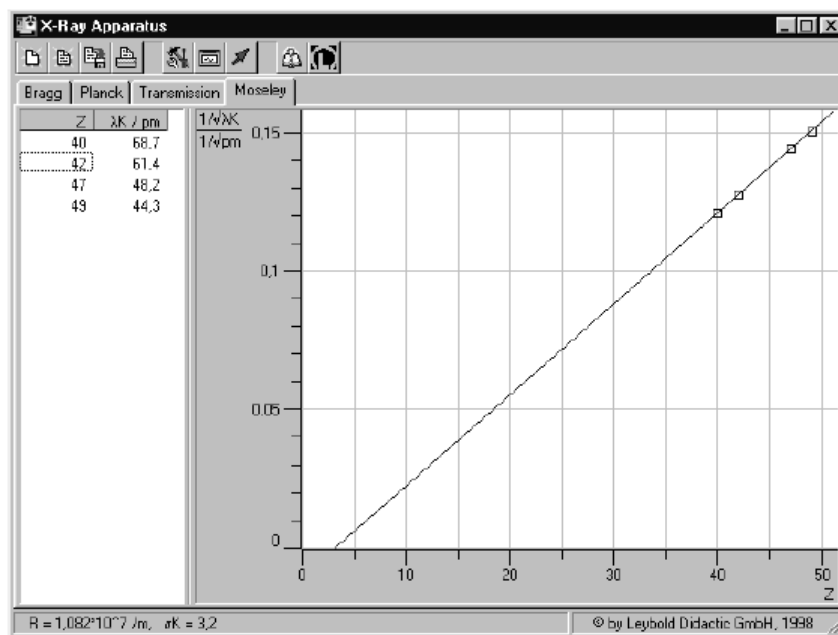
- Перейдите на вкладку «Transmission» в программе «X-Ray Apparatus» для генерирования спектра пропускания (см. рис. 5) из дифракционных спектров (см. рис. 4).
- Нажмите правой кнопкой мыши на диаграмме, чтобы получить доступ к оценочным функциям программы «X-Ray Apparatus», и выберите команду «Draw K-Edges».
- Отметьте диапазон для каждого К-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  $\sigma_K$  будет отображен в левом нижнем углу окна.



*Дифракционный спектр рентгеновских лучей с характеристическими линиями анода молибдена в диапазоне длин волн от 36 до 74 пм ( $U = 35$  кВ), без затухания (квадраты), затухание в фольге Zr (треугольники), затухание в фольге Mo (круги) и затухание в фольге Ag (ромбики).*



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



Пример полученной зависимости длины волны затухания от атомного номера химического элемента

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

*Справочное значение:*

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

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

Сравните полученные результаты.

### **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  $\alpha_2$ ,  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$  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	$\alpha_2$ , сильная	$\alpha_1$ , очень сильная	$\beta_1$ , 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  $K_{\alpha}$  и  $K_{\beta}$  рентгеновского характеристического излучения, наиболее часто используемых в рентгеноструктурном анализе.

**Табл. П-2а. Массовые коэффициенты ослабления ( $\mu_{\rho}$ ) для линии  $K_{\alpha}$  некоторых химических элементов ( $\text{см}^2/\text{г}$ )**

Z	Поглощающий эл-т	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-2б. Массовые коэффициенты ослабления ( $\mu_p$ ) для  
линии  $K_\beta$  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

**Табл. П-3. Квадратичная форма для кубической сингонии**

Квадратичная форма для кубической сингонии 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  $(h^2 + k^2 + l^2)^{0.5}$ . 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
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
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-4. 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 <sub>2</sub> O	К 7	4,73	—	—
3	Al	К 2	4,0496	—	—
4	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (корунд)	Н 7	5,140	—	—
5	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	К 10	7,926	—	—
6	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>3</sub>	Р 7	7,956	5,732	4,95
15	CaCO <sub>3</sub>	Н 8	6,374	—	—
16	CaO	К 5	4,807	—	—
17	CaO <sub>2</sub>	Т 5	5,02	—	5,932
18	Ca(OH) <sub>2</sub>	Н 2	8,5916	—	4,9060
19	CaSnO <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O	К 7	4,263	—	—
29	α-Fe	К 1	2,86647	—	—
30	γ-Fe	К 2	3,637	—	—
31	FeCl <sub>2</sub>	Н 19	6,212	—	—
32	FeCl <sub>3</sub>	Н 17	6,703	—	—
33	FeO	К 5	8,357	—	—
34	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Н 7	5,4243	—	—
35	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	К 10	8,337	—	—

