



Гуржий В.В., Кривовичев С.В.

**Введение в
КРИСТАЛЛОХИМИЮ и
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ
АНАЛИЗ**

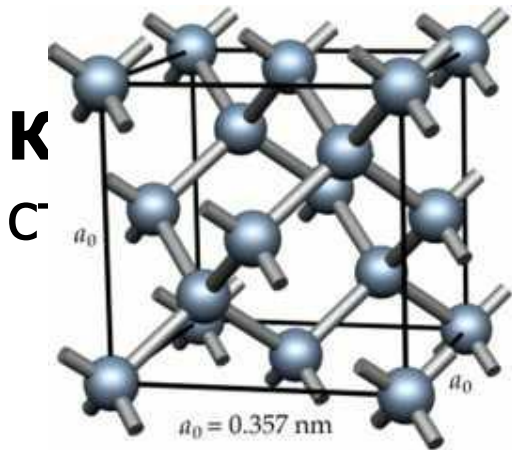
Лекция 1

История кристаллохимии

Кристаллохимия — наука о кристаллических структурах и их связи с природой вещества

Кристаллохимия изучает связь между кристаллическими структурами (расположением атомов) веществ, химическим составом, характером химических связей и свойствами веществ

История кристаллохимии



рия — наука о кристаллографии и свойствах кристаллов



Кристалл — это

- твердое тело, способное в определенных условиях самоограняться
- твердое тело, в котором атомы расположены закономерно, образуя трехмерно-периодическую пространственную укладку – кристаллическую решетку

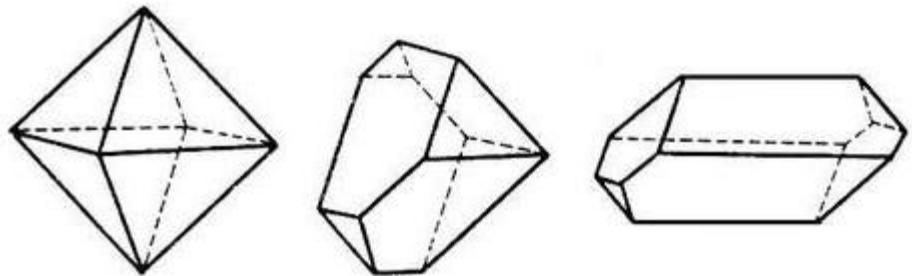
История кристаллохимии



Николаус Стенон
(1638-1687)

Закон постоянства углов (1669):

в кристаллах одного вещества
углы между соответственными
гранями всегда одинаковы



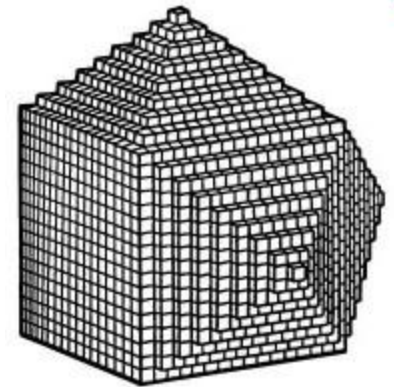
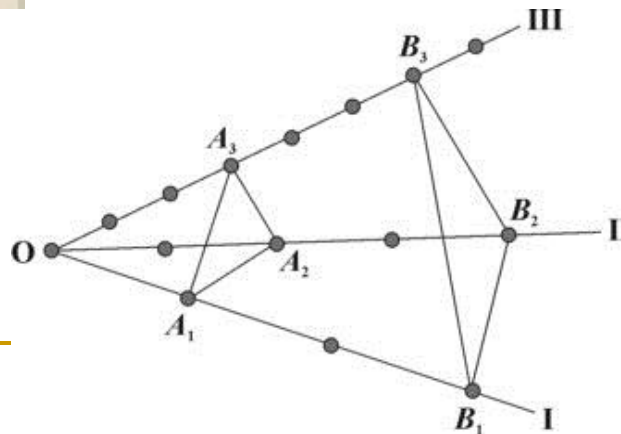
История кристаллохимии



Рене-Жюст Гаюи
(1743-1822)

Положил начало теории
решетчатого строения
кристаллов

Закон рациональности
отношений параметров
граней



История кристаллохимии



Огюст Браве
(1811-1863)

Сингония	Решетки
Триклинная	<i>P</i>
Моноклинная	<i>P</i> <i>C</i>
Ромбическая	<i>P</i> <i>C</i> <i>I</i> <i>F</i>
Тетрагональная	<i>P</i> <i>I</i>
Тригональная, гексагональная	<i>P</i> <i>R</i>
Кубическая	<i>P</i> <i>I</i> <i>F</i>

История кристаллохимии



Евграф Степанович
Федоров (1853-1919)

Вывод 230
пространственных групп
(1891)

Пространственная группа:
совокупность преобразований
симметрии, присущих
кристаллической решётке

История кристаллохимии



Артур Шенфлис
(1853-1928)

Вывод 230
пространственных групп
независимо от Федорова
Е.С. (1891)

История рентгенографии



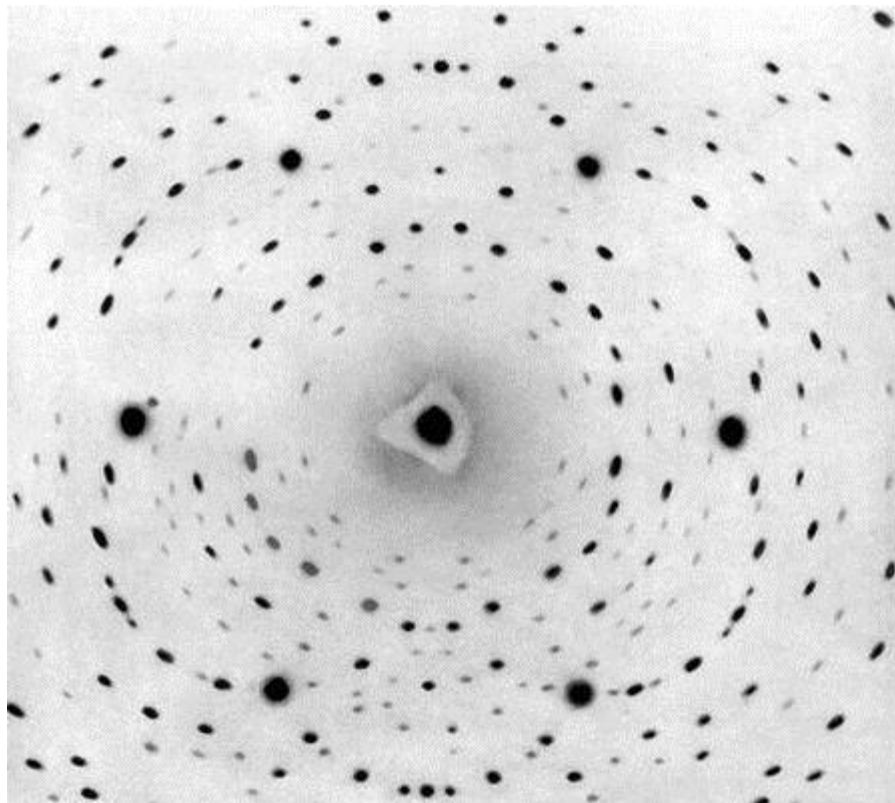
Макс фон Лауэ
(1879-1960)

Открыл дифракцию на кристаллах (1912)

Если рентгеновское излучение является электромагнитными волнами, то кристалл будет вести себя как трехмерная дифракционная решетка

История рентгенографии

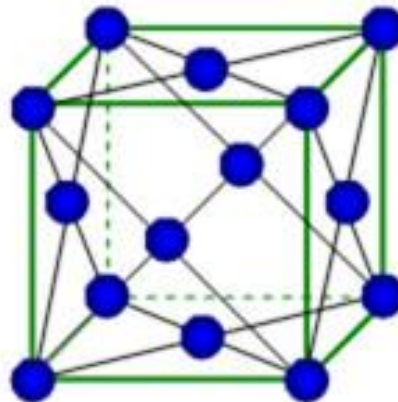
Направив пучок рентгеновских лучей на неподвижный кристалл, Лауэ зарегистрировал на фотопластинке дифракционную картину, которая состояла из большого числа закономерно расположенных пятен. Каждое пятно — след дифракционного луча, рассеянного кристаллом.



