

Лекция заключительная

Методы исследования
внутреннего строения
кристаллов

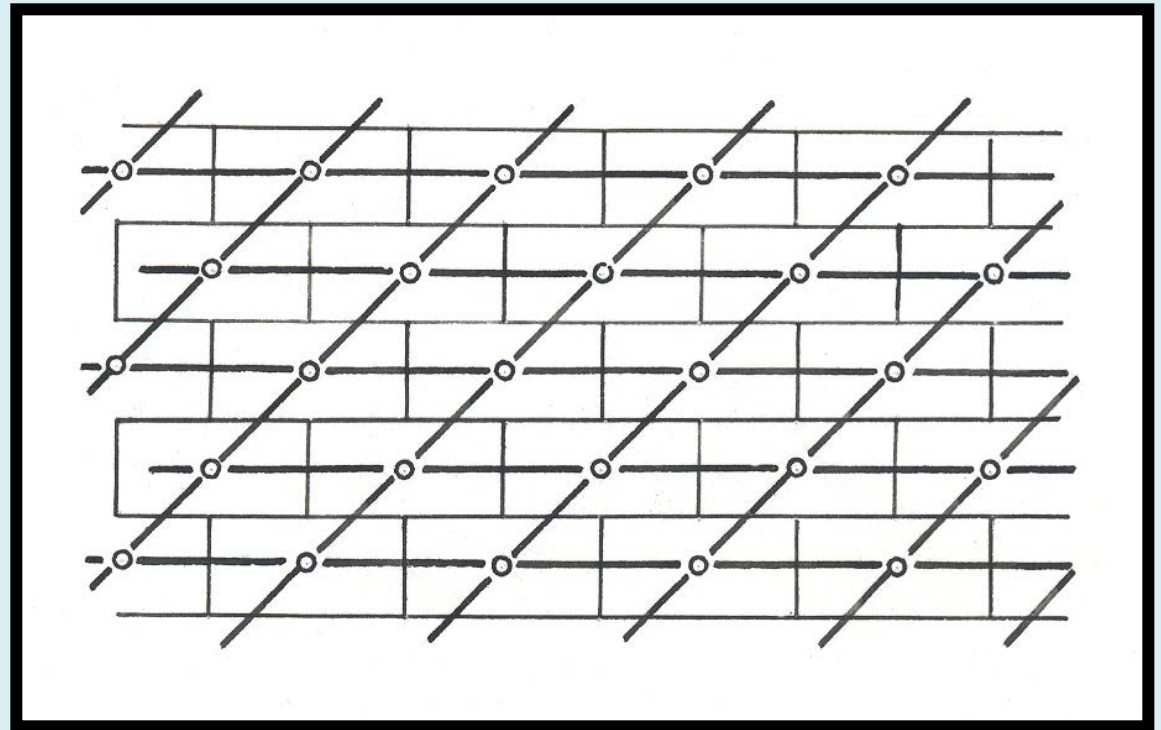
Физические свойства кристаллов определяются:

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

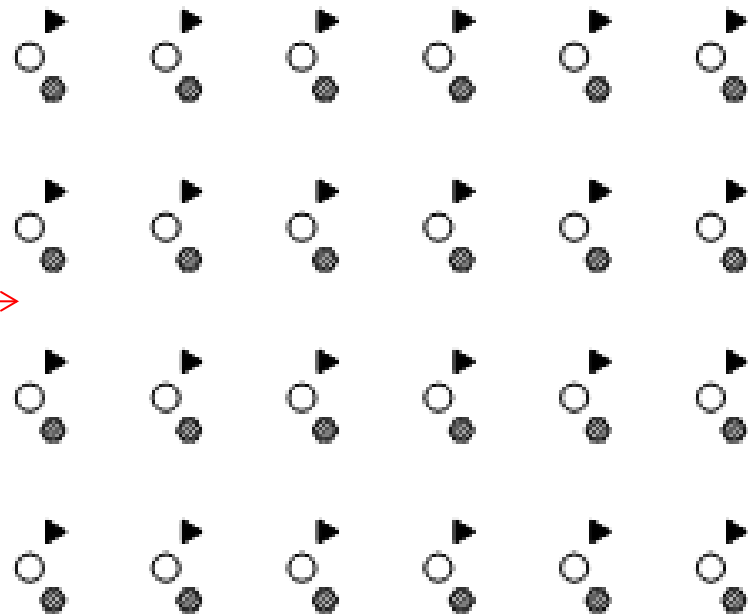
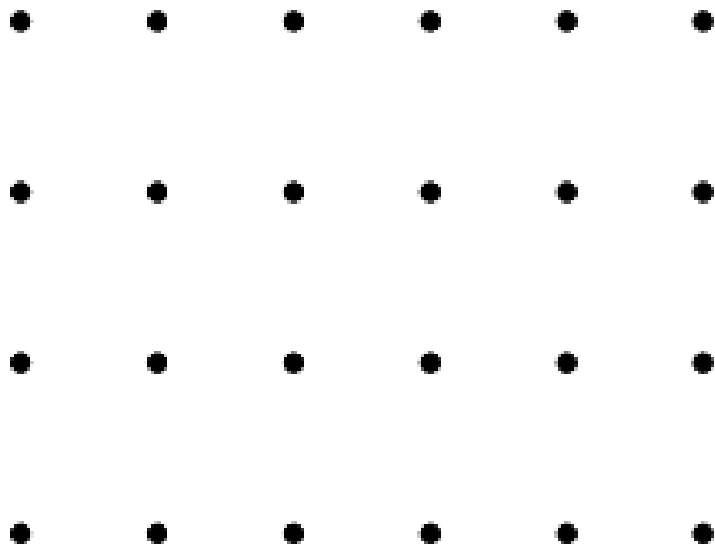
В 1850 г. французский **кристаллограф** Огюст Браве издает “Мемуар о системах точек, правильно распределенных на плоскости и в пространстве”, содержащий классический вывод **14 пространственных решеток**. С узлами этих решеток Браве связал центры молекул кристаллических тел.



