

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ХИМИИ



Лекции по основам
рентгеновской дифракции

Рентгеновское излучение
Элементарная теория дифракции

к.х.н., доц. Д. А. Королев

История открытия X-лучей



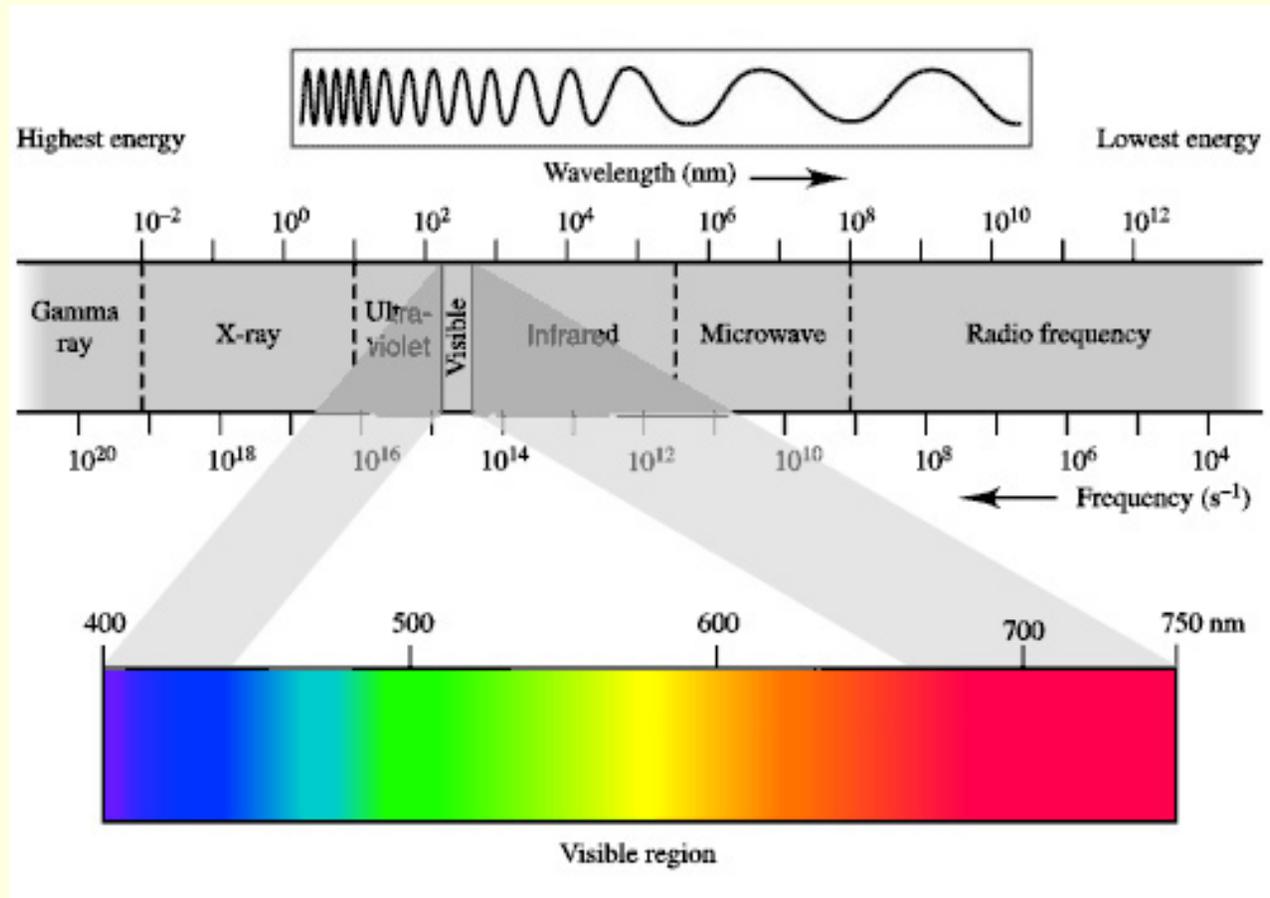
В.К. Рентген (1895).

Нобелевская премия по физике, 1901 г.



**Снимок руки А. фон Кёлликера,
сделанный Рентгеном (1896)**

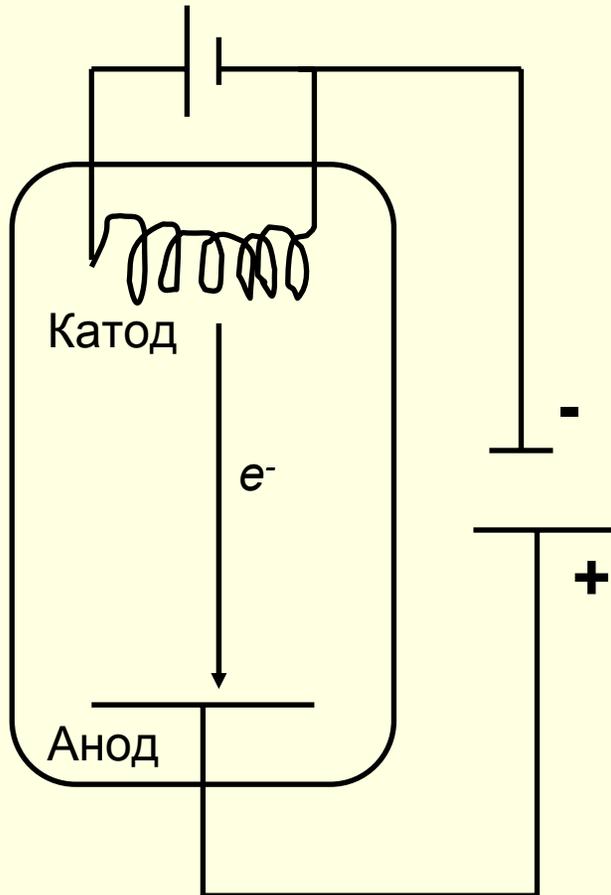
Природа рентгеновского излучения, механизмы его возникновения



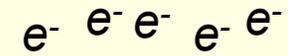
Рентгеновские лучи это электромагнитные волны, длина волны $\sim 1 \text{ \AA}$
Почему рентгеновские лучи, а не видимый свет или УФ-излучение используют для дифракции на кристалле?

Природа рентгеновского излучения, механизмы его возникновения

Рентгеновская трубка



1). Термоэлектронная эмиссия на катоде



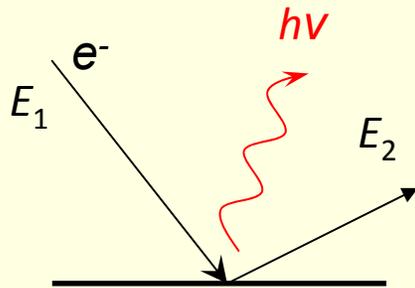
2). Прикладываем напряжение во внешней цепи – электроны двигаются к аноду.

3). Как они двигаются? Быстро, медленно?

Зависит от напряжения во внешней цепи и отсюда возникает два механизма возникновения рентгеновских лучей.

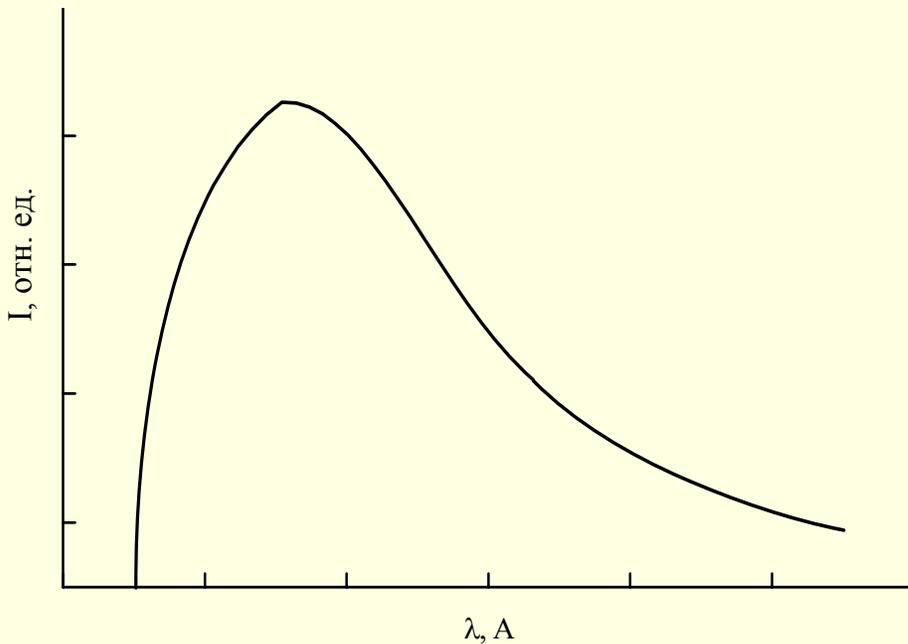
Природа рентгеновского излучения, механизмы его возникновения

Тормозное излучение



$$E_1 - E_2 = h\nu$$

Электроны приближаются к поверхности анода, соударяются с ней и отскакивают, теряя часть энергии в виде кванта рентгеновского излучения. Итог – появление «белого» спектра, он непрерывный, т.к. каждый электрон при соударении может отдавать разную энергию.

