

# Лекция заключительная

Методы исследования  
внутреннего строения  
кристаллов

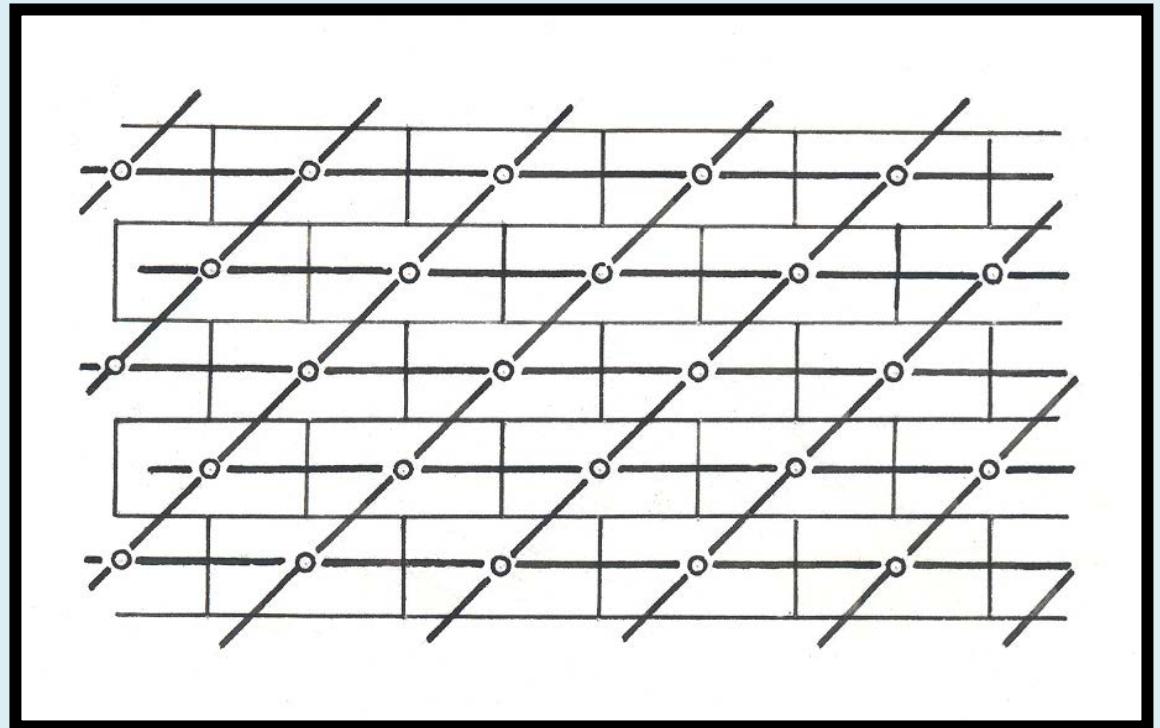
# Физические свойства кристаллов определяются:

- 1) природой химических элементов, входящих в их состав;
- 2) взаимным расположением атомов в кристаллической структуре;
- 3) несовершенствами структур реальных кристаллов;
- 4) Размерными характеристиками образца (nano- макро- в 1, 2, 3 направлениях).

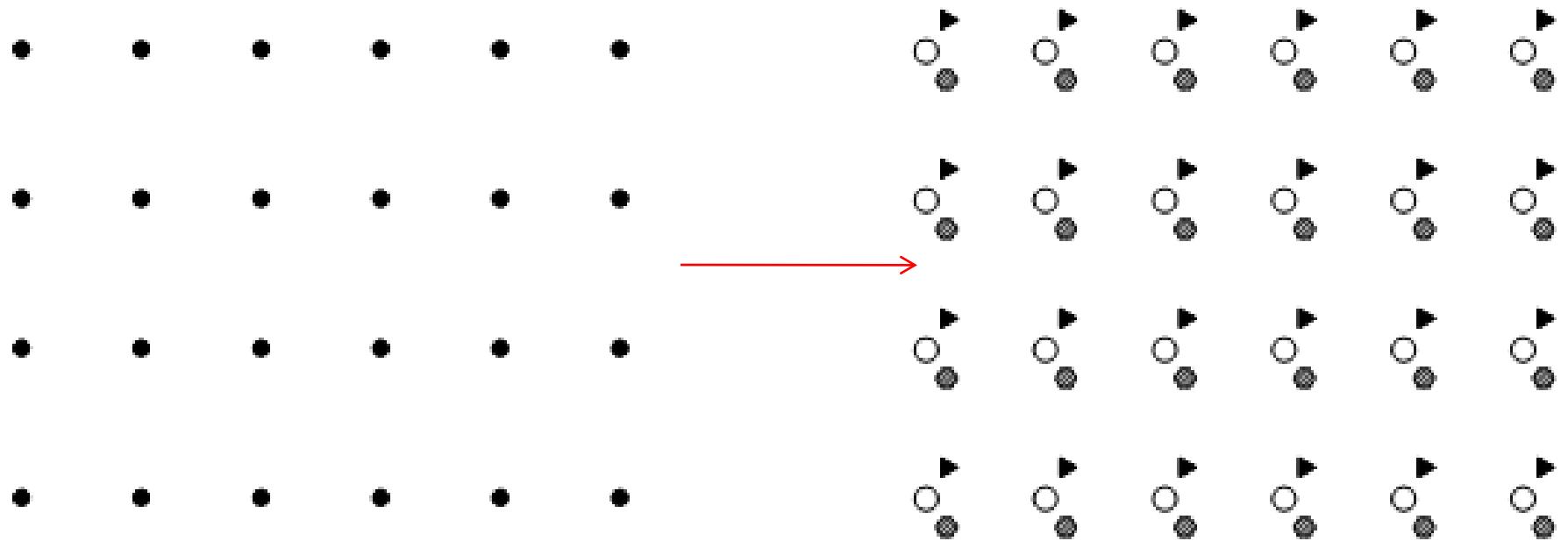
В 1850 г. французский **кристаллограф** Огюст Браве издает “Мемуар о системах точек, правильно распределенных на плоскости и в пространстве”, содержащий классический вывод **14 пространственных решеток**. С узлами этих решеток Браве связал центры молекул кристаллических тел.



Огюст Браве  
(1811-1863 гг.).



Параллелепипедальная решетка,  
которой подчиняется кирпичная кладка



*Решетка + Базис*  = Кристаллическая структура

# Внутреннее строение кристаллов описывается **230** пространственными группами симметрии



В 1890 г. *Великий русский кристаллограф Евграф Степанович Федоров*



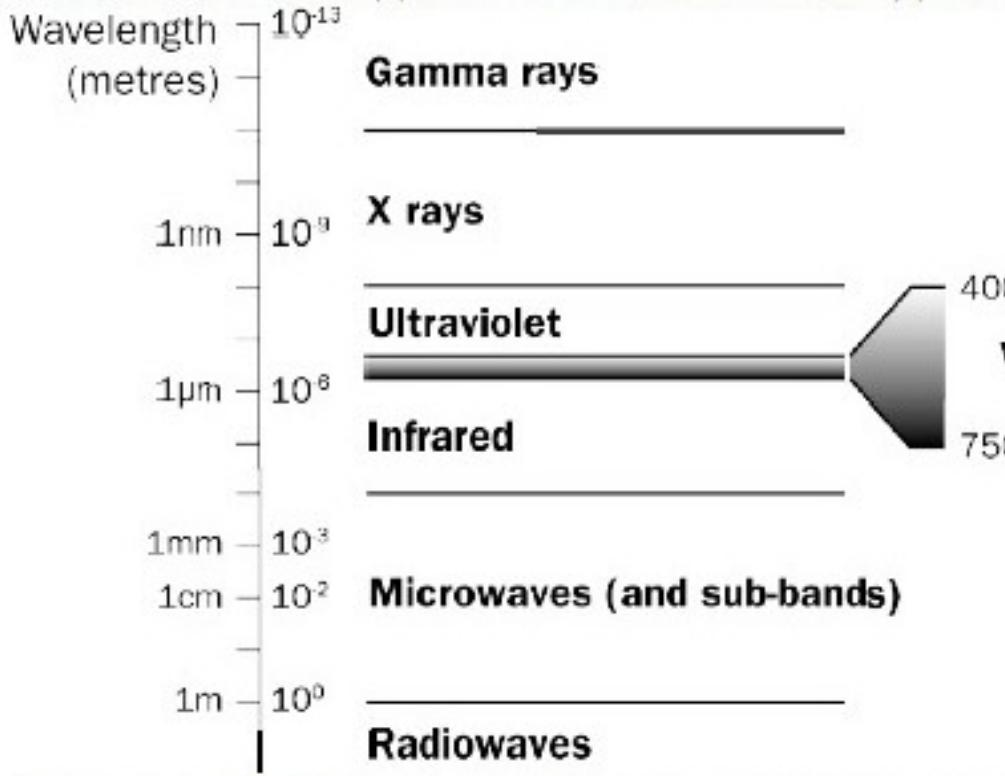
и независимо от него немецкий математик **Артур Шенфлис** вывели 230 геометрических законов, которым должно подчиняться расположение частиц в кристаллических структурах.

К чести Шенфлиса, он признал приоритет Федорова в этом открытии, которое по своему значению может быть поставлено в один ряд с открытием Периодического закона.

# Сведения об атомной структуре кристаллов дают – *дифракционные, спектроскопические* и теоретические методы

Дифракционные методы наиболее распространены:  
*рентгеноструктурный,*  
*рентгенофазовый,*  
*нейтронографический*  
*электронографический.*

Методы спектроскопии:  
*электронный парамагнитный резонанс (ЭПР),*  
*ядерный магнитный резонанс (ЯМР),*  
*инфракрасной спектроскопии (ИКС),*  
*ядерный гамма-резонанс (ЯГР) – эффект Мессбауэра,*  
методы комбинационного рассеяния света  
(рамановская спектроскопия), и др.



# ДЛИНЫ электромагнитных ВОЛН

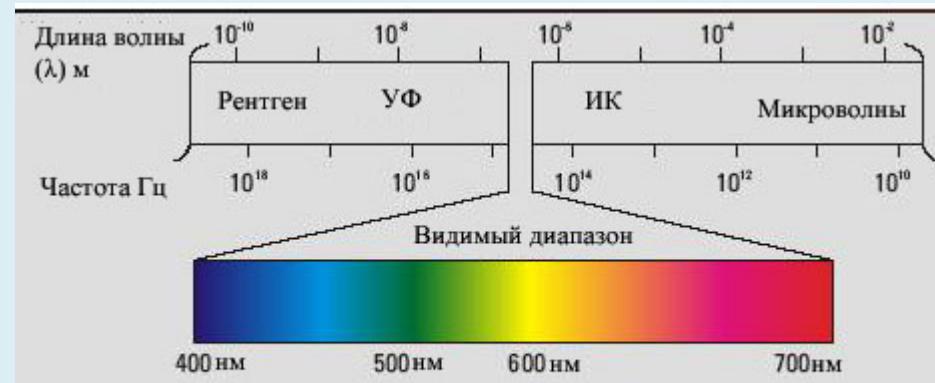


рис.1

# Дифракционные методы исследования вещества

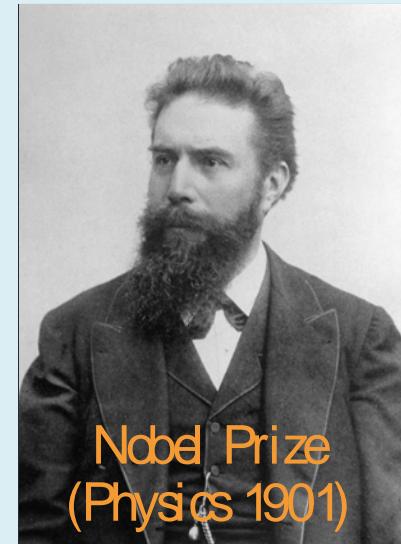
## *Рентгеновские методы*

В 1895 г. немецкий физик

**Вильгельм Конрад Рентген**

(1845 - 1923)

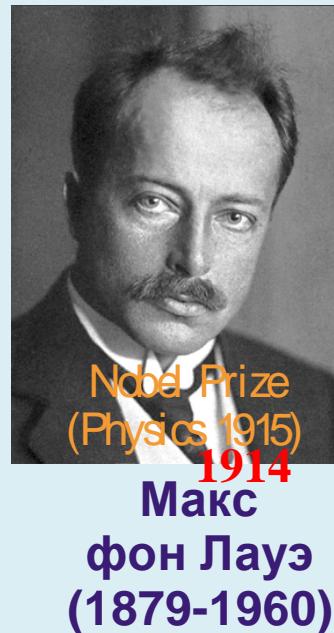
открыл X-лучи.



Nobel Prize  
(Physics 1901)

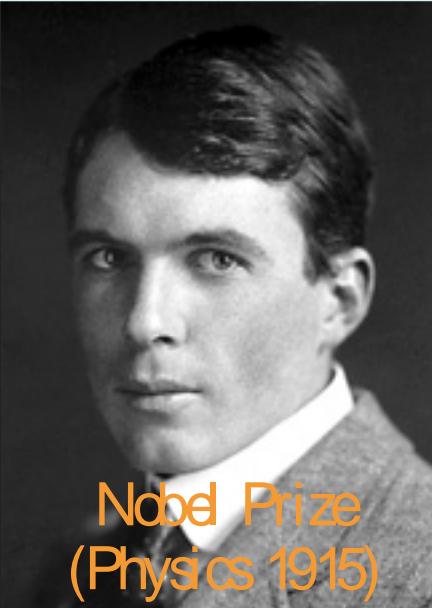
Вильгельм  
Конрад Рентген  
(1845-1923)

В 1912 г. под руководством немецкого физика *Макса Лауэ* ученики В. Рентгена *П. Фридрих и В. Книппинг* зарегистрировали дифракцию рентгеновских лучей на кристалле. Исследование строения кристаллов с помощью рентгеновских лучей названо *рентгеновским анализом*.



Лауэ показал, что кристаллы действительно построены, как трехмерные атомные «решетки» (П.Грот).

Лауэ выбрал для опытов низко-симметричные кристаллы медного купороса  $\text{CuSO}_4 \bullet 5\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому рентгенограмма получилась сложной, и по ней не удалось сказать ничего определенного о внутренней структуре кристалла.



Nobel Prize  
(Physics 1915)

Вильям  
Лоуренс  
Брэгг  
(1890-1972)



Георгий  
Викторович  
Вульф  
(1863-1925)

В том же 1912 г. У.Л.Брэгг повторил опыт Лауэ, взяв для экспериментов в том числе кристаллы высокой симметрии ZnS и NaCl. На этот раз оказалось, что симметрия рентгеновского снимка соответствует симметрии кристалла.

В том же году был определен простой закон отражения рентгеновских лучей атомными плоскостями, известный теперь как **формула Брэгга**. Чуть позже Брэгга ту же формулу вывел русский кристаллограф Г.В.Вульф

К 1920 г. было сделано уже несколько десятков структурных расшифровок.

# Structure is the basis for understanding materials and their properties



The Nobel Prize in Physics 1914

"for his discovery of the diffraction of X-rays by crystals"



Max von Laue



The Nobel Prize in Physics 1915

"for their services in the analysis of crystal structure by means of X-rays"



Sir William Henry Bragg



William Lawrence Bragg



The Nobel Prize in Chemistry 1985

"for their outstanding achievements in the development of direct methods for the determination of crystal structures"

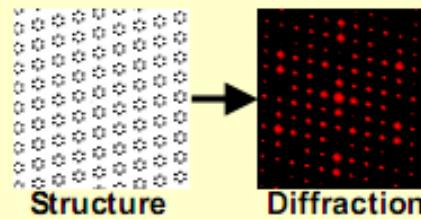
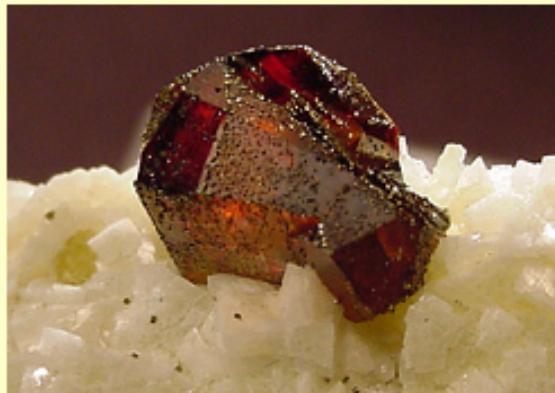


Herbert A. Hauptman

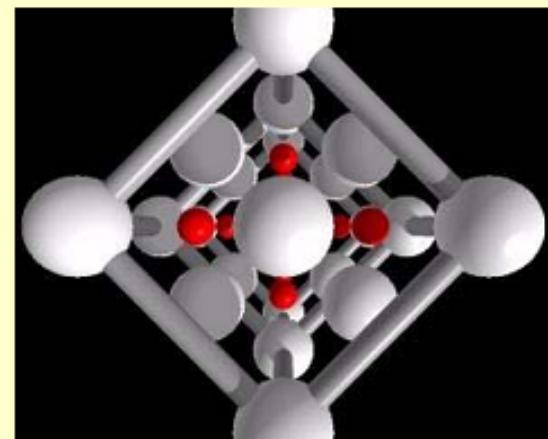


Jerome Karle

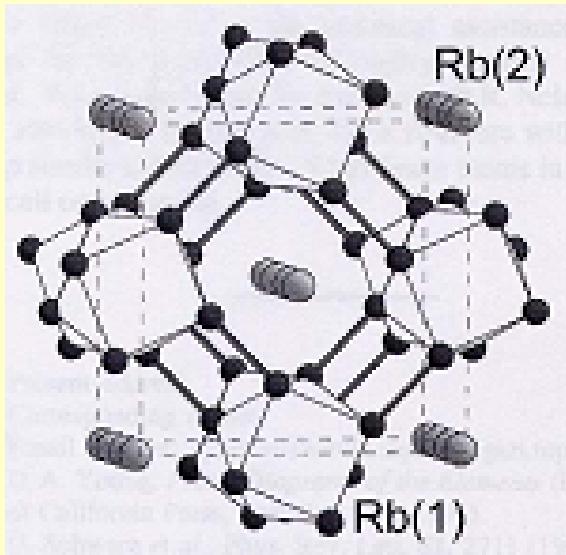
(from <http://nobelprize.org>)



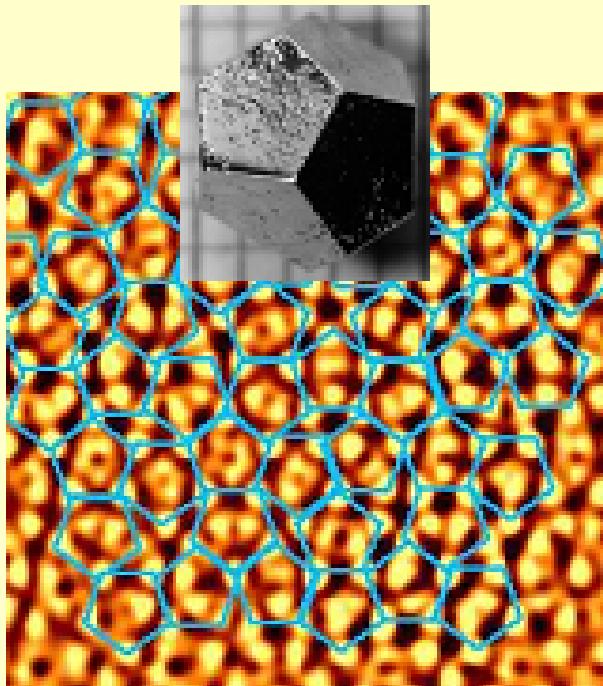
*Zincblende ZnS.*  
One of the first  
structures solved  
by Braggs in 1913.