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.

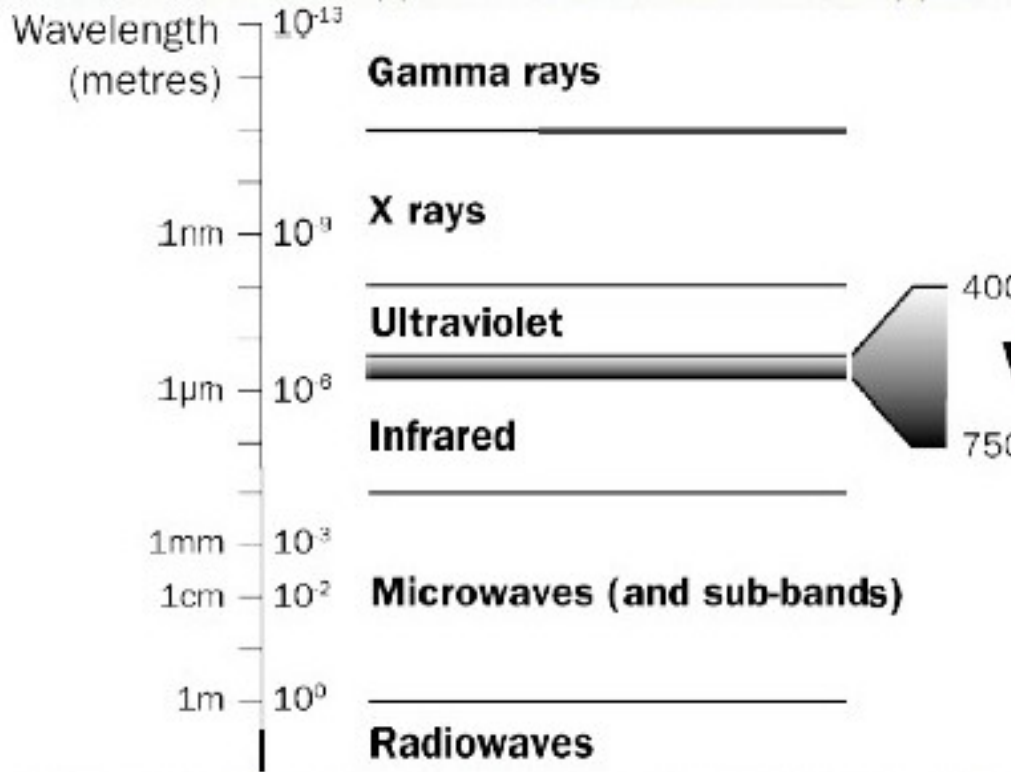
К чести Шенфлиса, он признал приоритет Федорова в этом открытии, которое по своему значению может быть поставлено в один ряд с открытием Периодического закона.