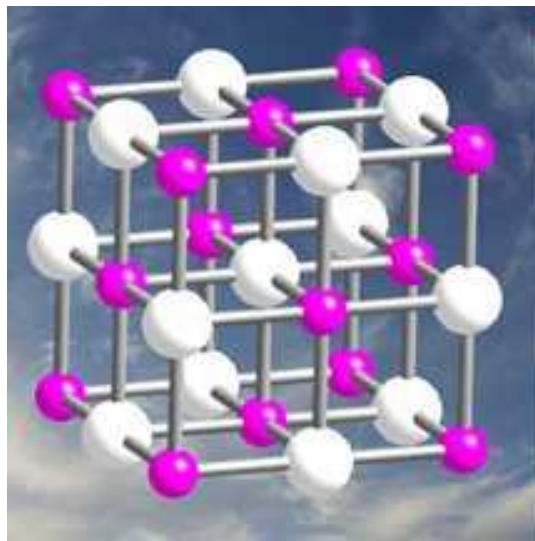
Лауэграмма кристалла берила

История рентгенографии

В 1913 году У. Г. Брэгг и У. Л. Брэгг впервые исследовали атомные структуры простейших кристаллов с помощью рентгеновских дифракционных методов.



Медь - Cu



**Поваренная
соль - NaCl**

История рентгенографии



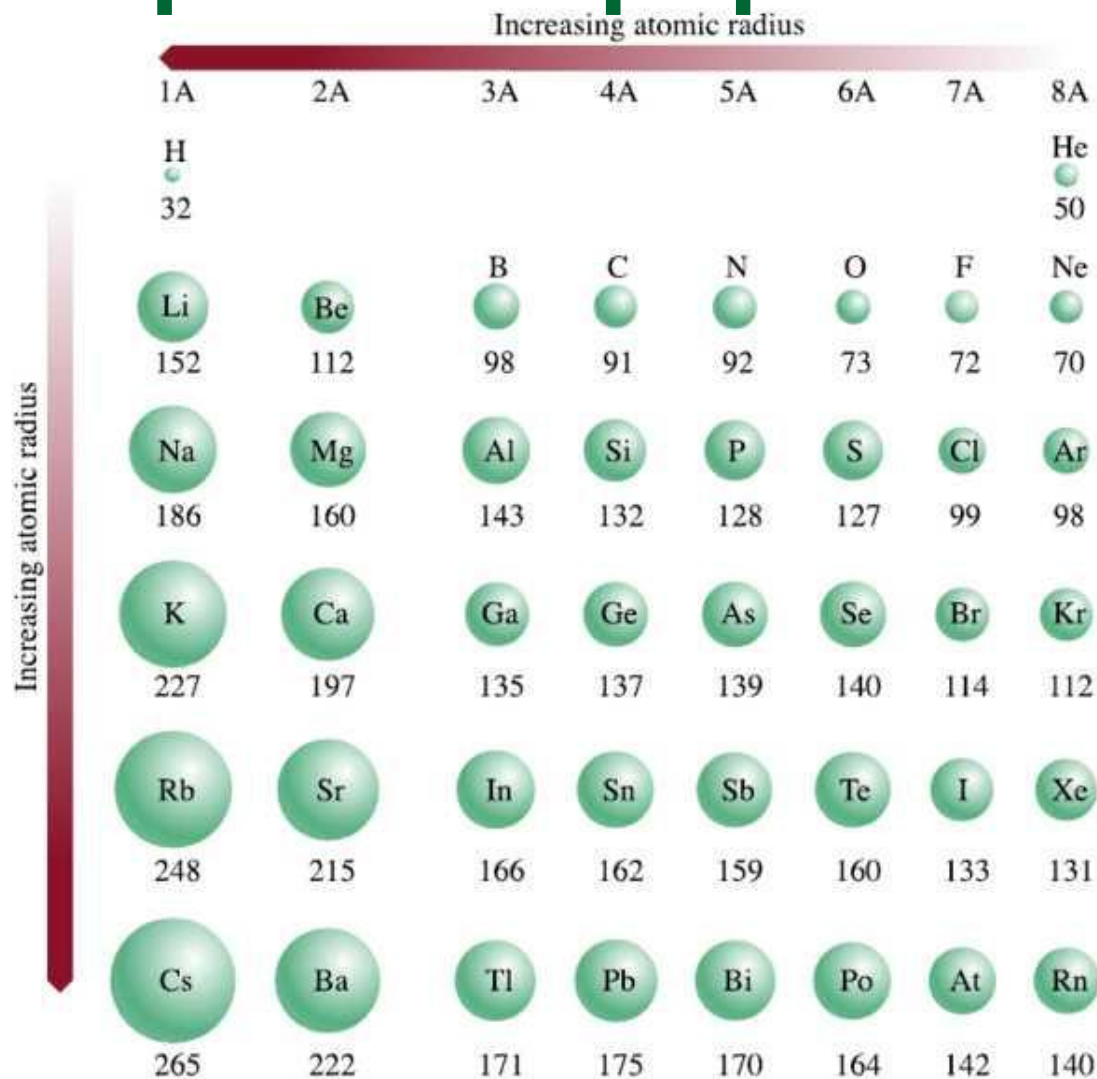
История рентгенографии

К середине 1920-х были расшифрованы структуры более сложных соединений – силикатов.

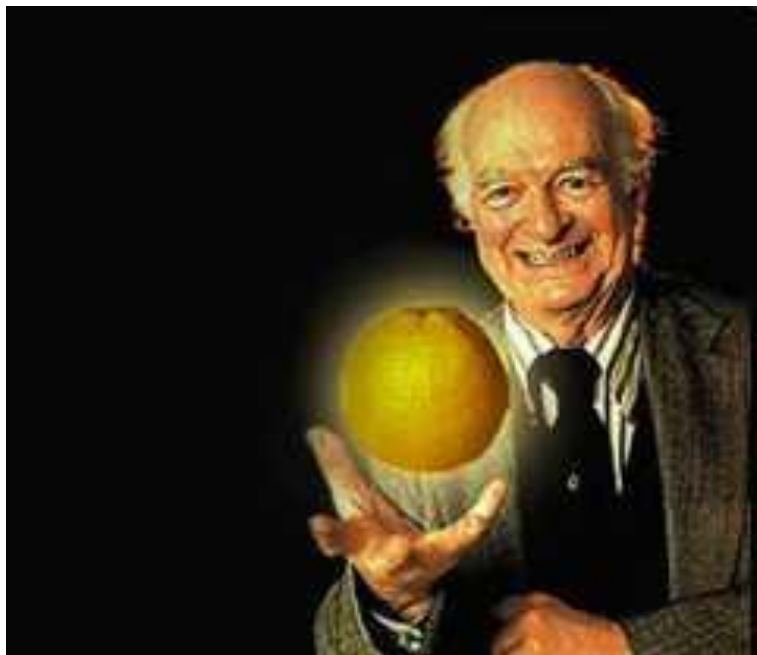
Благодаря работе Бреггов было определено положение атомов, межатомные расстояния.

Это позволило У.Л. Бреггу (сыну) предложить первую систему эффективных радиусов атомов для половины известных тогда элементов

История рентгенографии



История кристаллохимии



**Лайнус Карл Полинг
(1901-1994)**

Учение о химической связи

В 1928 г. выдвинул теорию гибридизации химических связей в ароматических соединениях, которая основывалась на концепции электронных орбиталей.