36	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	K 10	8,391	—	—
37	FeS	H 4	3,460	—	5,681
38	FeS <sub>2</sub>	K 9	5,416	—	—
39	FeS <sub>2</sub>	R	4,445	5,425	3,388
40	FeSi	K 15	4,447	—	—
41	Ge	K 4	5,631	—	—
42	HfO <sub>2</sub>	K 6	5,125	—	—
43	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub>	T 4	4,449	—	2,896
61	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	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 <sub>4</sub> Cl	K 3	3,874	—	—
73	NH <sub>4</sub> Cl	K 5	6,543	—	—
74	Pb	K 2	4,9497	—	—
75	Pd	K 2	3,8902	—	—



76	Pt	K 2	3,9236	—	—
77	Rh	K 2	2,8012	—	—
78	Si	K 4	5,4306	—	—
79	SiO <sub>2</sub> (α-кварц)	H	4,910	—	5,401
80	SiO <sub>2</sub> (α-кristобалит)	T	4,970	—	6,934
81	SiO <sub>2</sub> (β-кristобалит)	K 8	7,134	—	—
82	SiO <sub>2</sub> (α-тридимит)	R	9,900	17,134	16,333
83	Sn (белое)	T 1	5,831	—	3,176
84	Sn (серое)	K 4	6,473	—	—
85	Ta	K 1	3,303	—	—
86	V	K 1	3,0399	—	—
87	W	K 1	3,1647	—	—

# 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; 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.

### ***СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ:***

ГЦК - гранецентрированная кубическая (ГЦК) (или кубическая плотная упаковка)

ИИ - ионизирующее излучение

КП - координационный полиэдр

КС - кристаллическая система

КЧ - координационное число

ПГС - пространственная группа симметрии

ТГС - точечная группа симметрии

ПСТ - правильная система точек

ПШУ - плотнейшая шаровая упаковка (плотная упаковка равных сфер)

РИ - рентгеновское излучение

РСА - рентгеноструктурный анализ

СТ - система точек

ТГС - точечная группа симметрии

ЭЯ - элементарная ячейка

**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  $\theta$ , если длина волны излучения  $\lambda$  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 элементарная*, содержащая два узла. В базоцентрированной ячейке узлы расположены в вершинах параллелепипеда и центрах *базисных граней  $ab$* . Базоцентрированная ячейка Бравэ обозначается символом  $C$ .

**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  $\square$ . 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 векто-*

*ров 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  $t$  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,  $\alpha$ -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*. Может быть присущ 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  $\lambda$  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 рас-

сеиваются 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 РАССЕЯНИЕ.** 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 centrosymmetrichnosti дифракционной картины: *углы дифракции* и интенсивности *рефлексов* от плоскостей с индексами  $hkl$  и  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$  (что эквивалентно  $(-h,-k,-l)$ ) 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 за-

крытым 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. Любой зеркально-поворотной оси с элементарным углом поворота  $\varphi$  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 гетероваalentном замещении (гетероваalentном 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  $\varphi$  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  $-x, -y, -z$ . *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  $120^\circ$  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  $M$  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 сфе-*



ру).

**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 иде-

альной 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 микро-структуры 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  $120^\circ$  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*), хи-

мическую 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  $\mu$ , 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 РАССЕЯНИЕ.** 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 субмикропористых и мелкодисперсных объектов, распада твердых растворов и др.

**МАССОВЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ОСЛАБЛЕНИЯ.** Коэффициент ослабления веществом пучка излучения единичного сечения при прохождении единичной массы:  $\mu_r = \mu/\rho$ , где  $\mu$  – линейный коэффициент ослабления,  $\rho$  – 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*. Основной метод РСА при определении координат атомов (ионов) в *кристаллической решетке*.