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

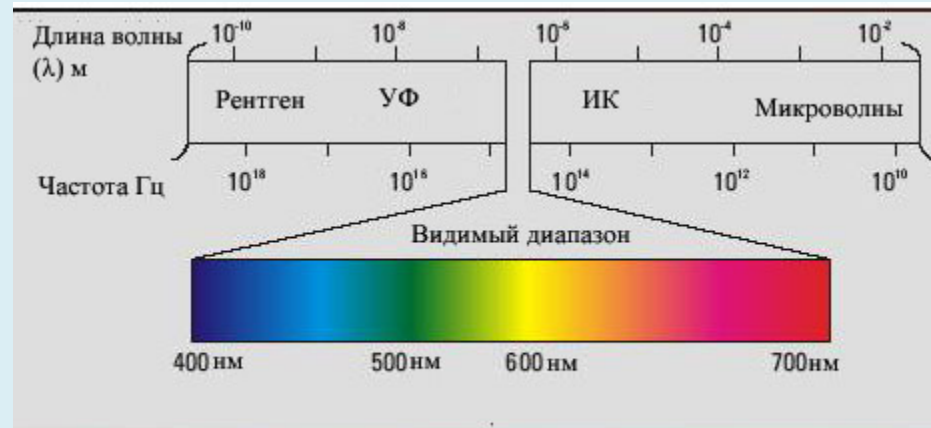


рис. 1

Дифракционные методы исследования вещества

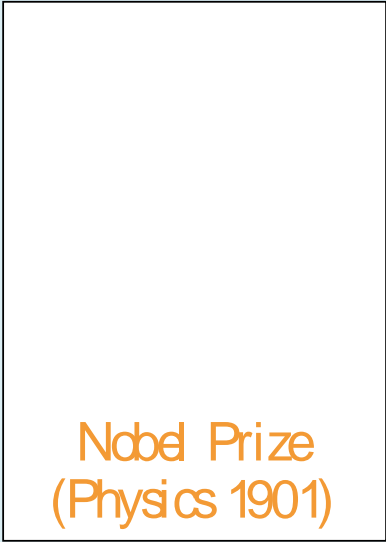
Рентгеновские методы

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 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Поэтому рентгенограмма получилась сложной, и по ней не удалось сказать ничего определенного о внутренней структуре кристалла

Nobel Prize
(Physics 1915)



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"

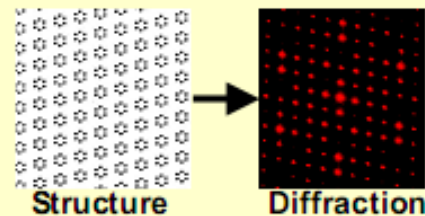
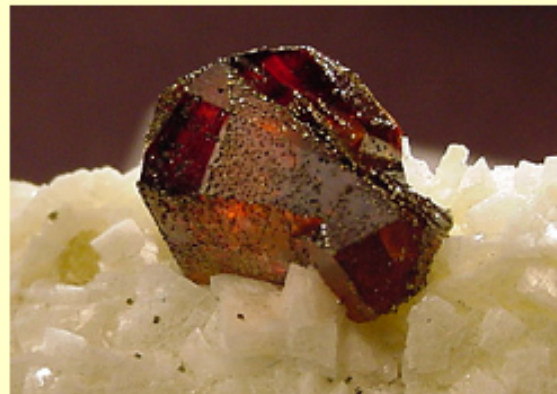


Herbert A. Hauptman

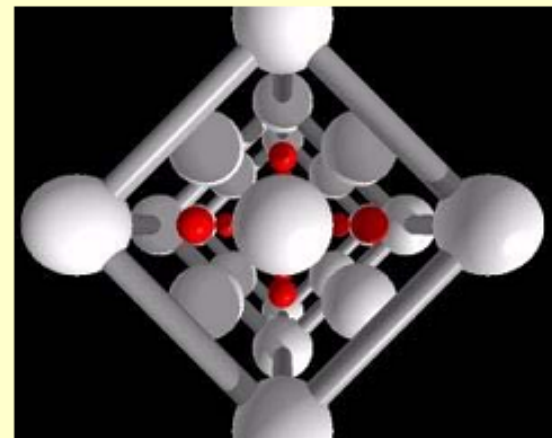


Jerome Karle

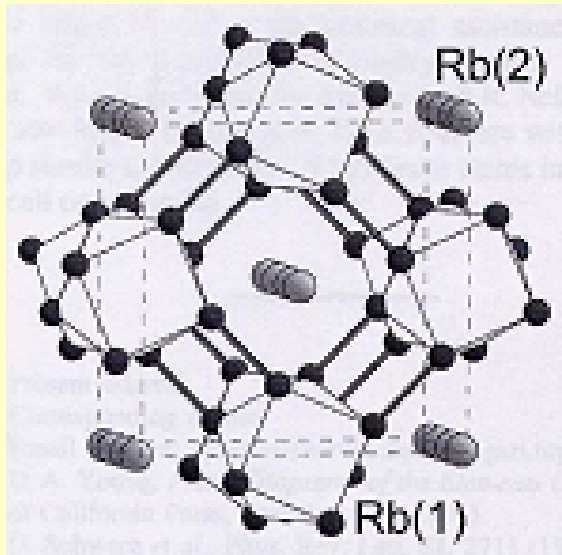
(from <http://nobelprize.org>)



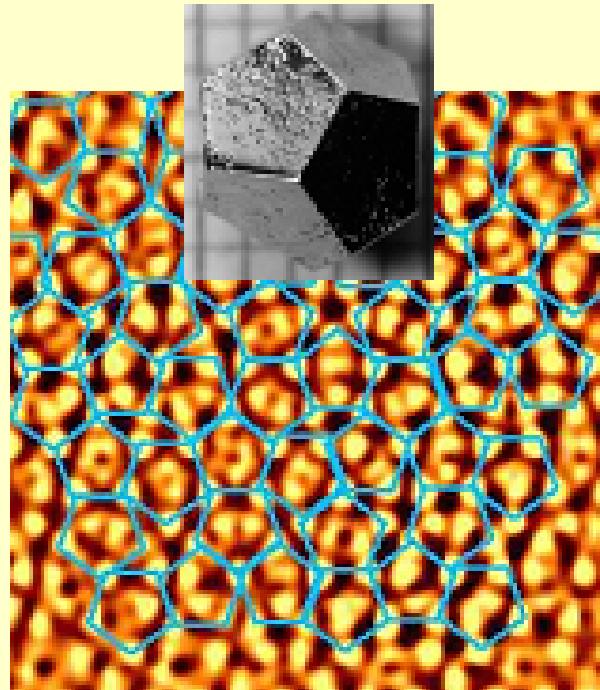
Zincblende ZnS.
One of the first
structures solved
by Braggs in 1913.