В 1951 г. обнаружил, что аминокислоты в белках закручены в спираль

История кристаллохимии



Теорема Кеплера:

в трехмерном пространстве плотнейшая упаковка шаров имеет максимальную плотность 74.08%.

(кубическая, гексагональная плотнейшие упаковки и их варианты).

Annals of Mathematics, 162 (2005), 1065–1185

A proof of the Kepler conjecture

By THOMAS C. HALES*

To the memory of László Fejes Tóth

Department of Mathematics

Thomas C. Hales
PhD, Princeton University
Mellon Professor

Representation theory, formal proofs, motivic integration, discrete geometry, honeycombs and foams.

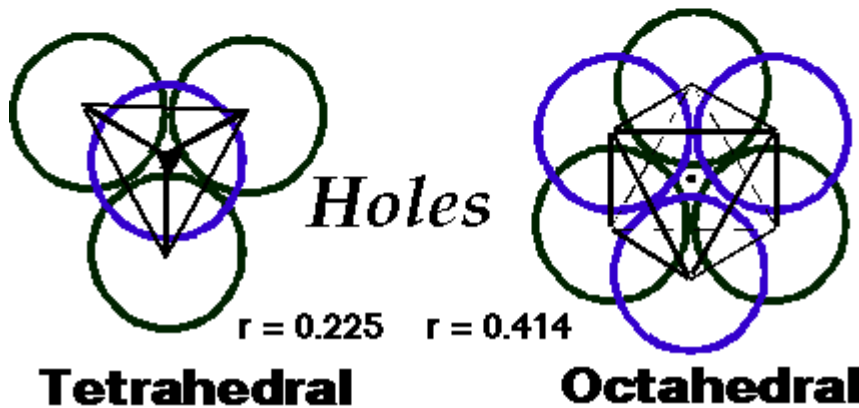
Thackeray 416
412-624-8375

Доказана только в 2005 году!

История кристаллохимии

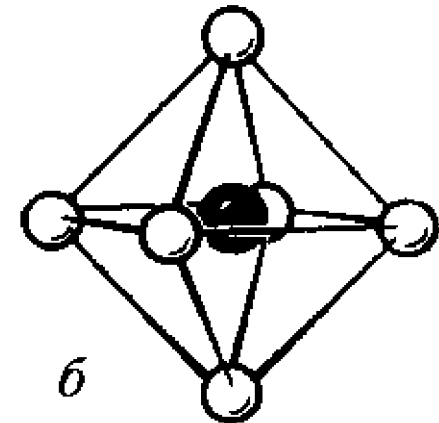
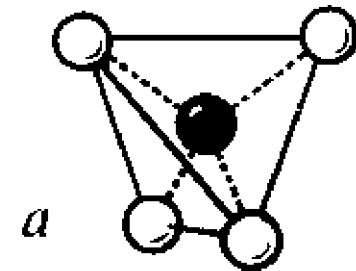
Плотнупакованные слои и плотнейшие упаковки

плотнейшую упаковку
формируют крупные ионы,
и обычно это оказываются
анионы, а мелкие ионы
располагаются в пустотах



Пустоты в упаковках

Тетраэдрические ($2n$)
Октаэдрические (n)



История кристаллохимии

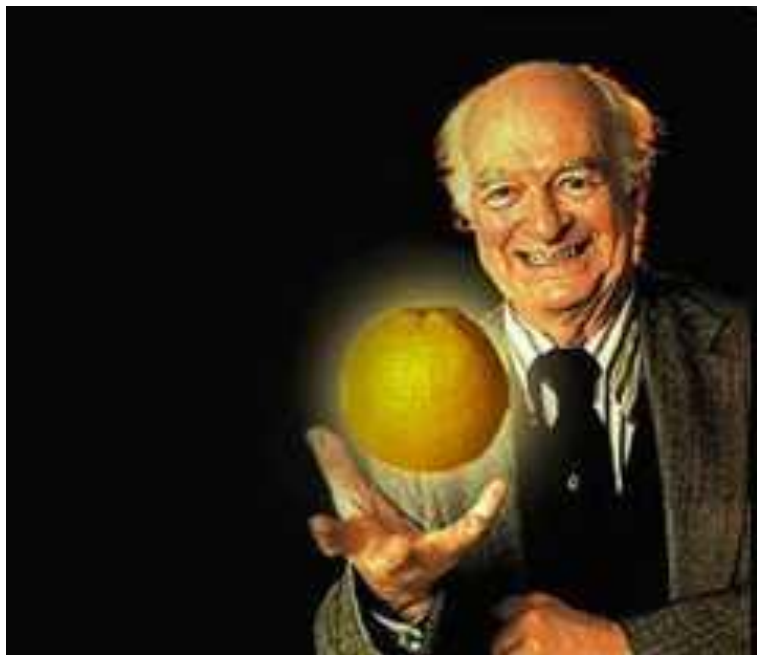


**Лайнус Карл Полинг
(1901-1994)**

Правила Полинга

в плотнейших упаковках
крупные ($R_k/R_a > 0,414$)
катионы располагаются в
октаэдрических пустотах,
меньшие катионы занимают
тетраэдрические позиции
($R_k/R_a = 0,414 - 0,215$)

История кристаллохимии



**Лайнус Карл Полинг
(1901-1994)**

Правила Полинга

в стабильной структуре должен соблюдаться локальный баланс валентностей, то есть сумма валентных усилий (отношение валентности атома к его координационному числу) всех ближайших соседей данного атома должна быть равна или приблизительно равна его собственной валентности.

Нобелевские премии

Х-лучи (Xray)

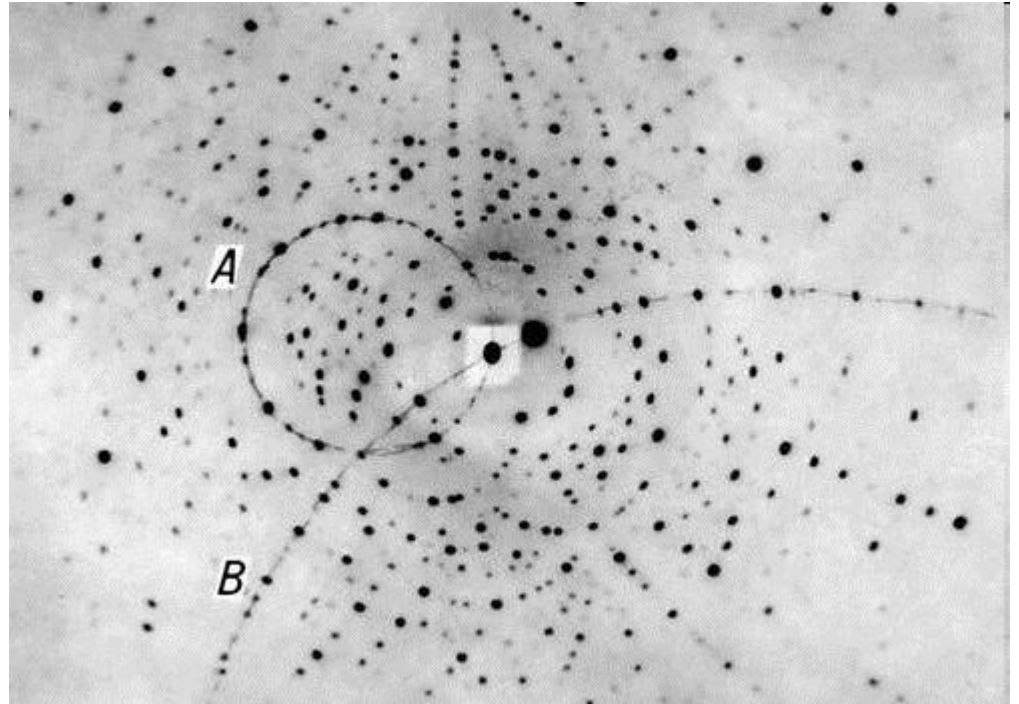
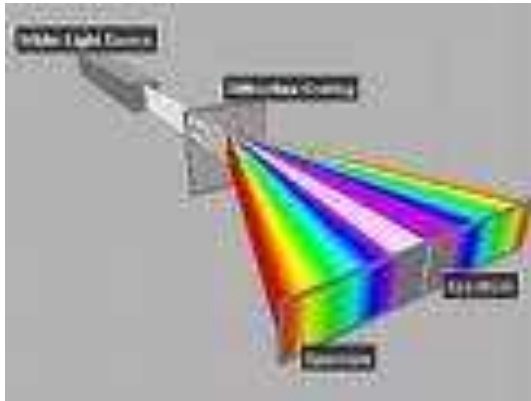