**МЕТОД ДЕБАЯ-ШЕРРЕРА.** Метод исследования *поликристаллов* (порошков) с помощью дифракции РИ. Пучок *монохроматического излучения* дифрагирует на образце и рассеивается по образующим *соосных конусов* с углом полураствора  $2\theta$ . *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 дей-

ствием 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 опре-

делить форму, ориентировку, а иногда и фазовый состав зерен (*кристаллитов*). 2) Субкристаллитное (масштаба  $\sim 10$ - $1000 \text{ \AA}$ ) 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 (сателлитных) 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), несоразмерные (периоды ячейки возрастают в нецелое число раз) и композитные (срастание двух структур с несоразмерными 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 структу-

ре 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, бокоцентрированная, 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) дальтониды, 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  $\lambda$  – константа (может быть равна 1,  $2\pi$ , длине волны РИ),  $\delta_{ij}$  – 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  $\mathbf{H} = h\mathbf{b}_1 +$

$kb_2 + lb_3$ , 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.** *Непримитивная 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  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  *гексагональной ЭЯ* и  $\mathbf{a}'$ ,  $\mathbf{b}'$ ,  $\mathbf{c}'$  ортогексагональной ячейки связаны соотношением  $\mathbf{a}' = \mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}' = \mathbf{a} + 2\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}' = \mathbf{c}$ . 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, отвечаю-

щий *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  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  и углы между их направлениями  $\alpha = \arccos(\mathbf{bc})$ ,  $\beta = \arccos(\mathbf{ac})$ ,  $\gamma = \arccos(\mathbf{ab})$ .

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

**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  $\sigma$  (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 некристаллографи-

ческие) и кубооктаэдрические шаровые упаковки. 3) Наиболее часто под плотнейшей упаковкой понимается одна из кубоок- таэдрических 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 слойностью 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 важ-

ными 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 упаков-

ка (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  $\mu$  – коэффициент ослабления. Степень ослабления РИ зависит от  $\mu$  и пути рентгеновского луча в объеме кристалла. В целом поглощение излучения зависит от длины волны  $\lambda$ , 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 по-



зиции). 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:  $\text{SiO}_2$  (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 дав-

ления 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 *плотноупакованных структур* (SiC, ZnS).

**ПОЛИХРОМАТИЧЕСКОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ** –

см. синоним *сплошное рентгеновское излучение*.

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

**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 не-*

стехиометрического 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).

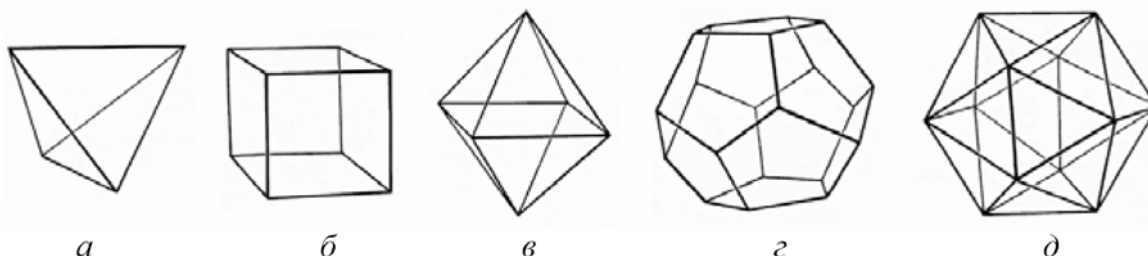


Рисунок П-1. Правильные многогранники: а) тетраэдр; б) куб; в) октаэдр; г) додекаэдр; д) икосаэдр.

**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  $P$ , 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 *интернацио-*

*нальными 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 бес-

порядок, 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 монокристаллическом излучении с монокристалла, вращающегося (качающегося) вокруг кристаллографической оси; 3) регистрация интегральных интенсивностей и углов дифракции монокристаллического 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 ~1% и зависит от условий съемки, со-

става 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)  $\bar{1}$  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):

$$a_H = a_R - b_R, b_H = b_R - c_R, c_H = a_R + b_R + c_R.$$

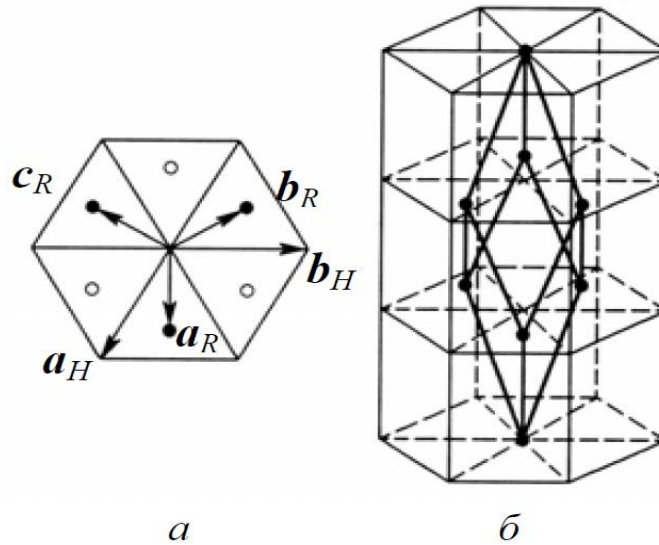


Рисунок П-2. Связь между примитивной ромбоэдрической и дважды центрированной гексагональной ячейками: а) план; б) аксонометрия.