**With time, incredibly complex structures were discovered**

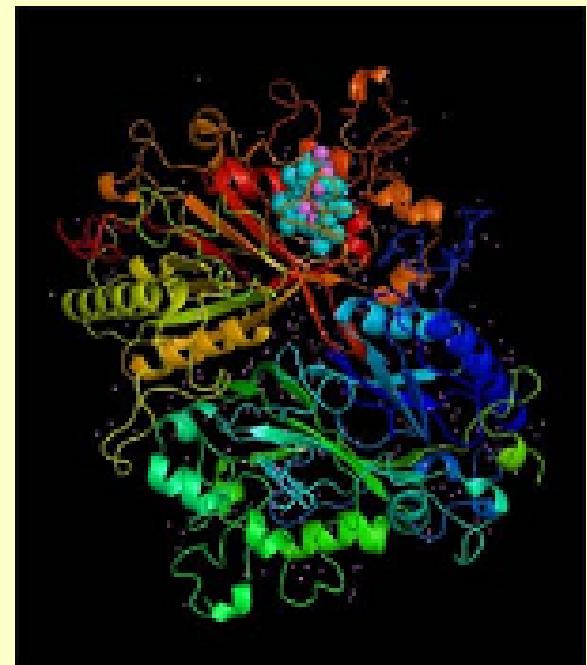


**Host-guest elements**  
(Rb-IV phase, U.Schwarz'99)



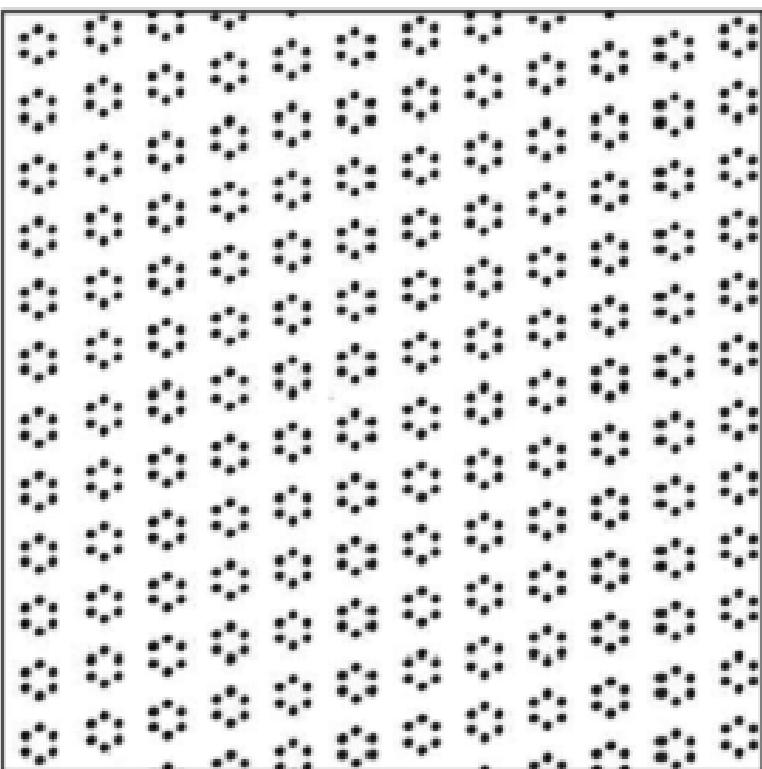
**Quasicrystals**

New state of matter discovered in lab  
in 1984. In nature found only in 2009!

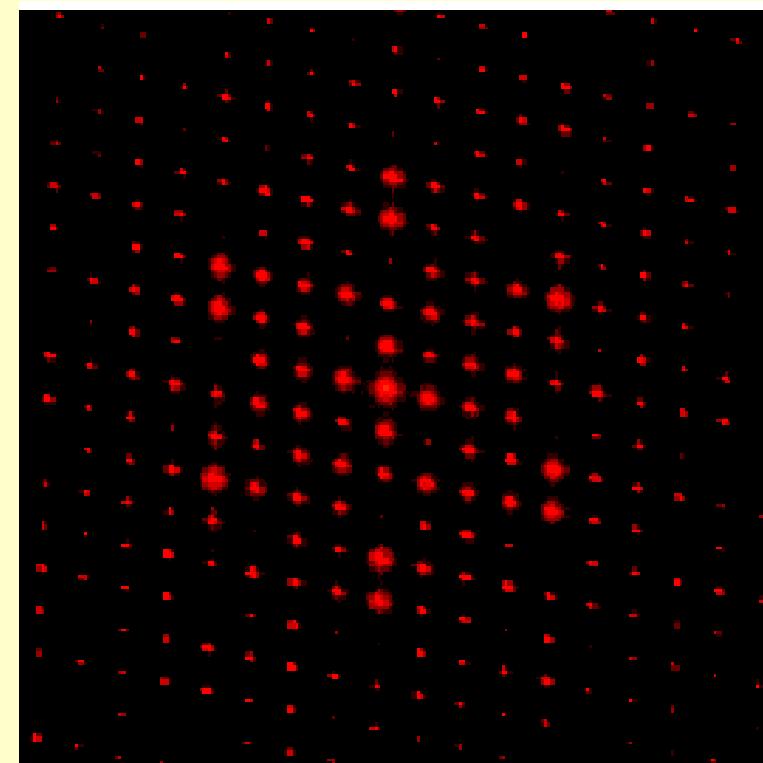


**Proteins**

**X-ray diffraction is the main method for experimental crystal structure determination**

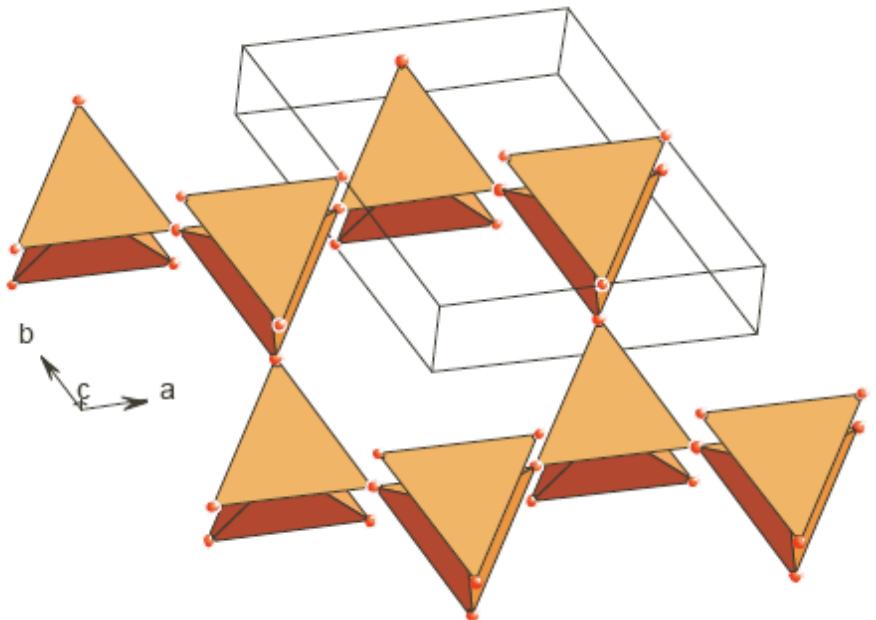


**Structure**

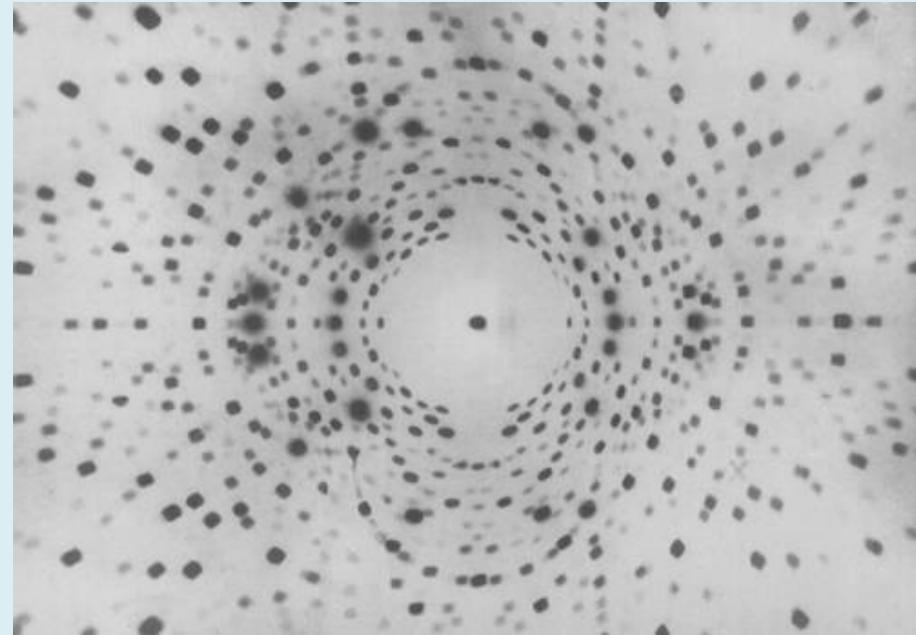


**Diffraction pattern**

# Пространство прямое и обратное

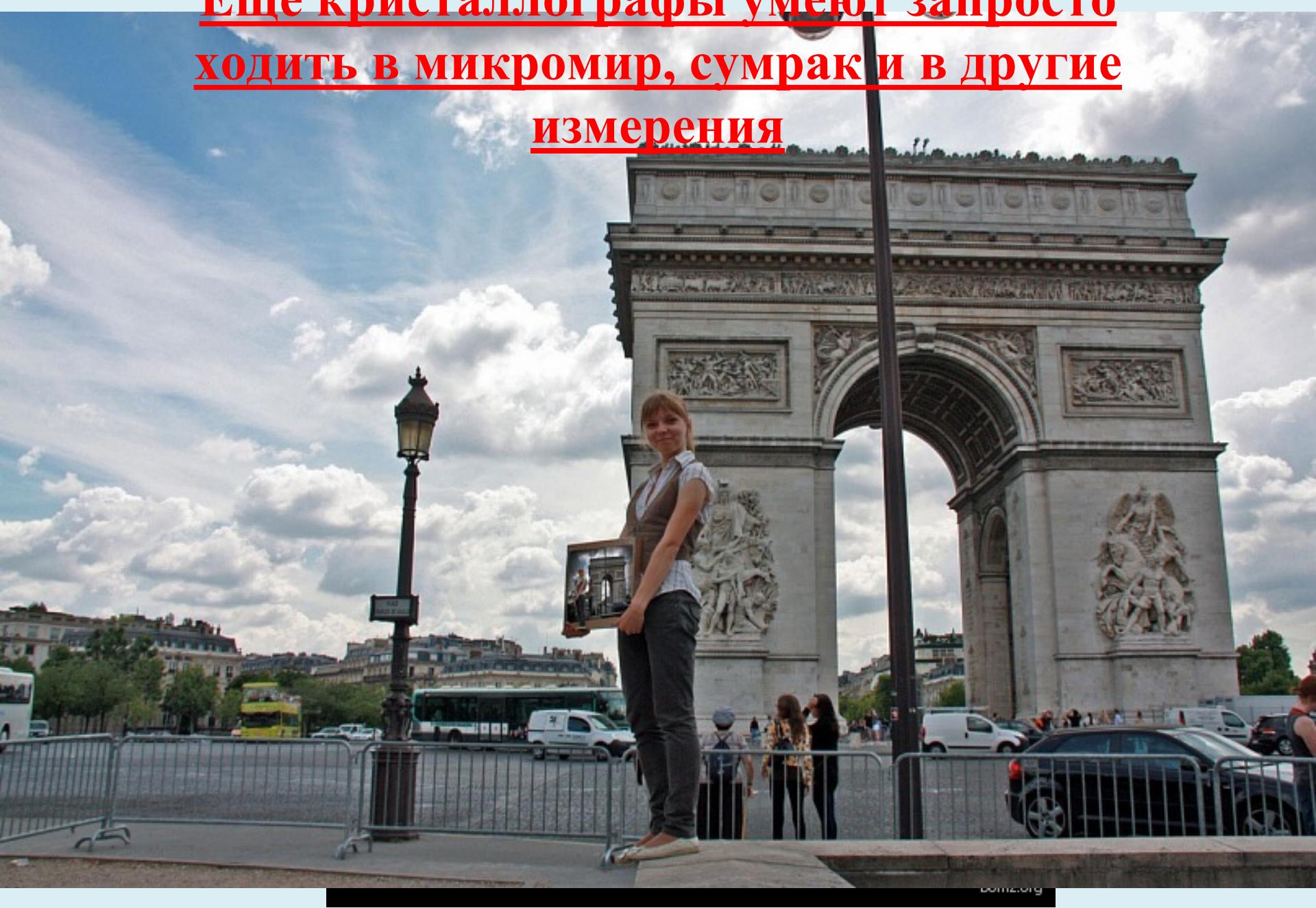


Миру в котором мы живем  
(прямое пространство)



Соответствует инверсный сумрак –  
(обратное пространство)

Еще кристаллографы умеют запросто  
ходить в микромир, сумрак и в другие  
измерения



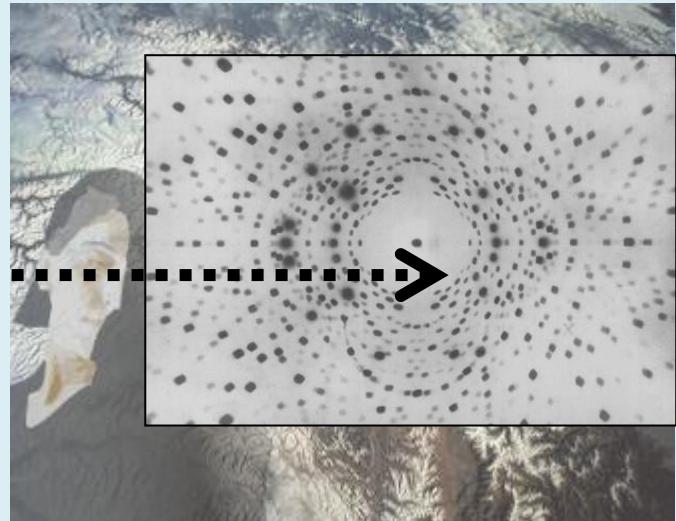
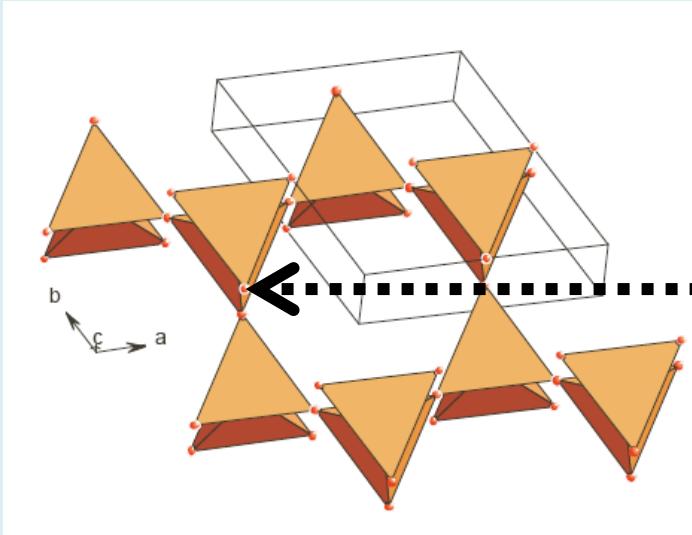
**Строго секретно.**

**Студентам других потоков не показывать!**

**Практическое руководство**

**Как ходить в сумрак**

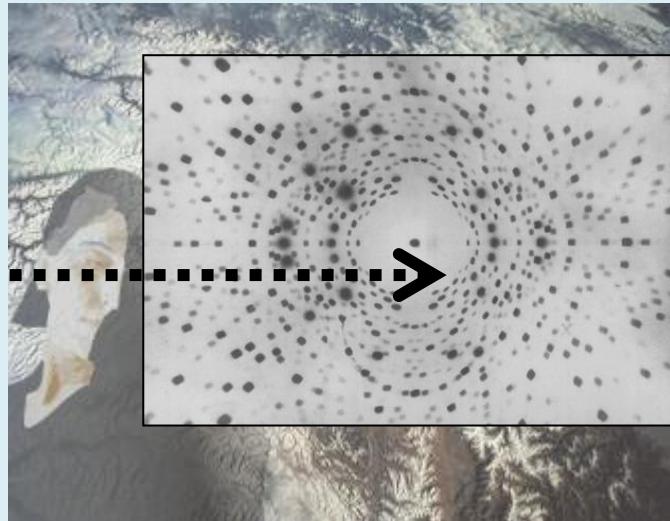
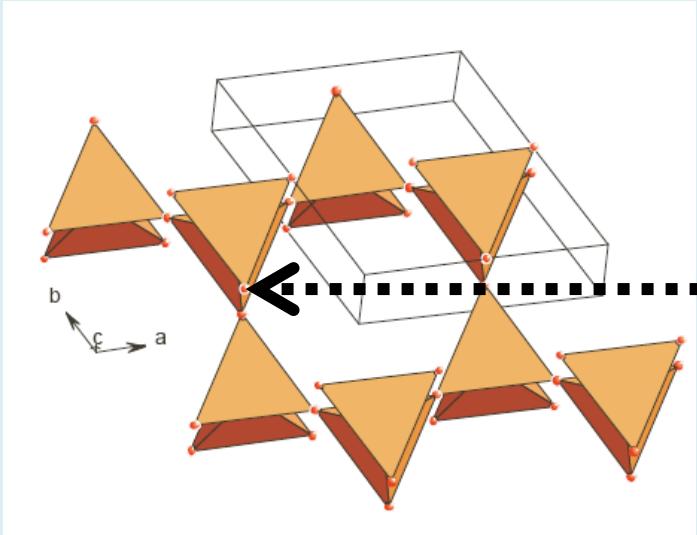