With time, incredibly complex structures were discovered

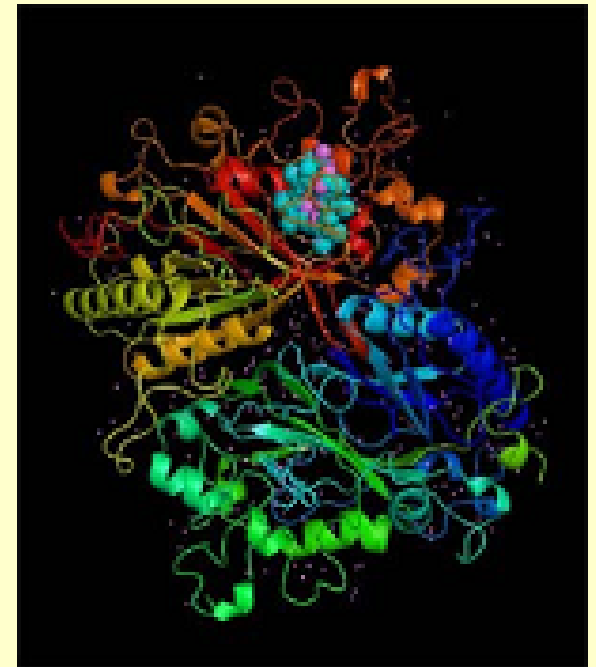


Host-guest elements
(Rb-IV phase, U.Schwarz'99)