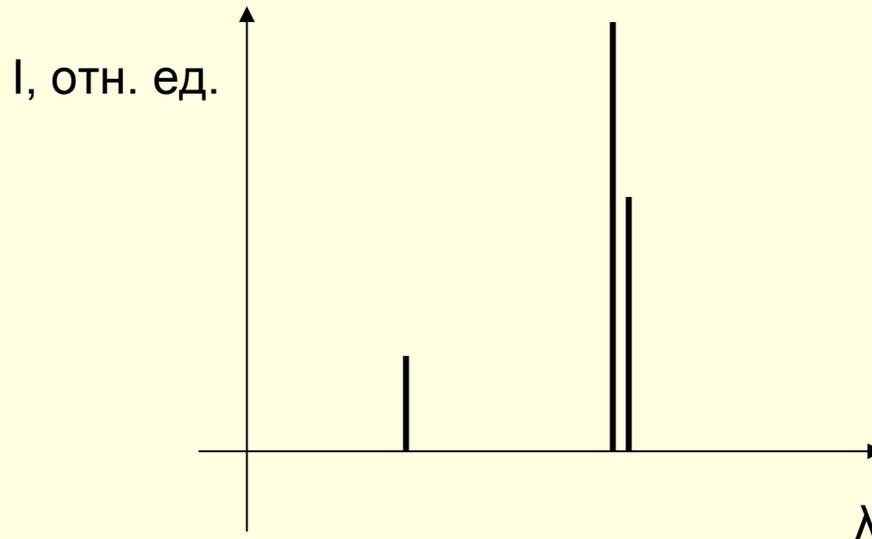


Природа рентгеновского излучения, механизмы его возникновения

Характеристическое излучение

Напряжение ~ 30 кВ. Электроны проникают в приповерхностный слой и бомбардируют атомы материала анода.

Происходит **ионизация атомов материала анода**. Электроны в атоме выбиваются из близлежащих к ядру оболочек атома – K, L , в результате ионизации атом переходит в возбужденное состояние. Далее происходит переход электронов атома с более высоколежащих уровней. В результате получается **дискретный спектр**.



Природа рентгеновского излучения, механизмы его ВОЗНИКНОВЕНИЯ

Характеристическое излучение

Обозначение уровней в атоме (спектроскопическое)

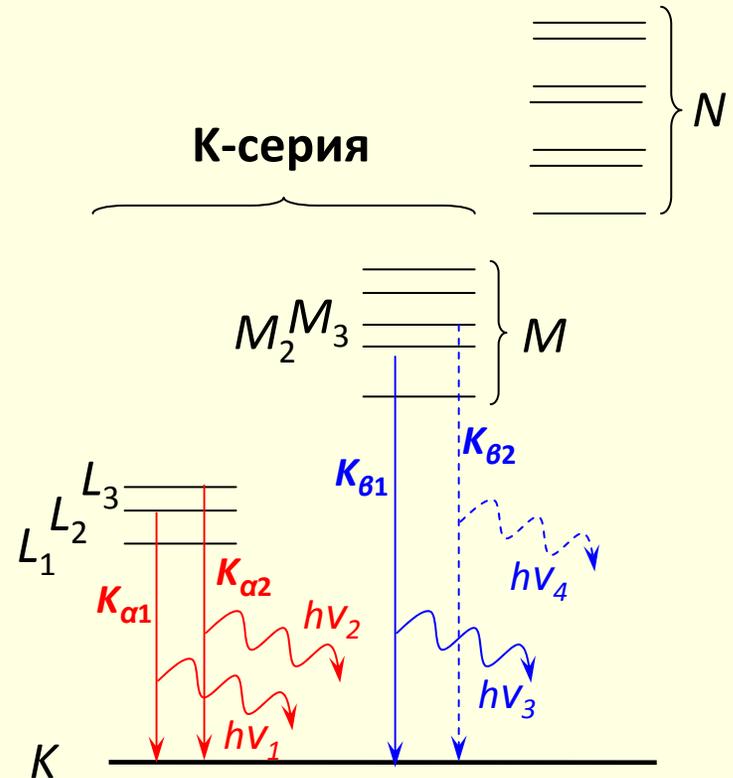
K	$1s$	M_1	$3s$
L_1	$2s$	M_2	$2p_{1/2}$
L_2	$2p_{1/2}$	M_3	$2p_{3/2}$
L_3	$2p_{3/2}$	M_4	$2d_{1/2}$
		M_5	$2d_{3/2}$

Если $l \neq 0$, то полный магнитный момент
электрона $j = l \pm \frac{1}{2}$.

Нет перехода из L_1 на K – по правилам
отбора.

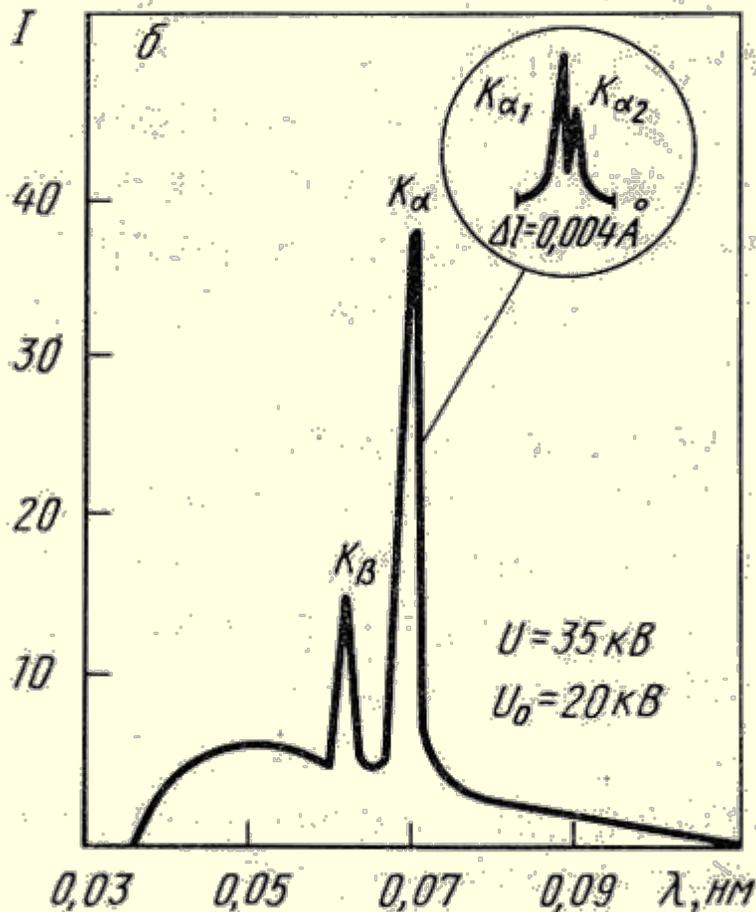
Правило отбора электронных переходов

$$\Delta l = \pm 1; \Delta j = 0 \text{ или } \pm 1$$



Природа рентгеновского излучения, механизмы его возникновения

Общий вид спектра рентгеновской трубки



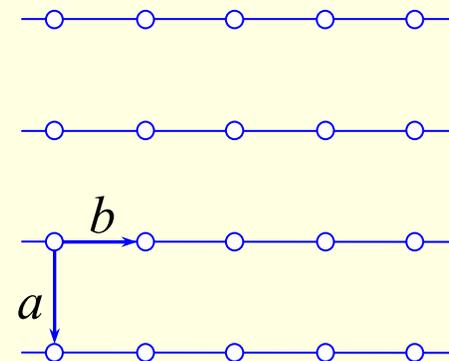
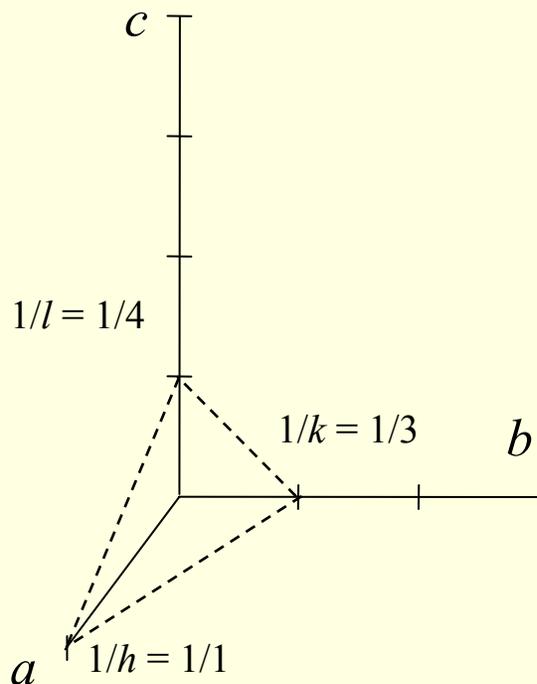
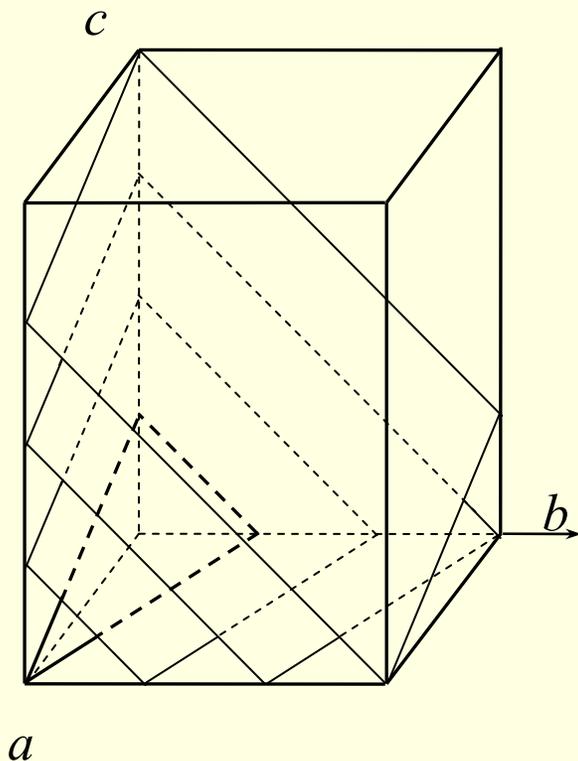
Суперпозиция «белого» спектра и спектра характеристического излучения.

Таким образом, кристалл облучается тремя длинами волн, отвечающих K_β -линии и $K_{\alpha 1,2}$ -линиям.