## Обратная решётка и её свойства.

$a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ , перпендикулярны координатным плоскостям исходной решётки и равны по величине  $1/d_{100}$ ,  $1/d_{010}$ ,  $1/d_{001}$ , где  $d$  - соответствующие межплоскостные расстояния. Индексы узлов обратной решётки равны индексам плоскостей в прямой решётке

*скалярные произведения одноимённых векторов прямой и обратной ячеек равны единице, а разноимённых - нулю.*



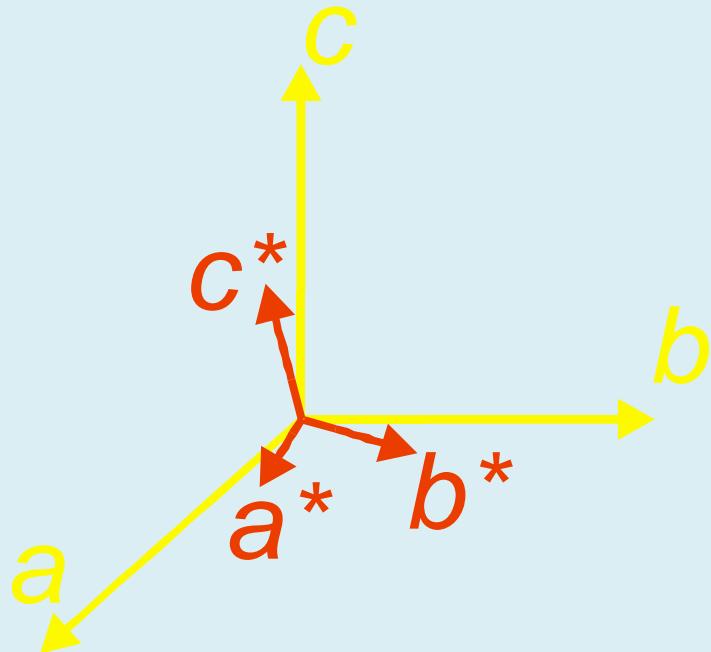
Если углы между векторами **a**, **b** и **c** прямые, то углы между векторами **a\***, **b\*** и **c\*** тоже прямые, а направления векторов совпадают.

Их величины:

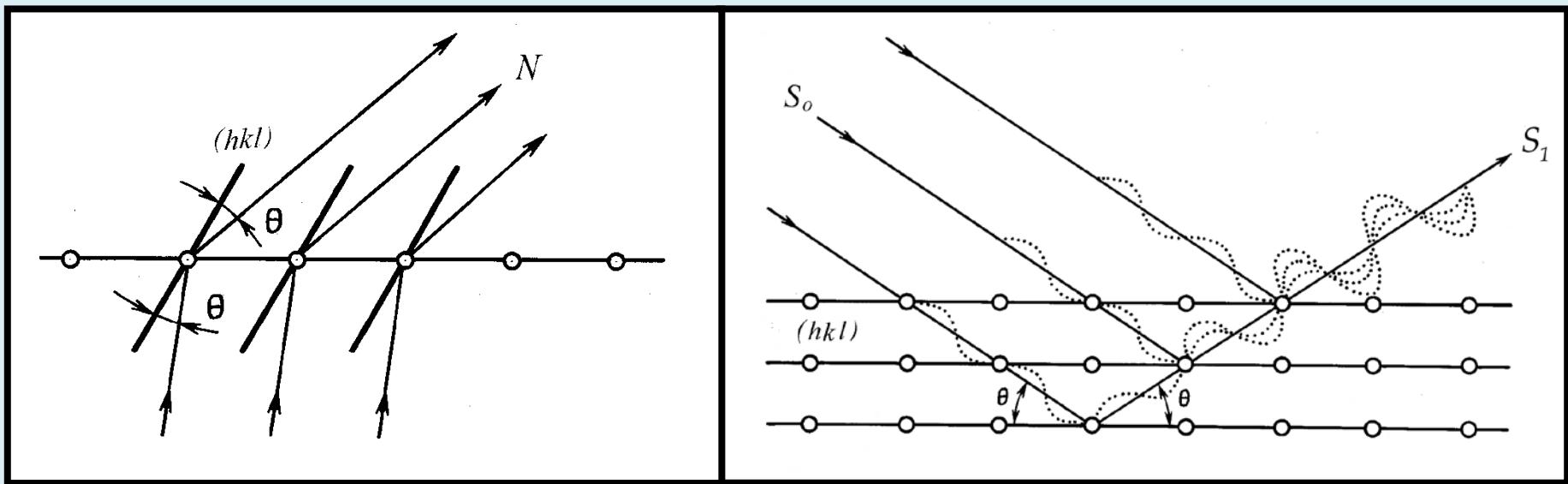
$$a^* = 1/a,$$

$$b^* = 1/b,$$

$$c^* = 1/c.$$



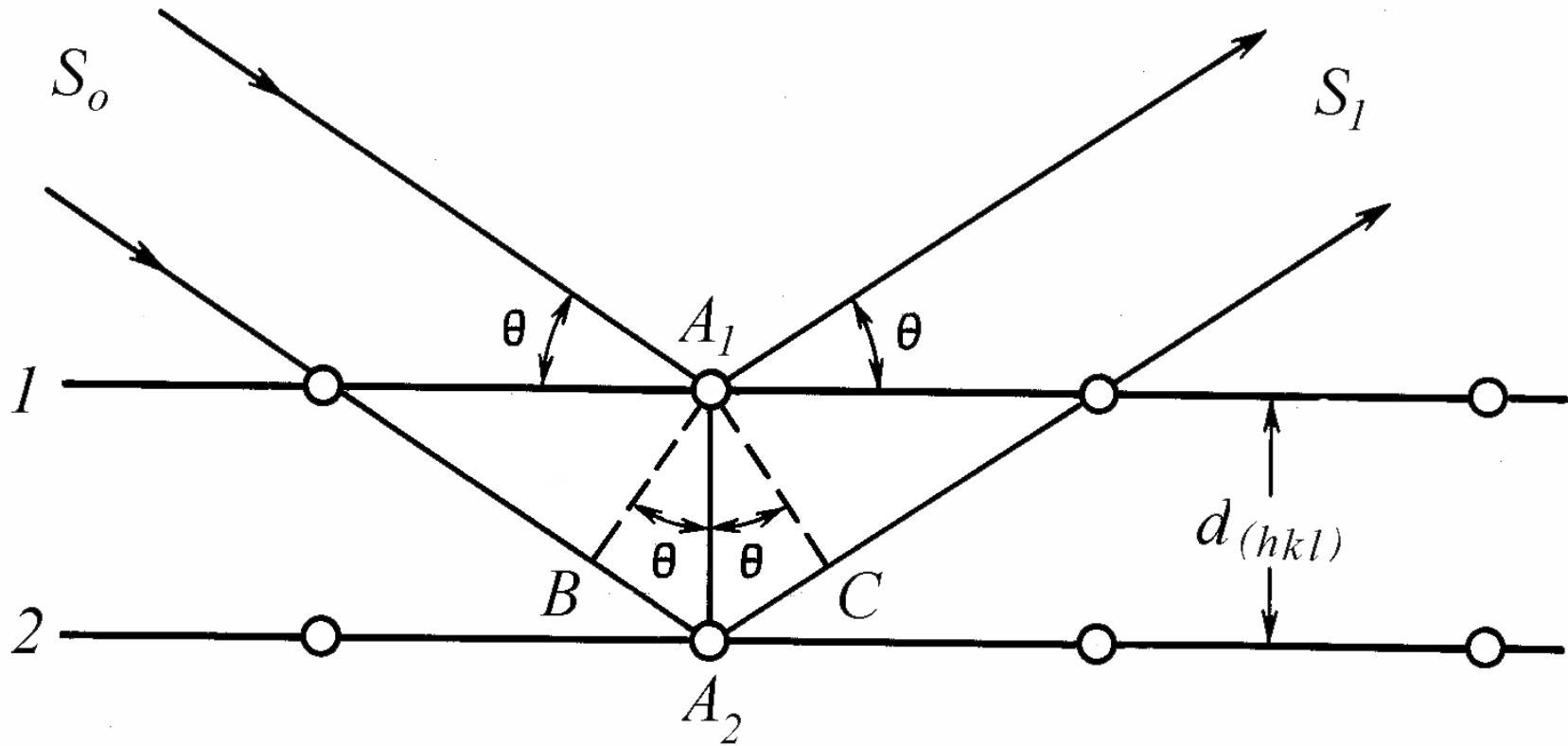
# Представление дифракции рентгеновских лучей как их отражения серией атомных плоскостей, проходящих через узлы атомного ряда



«Отражение» произойдет лишь только в том случае, если волны, рассеянные параллельными плоскостями, окажутся в фазе, т.е. будут усиливать друг друга

# Уравнение Брэгга – Вульфа (eng. «Bragg equation»)

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



# Способы получения дифракционных картин

Методы сбора дифракционных данных  
разделяются на

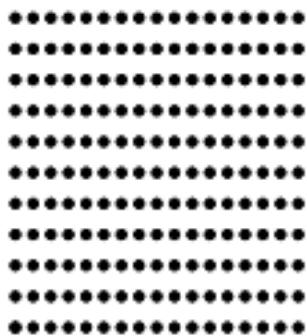
*моноокристальные*

**и**

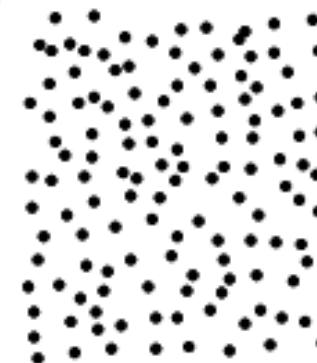
*порошковые.*

# Способы получения дифракционных картин

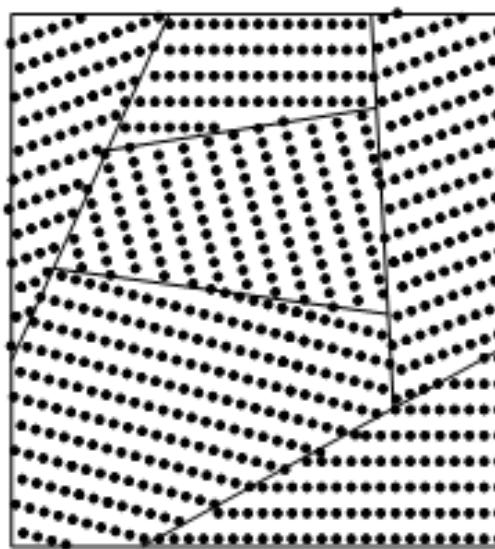
Аморфные, поликристаллические и  
кристаллические твердые тела



Кристалл  
(моноцирсталл)

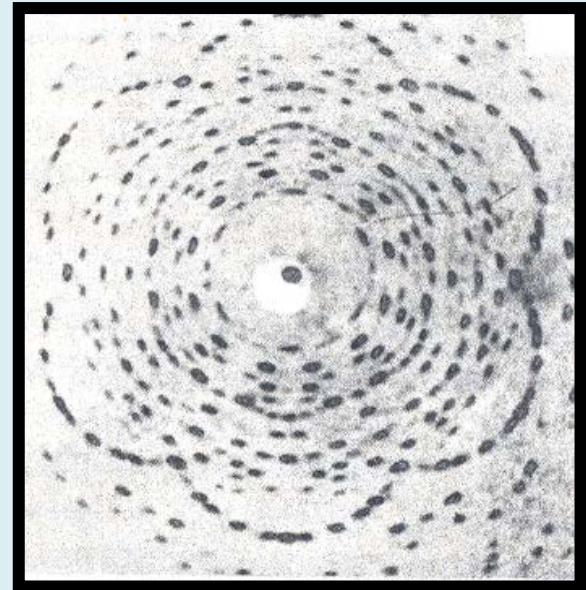
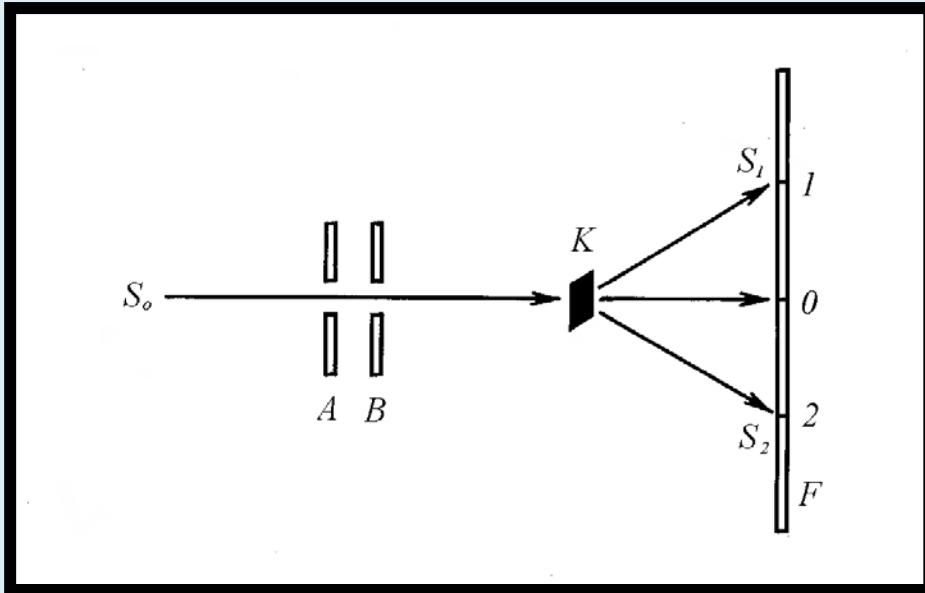


Аморфное  
состояние



Поликристалл

# Метод Лауэ

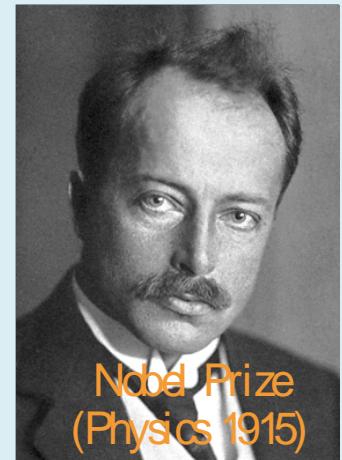


РКОП – рентгеновская камера  
определения параметров

Лауэграмма  
гексагонального  
кристалла

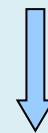
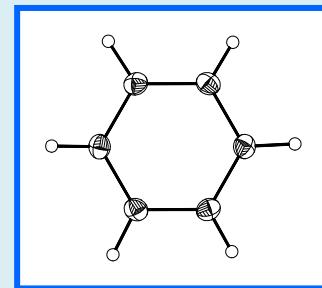
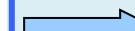
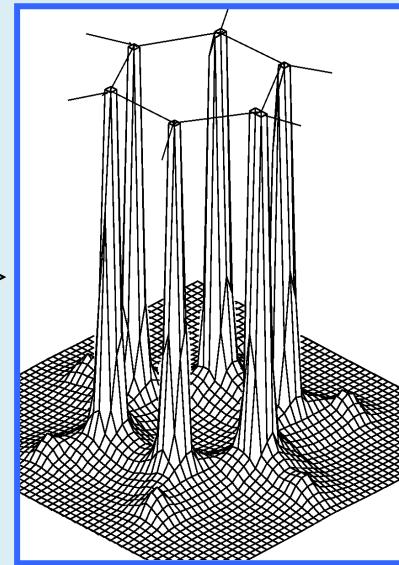
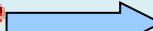
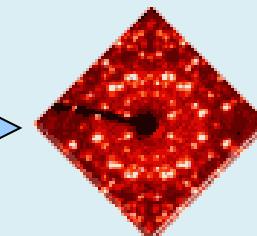
# Метод Лауэ

В методе Лауэ на монохроматический образец падает пучок немонохроматических («белых») лучей. Дифрагируют лишь те лучи, длины волн которых удовлетворяют условию Вульфа – Брэгга. Дифракционные пятна на лауграмме располагаются по эллипсам, гиперболам и прямым, обязательно проходящим через пятно от первичного пучка.



Макс  
фон Лауэ  
(1879-1960)

# Монокристальный рентгеновский эксперимент



$$\rho(r)$$

# Монокристальный рентгеновский эксперимент



С марта 2008 г. на кафедре введен в эксплуатацию новейший высокочувствительный монокристальный дифрактометр Xcalibur фирмы Oxford Diffraction. Дифрактометр оснащен высокочувствительным двухкоординатным полупроводниковым CCD (позиционно - чувствительным) детектором. Возможности нового дифрактометра значительно сокращают время и повышают качество получаемого эксперимента, позволяют изучать усложняющие реальную кристаллическую структуру явления (микродвойникование, катионное и анионное упорядочение и т.д.).



# Монокристальный рентгеновский эксперимент



С использованием нового дифрактометра получены экспериментальные данные, на основе которых определены и уточнены структуры ряда новых и редких минералов, а также синтетических соединений, характеризующихся технологически важными свойствами. Открыты новые структурные типы. Одним из наиболее существенных результатов служит изучение кристаллических структур новых минералов.