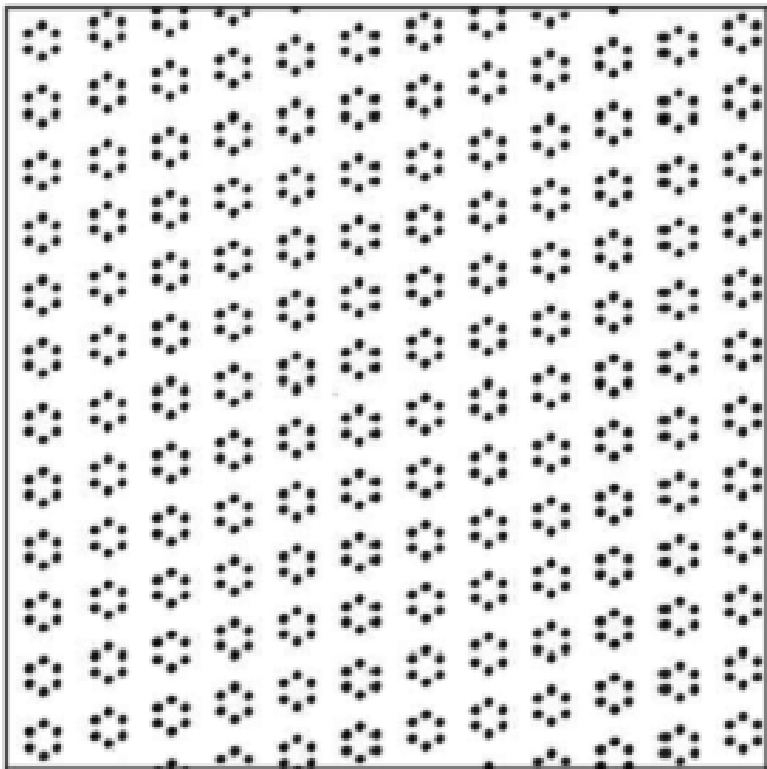
Quasicrystals

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

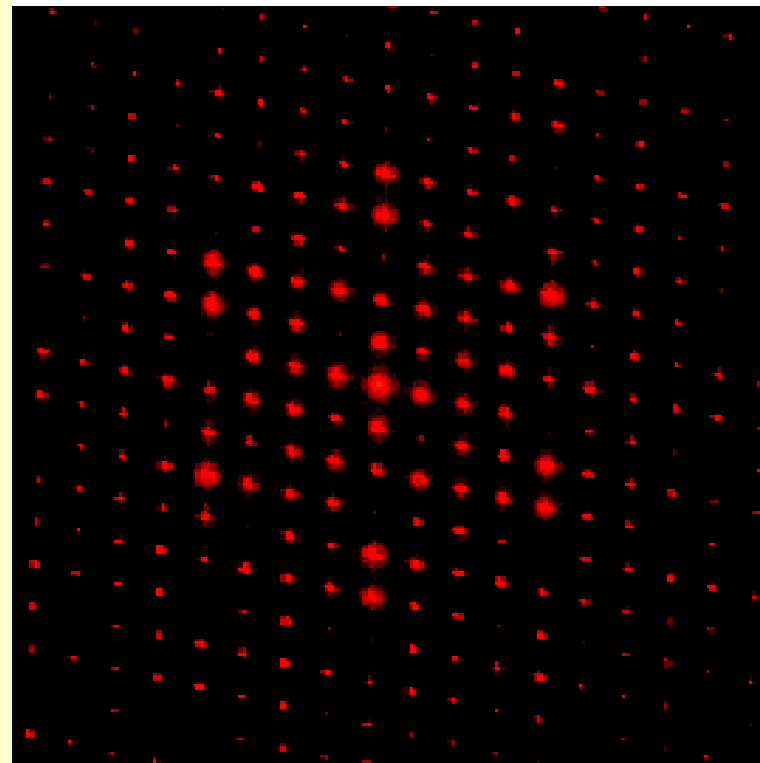


Proteins

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

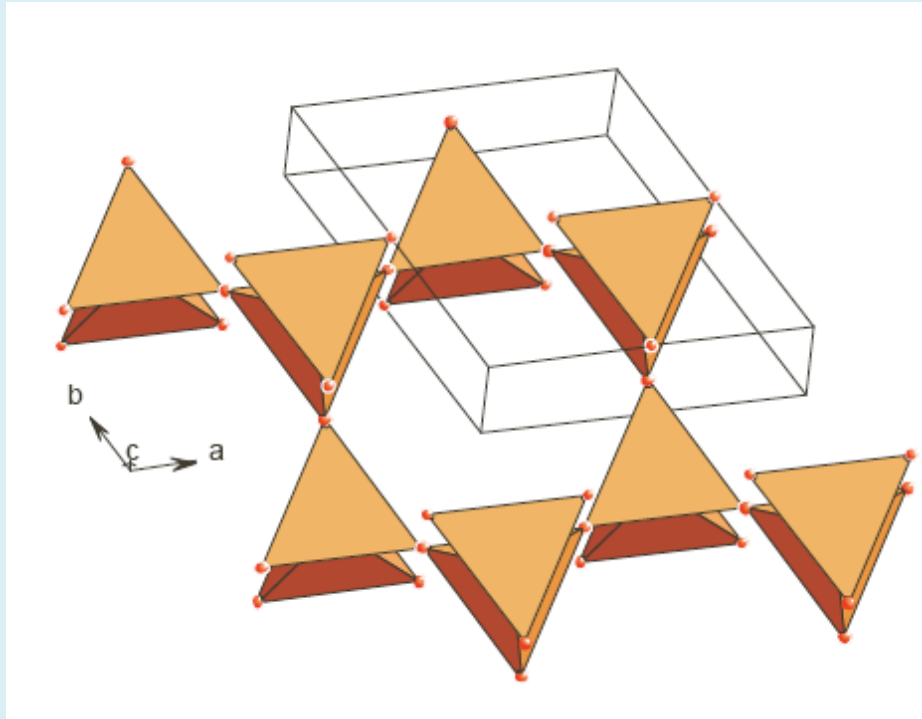


Structure

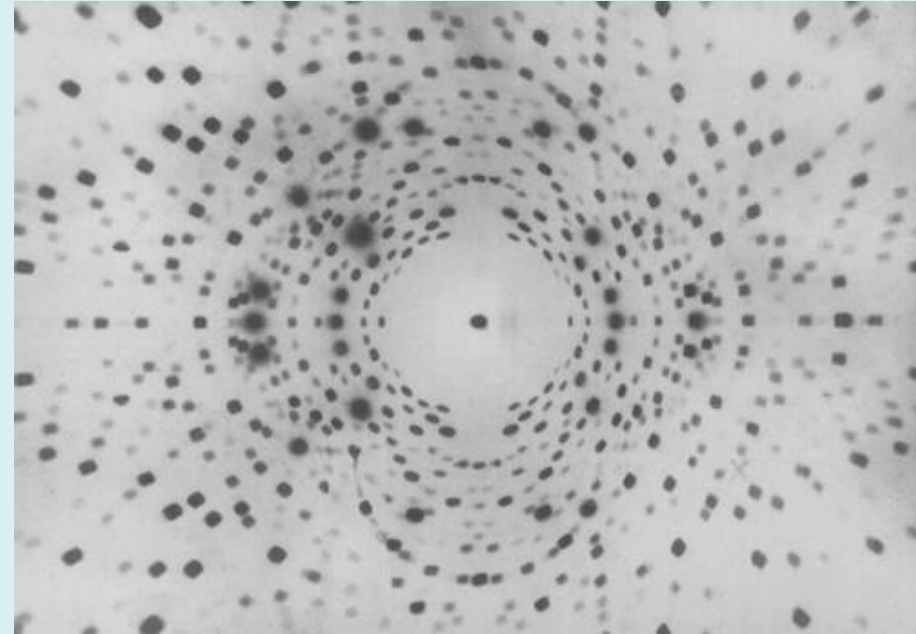


Diffraction pattern

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