Вильгельм Конрад Рентген
1901 Нобелевская премия по
физики за открытие
рентгеновских лучей



Нобелевские премии

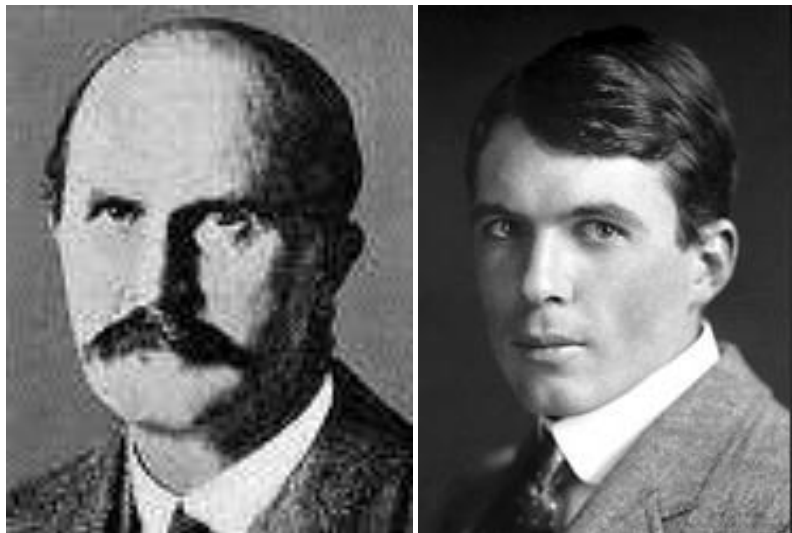
Макс фон Лауэ



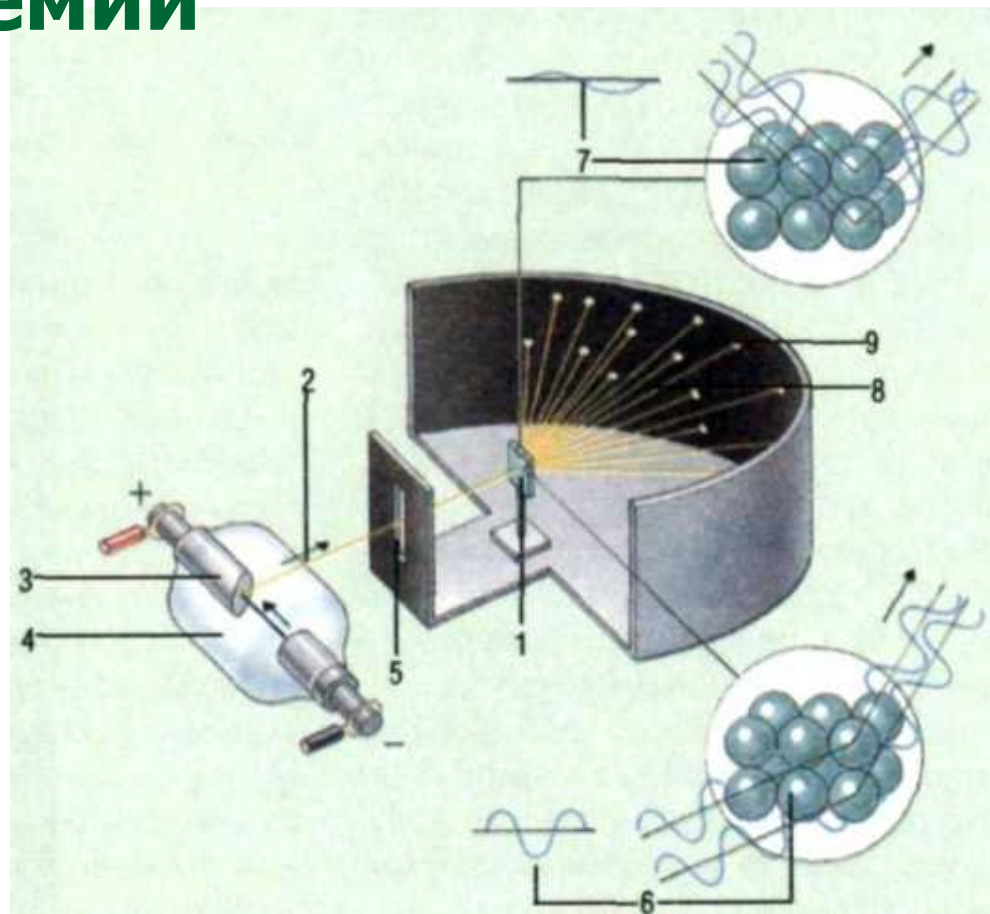
1914 Нобелевская премия по физики за
открытие дифракции рентгеновских
лучей на кристаллах



Нобелевские премии



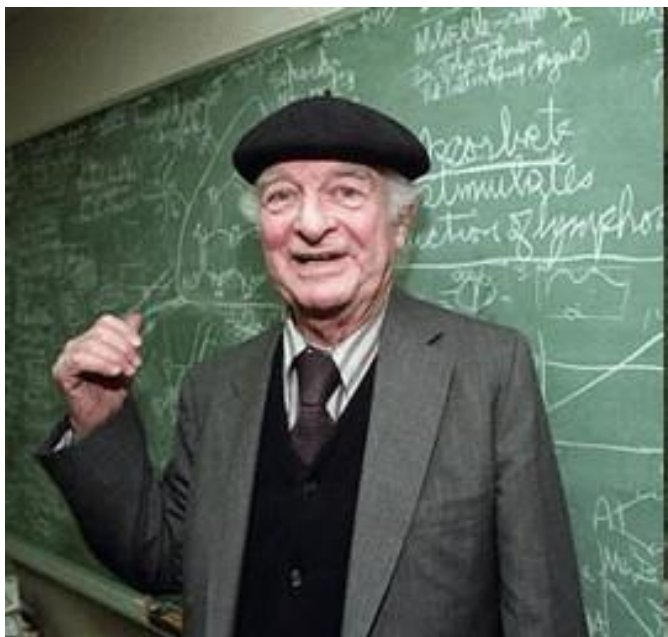
сэр Уильям Генри Брэгг
сэр Уильям Лоуренс Брэгг



1915 Нобелевская премия по физике
за исследование кристаллов
рентгеновскими лучами