# Структуры новых минералов, расшифрованные на кафедре кристаллографии за период 2009-2018 гг сотрудниками кафедры изучено строение следующих новых минералов:



## Авторы Зубкова Н.В. и др.

№	Название	Формула
1	Гюнтерблассит	(K,Ca,Ba,Na,□) <sub>3</sub> Fe[(Si,Al) <sub>13</sub> O <sub>25</sub> (OH,O) <sub>4</sub> ]·7H <sub>2</sub> O
2	Звягинит	NaZnNb <sub>2</sub> Ti[Si <sub>4</sub> O <sub>14</sub> ]O(OH,F) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4+x</sub> (x<1)
3	Фармацинкит	KZnAsO <sub>4</sub>
4	Катиарсит	KTiO(AsO <sub>4</sub> )
5	Шиловит	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
6	Кальциомурманит	NaCa(Ti,Mg,Nb) <sub>4</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (OH,O) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>
7	Тиннункулит	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O
8	Татариновит	Ca <sub>3</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [B(OH) <sub>4</sub> ](OH) <sub>6</sub> ·12H <sub>2</sub> O



## Авторы Зубкова Н.В., Пущаровский Д.Ю. и др.

9	Шлыковит	KCa[Si <sub>4</sub> O <sub>9</sub> (OH)] ·3H <sub>2</sub> O
10	Баллираноит	(Na,K) <sub>6</sub> Ca <sub>2</sub> (Si <sub>6</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>24</sub> )Cl <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> )
11	Фторбритолит-(Y)	(Y,Ca,Ln) <sub>5</sub> [(Si,P)O <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> F
12	Псевдолионсит	Cu <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
13	Фивегит	K <sub>4</sub> Ca <sub>2</sub> [AlSi <sub>7</sub> O <sub>17</sub> (O <sub>2</sub> -xOH <sub>x</sub> )][(H <sub>2</sub> O) <sub>2-x</sub> OH <sub>x</sub> ]Cl(x=0-2)
14	Депмайерит	Na <sub>8</sub> [Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ](PO <sub>4</sub> ,CO <sub>3</sub> ) <sub>1-x</sub> ·3H <sub>2</sub> O
15	Криптофиллит	K <sub>2</sub> Ca[Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ] ·5H <sub>2</sub> O
16	Гидроксилхондродит	Mg <sub>5</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>
17	Карлгизекит-(Nd)	NaNdCa <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F
18	Лонгбансхюттанит	Pb <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> Mg(AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O
19	Купромолибдит	Cu <sub>3</sub> O(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
20	Кальциолангбейнит	K <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
21	Вигришинит	Zn <sub>2</sub> Ti <sub>4-x</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>14</sub> (OH,H <sub>2</sub> O,□) <sub>8</sub> , x<1



22	Умбрианит	$K_7Na_2Ca_2[Al_3Si_{10}O_{29}]F_2Cl_2$
23	Хиллесхаймит	$(K,Ca,Ba,\star)_2(Mg,Fe,Ca,\star)_2[(Si,Al)_{13}O_{23}(OH)_6](OH)\cdot 8H_2O$
24	Кобяшевит	$Cu_5(SO_4)_2(OH)_6\cdot 4H_2O$
25	Аклимат	$Ca_4[Si_2O_5(OH)_2](OH)_4\cdot 5H_2O$
26	Ярошевскит	$Cu_9O_2(VO_4)_4Cl_2$
27	Уайткепсит	$H_{16}Fe^{2+}_5Fe^{3+}_4Sb^{3+}_6(AsO_4)_{18}O_{16}\cdot 120H_2O$
28	Гидроксиманганоприохлор	$(Mn,Th,Na,Ca,REE)_2(Nb,Ti)_2O_6(OH)$
29	Григорьевит	$Cu_3Fe^{3+}_2Al_2(VO_4)_6$
30	Кокшаровит	$CaMg_2Fe^{3+}_4(VO_4)_6$
31	Сангвит	$KCuCl_3$
32	Хризоталлит	$K_6Cu_6Tl^{3+}Cl_{17}(OH)_4\cdot H_2O$
33	Эриклаксманит	$Cu_4O(AsO_4)_2$
34	Козыревскит	$Cu_4O(AsO_4)_2$
35	Вульфит	$K_3NaCu_4O_2(SO_4)_4$
36	Коррейяневесит	$Fe^{2+}Mn^{2+}_2(PO_4)_2\cdot 3H_2O$
37	Поповит	$Cu_3O_2(AsO_4)_2$
38	Дмисоколовит	$K_3Cu_5AlO_2(AsO_4)_4$
39	Щуровскиит	$K_2CaCu_6O_2(AsO_4)_4$
40	Чанабаяит	$CuCl(N_3C_2H_2)(NH_3)\cdot 0.25H_2O$
41	Меллицинкалит	$K_3Zn_2Cl_7$
42	Флинтейт	$K_2ZnCl_4$
43	Юрмаринит	$Na_7(Fe^{3+},Mg,Cu)_4(AsO_4)_6$
44	Романорловит	$K_8Cu_6Cl_{17}(OH)_3$
45	Паравульфит	$K_5Na_3Cu_8O_4(SO_4)_8$
46	Чубаровит	$KZn_2(BO_3)Cl_2$
47	Раисант	$CuMg[Te^{6-}O_4(OH)_2]\cdot 6H_2O$
48	Меланаэрцит	$K_3Cu_7Fe^{3+}O_4(AsO_4)_4$
49	Генплесит	$Ca_3Sn(SO_4)_2(OH)_6\cdot 3H_2O$
50	Криобостриксит	$KZnCl_3\cdot 2H_2O$
51	Шуваловит	$K_2(Ca_2Na)(SO_4)_3F$
52	Арсеновагнерит	$Mg_2(AsO_4)F$
53	Криптохальцит	$K_2Cu_5O(SO_4)_5$
54	Дравертит	$CuMg(SO_4)_2$
55	Алексхомяковит	$K_6(Ca_2Na)(CO_3)_2Cl\cdot 6H_2O$
56	Кайнотропит	$Cu_4Fe^{3+}O_2(V_2O_7)(VO_4)$
57	Феодосиит	$Cu_{11}Mg_2Cl_{18}(OH)_8\cdot 16H_2O$
58	Метатенардит	$Na_2SO_4$
59	Диоскурит	$CaCu_4Cl_6(OH)_4\cdot 4H_2O$
		2 политипа: диоскурит-2M, диоскурит-2O



60	Филоксенит	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Pb})_4(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Mg}, \text{Cu})_3(\text{Fe}^{3+}_{0.5}\text{Al}_{0.5})(\text{SO}_4)_8$
61	Борисенконт	$\text{Cu}_2[(\text{V}, \text{As})\text{O}_4]_2$
62	Элеомеланит	$(\text{K}_2\text{Pb})\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$
63	Цезиодимит	$\text{CsKCu}_5\text{O}(\text{SO}_4)_5$
64	Эдтолллит	$\text{K}_2\text{NaCu}_5\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{AsO}_4)_4$
65	Маринант	$\text{Cu}_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$
66	Бадаловит	$\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}(\text{AsO}_4)_3$
67	Кальциохиллерит	$\text{NaCaMg}_3(\text{AsO}_4)_3$
68	Арсенатротитанит	$\text{NaTi}(\text{AsO}_4)\text{O}$
69	Панснерит	$\text{K}_3\text{Na}_3(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_6(\text{AsO}_4)_8$
70	Акселит	$\text{Na}_{14}\text{Cu}_7(\text{AsO}_4)_8\text{F}_2\text{Cl}_2$
71	Триазолит	$\text{NaCu}_2(\text{Na}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
72	Каменевит	$\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$
73	Мартинандресит	$\text{Ba}_2(\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
74	Нёггератит-(Ce)	$(\text{Ce}, \text{Ca})_2\text{Zr}_2(\text{Nb}, \text{Ti})(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{Fe}^{2+}\text{O}_{14}$
75	Ханауэрит	$\text{AgHgSi}$
76	Удинант	$\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$
77	Плиниусит	$\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_3\text{F}$
78	Арсенудинант	$\text{NaMg}_4(\text{AsO}_4)_3$

Авторы Зубкова И.В., Пущаровский Д.Ю., Ксенофонтов Д.А. и др.

№	Название	Формула
79	Лекокит(Y)	$\text{Na}_3\text{Y}(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
80	Крашенинниковит	$\text{KNa}_2\text{CaMg}(\text{SO}_4)_3\text{F}$
81	Алюмоздтоллит	$\text{K}_2\text{NaCu}_5\text{AlO}_2(\text{AsO}_4)_4$

Авторы Якубович О.В. и др.

82	Арангасит	$\text{Al}_{12}\text{F}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4) \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$
83	Кианоксалит	$\text{Na}_{6.4}\text{K}_{0.6}[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{4.4}$
84	Новограбленовит	$(\text{NH}_4, \text{K})\text{MgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Авторы Якубович О.В., Урусов В.С. и др.

85	Магнезионептунит	$\text{K}_{0.80}\text{Na}_{2.10}\text{LiMg}_{1.11}\text{Fe}_{0.93}\text{Ti}_{1.98}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{O}, \text{OH})_2$
----	------------------	--

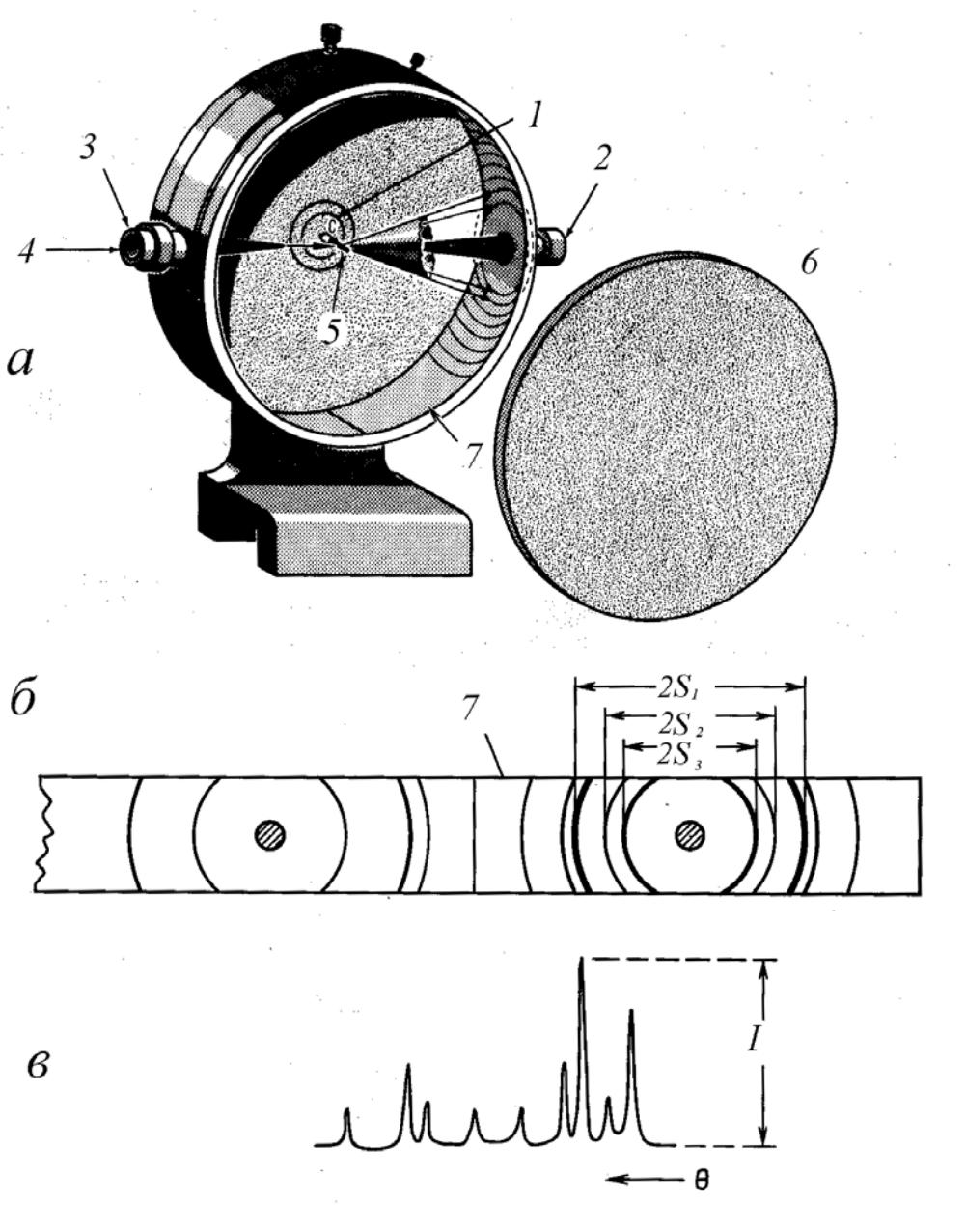
Авторы Ямнова И.А., Зубкова И.В., Еремин И.И. и др.

86	Ларнит	$\beta\text{-Ca}_2[\text{SiO}_4]$
----	--------	-----------------------------------

Авторы Ямнова И.А. и др.

87	Мариинскит	$\text{BeCr}_2\text{O}_4$
----	------------	---------------------------





Пéтер Дебáй  
(1884-1966)  
голландский физик,  
лауреат Нобелевской  
премии по химии за  
1936 год



Пауль Шеррер  
(1890-1969)  
швейцарский  
физик

**Метод  
Дебая – Шерера**

*а* – камера РКД;  
*б* – порошкограмма;  
*в* – дифрактограмма;

Хаотическая ориентация кристаллов в образце относительно падающего монохроматического пучка превращает дифрагированные пучки в семейство коаксиальных конусов с падающим пучком на оси. Их изображение на фотоплёнке (дебаеграмма) имеет вид концентрических колец, расположение и интенсивность которых позволяет судить о составе исследуемого вещества.



Пéтер Дебáй  
(1884-1966)  
голландский физик,  
лауреат Нобелевской  
премии по химии за  
1936 год



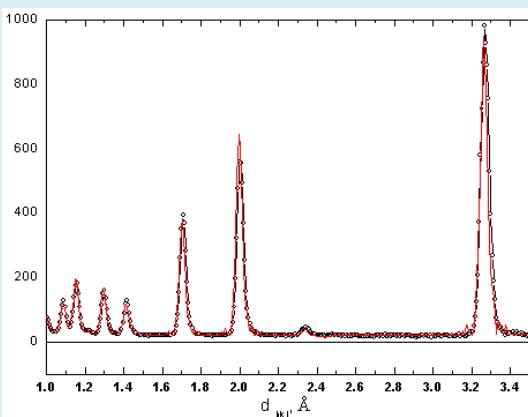
Пауль Шеррер  
(1890-1969)  
швейцарский  
физик

## *Метод полнопрофильного анализа (ППА) – метод Ритвельда.*

В основе метода лежит тонкий анализ порошковых дифракционных спектров кристаллов: вычисление не только положения и интенсивности дифракционного максимума (пика), но и его профиля.

Далее эти значения сравниваются с теоретическими, рассчитанными для определенной модели кристаллической структуры.

# *Метод полнопрофильного анализа (ППА) – метод Ритвельда.*



С ноября 2004 г. на кафедре функционирует новый порошковый дифрактометр STOE STADI MP, позволяющий на современном уровне проводить рентгенофазовые исследования природных и синтетических соединений. С его помощью возможны исследования не только фазового состава порошковой пробы и определение параметров решётки, но и уточнение кристаллических структур по методу Ритвельда. Необходимо отметить, что наличие линейного позиционно-чувствительного детектора с углом захвата 5 град. существенно увеличивает (примерно в 5-6 раз) скорость сбора экспериментальных данных на этом приборе по сравнению с порошковыми дифрактометрами, оснащёнными только координатными детекторами.

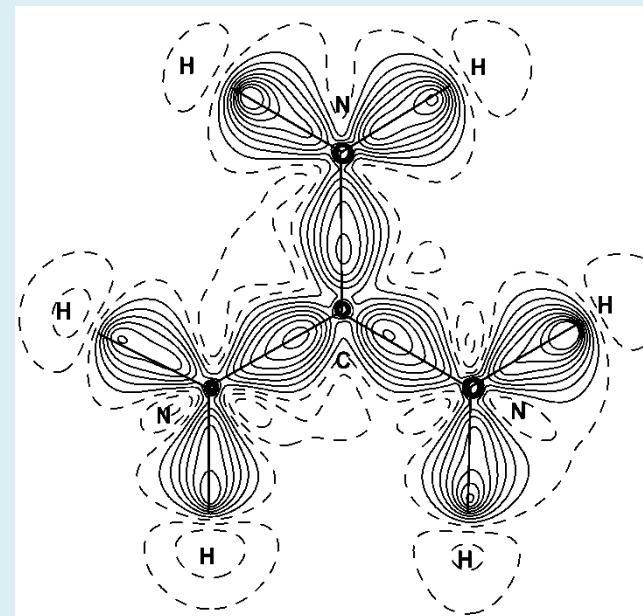
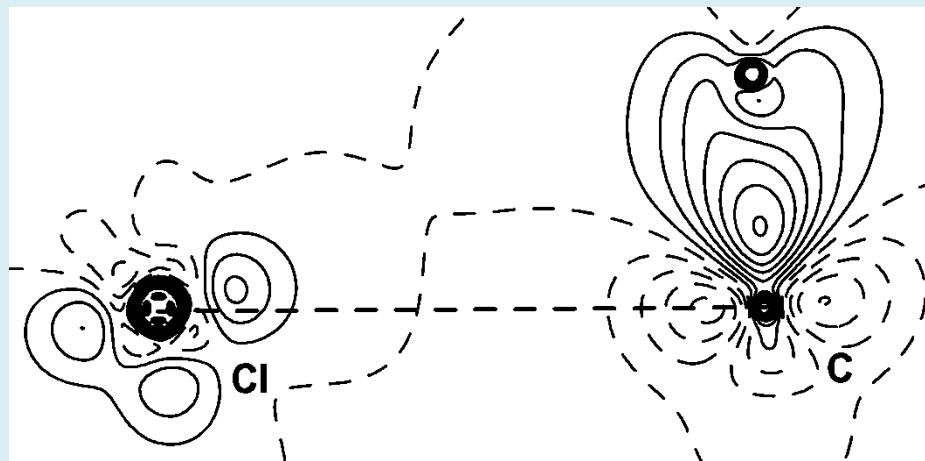
# *Метод полнопрофильного анализа (ППА) – метод Ритвельда.*