Анод		Длины волн, \AA		
материал	Z	$K_{\alpha 2}$	$K_{\alpha 1}$	K_β
Cr	24	2.2936	2.2897	2.0848
Fe	26	1.9399	1.9360	1.7566
Co	27	1.7928	1.7889	1.6206
Ni	28	1.6617	1.6579	1.5001
Cu	29	1.5443	1.5405	1.3922
Mo	42	0.7135	0.7093	0.6323

Структура дифракционной решетки и элементарная теория дифракции

Семейства кристаллографических плоскостей (hkl)



(100)

Индексы Вейса (pqr):

$$p:q:r = 1/1 : 1/0 : 1/0 = 1 : \infty : \infty$$

$$p:q:r = 1/1 : 1/3 : 1/4 = 12 : 4 : 3$$

Индексы Миллера (hkl):

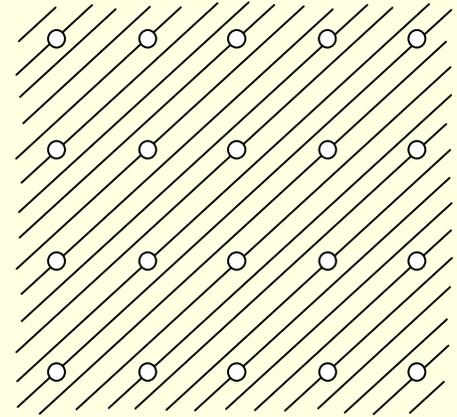
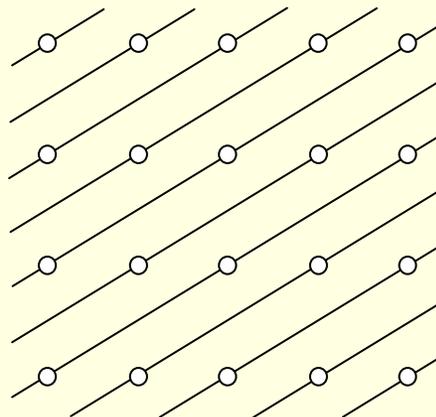
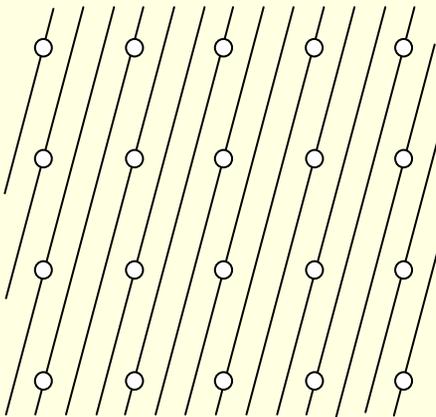
$$h:k:l = 1/p : 1/q : 1/r = 1 : 0 : 0$$

$$h:k:l = 1/(1/1) : 1/(1/3) : 1/(1/4) = 1 : 3 : 4$$

Структура дифракционной решетки и элементарная теория дифракции

дифракции

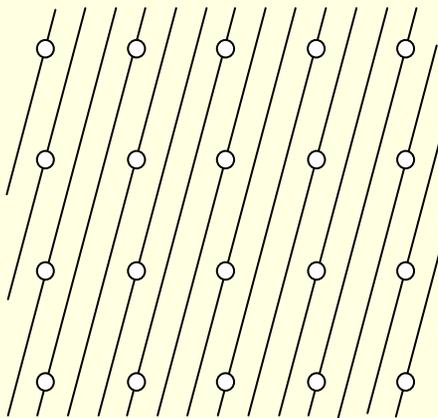
Определение индексов Миллера кристаллографических плоскостей (hkl)



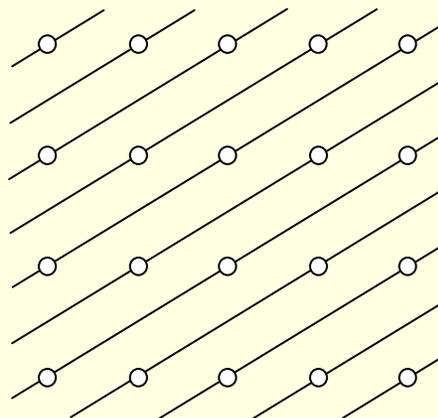
Определите индексы Миллера семейств плоскостей

Структура дифракционной решетки и элементарная теория дифракции

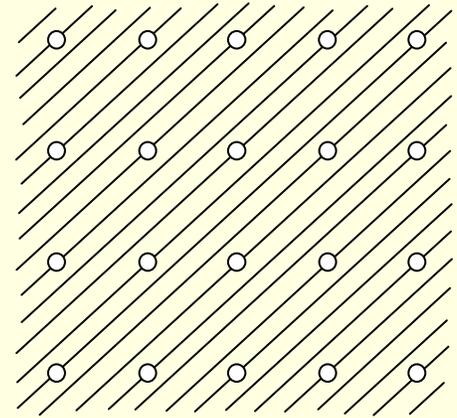
Определение индексов Миллера кристаллографических плоскостей (hkl)



(130)



(210)

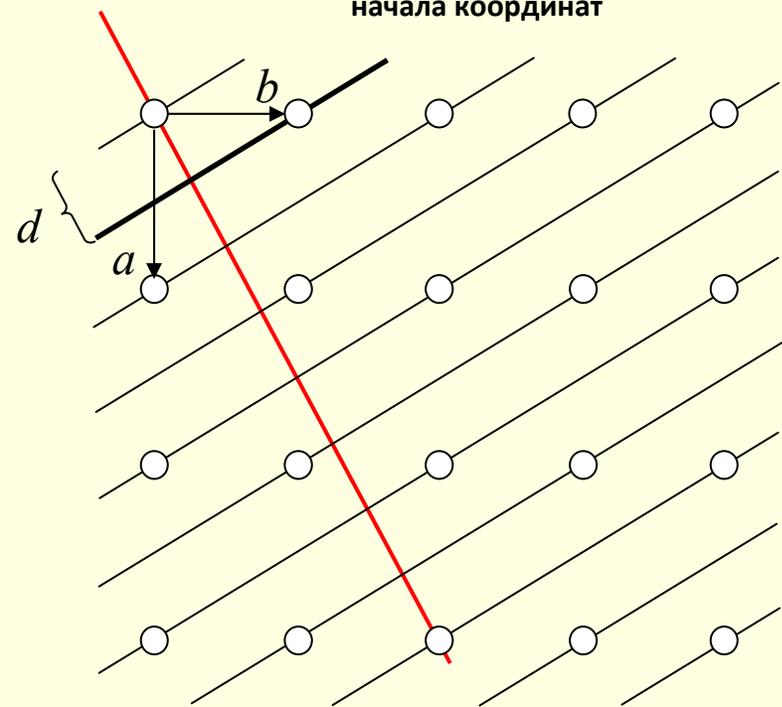


(430)

Структура дифракционной решетки и элементарная теория дифракции

1-я плоскость семейства от начала координат

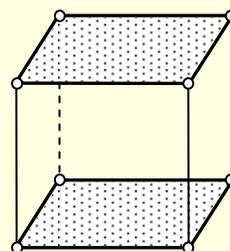
Межплоскостное расстояние



(210)

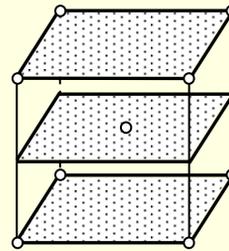
Межплоскостное расстояние (d) – расстояние от начала координат до первой плоскости семейства. Все плоскости одного семейства (hkl) отстоят друг от друга на величину d .

P



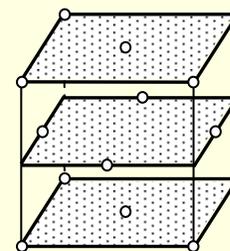
$$d_{100} = a$$

I

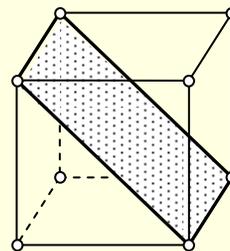


$$d_{200} = \frac{a}{2}$$

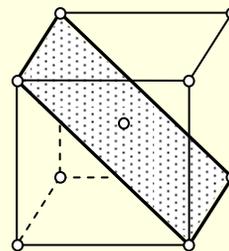
F



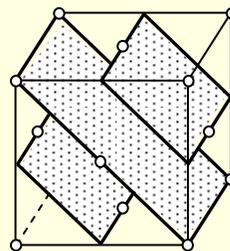
$$d_{200} = \frac{a}{2}$$



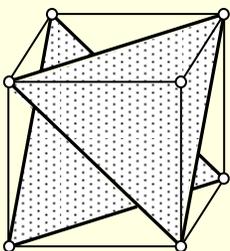
$$d_{110} = \frac{a}{\sqrt{2}}$$



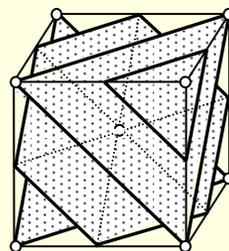
$$d_{110} = \frac{a}{\sqrt{2}}$$



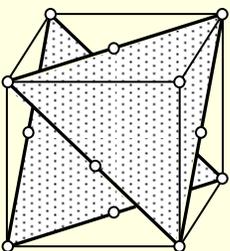
$$d_{220} = \frac{a}{2\sqrt{2}}$$



$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$



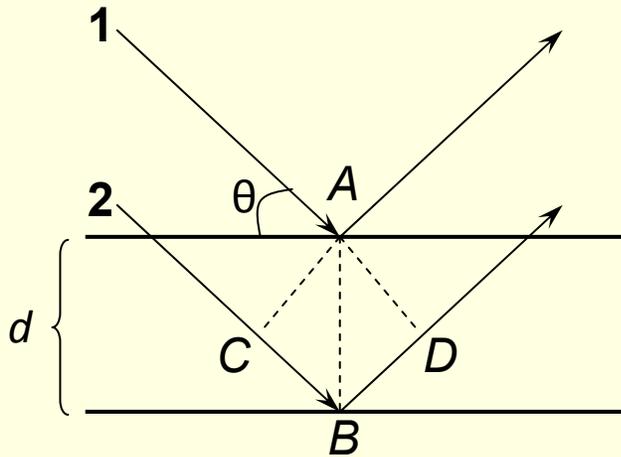
$$d_{222} = \frac{a}{2\sqrt{3}}$$



$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

Структура дифракционной решетки и элементарная теория дифракции

Уравнение Вульфа – Брэгга



- 1) Из геометрического построения: луч 2 запаздывает относительно луча 1 на расстояние $(CB + BD)$ – это разность хода двух лучей.