Нобелевские премии



Лайнус Полинг

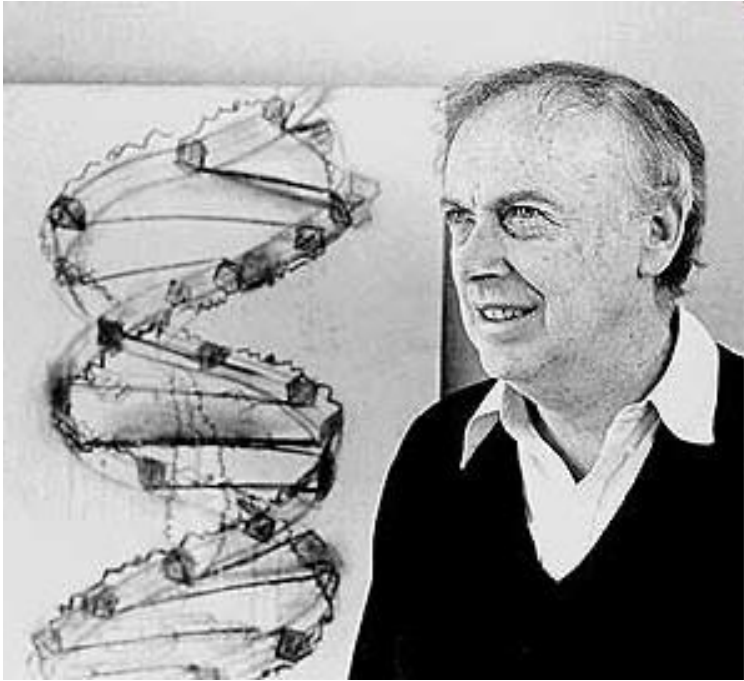
**1954 Нобелевская
премия по химии**

**«За исследование
природы химической
связи и её применение
для определения
структуры соединений»**

будущие химики станут «опираться на новую структурную химию, в том числе на точно определенные геометрические взаимоотношения между атомами в молекулах, и строгое применение новых структурных принципов»



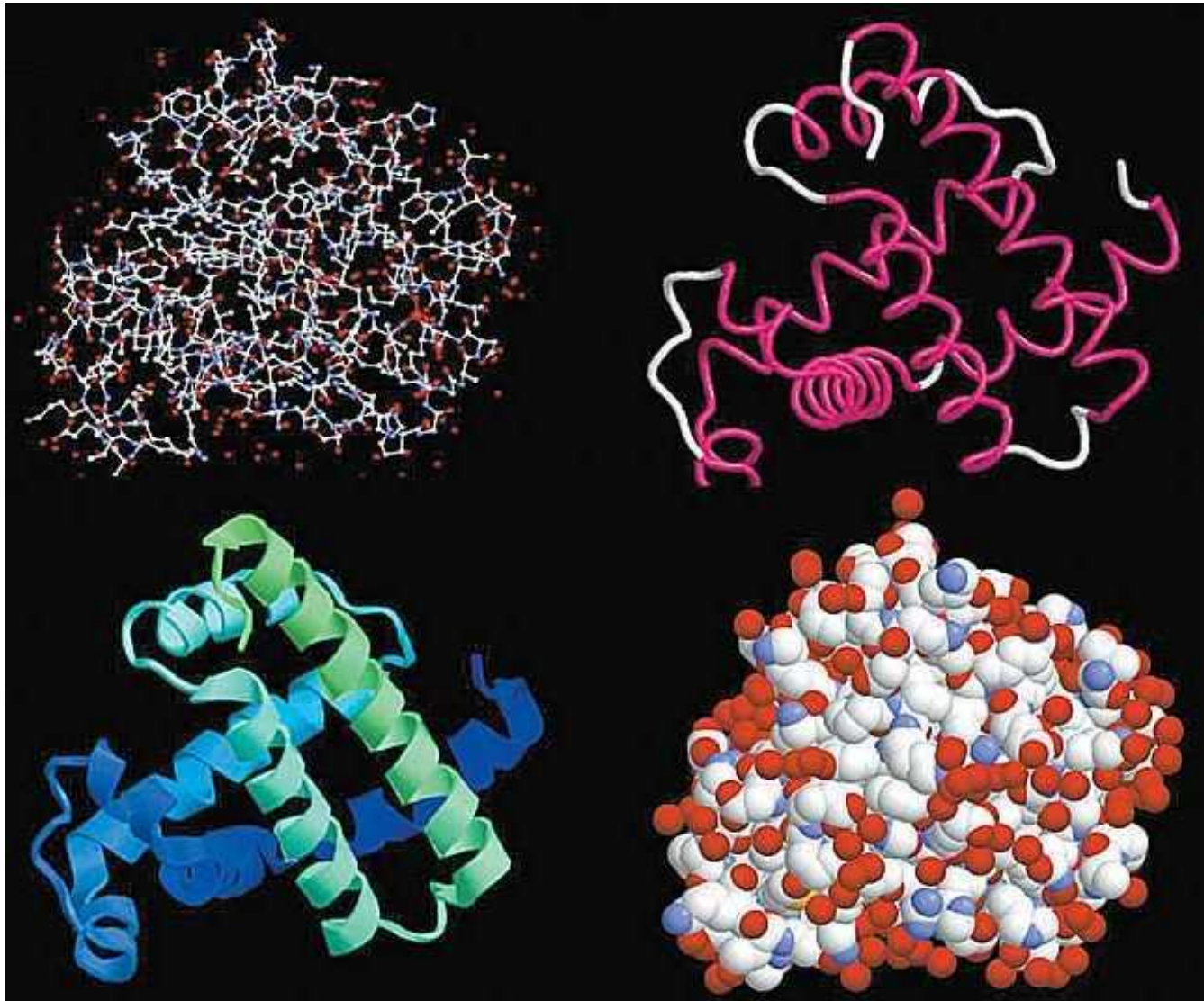
Нобелевские премии



В 1962 **ДЖЕЙМСУ ДЕВЕЮ УОТСОНУ** вместе с Ф.Криком и М.Уилкинсом была присуждена Нобелевская премия по физиологии и медицине «за открытие ими молекулярной структуры нуклеиновых кислот и ее значения в передаче информации в живой материи».



Нобелевские премии



исследования
популярных

фракции
их лучей были
структуры белков
и миоглобина



Нобелевские премии



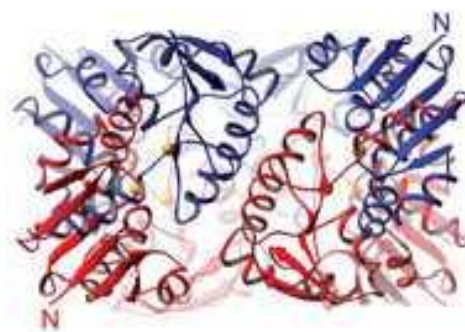
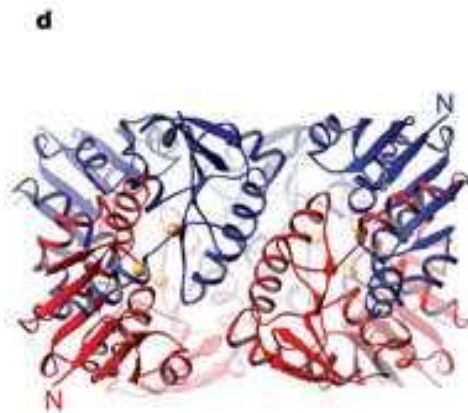
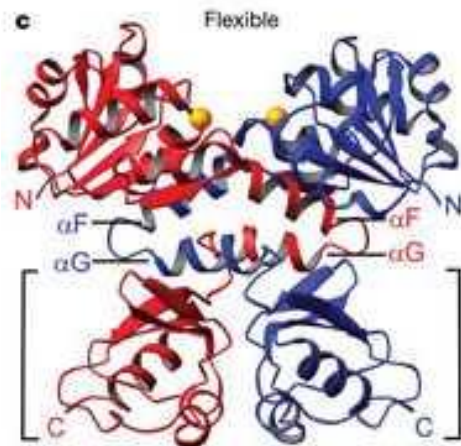
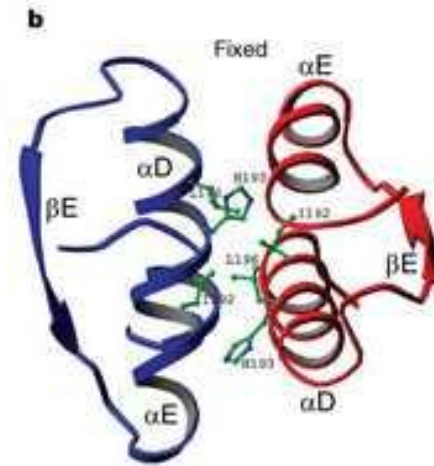
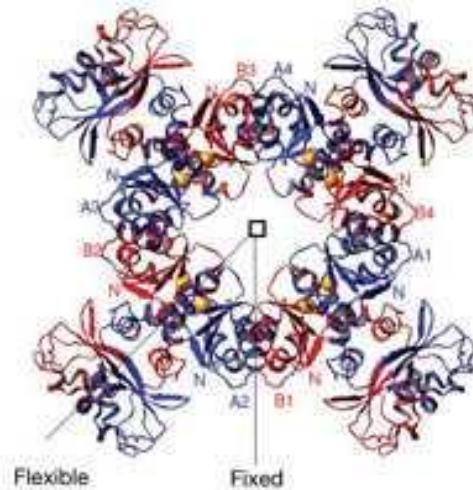
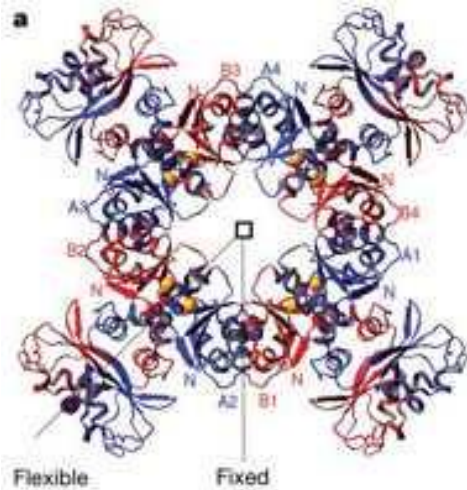
Херберт Аарон Хауптман
и Джером Карле
Нобелевская премия по
химии, 1985 г.