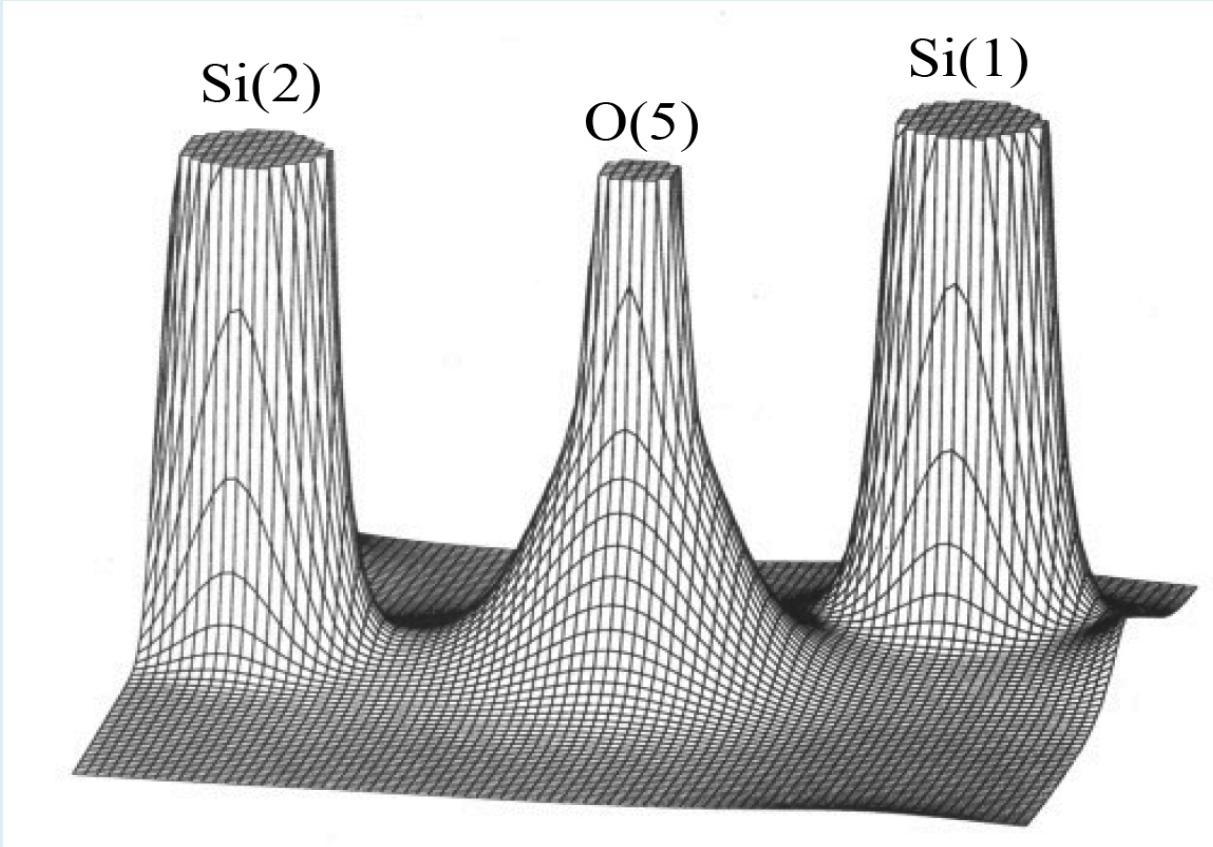
Кроме того, наличие изогнутого позиционно-чувствительного детектора позволяет получить полную дифрактограмму за 1-1,5 мин. С использованием этого дифрактометра существует возможность проводить высокотемпературные исследования (до 1500 С), что позволяет выявлять с высокой точностью температуру фазовых переходов.



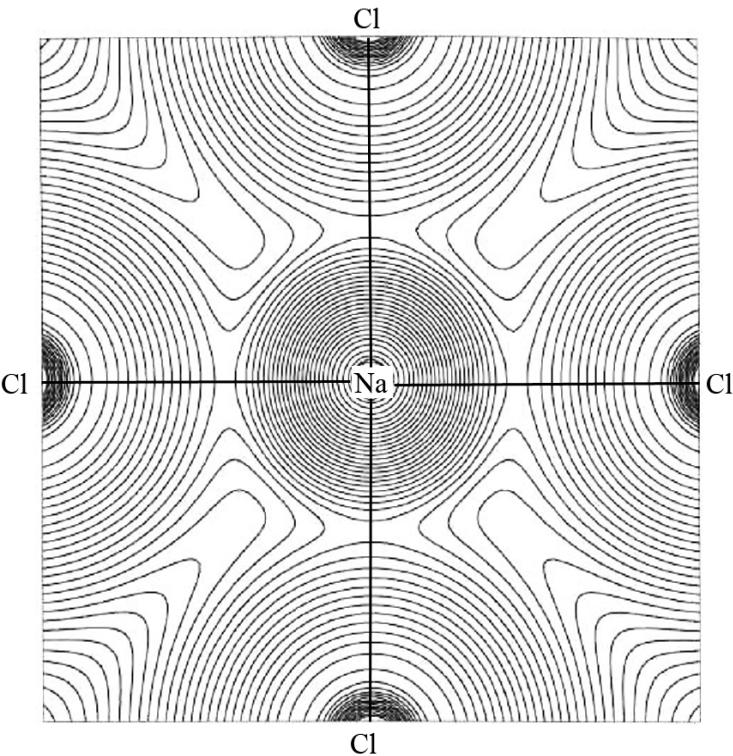
За годы эксплуатации были изучены более сотни различных объектов: сложные сульфиды и интерметаллиды платиновых металлов; большой ряд фосфатов – перспективных матриц для иммобилизации атомов тяжелых металлов, а также основных компонентов высокопрочных керамик; большое число минералов и их синтетических аналогов классов силикатов, боратов, боросиликатов, карбонатов, окислов и т.д.

**Распределение электронной плотности помогает визуализировать химическую связь и определить размеры и заряды атомов в кристалле**



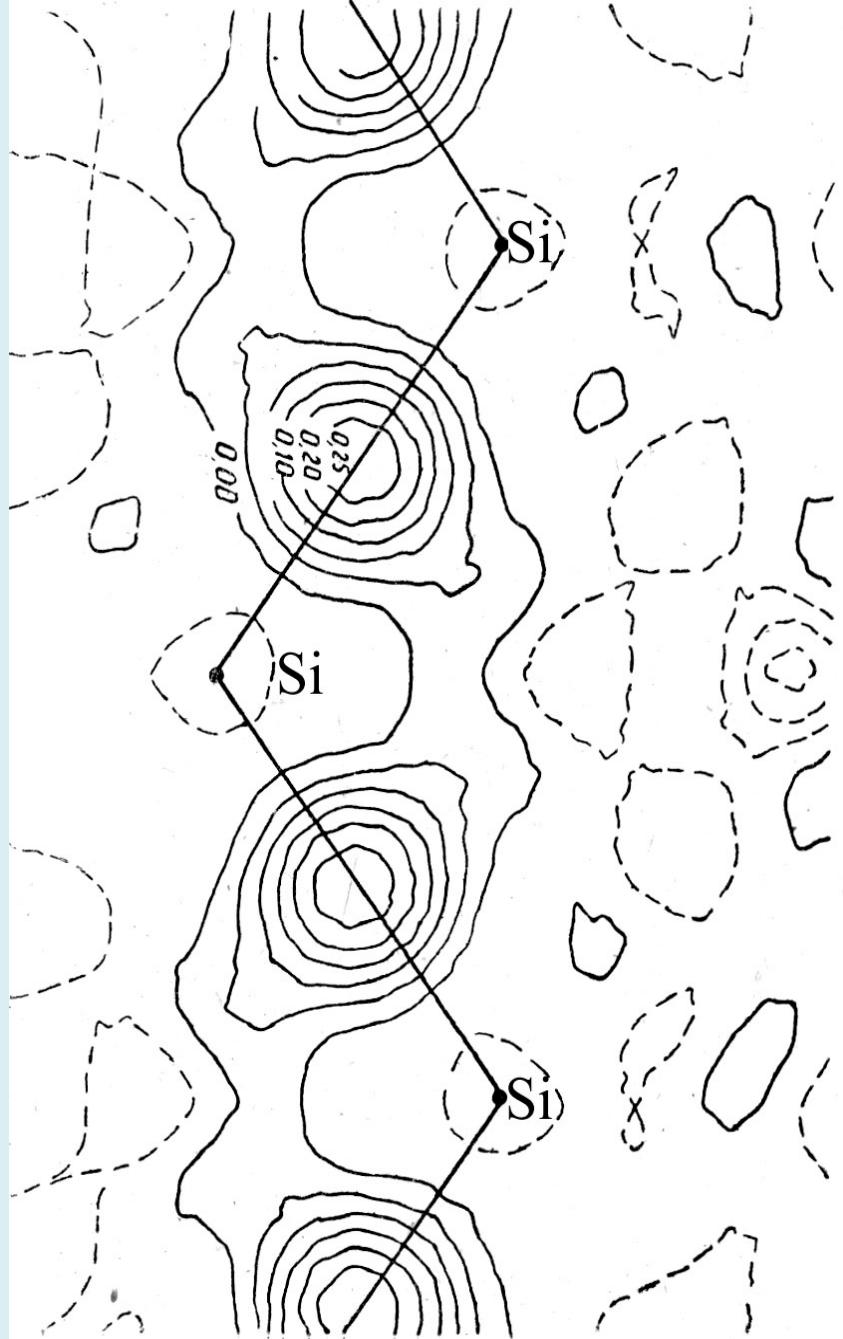


Полная электронная плотность в области связей  
 $\text{Si}1\text{---O}5\text{---Si}2$  в структуре коэсита  $\text{SiO}_2$ ,  
согласно *Downs J.W. (1995)*. Вершины пиков  
электронной плотности «срезаны» на уровне 15  
 $e/\text{\AA}^3$

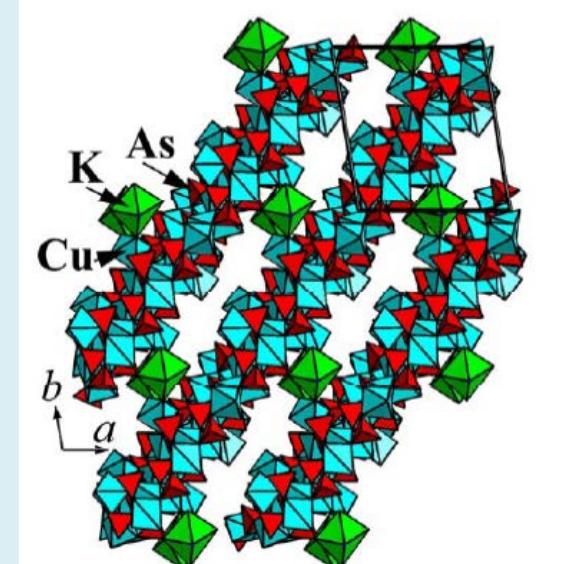
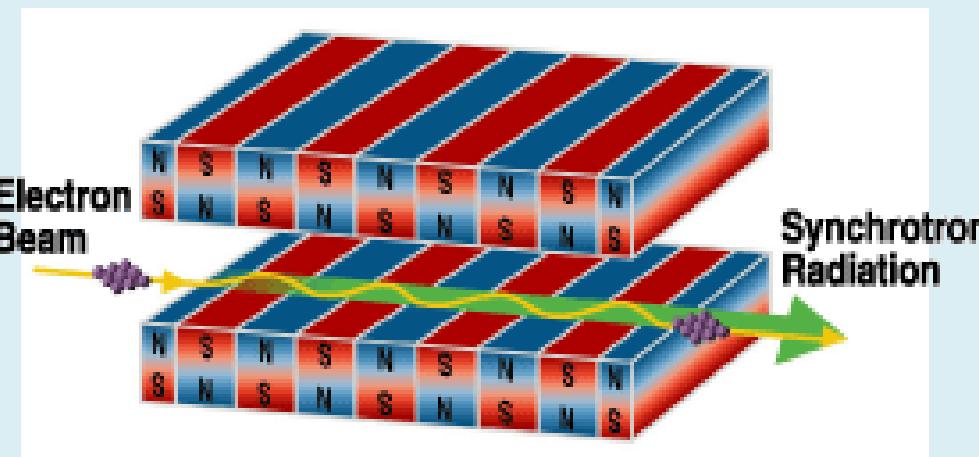
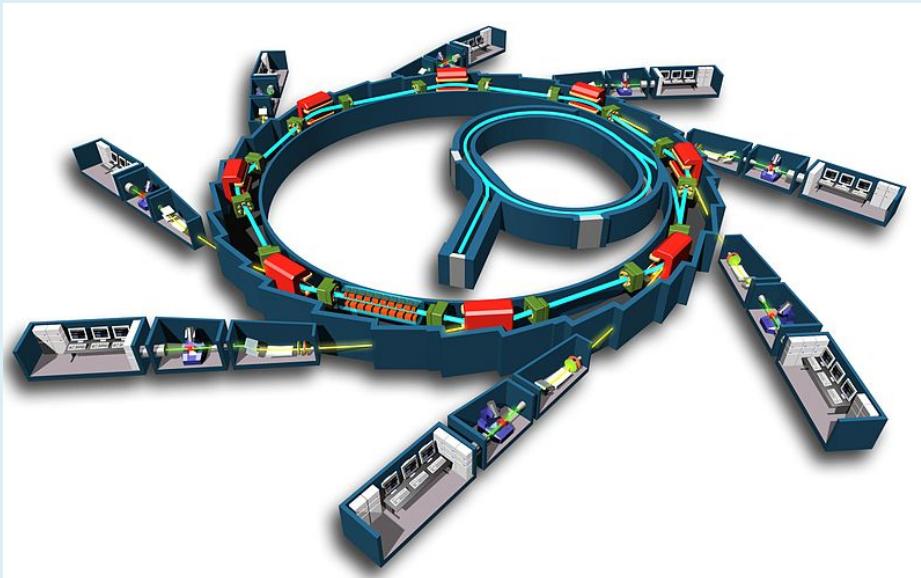


Картина распределения электронной плотности в NaCl. На картах ПЭП можно обнаружить отчетливые минимумы электронной плотности, по которым фиксируются **кристаллические радиусы** ионов ( $1,17 \text{ \AA}$  для  $\text{Na}^+$  и  $1,64 \text{ \AA}$  для  $\text{Cl}^-$ ).

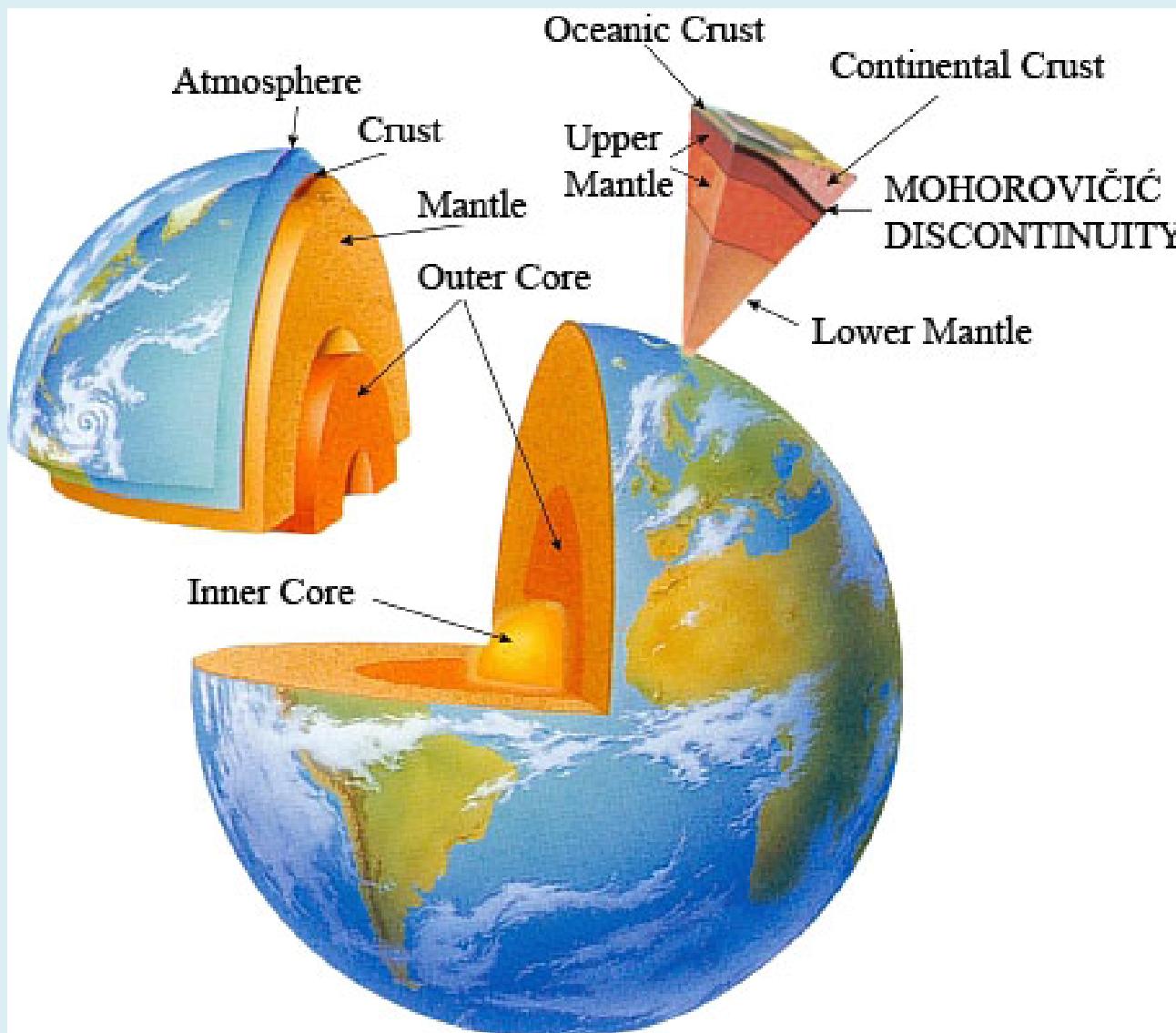
На рис. изображена деформационная плотность (ДЭП) кристалла кремния (структурный тип алмаза) в плоскости Si-Si связей. Хорошо видны островки положительной плотности ( $0,25 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) как раз посередине между соседними атомами. В алмазе этот максимум валентной электронной плотности посередине связи C-C достигает величины  $0,64 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ .

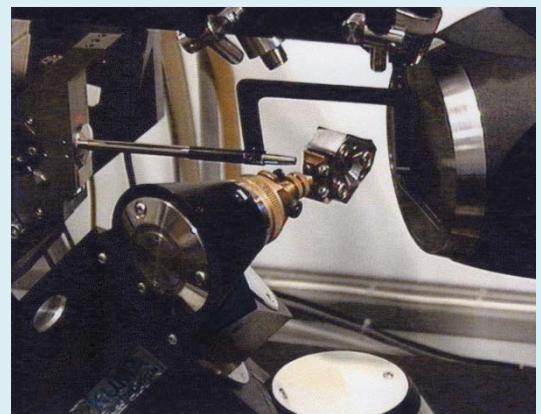
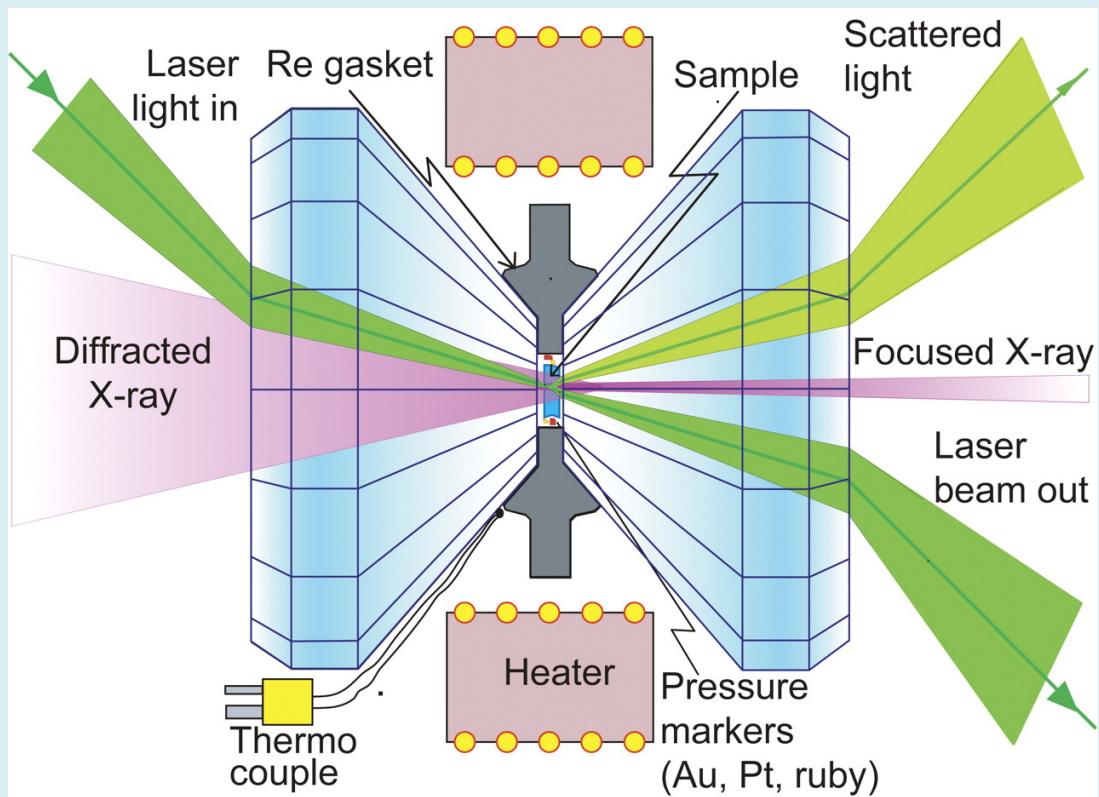


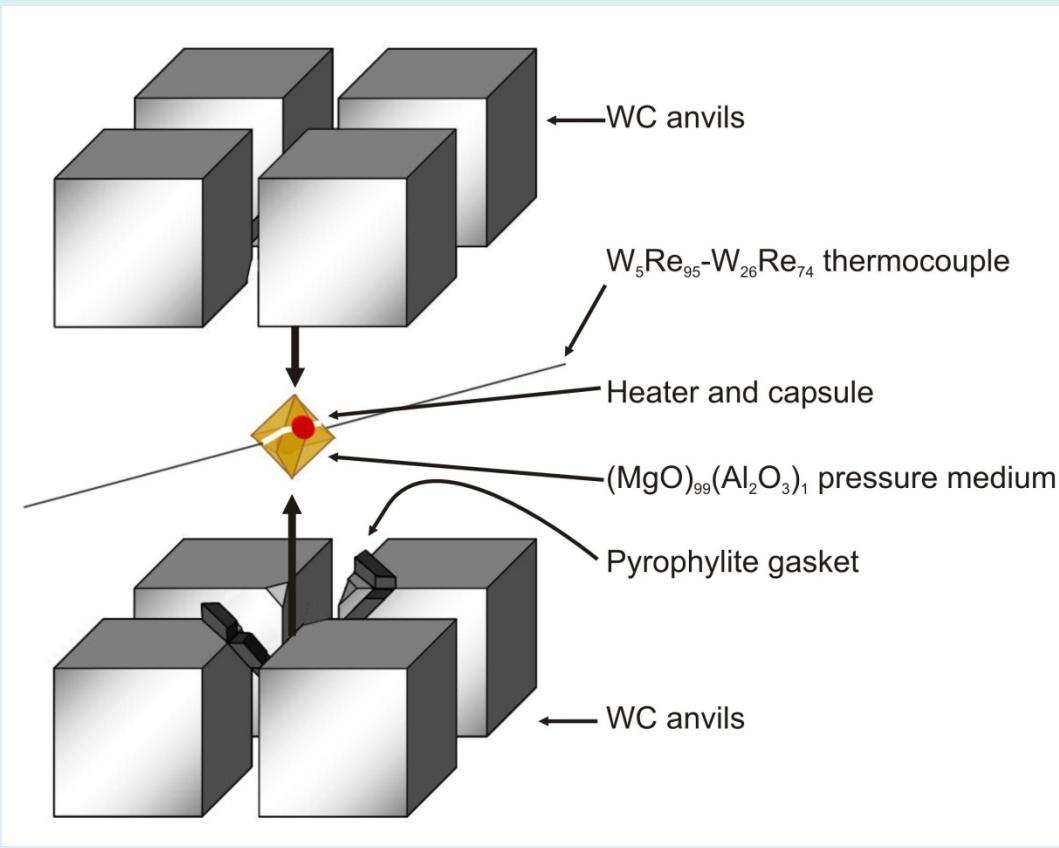
# Совершенствование X-ray экспериментов

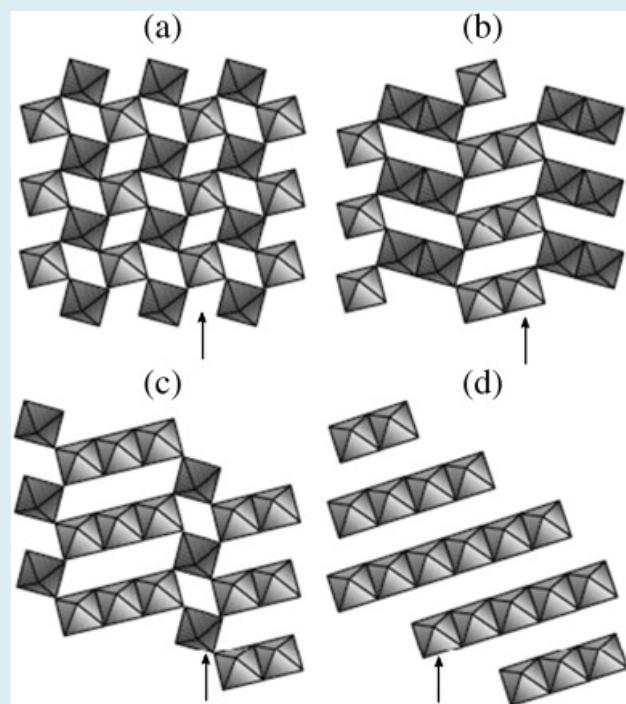
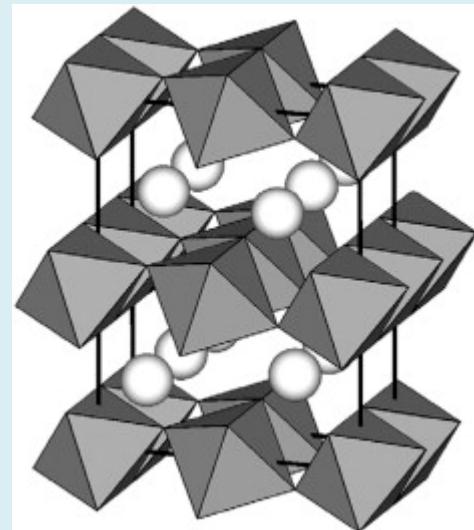
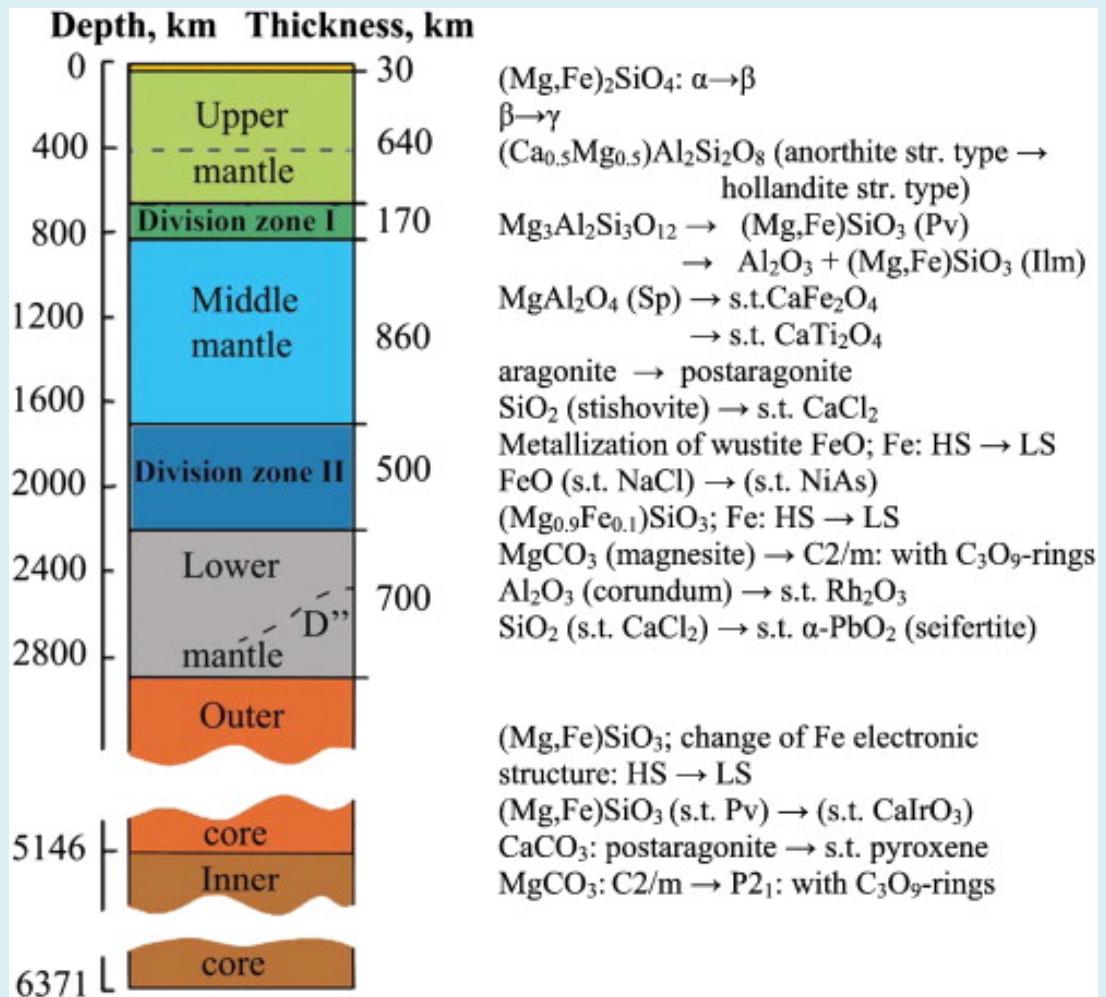


# Рентгеновское исследование вещества в экстремальных $P$ - $T$ условиях









# Электронография – метод структурного анализа

Проникающая способность электронов намного  
слабее аналогичной способности рентгеновского  
излучения.

Взаимодействие их с веществом на несколько  
порядков больше, чем взаимодействие вещества с  
рентгеновскими лучами.

Дифракция электронов возможна от  
кристаллических областей  
*чрезвычайно малого размера.*

# Нейtronография

*Нейtronография* основана на явлении дифракции нейтронов на кристаллических веществах.

Особенности взаимодействия нейтронов с веществом: их малое поглощение, отсутствие зависимости от порядкового номера элемента дают возможность изучать кристаллические структуры веществ, содержащие *атомы легких элементов наряду с тяжелыми* (например, H и Zr), а также структуры, состоящие только из легких атомов (лед, графит и т.д.)

# **Рентгеноспектральные методы анализа**

Основаны на использовании линейчатого характеристического спектра для определения химического состава изучаемых объектов.

Длины волн такого спектра не зависят от условий эксперимента и являются атомными константами элементов.

Картина рентгеновского линейчатого спектра не зависит от того, находится ли элемент в чистом виде или входит в химическое соединение, а также от агрегатного состояния вещества, содержащего этот элемент.

# *Рентгеновский микроанализатор*

Рентгеноспектральный метод используется для анализа химического состава зерен минералов весьма малых объемов.

При анализе используется очень узкий пучок катодных лучей (порядка 1

## *Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)*

- Заключается в способности парамагнитных кристаллов поглощать высокочастотную энергию за счет переходов между спиновыми уровнями электронов. ЭПР может наблюдаться только в минералах, содержащих атомы с неспаренными спинами электронов.
- Используется для **диагностики примесей Fe, TR, и ряда других**

# **Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)**

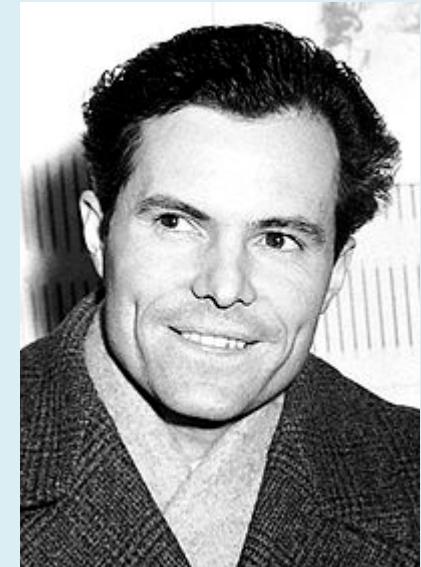
- Явление ядерного магнитного резонанса по сути своей он подобено ЭПР, но поскольку магнитные моменты электронов и ядер различаются примерно в 200 раз, то в таком соотношении находятся и частоты используемого радиоизлучения.
- Исследования ЯМР позволяют **обнаружить парамагнитные ионы** в составе минерала и их концентрацию, **установить структурное положение атомов Н** в кристаллах, **ориентацию водородных связей**.

# *Инфракрасная спектроскопия*

- Метод основан на анализе спектров поглощения или отражения, возникающих при взаимодействии инфракрасного излучения с молекулами и атомами кристаллического вещества.
- ИК-спектры вещества позволяют **диагностировать минералы, определять степень кристалличности вещества, выявлять наличие атомных группировок** (например,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и т.п.), **определять форму вхождения воды** в структуру минерала ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

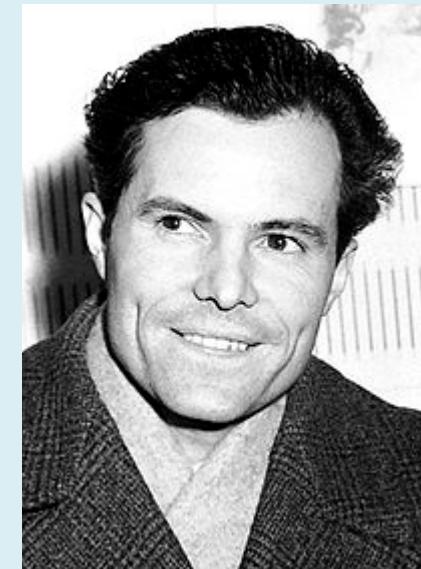
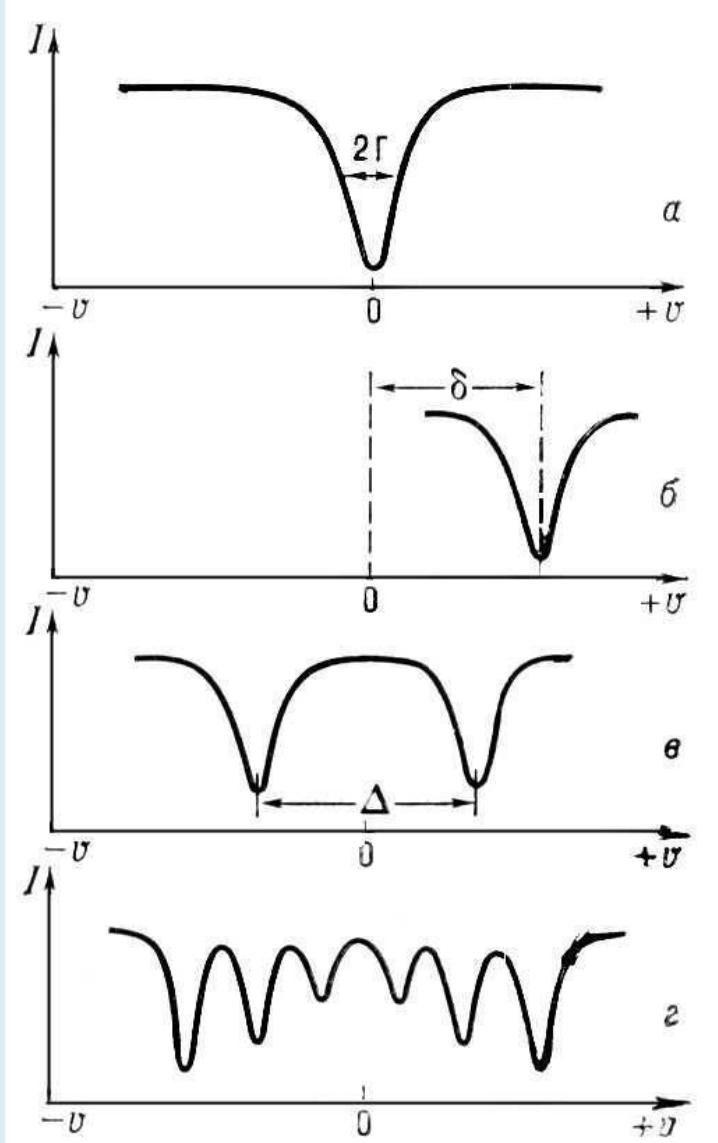
# **Ядерный гамма-резонанс (ЯГР) - эффект Мессбауэра**

- При прохождении  $\gamma$ -кванта через вещество, содержащее определенные ядра (**Fe, Sn**), может происходить их резонансное поглощение, в результате чего ядра поглотителя переходят из основного состояния в возбужденное с последующим переходом ядра изотопа из возбужденного состояния в основное с испусканием  $\gamma$ -кванта
- Используется для **определения валентности и структурного положения, катионного упорядочения в Fe, Sn - минералах.**



Рудольф Людвиг  
Мёссбáуэр  
(1929—2011) немецкий  
физик, специалист в  
физике атомного ядра и  
элементарных частиц,  
лауреат Нобелевской  
премии по физике за  
1961 год.