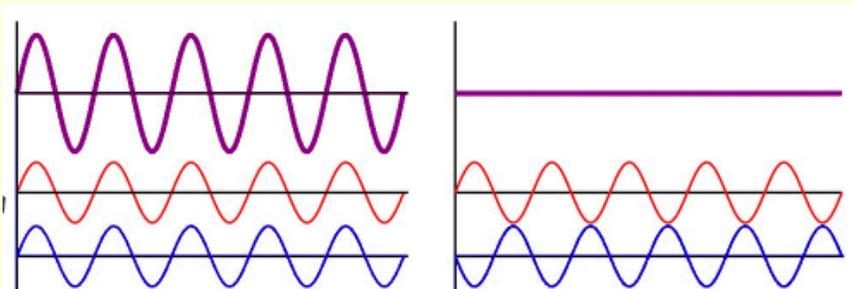
$$\Delta = 2CB = 2 AB \sin \theta$$

- 2) Из физики: условие возникновения дифракционного максимума - **разность хода двух лучей равна целому числу длин волн.**

$$\Delta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

Результат интерференции двух волн

Максимумы есть **Максимумов нет**

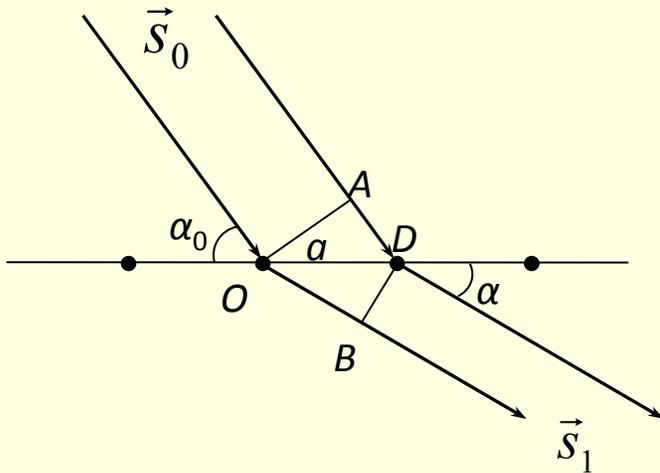


$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Уравнение Вульфа – Брэгга определяет условие возникновения дифракционного максимума в зависимости от угла дифракции (θ).

Структура дифракционной решетки и элементарная теория дифракции

Уравнения Лауэ



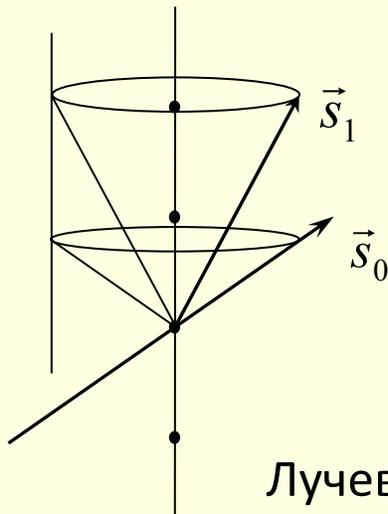
Пусть на линейный ряд зарядов с периодом трансляции a в направлении \vec{s}_0 падает плоская монохроматическая волна рентгеновского излучения.

Для рассеянного излучения от соседних зарядов в направлении \vec{s}_1 получим разность хода:

$$\Delta = OB - DA = a \cos(\hat{a}\vec{s}_1) - a \cos(\hat{a}\vec{s}_0) = a(\cos \alpha - \cos \alpha_0)$$

Условие возникновения максимума:

$$a \cos(\hat{a}\vec{s}_1) - a \cos(\hat{a}\vec{s}_0) = H\lambda \quad (H = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$



Лучевые поверхности дифрагированных лучей – однополостные коаксиальные конусы.

Структура дифракционной решетки и элементарная теория дифракции

Уравнения Лауэ

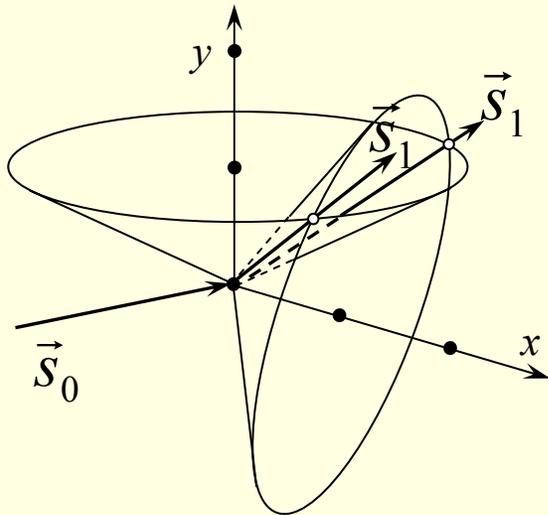
Аналогичные соображения – для двумерного и трехмерного случаев.

Условия возникновения максимума:

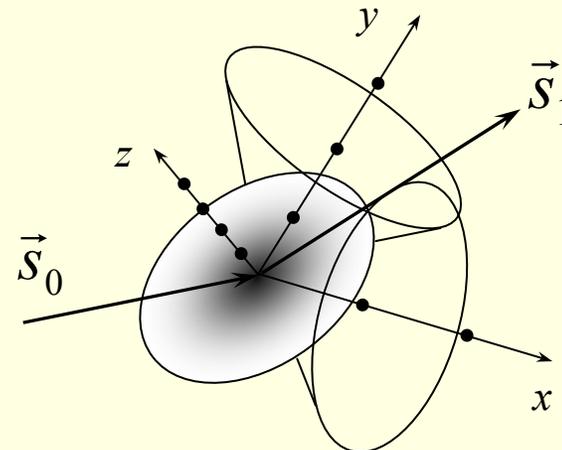
$$a \cos(\vec{a}\hat{s}_1) - a \cos(\vec{a}\hat{s}_0) = H\lambda \quad (H = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

$$b \cos(\vec{b}\hat{s}_1) - b \cos(\vec{b}\hat{s}_0) = K\lambda \quad (K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

$$c \cos(\vec{c}\hat{s}_1) - c \cos(\vec{c}\hat{s}_0) = L\lambda \quad (L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$



(a)



Структура дифракционной решетки и элементарная теория дифракции

Связь уравнения Вульфа – Брэгга с уравнениями Лауэ,
связь индексов Миллера и индексами Лауэ

$$\left[\cos(\hat{x}\hat{s}_1) - \cos(\hat{x}\hat{s}_0) \right]^2 = \frac{n^2 h^2 \lambda^2}{a^2} \quad \left[\cos(\hat{y}\hat{s}_1) - \cos(\hat{y}\hat{s}_0) \right]^2 = \frac{n^2 k^2 \lambda^2}{a^2} \quad \left[\cos(\hat{z}\hat{s}_1) - \cos(\hat{z}\hat{s}_0) \right]^2 = \frac{n^2 l^2 \lambda^2}{a^2}$$

$$\begin{aligned} & \cos^2(\hat{x}\hat{s}_1) + \cos^2(\hat{y}\hat{s}_1) + \cos^2(\hat{z}\hat{s}_1) + \cos^2(\hat{x}\hat{s}_0) + \cos^2(\hat{y}\hat{s}_0) + \cos^2(\hat{z}\hat{s}_0) - \\ & - 2 \cos(\hat{x}\hat{s}_1) \cos(\hat{x}\hat{s}_0) - 2 \cos(\hat{y}\hat{s}_1) \cos(\hat{y}\hat{s}_0) - 2 \cos(\hat{z}\hat{s}_1) \cos(\hat{z}\hat{s}_0) = n^2 \lambda^2 \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}; \end{aligned}$$

$$2 - 2 \cos 2\theta = \frac{n^2 \lambda^2}{d^2}$$

$$2 - 2 \cos^2 \theta + 2 \sin^2 \theta = \frac{n^2 \lambda^2}{d^2}$$

$$4 \sin^2 \theta = \frac{n^2 \lambda^2}{d^2}$$

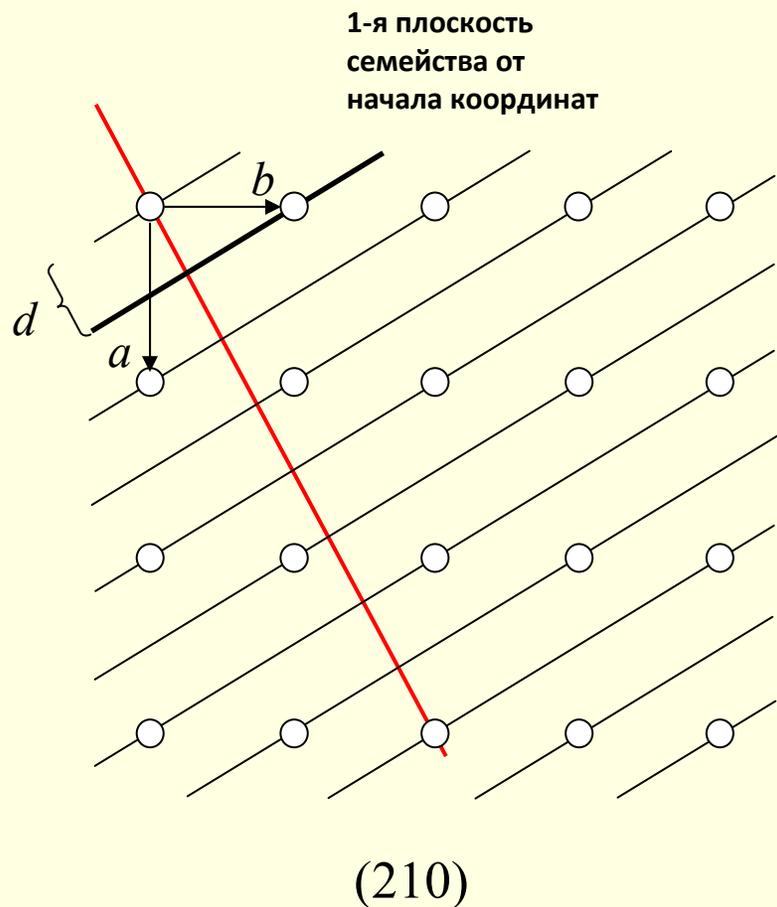
$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Весьма часто принято обозначать индексы интерференции HKL символом hkl , нужно помнить, что индексы семейств плоскостей **всегда записывают в круглых скобках**, а индексы дифракционных отражений – **всегда без скобок**.