За выдающиеся достижения
в разработке **прямого
метода** расшифровки
структур.

То есть методов, основанных
на статистических,
тригонометрических или
иных математических
соотношениях между фазами
структурных факторов.



Нобелевские премии



ИОНОВ И
ВЫХ
ВЕЩЕСТВОЕ
10% ИЗ
ННЫЕ
ЗМ
КОЛЕЙ
РЕЗ
НЫ



Современное развитие

Монокристалльные дифрактометры с плоскими детекторами рентгеновских лучей



Charge-coupled device (CCD) или **ПЗС** (прибор с зарядовой связью) детекторы

Чем интенсивнее поток частиц во время экспозиции, тем больше накапливается электронов в потенциальной яме детектора, соответственно тем выше итоговый заряд данного пикселя

Современное развитие

Монокристалльные дифрактометры с плоскими детекторами рентгеновских лучей



Gemini A Ultra with Enhance (Mo) (left front), Enhance Ultra (Cu) (left back) and Atlas CCD (right)

Charge-coupled device (CCD) или **ПЗС** (прибор с зарядовой связью) детекторы

Чем интенсивнее поток частиц во время экспозиции, тем больше накапливается электронов в потенциальной яме детектора, соответственно тем выше итоговый заряд данного пикселя

Современное развитие

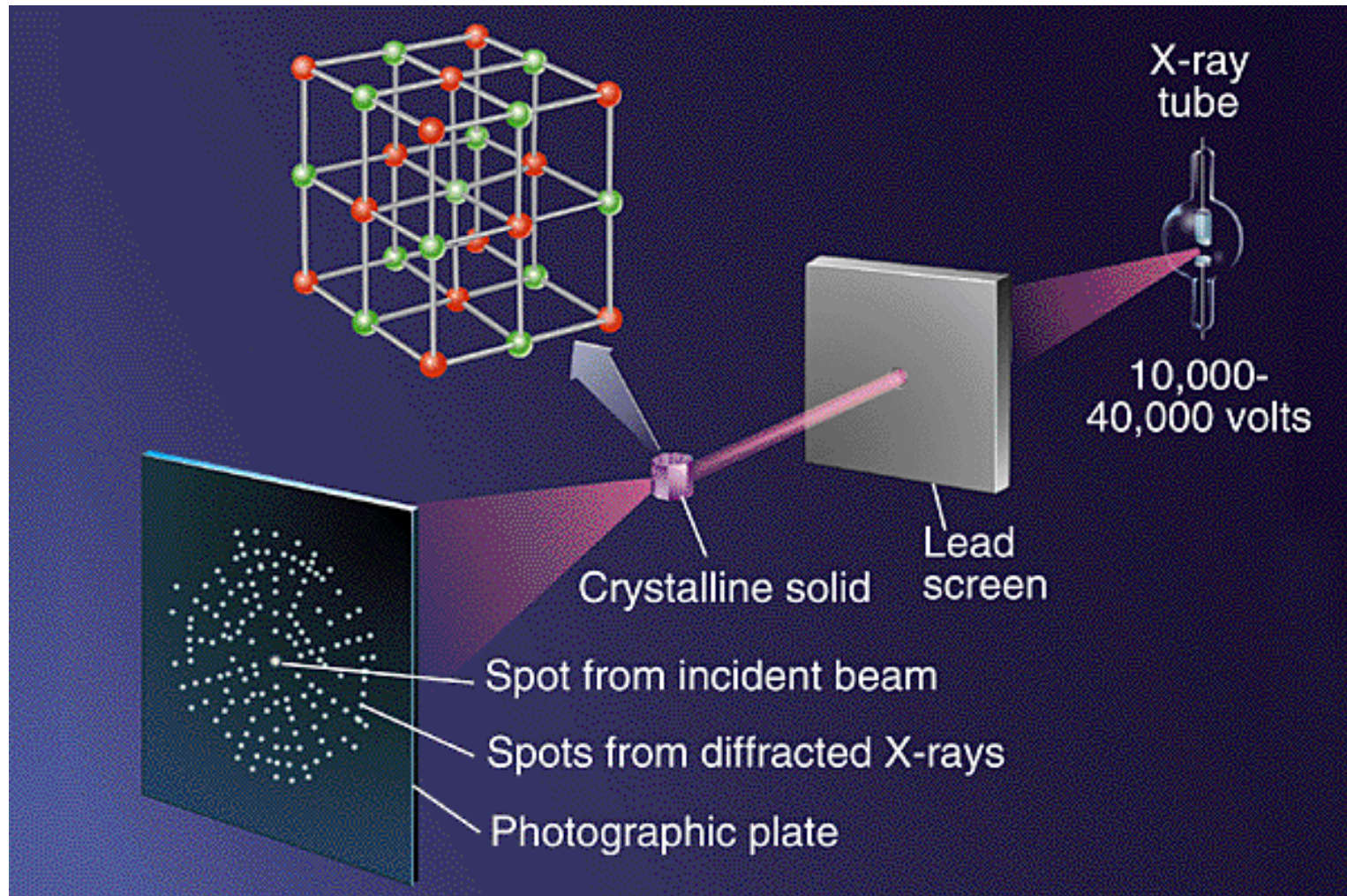
Монокристалльные дифрактометры с плоскими детекторами рентгеновских лучей