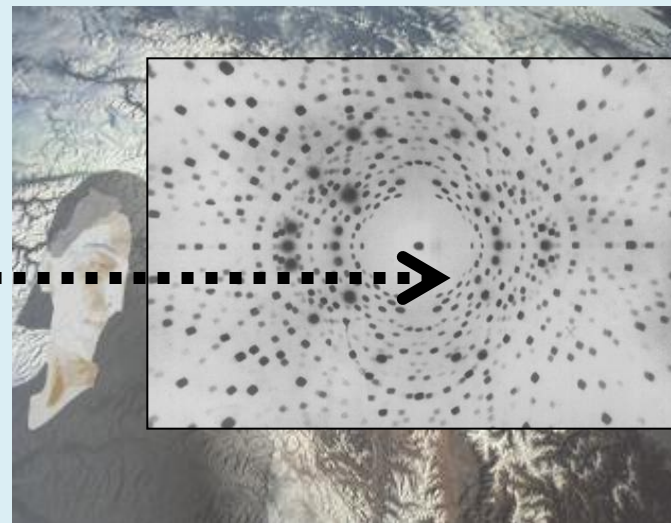
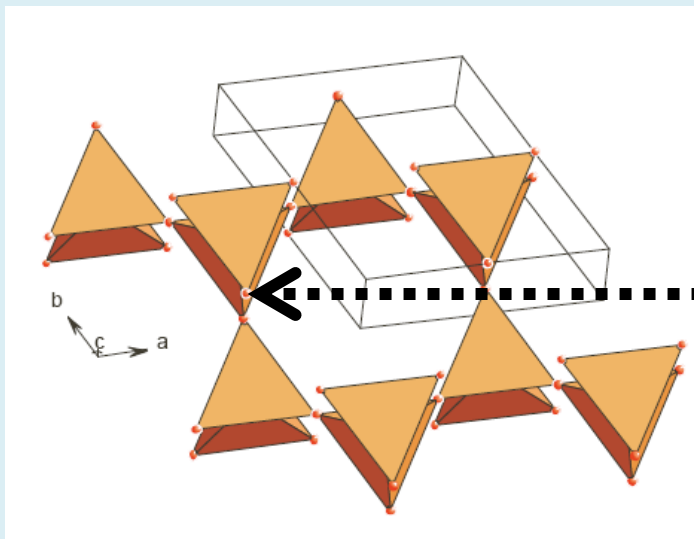
Строго секретно.

Студентам других потоков не показывать!

Практическое руководство

Как ходить в сумрак

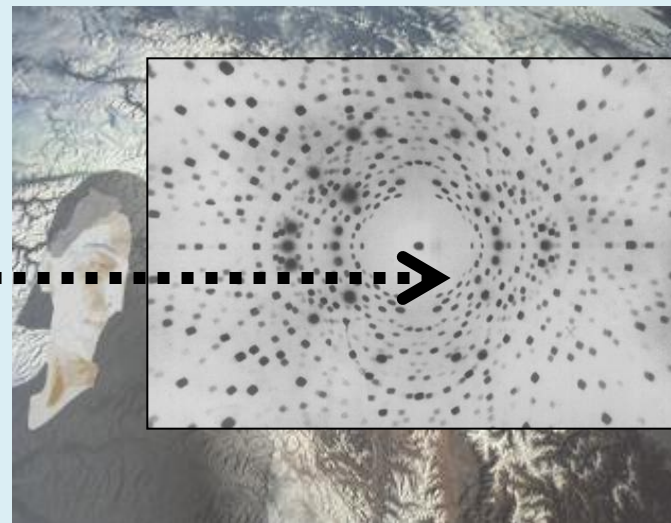
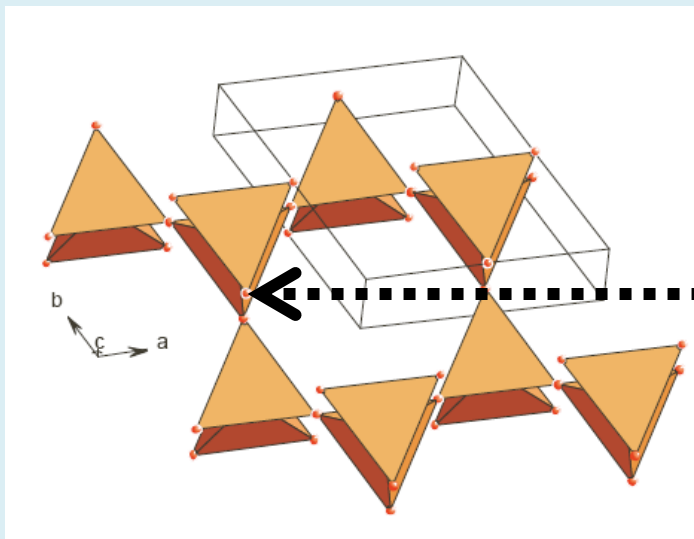




Обратная решётка и её свойства.

\mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{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.