$$\begin{aligned} H &= nh; \\ K &= nk; \\ L &= nl. \end{aligned}$$

Структура дифракционной решетки и элементарная теория дифракции

Связь индексов Миллера и индексами Лауэ

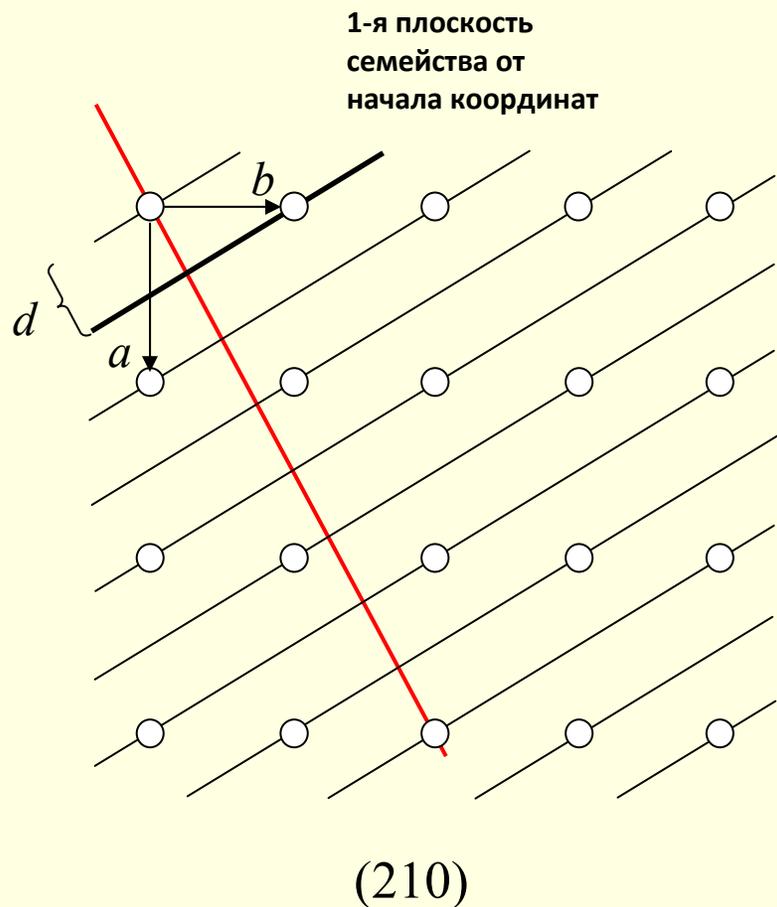


Разделите рефлексы на группы для семейств плоскостей (hkl)

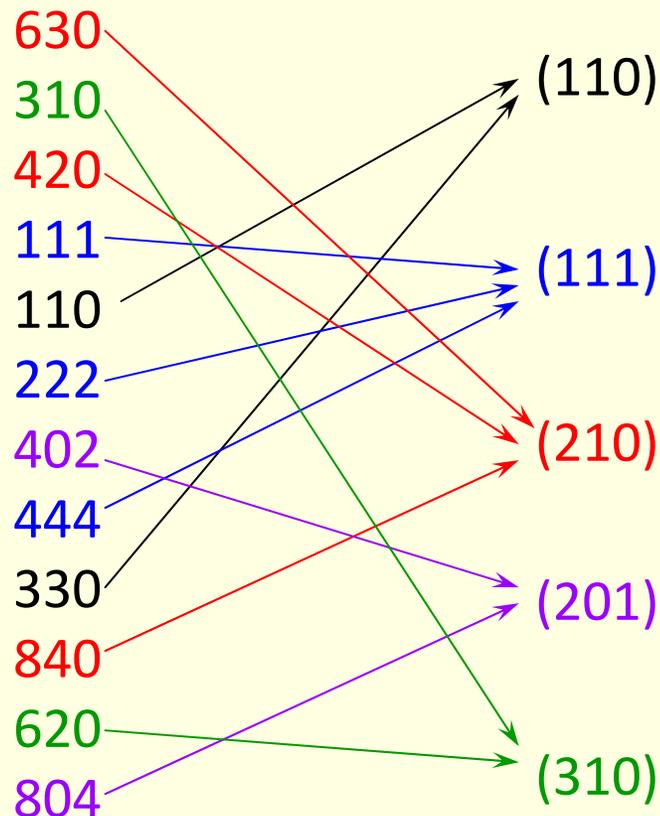
630	
310	(110)
420	
111	
110	(111)
222	
402	(210)
444	
330	(201)
840	
620	
804	(310)

Структура дифракционной решетки и элементарная теория дифракции

Связь индексов Миллера и индексами Лауэ



Разделите рефлексы на группы для семейств плоскостей (hkl)



Структура дифракционной решетки и элементарная теория дифракции

Понятие обратной решетки и ее векторно-алгебраическое представление

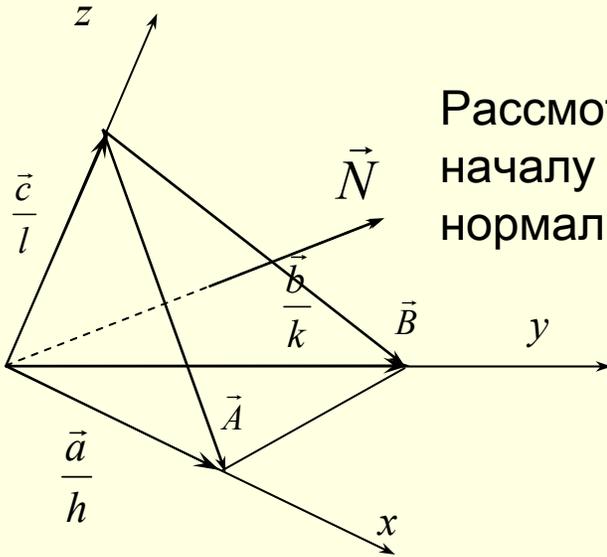
Как мы знаем, пространственная решетка, ортами которой являются три кратчайших некопланарных вектора \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} и векторы вида $\vec{R} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ (где m, n, p – целые числа) характеризуют трансляционную симметрию структуры кристалла.

Можно показать, что пространственной решетке, называемой также **прямой решеткой**, ставится в соответствие иная решетка.

Хорошо известно, что положение каждой плоскости может быть однозначно охарактеризовано направлением ее нормали. При этом если определить длину нормали так, чтобы она была пропорциональной обратной величине межплоскостного расстояния соответствующих плоскостей, то точки на концах нормалей, проведенных из общего начала, сформируют **обратную решетку**.

Структура дифракционной решетки

Понятие обратной решетки и ее векторно-алгебраическое представление



Рассмотрим плоскость семейства (hkl) , ближайшую к началу координат, и напишем условие для направления нормали \vec{N} к этой плоскости.

Нормаль должна быть перпендикулярна двум непараллельным прямым, лежащим в плоскости (hkl) . Выберем в качестве таких двух прямых векторы

$$\vec{A} = \frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{c}}{l} \quad \vec{B} = \frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{c}}{l}$$

Направление нормали совпадает с векторным произведением

$$\vec{A} \times \vec{B} = \left(\frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{c}}{l} \right) \times \left(\frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{c}}{l} \right) = \left(\frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{c}}{l} \right) \times \left(\frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{c}}{l} \right) = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{hk} + \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{kl} + \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{lh}$$

Пронормируем, домножив на $\frac{hkl}{\vec{a}(\vec{b} \times \vec{c})}$

**Вектор
обратной
решетки**

$$\vec{H} = \frac{(\vec{a} \times \vec{b}) hkl}{Vhk} + \frac{(\vec{b} \times \vec{c}) hkl}{Vkl} + \frac{(\vec{c} \times \vec{a}) hkl}{Vlh} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

Структура дифракционной решетки и элементарная теория дифракции

Понятие обратной решетки и ее векторно-алгебраическое представление

Соотношение взаимности ортов прямой и обратной решеток записано в виде единичной матрицы ниже.

	\vec{a}^*	\vec{b}^*	\vec{c}^*
\vec{a}	1	0	0
\vec{b}	0	1	0
\vec{c}	0	0	1

Для скалярных произведений векторов прямой и обратной решеток справедливы следующие соотношения:

$$\vec{a}\vec{a}^* = \vec{b}\vec{b}^* = \vec{c}\vec{c}^* = 1$$

$$\vec{a}\vec{b}^* = \vec{a}\vec{c}^* = \vec{b}\vec{a}^* = \vec{b}\vec{c}^* = \vec{c}\vec{a}^* = \vec{c}\vec{b}^* = 0$$

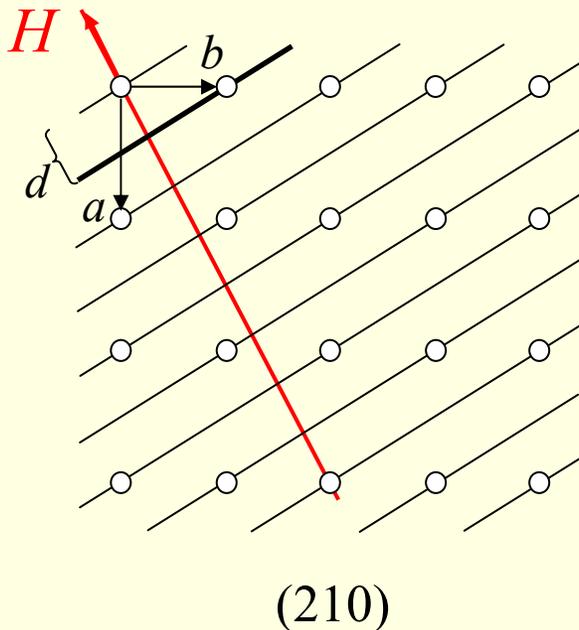
Вектор a^* перпендикулярен векторам b и c , и т.п.