**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:  $\rho(xyz) = (1/V) \cdot \Sigma \Sigma \Sigma F(hkl) \cdot \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$ , 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 уве-

личением 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  $\text{SiO}_2$  при переходе от высокотемпературной  $\beta$ -формы ( $Fd\bar{3}m$ ,  $Z = 8$ ) к низкотемпературной  $\alpha$ -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 распо-

ложена 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	$C_n$	–	$S_n$	$i$	$\sigma$
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  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , фуллерен  $\text{C}_{60}$ , 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 (нижние 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) $\bar{2} \Gamma b$	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ромбическая	Три $\Gamma$ 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  $\rho(xyz)$ , 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  $\rho(xyz)$  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 сегнето-электрические 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. Структурный анализ 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 ( $\text{CrH}_2$ ,  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{SCN}$ ), 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 раство-

ра 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  $\gamma$ -FeC<sub>x</sub> (твердый раствор внедрения С в  $\gamma$ -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 сомножителя) 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 СИНГОНΙΑ** – 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*  $t = ma + nb + pc$ , где  $a, b, c$  – векторы решетки,  $m, n, p$  – 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  $120^\circ$  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  $120^\circ$  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  $120^\circ$  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  $\theta$  – угол падения и отражения излучения от плоскости ( $hkl$ ),  $n$  – порядок отражения. Справедливо для дифракции рентгеновского и  $\gamma$ -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,  $\psi_a, \psi_b, \psi_c$  – 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  $\theta$ :  $L = 1/\sin 2\theta$ .

**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, *сверх-*

структуры, сростания, политипы, 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 эле-

менты 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 некопланарных векторах *кристаллической решетки*. Такая ячейка всегда является примитивной.

**ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ТРАНСЛЯЦИИ.** Кратчайшие некопланарные *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  $P3_2$ ,  $P3_112$  и  $P3_212$ ,  $P3_12$  и  $P3_22$ ,  $P4_1$  и  $P4_3$ ,  $P4_122$  и  $P4_322$ ,  $P4_12_12$  и  $P4_32_12$ ,  $P6_1$  и  $P6_5$ ,  $P6_2$  и  $P6_4$ ,  $P6_122$  и  $P6_522$ ,  $P6_222$  и  $P6_422$ ,  $P4_132$  и  $P4_332$ .

**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  $2\theta$  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,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (корунд),  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (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 $T_b$	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 Тригональная (ромбоэдрическая)	Ось 6-го порядка $\parallel c$ Ось 3-го порядка $\parallel c$	P P, R (R)	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ ( $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ )
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 параллелипипеда) 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*).

## Литература

1. Трушин, В.Н. Рентгеноский фазовый анализ поликристаллических материалов. / В.Н. Трушин, П.В. Андреев, М.А. Фаддеев. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 89 с.
2. Приборы и методы рентгеновской и электронной дифракции [Текст] / П. Чижов, Э. Левин, А. Митяев, А. Тимофеев. – Москва: Московский физико-технический институт, 2011. – 152 с.
3. Белов, Н.В. Очерки по структурной кристаллографии и федоровским группам симметрии [Текст] / Н.В. Белов. – М.: Наука, 1986. – 392 с.
4. Бокий, Г.Б. Кристаллохимия [Текст] / Г.Б. Бокий. – М.: Наука. - 1971. – 360 с.
5. Бондарев, В.П. Основы минералогии и кристаллографии [Текст] / В.П. Бондарев. – М.: Высшая школа, 1978. – 348 с.
6. Васильев, Д.М. Физическая кристаллография [Текст] / Д.М. Васильев. – М.: Наука, 1972. – 288 с.
7. Вернадский, В. И. Избранные труды. Кристаллография [Текст] / В.И. Вернадский. – М.: Наука, 1988. – 512 с.
8. Галиулин, Р. В. Кристаллографическая геометрия [Текст] / Р.В. Галиулин. – М.: Наука, 1984. – 216 с.
9. Гласкер, Дж. Анализ кристаллической структуры [Текст] / Дж. Гласкер, К. Трублад. – М.: Мир, 1974. – 192 с.
10. Егоров-Тисменко, Ю.К. Кристаллография [Текст] / Ю.К. Егоров-Тисменко, Г.П. Литвинская, Ю.Г. Загальская. – М.: МГУ, 1992. – 312 с.
11. Егоров-Тисменко, Ю.К. Теория симметрии кристаллов [Текст] / Ю.К. Егоров-Тисменко, Г.П. Литвинская. – М.: ГЕОС, 2000. – 224 с.
12. Жидков, Н. П. Геометрия кристаллического пространства [Текст] / Н.П. Жидков, Б.М. Щедрин. – М.: МГУ, 1988. – 248 с.
13. Зоркий П.М. Симметрия молекул и кристаллических структур [Текст] / П.М. Зоркий. – М.: МГУ, 1986. – 236 с.
14. Липсон, Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм [Текст] / Г. Липсон, Г. Стипл. – М.: Наука, 1974. – 264 с.
15. Мильбурн, Г. Рентгеновская кристаллография [Текст] / Г. Мильбурн. – М.: Мир, 1975. – 496 с.
16. Партэ, Э. Некоторые главы структурной неорганической химии [Текст] / Э. Партэ. – М.: Мир, 1993.- 312 с.
17. Пенкаля, Т. Очерки кристаллохимии [Текст] / Т. Пенкаля. – Л.:

Химия, 1974. – 496 с.

18. Порай-Кошиц, М.А. Основы структурного анализа химических соединений [Текст] / М.А. Порай-Кошиц. – М.: Высш. шк., 1982. – 408 с.
19. Пушаровский, Д.Ю. Рентгенография минералов [Текст] / Д.Ю. Пушаровский. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000. – 236 с.
20. Пушаровский, Д.Ю. Структура и свойства кристаллов [Текст] / Д.Ю. Пушаровский // М.: МГУ. - 1982. – 284 с.
21. Розин, К.М. Практическое руководство по кристаллографии и кристаллохимии. Методы описания кристаллических структур. [Текст] / К.М. Розин, Э.Б. Гусев. – М.: Metallurgia, 1985. – 288 с.
22. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов [Текст] / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. – Л.: Недра, 1975. – 312 с.
23. Русаков, А.А. Рентгенография металлов. [Текст] / А.А. Русаков. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.
24. Сиротин, Ю.И. Основы кристаллофизики. [Текст] / Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. – М.: Наука, 1975. – 192 с.
25. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. [Текст] / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. – М.: Metallurgia, 1982. – 336 с.
26. Урусов, В.С. Теоретическая кристаллохимия. [Текст] / В.С. Урусов. – М.: МГУ, 1987. – 224 с.
27. Уэллс, А. Структурная неорганическая химия в 3-х т. [Текст] / А. Уэллс. – М.: Мир, 1987. – 3 т.
28. Храмов, А.С. Рентгеноструктурный анализ поликристаллов. Часть I [Текст] / А.С. Храмов, Р.А. Назипов. – Казань: К(П)ФУ, 2009. – 64 с.
29. 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>
30. Храмов, А.С. Рентгеноструктурный анализ поликристаллов. Часть IV [Текст] / А.С. Храмов, В.А. Лукьянов. – Казань: К(П)ФУ, 2009. – 76 с.
31. Храмов, А.С. Рентгеноструктурный анализ поликристаллов. Часть V [Текст] / А. С. Храмов. – Казань: К(П)ФУ, 2009. – 72 с.
32. Чупрунов, Е.В. Кристаллография. [Текст] / Е.В. Чупрунов, А.Ф. Хохлов, М.А. Фаддеев. – М.: Изд-во физ.-мат. лит., 2000. – 440 с.
33. Шаскольская, М.П. Кристаллография [Текст] / М.П. Шаскольская. – М.: Высш. шк., 1984. – 392 с.
34. Пивоваров, С.С. Физические основы теории оптической и

рентгеновской спектроскопии: Учебное пособие / С.С. Пивоваров. – СПб: СПбГУ, 2016. – 64 с.: ISBN 978-5-288-05653-6 – Режим доступа: <http://znanium.com/catalog/product/941494>

35. 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>

36. Куприянов, М.Ф. Современные методы структурного анализа веществ: учебник / М.Ф. Куприянов, А.Г. Рудская, Н.Б. Кофанова. – Ростов-на-Дону: Издательство ЮФУ, 2009. – 288 с. ISBN 978-5-9275-0653-8 – Режим доступа: <http://znanium.com/catalog/product/555508>