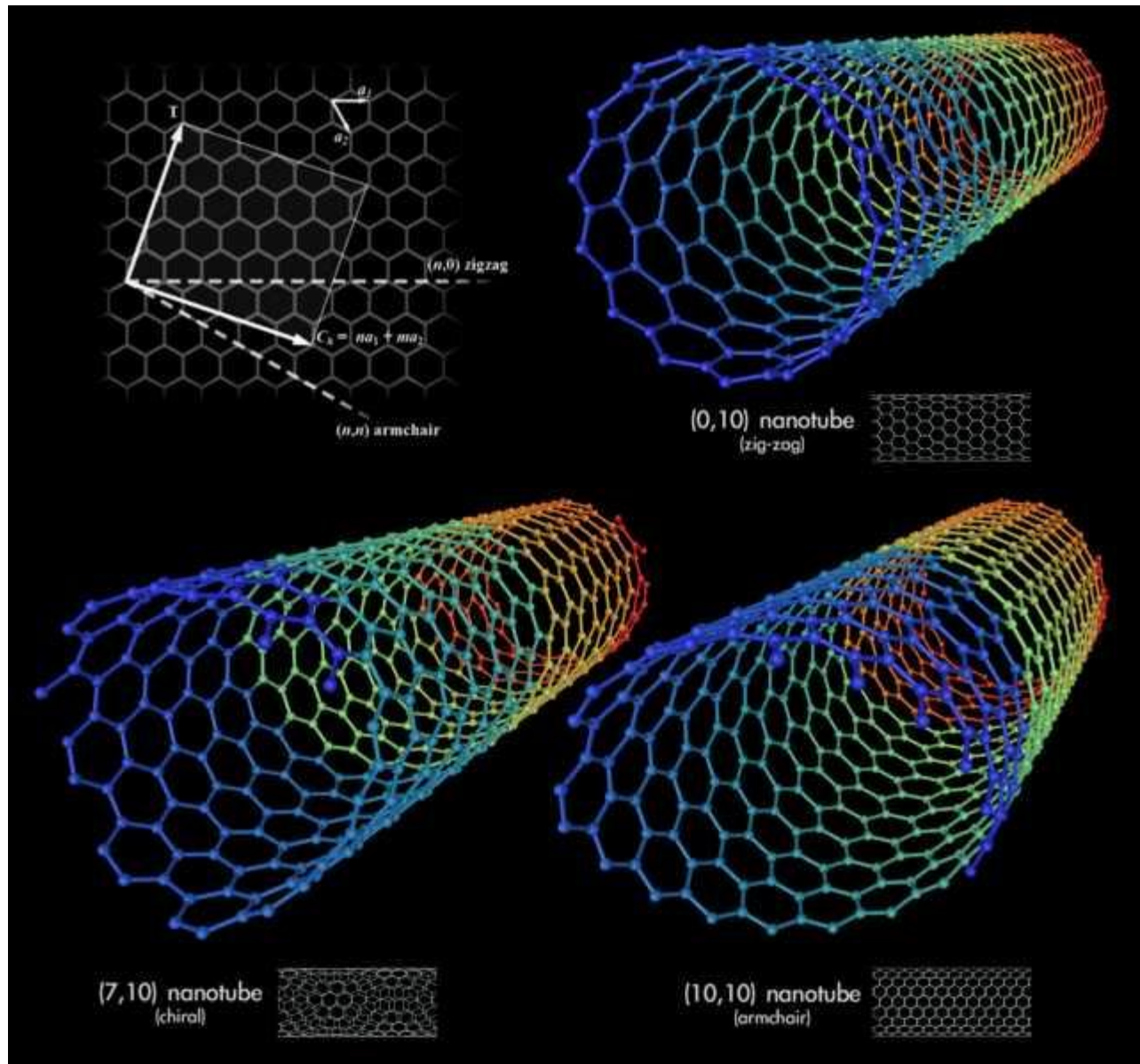
Image Plate Diffraction System (IPDS)

Фоточувствительные
пластины, работающие
по принципу
фотостимулируемой
люминисценции

Рентгеноструктурный эксперимент



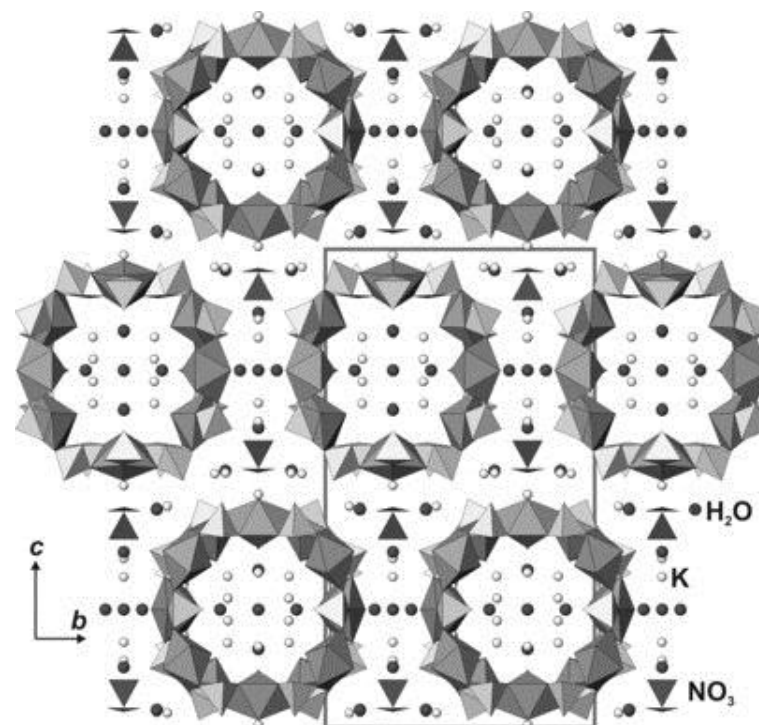
Примеры структур



Углеродные нанотрубки

Примеры структур

Уранил-
селенатные
нанотубулены



Highly Porous Uranyl Selenate Nanotubules

Sergey V. Krivovichev,^{*,†,‡} Volker Kahlenberg,[‡] Ivan G. Tananaev,[§] Reinhard Kaindl,[‡]
Edgar Mersdorf,[‡] and Boris F. Myasoedov[§]