Отсюда следует, что обратная решетка ориентирована по отношению к прямой решетке определенным образом и зависит от метрических соотношений параметров прямой решетки. Длины векторов обратной решетки можно выразить через длины векторов прямой решетки исходя из соотношений взаимности.

Структура дифракционной решетки и элементарная теория дифракции

Связь вектора обратной решетки и межплоскостного расстояния

1. Вектор обратной решетки \vec{H} всегда перпендикулярен семейству кристаллографических плоскостей (hkl) прямой решетки кристалла.
2. Длина вектора \vec{H} равна обратной величине межплоскостного расстояния d .

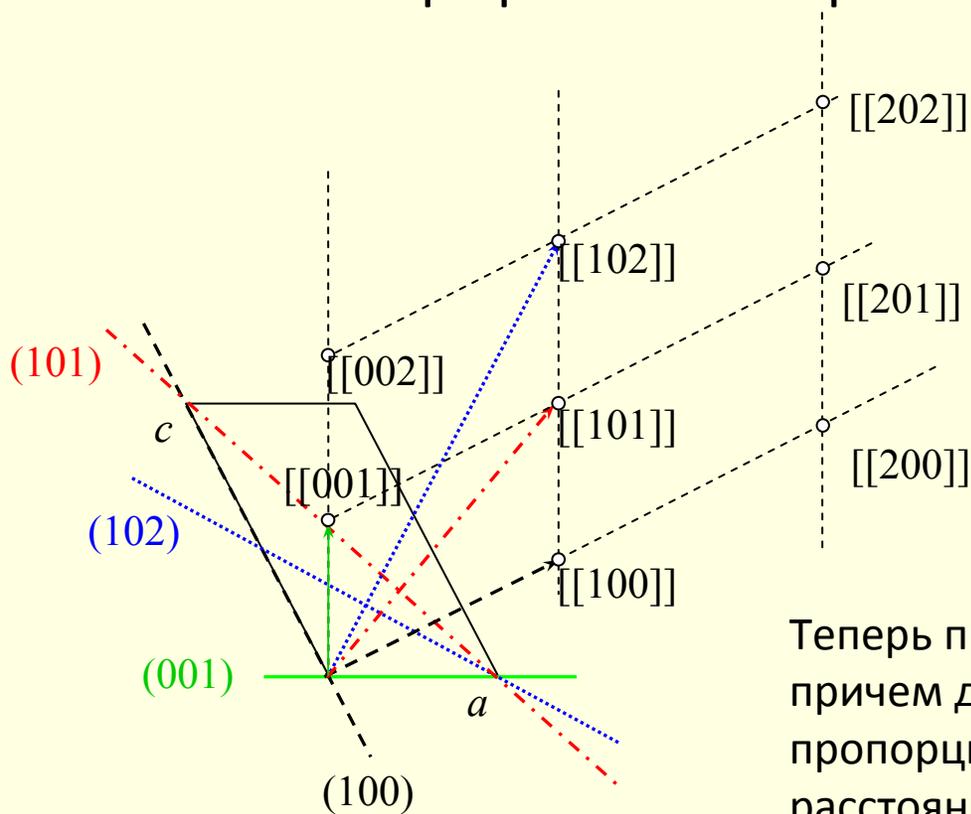


$$\frac{1}{H} = d_{hkl}$$

Структура дифракционной решетки

Графический образ обратной решетки

Для лучшего понимания графического начертания обратной решетки рассмотрим проекцию моноклинной ячейки на плоскость ac , ось b направлена перпендикулярно плоскости чертежа (рис.). Проведем четыре различных плоскости типа $(h0l)$ так, чтобы их нормали лежали в плоскости чертежа.

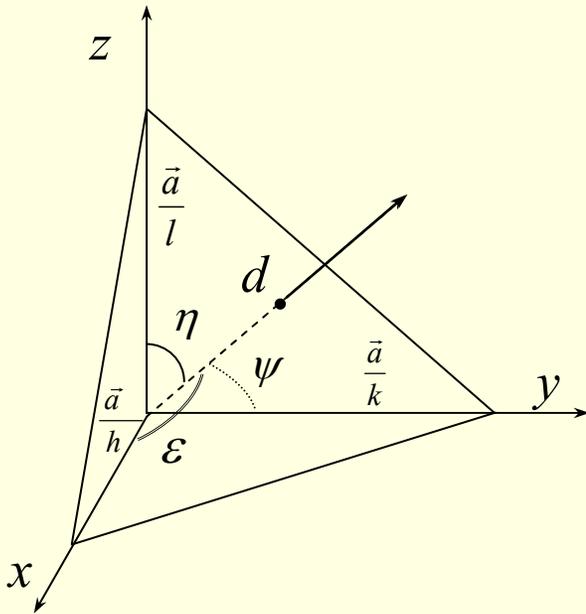


Теперь проведем нормали к каждой плоскости, причем длина каждой нормали будет обратно пропорциональной величине межплоскостного расстояния. В результате получим набор точек, которые будут узлами обратной решетки.

Важно уяснить, что каждой плоскости (hkl) прямой решетки отвечает узел $[[hkl]]^*$ обратной решетки, а поскольку обе решетки являются взаимными, то такое же соответствие имеет место между узлами прямой решетки $[[hkl]]$ и плоскостями обратной решетки $(hkl)^*$.

Квадратичные формы

Как выглядит функциональная зависимость $d = f(h, k, l, a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$?



Связь между межплоскостным расстоянием d , постоянной a и символами (hkl) для кристалла кубической сингонии легко получить из рис., если учесть, что величины

$$\frac{hd}{a} = \cos \varepsilon \quad \frac{kd}{a} = \cos \psi \quad \frac{ld}{a} = \cos \eta$$

направляющие косинусы вектора d

$$\cos^2 \varepsilon + \cos^2 \psi + \cos^2 \eta = 1$$

Тогда квадратичная форма для кубической сингонии будет иметь вид

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

Такой вывод прост для ортогональной системы, для косоугольных – не очень. ☺

Квадратичные формы

Использование обратной решетки для вывода квадратичных форм

$$\vec{H}\vec{H} = H^2 = \frac{1}{d^2}$$

$$\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

$$\frac{1}{d^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* + 2hla^*c^*\cos\beta^* + 2klb^*c^*\cos\alpha^*$$

Основная задача, которая стоит перед нами при отыскании выражения квадратичной формы, заключается в необходимости выразить параметры обратной решетки через параметры прямой решетки.

Квадратичные формы

Использование обратной решетки для вывода квадратичных форм

$$\frac{1}{d^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^*\cos \gamma^* + 2hla^*c^*\cos \beta^* + 2klb^*c^*\cos \alpha^*$$

Кубическая сингония

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$V = a^3$$

$$a^* = b^* = c^* = \frac{1}{a}$$

$$\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$$

Тетрагональная сингония

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$V = a^2 c$$

$$a^* = b^* = \frac{1}{a}; c^* = \frac{1}{c}$$

$$\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$$

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

Квадратичные формы

Использование обратной решетки для вывода квадратичных форм

$$\frac{1}{d^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^*\cos \gamma^* + 2hla^*c^*\cos \beta^* + 2klb^*c^*\cos \alpha^*$$

Кубическая сингония

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$V = a^3$$

$$a^* = b^* = c^* = \frac{1}{a}$$

$$\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$$

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

Тетрагональная сингония

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$V = a^2 c$$

$$a^* = b^* = \frac{1}{a}; c^* = \frac{1}{c}$$

$$\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Квадратичные формы

Использование обратной решетки для вывода квадратичных форм
Гексагональная сингония

$$\frac{1}{d^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* + 2hla^*c^*\cos\beta^* + 2klb^*c^*\cos\alpha^*$$

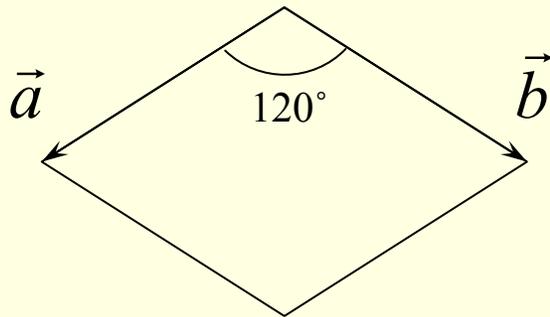
$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$$

$$V = a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$a^* = b^* = ?; c^* = ?$$

$$\alpha^* = \beta^* = ?; \gamma^* = ?$$



	\vec{a}^*	\vec{b}^*	\vec{c}^*
\vec{a}	1	0	0
\vec{b}	0	1	0
\vec{c}	0	0	1

$$\vec{a}\vec{a}^* = \vec{b}\vec{b}^* = \vec{c}\vec{c}^* = 1$$

$$\vec{a}\vec{b}^* = \vec{a}\vec{c}^* = \vec{b}\vec{a}^* =$$

$$= \vec{b}\vec{c}^* = \vec{c}\vec{a}^* = \vec{c}\vec{b}^* = 0$$

Квадратичные формы

Использование обратной решетки для вывода квадратичных форм
Гексагональная сингония

$$\frac{1}{d^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^*\cos \gamma^* + 2hla^*c^*\cos \beta^* + 2klb^*c^*\cos \alpha^*$$