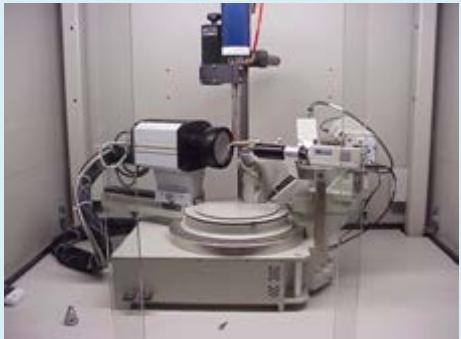
# Ядерный гамма-резонанс (ЯГР) - эффект Мессбауэра



Рудольф Людвиг  
Мёссбáуэр  
(1929—2011) немецкий  
физик, специалист в  
физике атомного ядра и  
элементарных частиц,  
лауреат Нобелевской  
премии по физике за  
1961 год.

В 21 веке физический эксперимент *уже* можно (иногда) заменить **математическим**

PCI



ρ(r)

ab initio

```

32 M          8.932      8.932      0.008
32 M          8.934      8.934      0.008

***** ELECTROSTATIC MOMENTS *****

POINT  X           Y           Z (RHO)      CHARGE
       0.000000  0.000000  0.000000  0.00 (A.U.)
RH          0.102107  1.467097  1.042107  (DEGREES)
0.661462
***** END OF PROPERTY EVALUATION 2000 *****
***** END OF PROB ANALYSIS *****

CPU        TIME: STEP =    0.04, TOTAL =   11.04 SECONDS < 85.7
WALL CLOCK TIME: STEP =    0.00, TOTAL =   11.04 SECONDS < 85.7
CPU UTILIZATION: STEP =  67.30%, TOTAL =  60.34%
***** END OF PROB ANALYSIS *****

CPU        TIME: STEP =    0.04, TOTAL =   11.04 SECONDS < 85.7
WALL CLOCK TIME: STEP =    0.00, TOTAL =   11.04 SECONDS < 85.7
CPU UTILIZATION: STEP =  66.00%, TOTAL =  60.34%
***** END OF PROB ANALYSIS *****

AN ADRNC INPUT FILE IS BEING WRITTEN TO FILE 7

OVERALL TIMING STATISTICS:
GLOBAL CPU TIME SLIPPED =     0.000 SECONDS < 100.0 HRS
NODE S WALL CLOCK TIME =     0.000 SECONDS < 100.0 HRS
JOB CPU UTILIZATION: TOTAL = 100.00%, PER NODE AVERAGE = 26.750

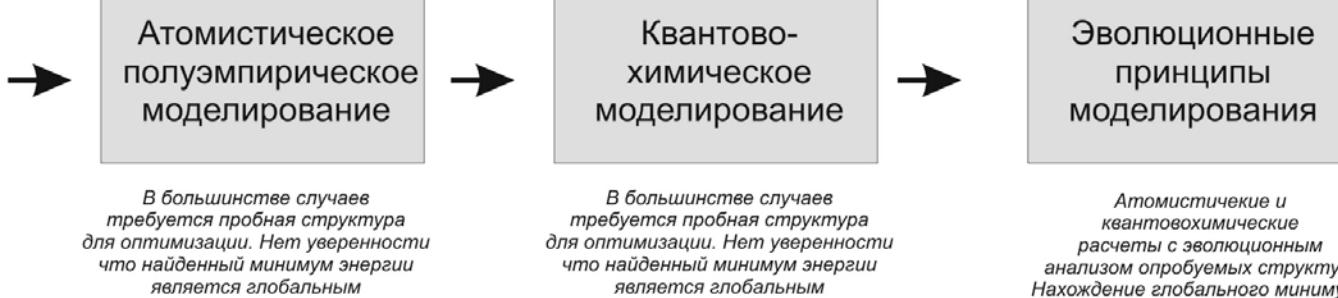
31951030 WORDS OF DYNAMIC MEMORY USED
EXECUTION OF GAUSS TERMINATED NORMALLY 27/10/04 LT 30-HV-2004

```

# Эволюция методов кристаллохимического прогноза (XX-XXI вв)



## Методы, основанные на поиске энергетического минимума



Можно ли получить этим методом АБСОЛЮТНО выгодную структуру при заданных РТ-условиях?

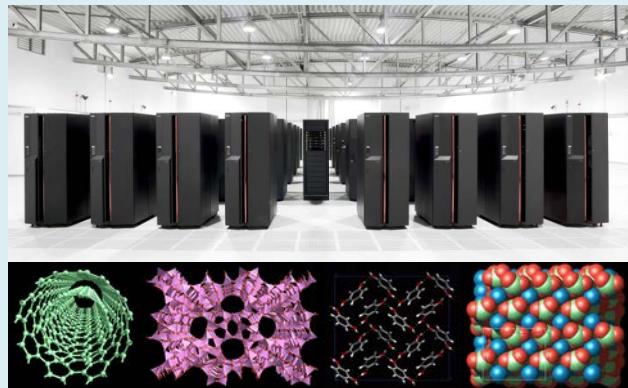


**Атомистические подходы** не требуют рассмотрения внутриатомных взаимодействий, а межатомные описываются эмпирическими функциями относительно простого аналитического вида, что сразу существенно облегчает вычислительную задачу поиска минимума энергии системы.

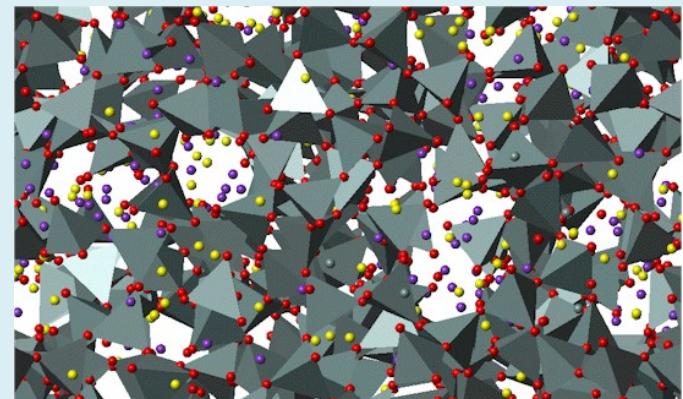
Поэтому эти методы получили большое распространение в ряде научных групп при исследовании многих кристаллохимических задач:

- моделировании полиморфных переходов,
- оценка пределов изоморфных замещений,
- предсказания свойств еще не синтезированных соединений,
- создания реалистичной картины строения глубинных геосфер и многих других задач кристаллохимии, химии и физики твердого тела

# Атомистические подходы

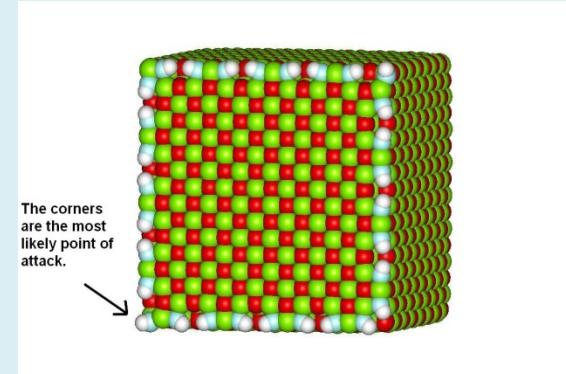


**GULP**

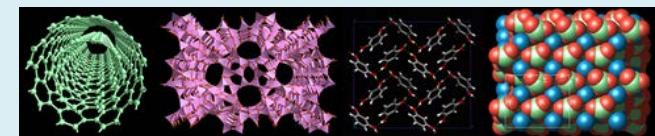


**DL\_POLY**

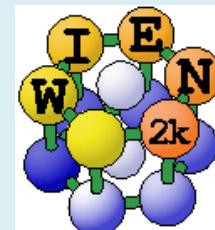
**METADISE** (*межатомные потенциалы*) позволяет проводить энергетическую минимизацию поверхности кристалла – выход на реальную морфологию



**GULP** (*межатомные потенциалы*) позволяет проводить расчеты как поверхности, так и структуры и свойств кристаллов

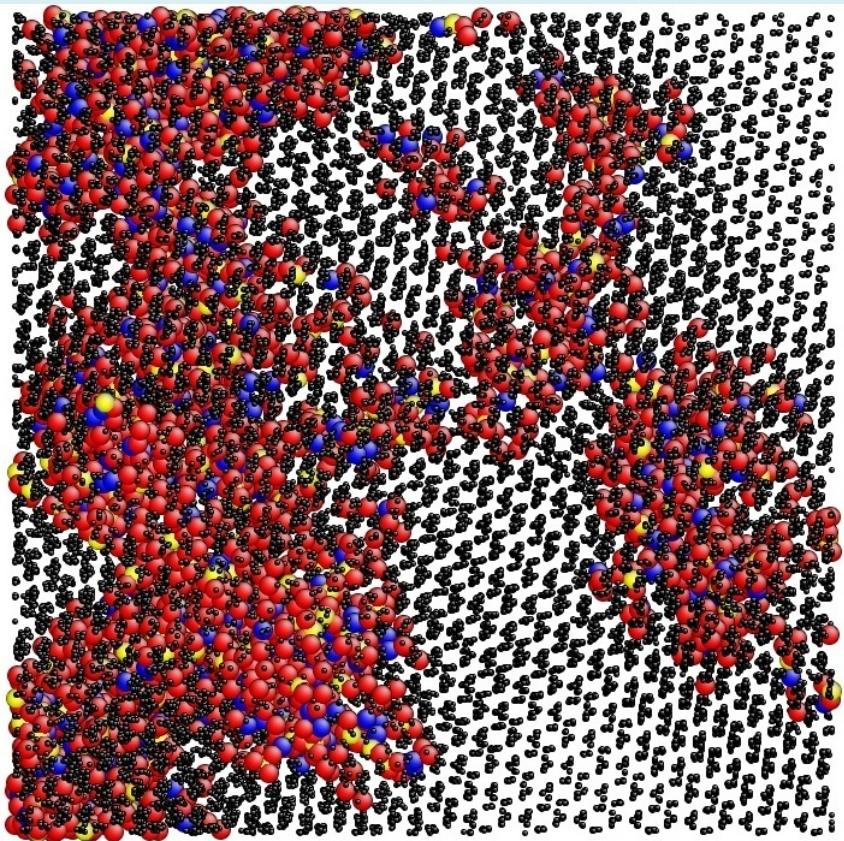


Из *ab-initio* наиболее известны программы **CRYSTAL**, (XF, RXF), а также **SIESTA** и **WIEN** (DFT). Отметим, что все они ориентированы на наиболее производительные и быстродействующие вычислительные комплексы

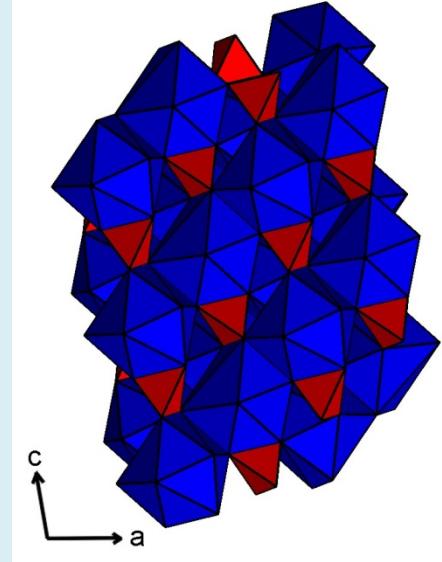
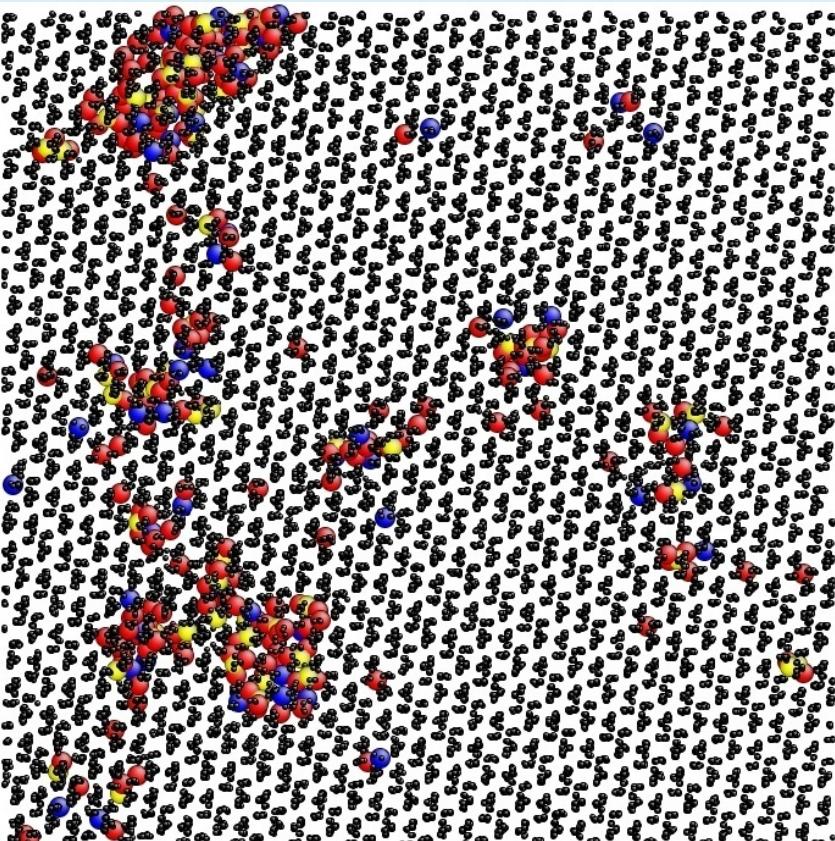


# Моделирование процессов аморфизаций в монацитах

Баллистический этап



После 20 ps



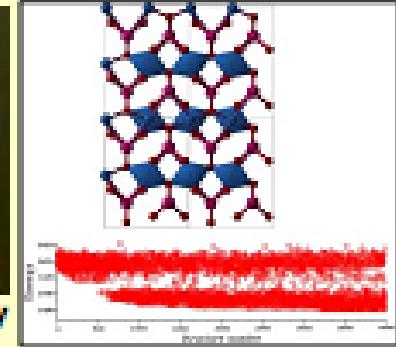
O  
La  
P

# ЭВОЛЮЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ПРЕДСКАЗАНИЯ

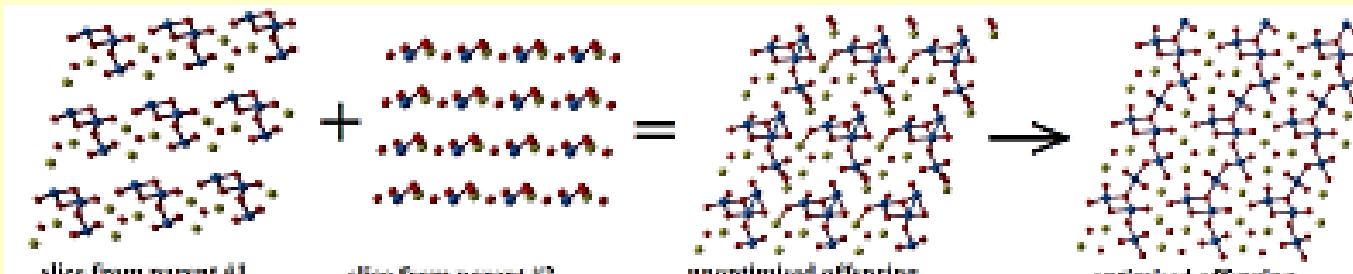
## USPEX

(Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography)

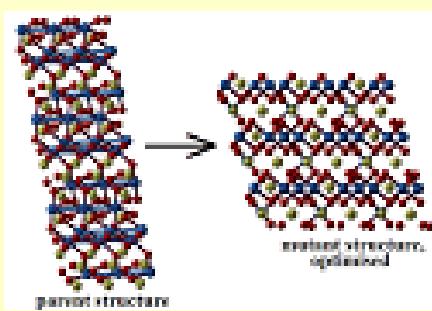
- (Random) initial population
- New generation is produced from the best current structures



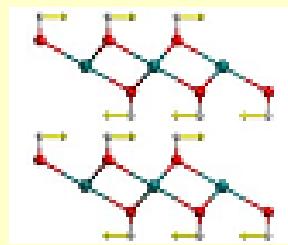
Dr. Andriy Lyakhov



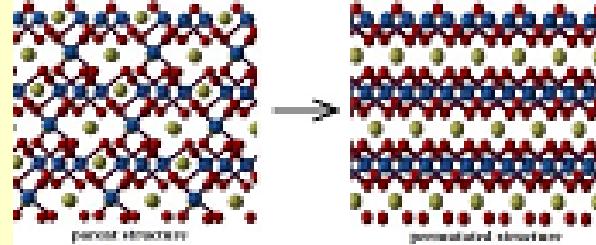
(1) Heredity



(2) Lattice mutation



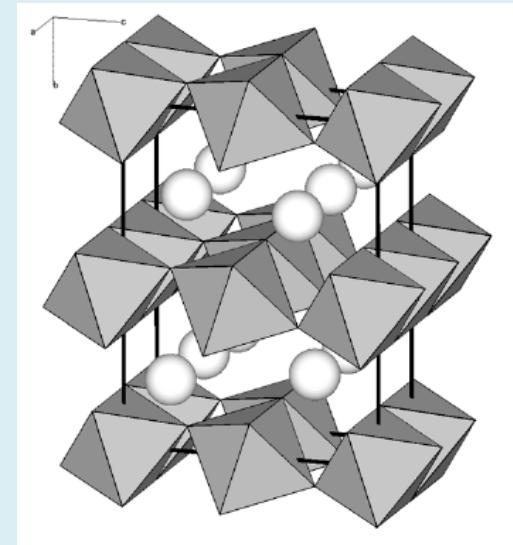
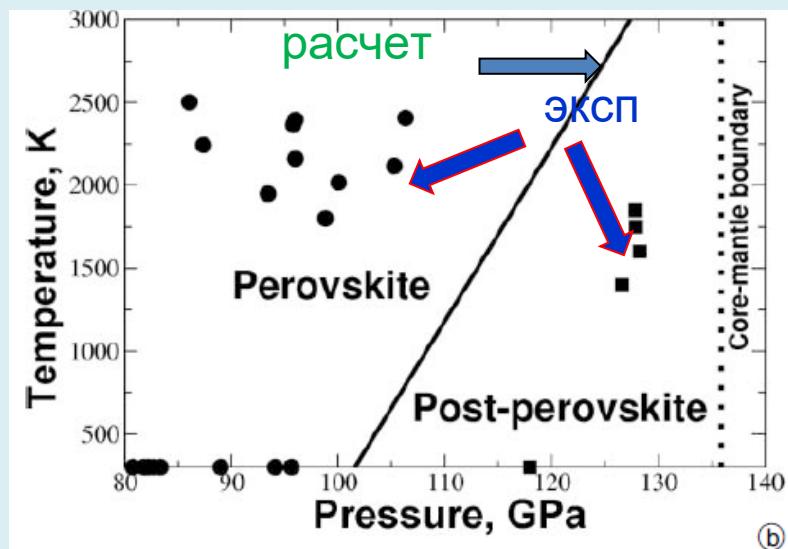
(3) Coordinate mutation



(4) Permutation

# ЭВОЛЮЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ПРЕДСКАЗАНИЯ

В 2004 году Артемом Огановым было теоретически предсказано, что при давлениях порядка 130 ГПа перовскит преобразуется в «слоистый» *постперовскит*, которую Он синтезировал в лаборатории. Практически одновременно он был также синтезирован в Токийском университете.