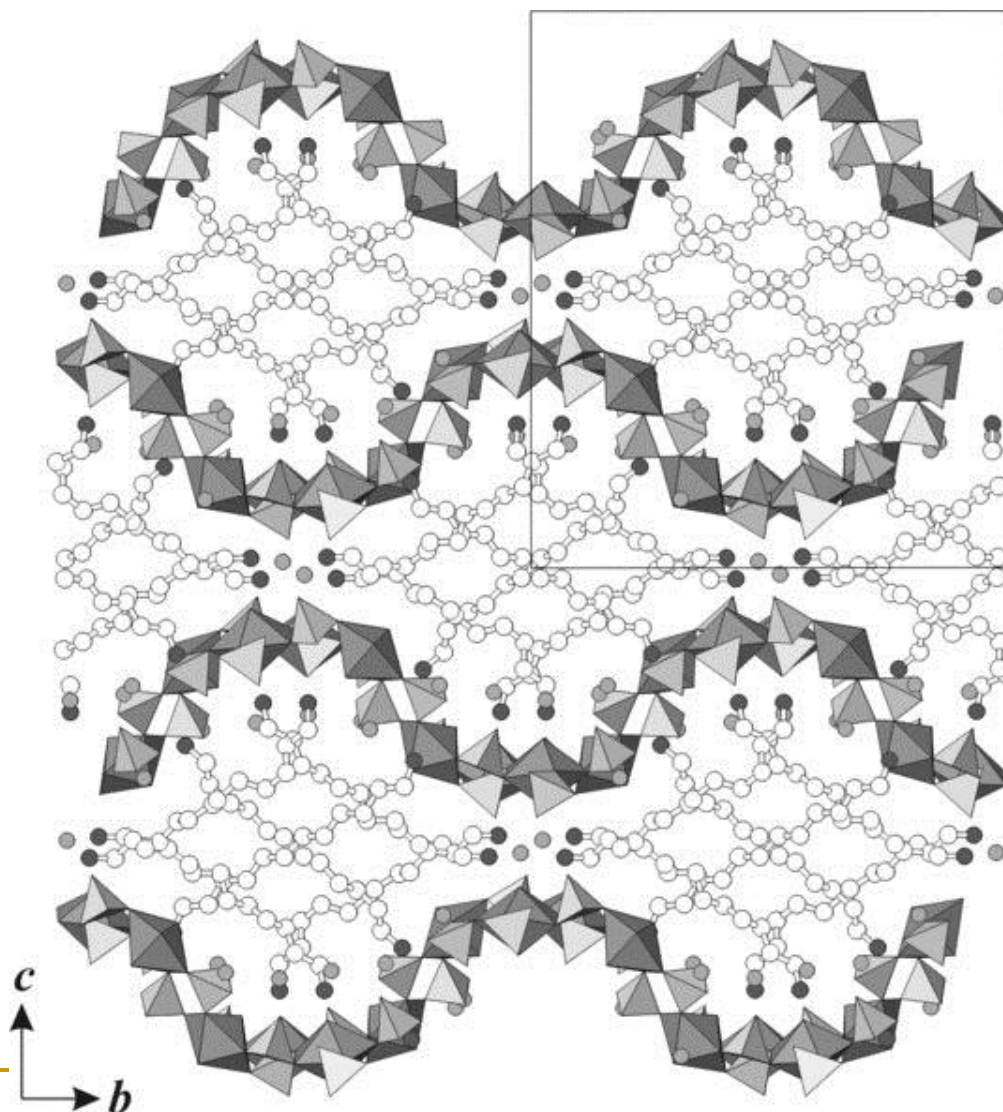
J|A|C|S
COMMUNICATIONS

Published on Web 01/06/2005

Примеры структур

Прекурсор уранил-селенатных нанотрубуленов

Мицеллоподобные темплаты



Примеры структур

Хризотил $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$

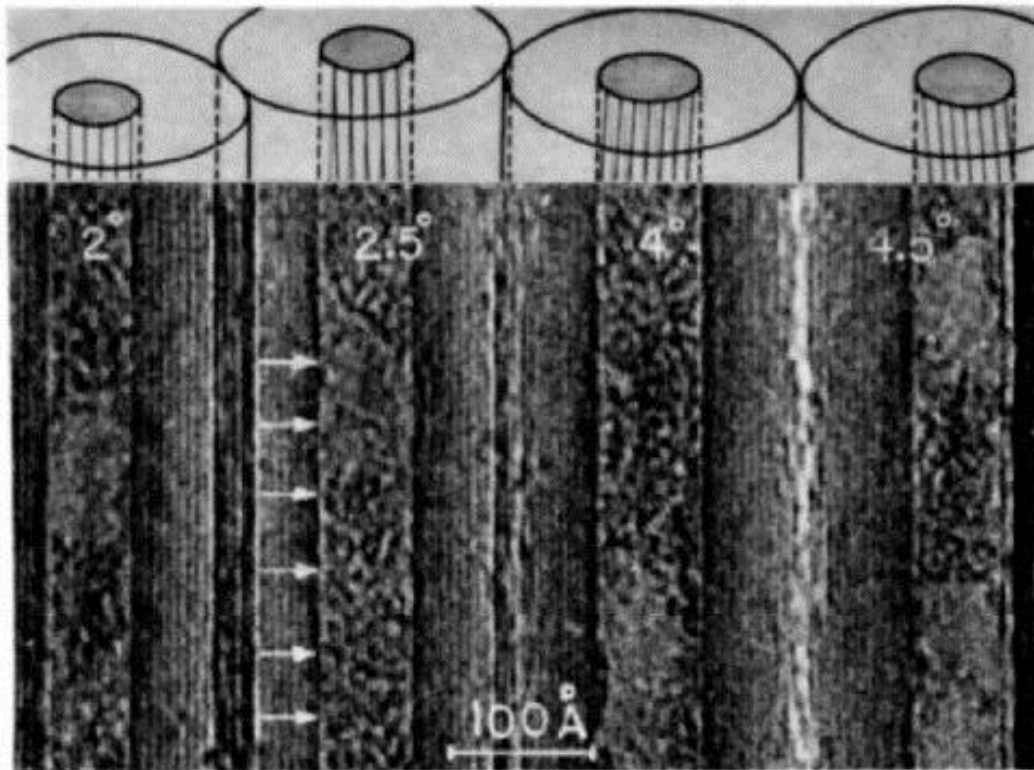
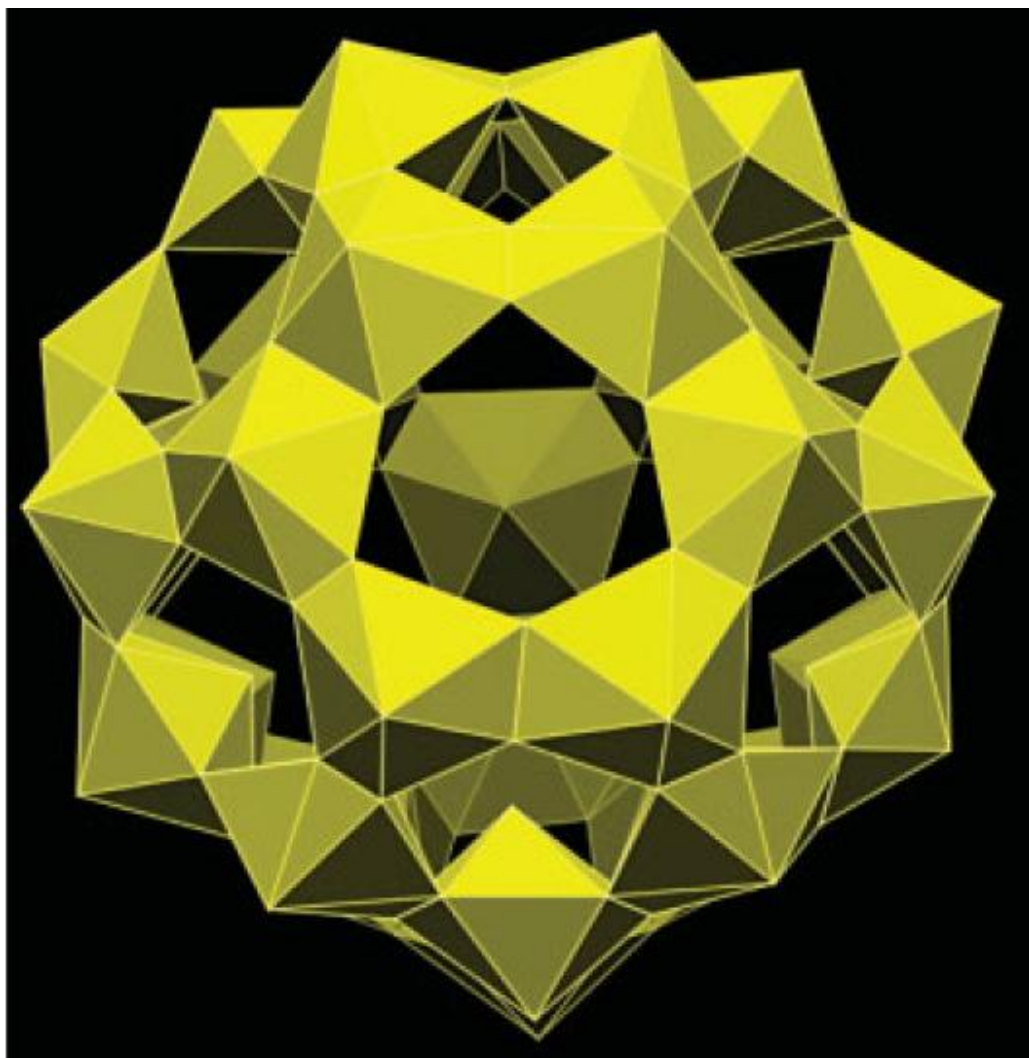


Fig. 1. Four fibrils showing the tilted 4.5 Å fringes in the middle of each fibril (Coalinga sample). The arrows indicate places where the contrast of the 4.5 Å fringes disappears by the moiré effect.

Примеры структур

U-32

Уранил-
пероксидная
наносфера



Примеры структур

Цеолито-подобные металлоорганические структуры