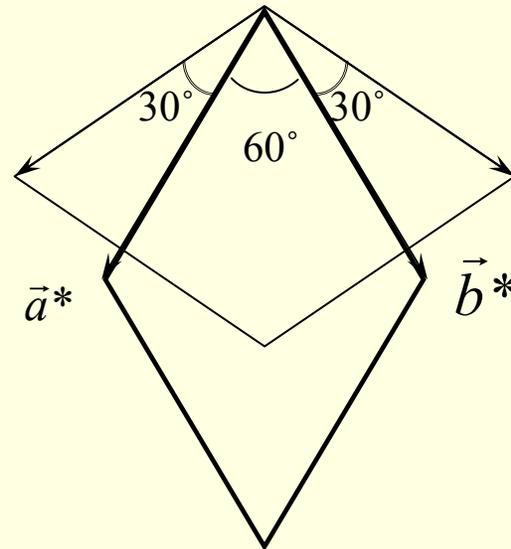
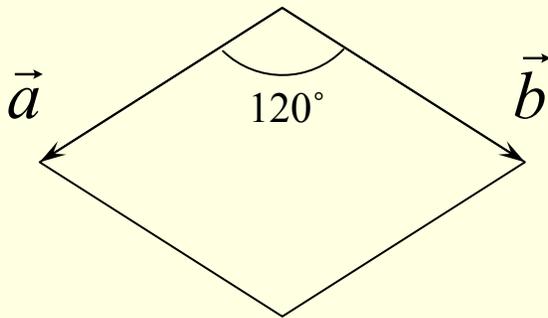
$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$$

$$V = a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$a^* = b^* = \frac{2}{a\sqrt{3}}; c^* = \frac{1}{c}$$

$$\alpha^* = \beta^* = 90^\circ; \gamma^* = 60^\circ$$



Квадратичные формы

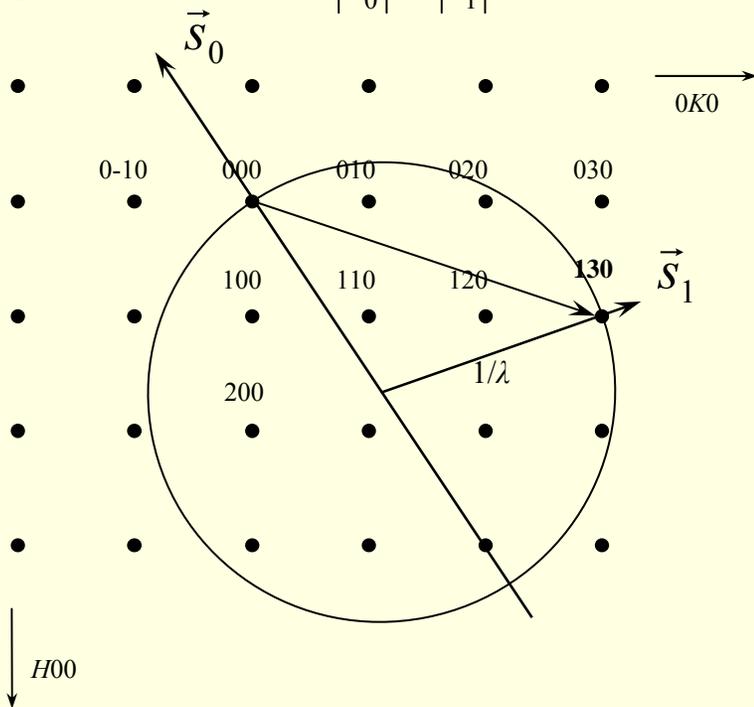
Параметры прямой решетки	Параметры обратной решетки	Квадратичная форма
Кубическая сингония		
$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V = a^3$	$a^* = b^* = c^* = \frac{1}{a}$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Тетрагональная сингония		
$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V = a^2 c$	$a^* = b^* = \frac{1}{a}; c^* = \frac{1}{c}$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Гексагональная сингония		
$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$ $V = a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2}$	$a^* = b^* = \frac{2}{a\sqrt{3}}; c^* = \frac{1}{c}$ $\alpha^* = \beta^* = 90^\circ; \gamma^* = 60^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$

Элементарная теория дифракции

Геометрическая интерпретация условия дифракции, сфера Эвальда

Интерпретация условий дифракции по Лауэ может быть дана в геометрической форме с помощью построения Эвальда.

Для этого в обратной решетке выбирают узел, принятый за начало координат, далее рассматривают первичный луч, проходящий через этот узел и в направлении, обратном направлению первичного пучка лучей откладывают отрезок длины $|\vec{s}_0| = |\vec{s}_1| = 1/\lambda$. Величина $1/\lambda$ будет радиусом сферы Эвальда.

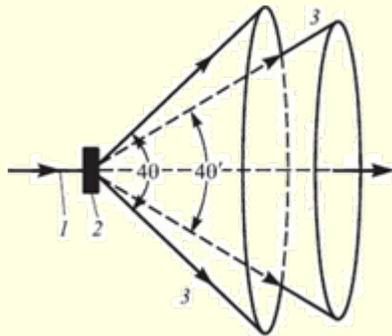


Если какой-либо из узлов обратной решетки попадает на сферу Эвальда, то именно на нем будет происходить рассеяние первичного пучка рентгеновских лучей и будет возникать дифракционное отражение.

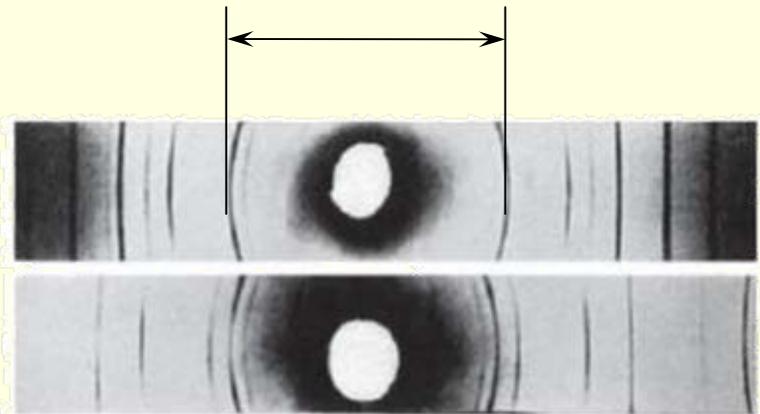
Отражение от узла обратной решетки $[[130]]^*$

Представление и регистрация результата рентгенодифракционного эксперимента

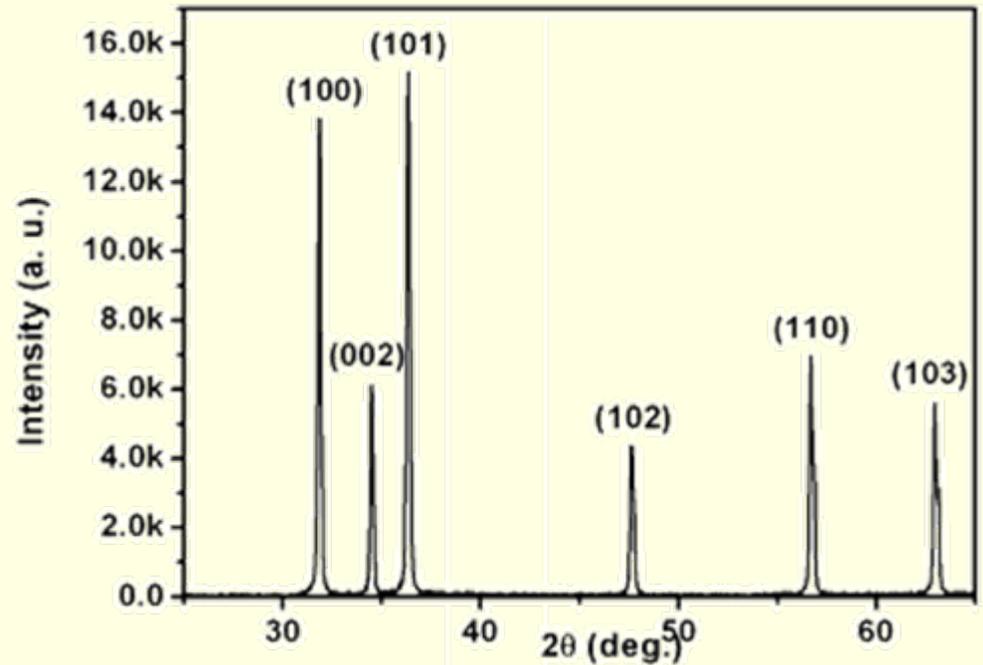
Фотопленка



Интенсивность – «зачерненность» линии
Расстояние между дугами $\sim 2\theta$



Цифровой вариант



Зависимость интенсивности отражений от угла дифракции.

Дифрактограмма - это не СПЕКТР!!!

Хранение структурной информации

На настоящий момент расшифровано огромное число кристаллических структур (определены параметры элементарной ячейки, заселенности позиций и тип атомов, их координаты и прочие параметры), поэтому естественно задаться вопросом – где и как хранится весь этот обширнейший массив экспериментальных данных?

Основным и наиболее исчерпывающим по своему содержанию форматом хранения структурной информации являются файлы с расширением *.cif* (сокр. от *crystallographic information file*). Эти файлы содержат структурную информацию получаемую методом рентгеноструктурного анализа при исследовании монокристаллов.