- *Oganov A.R., Ono S. Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of MgSiO<sub>3</sub> in Earth's D'' layer // Nature. 2004. No. 430. P. 445-448.*
- *Murakami M. Hirose K., Sata N., et al. Phase transition of MgSiO<sub>3</sub> perovskite in the deep lower mantle // Science. 2004. V. 304. P. 855-858*

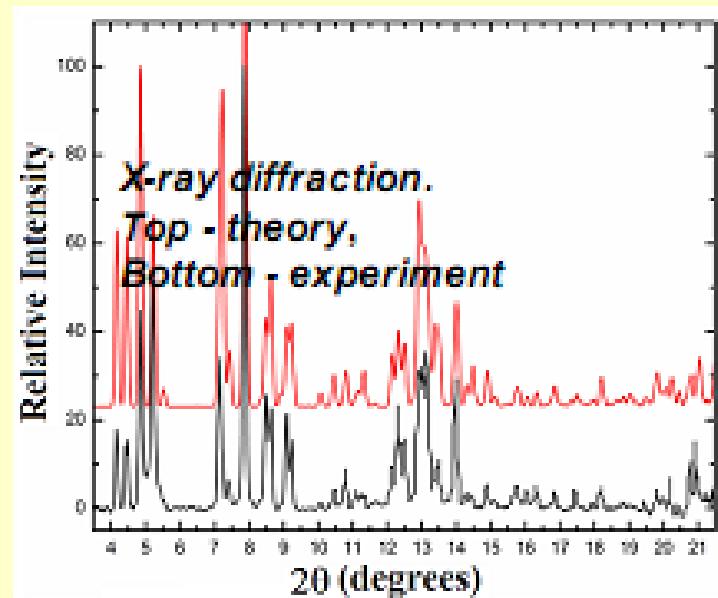
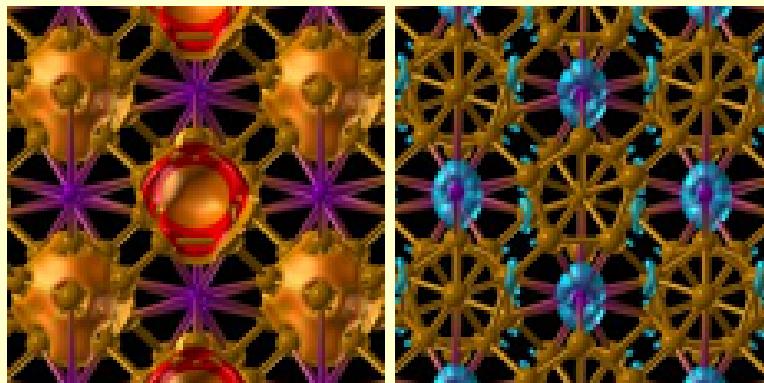
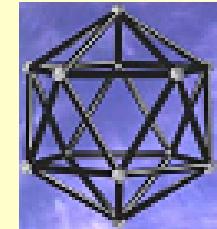
## Under pressure boron forms a partially ionic structure!

B

2004: Chen & Solozhenko: synthesized a new form of boron, but could not determine its structure.

2006: Oganov: determined the structure, proved its stability.

2008: Solozhenko, Kurakevych, Oganov – this is one of the hardest known materials (hardness = 50 GPa).

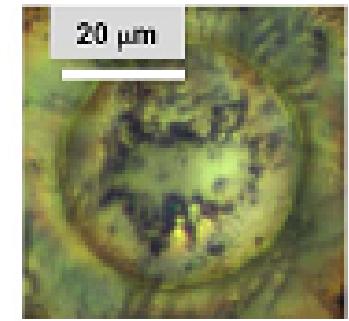
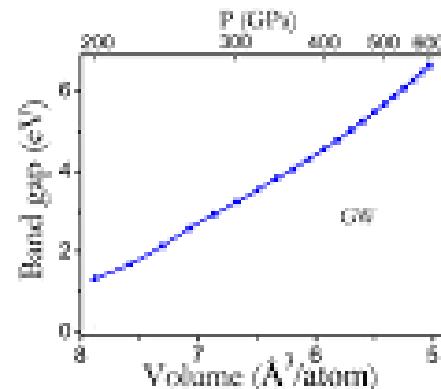
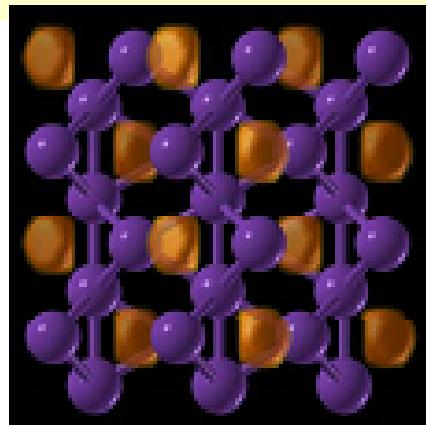


Structure of gamma-boron:  $(B_2)^{\delta-}(B_{12})^{\delta+}$ ;  $\delta=+0.5$  (Oganov et al., *Nature* 2009).  
Distribution of the most (left) and least (right) stable electrons.

We have predicted a new structure – a transparent non-metal!

Sodium becomes transparent at pressures  
~2 Mbar

(Ma, Eremets, ARO et al., *Nature* 2009)

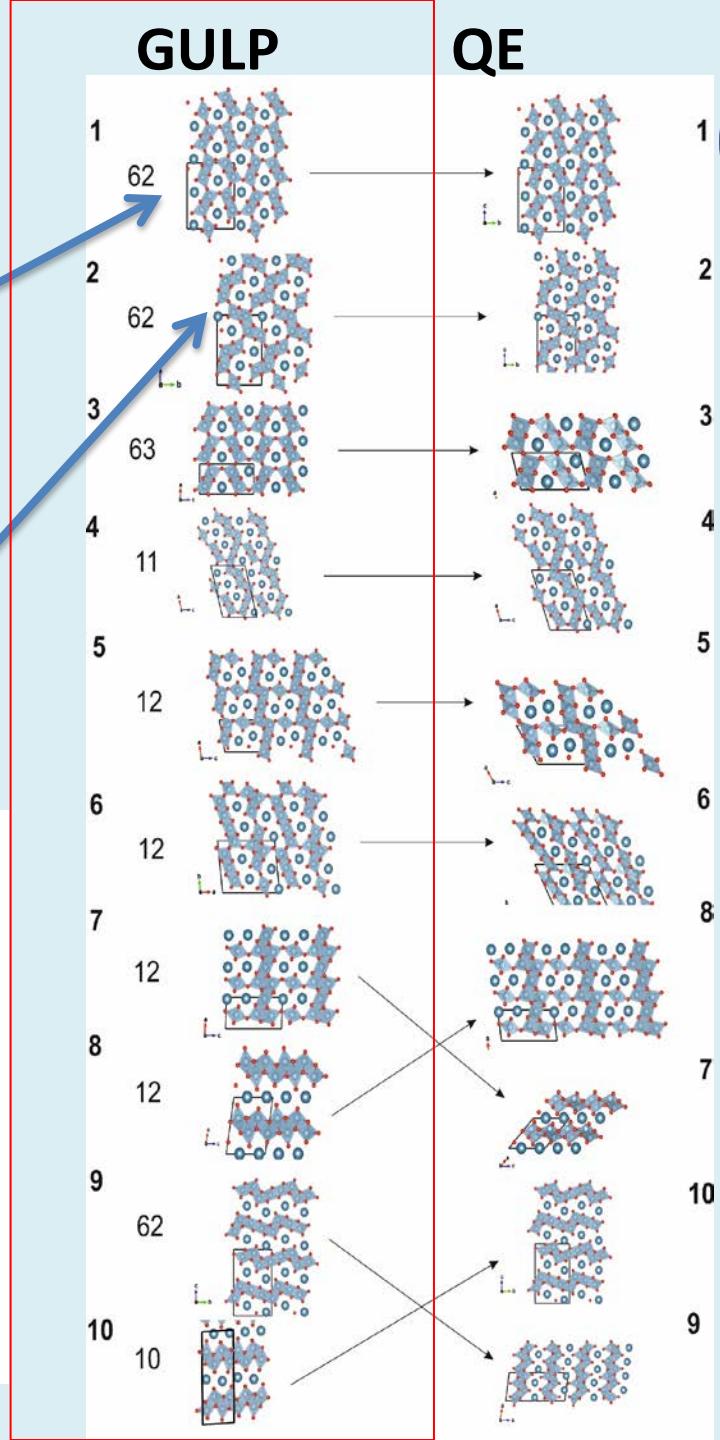
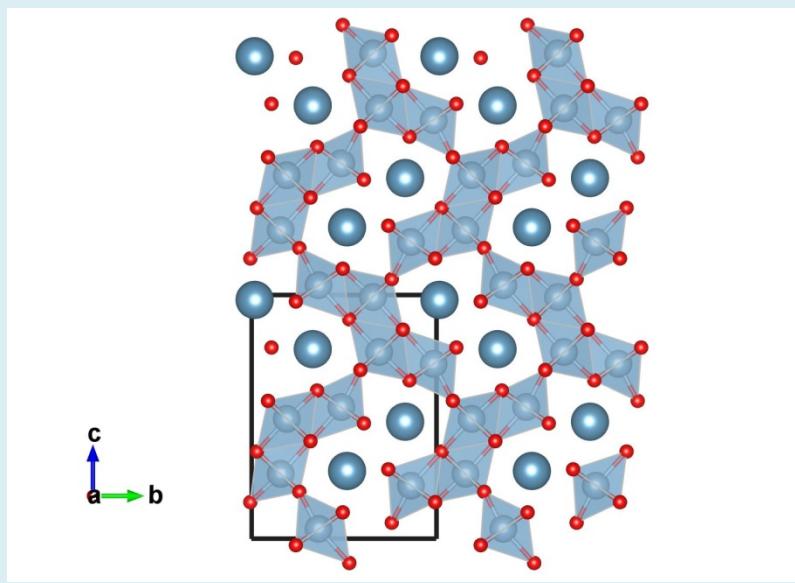
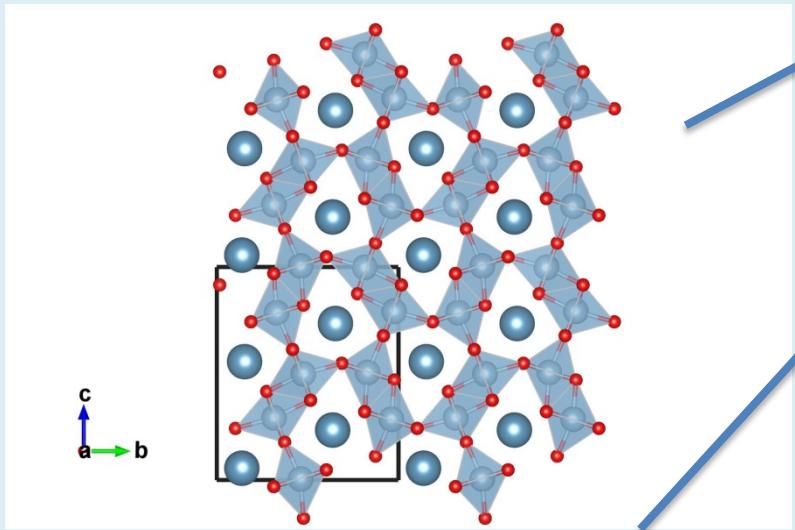


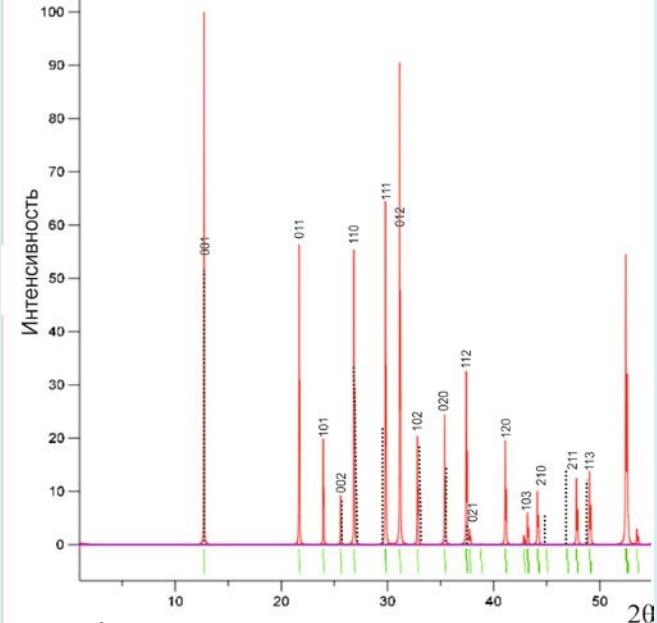
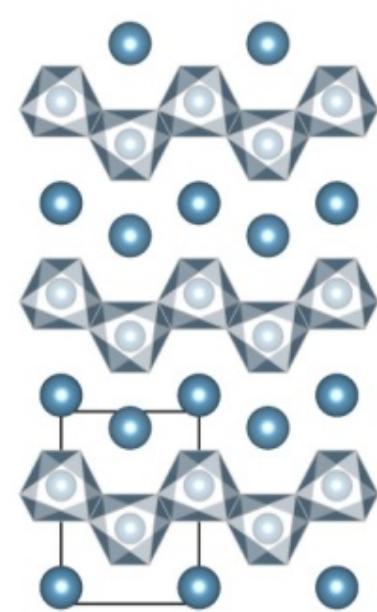
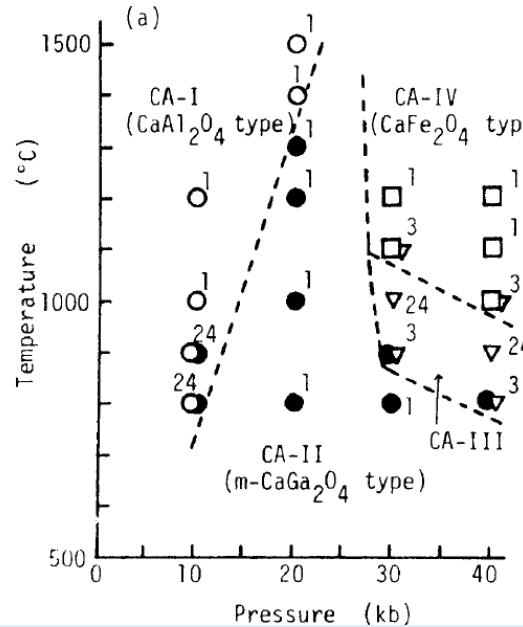
Electrons are localized in the «empty space» of the structure,  
which makes compressed sodium an insulator

Transparent dense sodium  
Yi Ma<sup>1</sup>, Maksim Eremets<sup>1</sup>, Alexander Artemov<sup>2</sup>, Vitali Prakapenka<sup>3</sup>, Anatoli Ruban<sup>4</sup>  
Published online: 11 June 2009 | DOI: 10.1038/nature07932

Under pressure, metallic sodium becomes transparent. Although the compressed metal is composed of a mixture of solid and liquid phases, the researchers have calculated that compressed metal has the same optical properties as a transparent dielectric. The team has also found that the compressed metal has a large positive charge density and a negative polarization. The results suggest that the compressed metal has a large positive charge density and a negative polarization. The results suggest that the compressed metal has a large positive charge density and a negative polarization.

# 100 GPa





## Найденная гипотетическая фаза Ca-III

Modifi- cations	Structure Type	System	Lattice Constants				V(Å <sup>3</sup> )	Z	Density (g/cm <sup>3</sup> )
			a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(deg)			
CA-I	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	monocli.	8.70	8.09	15.21	90.14	1070	12	2.94
CA-II	m-CaGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	monocli.	7.95	8.62	10.25	93.10	702	8	2.99
CA-III	unknown	ortho.	4.39	5.07	6.96		155	(2)	3.39
CA-IV	CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ortho.	8.89	10.30	2.87		263	4	3.58
CaGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -I	ortho.	9.03	7.73	10.19		711	8	4.57
CaGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ortho.	9.12	10.57	2.99		288	4	5.64

[Ito et al., 1980]



Работы по этой тематике – непечатый край!

Студенты,  
имеющие хвосты и не  
сдавшие языки,  
будут повешены  
на третьем этаже!



Далее