Хранение структурной информации

Базы данных

- **Открытая кристаллографическая база данных (COD, Crystallographic Open Database)**, является бесплатной и содержит структурную информацию по основным неорганическим и органическим соединениям. Следует быть очень внимательным при выборе данного структурного банка в связи с тем, что многие файлы *.cif* в нем являются неполными. <http://www.crystallography.net/cod>
- **Банк структурных данных American Mineralogist (The American Mineralogist Crystal Structure Database)** содержит в основном структурную информацию по минералам и некоторым их аналогам неорганических синтетических соединений. Данные базы находятся в открытом доступе. <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>
- **Структурная база Минкрисст** создана усилиями сотрудников Института экспериментальной минералогии РАН и содержит также значительную часть структурной информации по минералам. Данные базы находятся в открытом доступе. Не содержит файлов *.cif*. <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/index.php>
- **Кембриджский банк структурных данных (CCDC, Cambridge Crystallographic Data Centre)** в основном фокусирует внимание на хранении информации (*.cif*-файлы) по металлоорганическим и органическим соединениям. Полный доступ в банк ограничен и является платным. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>

Хранение структурной информации

Базы данных

- **Открытая кристаллографическая база данных (COD, Crystallographic Open Database)**, является бесплатной и содержит структурную информацию по основным неорганическим и органическим соединениям. Следует быть очень внимательным при выборе данного структурного банка в связи с тем, что многие файлы *.cif* в нем являются неполными. <http://www.crystallography.net/cod>
- **Банк структурных данных American Mineralogist (The American Mineralogist Crystal Structure Database)** содержит в основном структурную информацию по минералам и некоторым их аналогам неорганических синтетических соединений. Данные базы находятся в открытом доступе. <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>
- **Структурная база Минкрисст** создана усилиями сотрудников Института экспериментальной минералогии РАН и содержит также значительную часть структурной информации по минералам. Данные базы находятся в открытом доступе. Не содержит файлов *.cif*. <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/index.php>
- **Кембриджский банк структурных данных (CCDC, Cambridge Crystallographic Data Centre)** в основном фокусирует внимание на хранении информации (*.cif*-файлы) по металлоорганическим и органическим соединениям. Полный доступ в банк ограничен и является платным. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>

Хранение структурной информации

Базы данных

- **База данных по структурам неорганических соединений (ICSD, Inorganic Crystal Structural Database)** также содержит файлы .cif с полной структурной информацией по обширному числу как природных, так и синтетических неорганических соединений. является чрезвычайно полезной в работе также, как и Кембриджская база данных. Около 20% информации раздается бесплатно, полная подписка является платной. <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>
- **Порошковая база данных (PDF, Powder Diffraction File)** от ICDD (International Center for Diffraction Data). Распространяется по подписке. <http://www.icdd.com/pdfsearch/>.
- **Структурная база Пирсона (Pearson's Crystal Data)** имеет в своем составе структурную информацию по неорганическим соединениям и, главным образом, по интерметаллидам. Является платной. https://www.asminternational.org/search/-/journal_content/56/10192/6382084/DATABASE
- **Собрание структурной информации издательства Шпрингер (Springer Materials)**. В базе собраны разнообразные по качеству файлы структурной информации, доступна по платной подписке. <https://materials.springer.com/>
- **Банк структурных данных белков (PDB, Protein Data Base)** содержит структурную информацию по белкам и нуклеиновым кислотам. <https://www.rcsb.org/>

Хранение структурной информации

Пример файла .cif из ICSD

В первом разделе файла приводится справочная информация о появлении структурных данных в базе *ICSD*.

data_20838-ICSD

#©2014 by Fachinformationszentrum Karlsruhe, and the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States. All rights reserved.

_database_code_ICSD **20838**
_audit_creation_date **1985/03/06**
_audit_update_record **2006/04/01**
_chemical_name_systematic **'Discandium Tris(molybdate)'**
_chemical_formula_structural **'Sc₂ (Mo O₄)₃'**
_chemical_formula_sum **'Mo₃ O₁₂ Sc₂'**
_publ_section_title

;
The structure with corundum-like frameworks ((M₂(EO₄)₃)₃ the structure of scandium molybdate

;

Хранение структурной информации

Пример файла .cif из ICSD

Второй раздел содержит информацию о ссылке на литературный источник, параметрах элементарной ячейки, пространственной группе и *R*-факторе, который тем меньше, чем точнее определены структурные характеристики. Как понятно из написанного ниже, первая публикация была издана в отечественном журнале Кристаллография (1981), Т. 26, стр. 38-43, авторы Ефремов В.А., Лазоряк Б.И., Трунов В.К.

```
loop_
_citation_id
_citation_journal_abbrev
_citation_year
_citation_journal_volume
_citation_page_first
_citation_page_last
_citation_journal_id_ASTM
primary Kristallografiya 1981 26 72 81 KRISAJ
2 'Soviet Physics, Crystallography (= Kristallografiya)' 1981 26 38 43 SPHCA6
3 'Golden Book of Phase Transitions, Wroclaw' 2002 1 1 123 GBOPT5
_publ_author_name
;
Efremov, V.A.; Lazoryak, B.I.; Trunov, V.K.;
_cell_length_a      13.242(2)
_cell_length_b      9.544(2)
_cell_length_c      9.637(2)
_cell_angle_alpha   90.
_cell_angle_beta    90.
_cell_angle_gamma   90.
_cell_volume        1217.94
_cell_formula_units_Z      4
_symmetry_space_group_name_H-M   'P b c n'
_symmetry_Int_Tables_number      60
_refine_ls_R_factor_all      0.035
```

Хранение структурной информации

Пример файла .cif из ICSD

В третьем разделе приводятся координаты общей правильной системы точек пространственной группы.

```
loop_  
_symmetry_equiv_pos_site_id  
_symmetry_equiv_pos_as_xyz  
1      'x, -y, z+1/2'  
2      '-x+1/2, y+1/2, z'  
3      'x+1/2, y+1/2, -z+1/2'  
4      '-x, -y, -z'  
5      '-x, y, -z+1/2'  
6      'x+1/2, -y+1/2, -z'  
7      '-x+1/2, -y+1/2, z+1/2'  
8      'x, y, z'
```

В четвертом разделе приводится информация о типах атомах, их степенях окисления.

```
loop_  
_atom_type_symbol  
_atom_type_oxidation_number  
Mo6+      6  
O2-       -2  
Sc3+      3
```

Хранение структурной информации

Пример файла .cif из ICSD

Последняя часть файла одна из самых важных, здесь приводится обозначение позиции атома в кристалле (label), неэквивалентные атомы нумеруются цифрами по порядку, например, O1, O2, O3, O4; символ атома (type_symbol); кратность позиции и литера Уайкова (symmetry_multiplicity, Wyckoff_symbol); координаты атома (fract_x, fract_y, fract_z); заселенность позиции (occupancy); атомы водорода (attached_hydrogens), если таковые имеются; параметры теплового смещения атомов (B_iso_or_equiv). Погрешность определения каждой величины записывается цифрой в скобках, например, для координаты x атома молибдена Mo1 имеем $0.14446 \pm 0.00004 \text{ \AA}$ и т.п.

```
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_attached_hydrogens
_atom_site_B_iso_or_equiv
Sc1 Sc3+ 8 d 0.1191(1) 0.2508(2) 0.4655(1) 1. 0 0.455(5)
Mo1 Mo6+ 8 d 0.14446(4) 0.10423(8) 0.11747(6) 1. 0 0.497(8)
O1 O2- 8 d 0.0276(4) 0.1751(8) 0.0753(6) 1. 0 1.71(9)
O2 O2- 8 d 0.1423(6) -.0766(6) 0.0924(6) 1. 0 1.42(8)
O3 O2- 8 d 0.2377(4) 0.1783(8) 0.0121(6) 1. 0 1.62(9)
O4 O2- 8 d 0.1715(4) 0.1389(6) 0.2928(6) 1. 0 1.17(9)
Mo2 Mo6+ 4 c 0 0.52738(9) 0.25 1. 0 0.529(12)
O5 O2- 8 d 0.0874(6) 0.4208(6) 0.3347(6) 1. 0 1.64(7)
O6 O2- 8 d 0.0629(6) 0.6327(8) 0.1302(6) 1. 0 1.71(9)
#End of data_20838-ICSD
```

data_20838-ICSD

#©2014 by Fachinformationszentrum Karlsruhe, and the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States. All rights reserved.

_database_code_ICSD 20838
_audit_creation_date 1985/03/06
_audit_update_record 2006/04/01
_chemical_name_systematic 'Discandium Tris(molybdate)'
_chemical_formula_structural 'Sc2 (Mo O4)3'
_chemical_formula_sum 'Mo3 O12 Sc2'
_publ_section_title

; The structure with corundum-like frameworks ((M2(EO4)3)3
structure of scandium molybdate

;
loop_
_citation_id
_citation_journal_abbrev
_citation_year
_citation_journal_volume
_citation_page_first
_citation_page_last
_citation_journal_id_ASTM
primary Kristallografiya 1981 26 72 81 KRISAJ
2 'Soviet Physics, Crystallography (= Kristallografiya)' 1981 26 38 43 SPHCA6
3 'Golden Book of Phase Transitions, Wroclaw' 2002 1 1 123 GBOPT5
_publ_author_name

; Efremov, V.A.; Lazoryak, B.I.; Trunov, V.K.;

_cell_length_a 13.242(2)
_cell_length_b 9.544(2)
_cell_length_c 9.637(2)
_cell_angle_alpha 90.
_cell_angle_beta 90.
_cell_angle_gamma 90.
_cell_volume 1217.94
_cell_formula_units_Z 4
_symmetry_space_group_name_H-M 'P b c n'
_symmetry_int_tables_number 60
_refine_ls_R_factor_all 0.035

loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
1 'x, -y, z+1/2'
2 '-x+1/2, y+1/2, z'
3 'x+1/2, y+1/2, -z+1/2'
4 '-x, -y, -z'
5 '-x, y, -z+1/2'
6 'x+1/2, -y+1/2, -z'
7 '-x+1/2, -y+1/2, z+1/2'
8 'x, y, z'

loop_
_atom_type_symbol
_atom_type_oxidation_number
Mo6+ 6
O2- -2
Sc3+ 3

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_attached_hydrogens
_atom_site_B_iso_or_equiv

Sc1 Sc3+ 8 d 0.1191(1) 0.2508(2) 0.4655(1) 1. 0 0.455(5)
Mo1 Mo6+ 8 d 0.14446(4) 0.10423(8) 0.11747(6) 1. 0 0.497(8)
O1 O2- 8 d 0.0276(4) 0.1751(8) 0.0753(6) 1. 0 1.71(9)
O2 O2- 8 d 0.1423(6) -0.0766(6) 0.0924(6) 1. 0 1.42(8)
O3 O2- 8 d 0.2377(4) 0.1783(8) 0.0121(6) 1. 0 1.62(9)
O4 O2- 8 d 0.1715(4) 0.1389(6) 0.2928(6) 1. 0 1.17(9)
Mo2 Mo6+ 4 c 0 0.52738(9) 0.25 1. 0 0.529(12)
O5 O2- 8 d 0.0874(6) 0.4208(6) 0.3347(6) 1. 0 1.64(7)
O6 O2- 8 d 0.0629(6) 0.6327(8) 0.1302(6) 1. 0 1.71(9)

#End of data_20838-ICSD