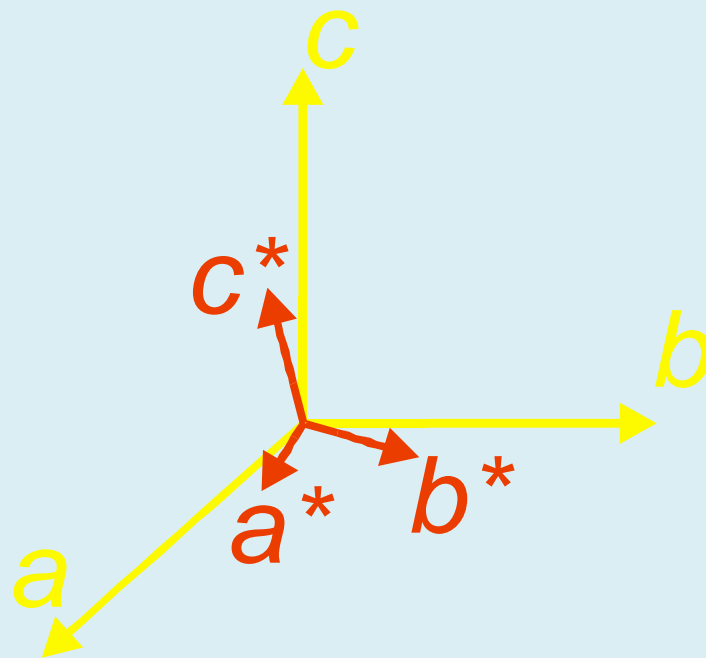
Если углы между векторами \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} прямые, то углы между векторами \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* и \mathbf{c}^* тоже прямые, а направления векторов совпадают.

Их величины:

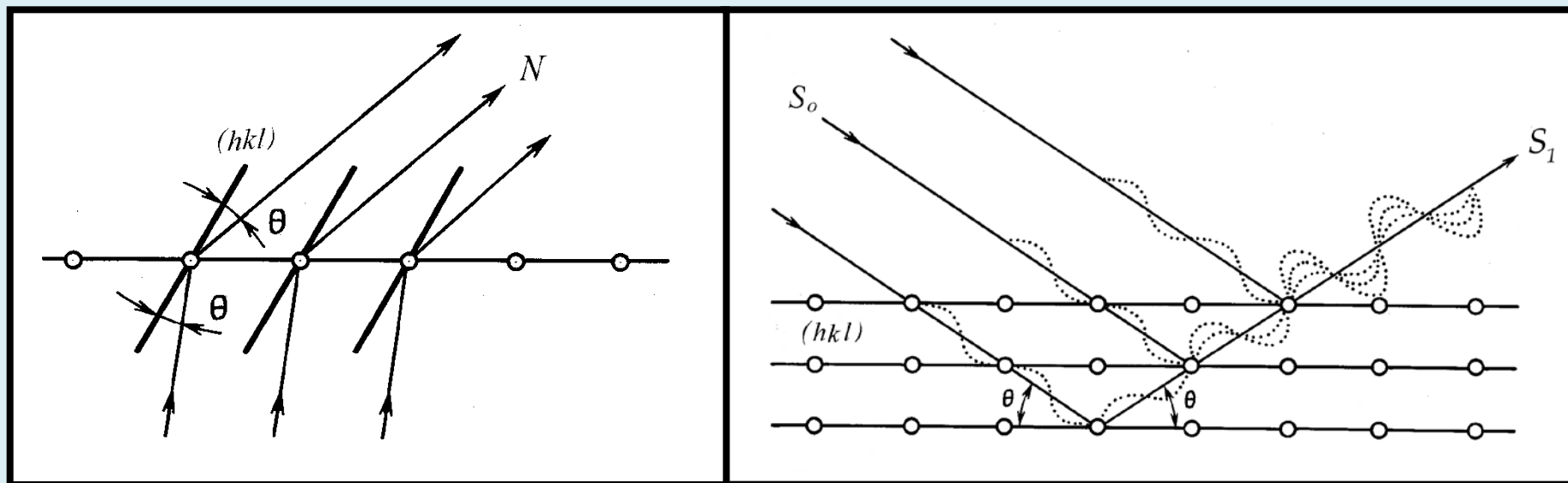
$$a^* = 1/a,$$

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

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



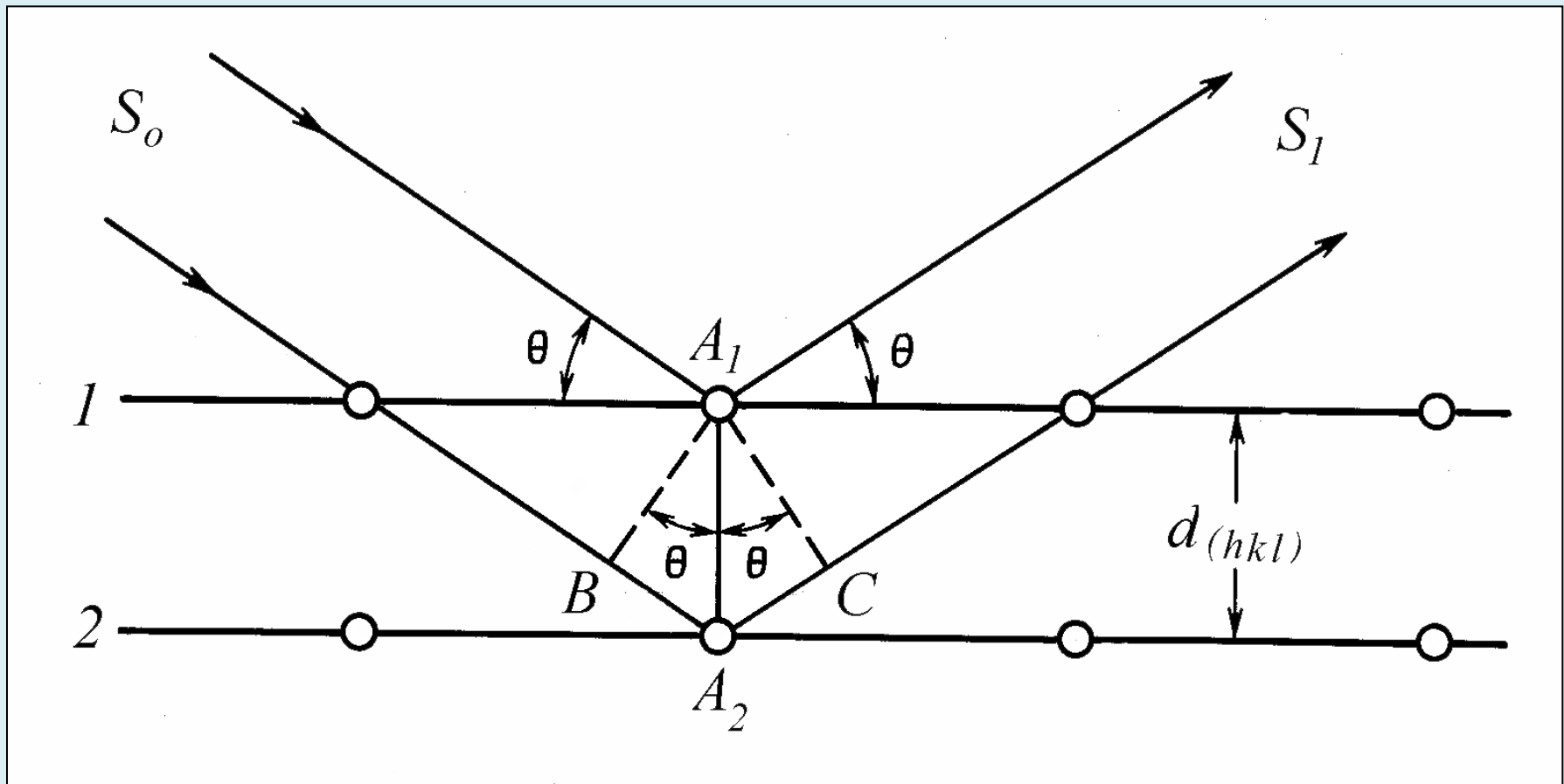
Представление дифракции рентгеновских лучей
как их отражения серией атомных плоскостей,
проходящих через узлы атомного ряда



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

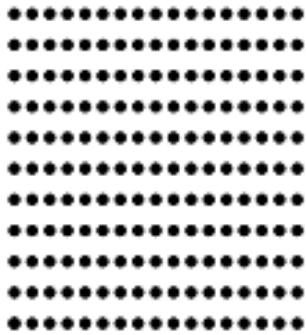
Уравнение Брэгга – Вульфа (eng. «Bragg equation»)

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

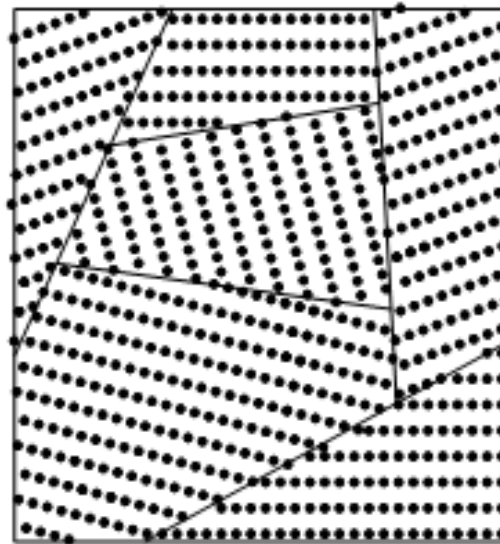


Способы получения дифракционных картин

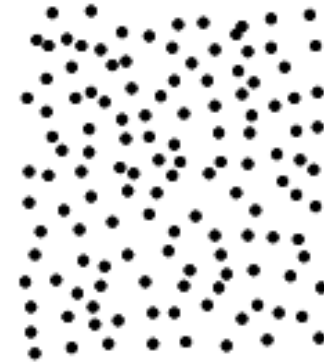
Аморфные, поликристаллические и кристаллические твердые тела



Кристалл
(монокристалл)



Поликристалл



Аморфное
состояние

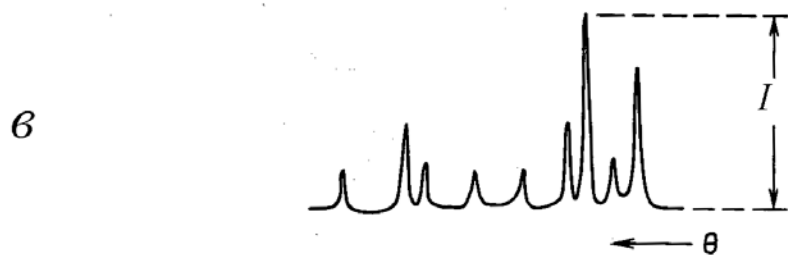
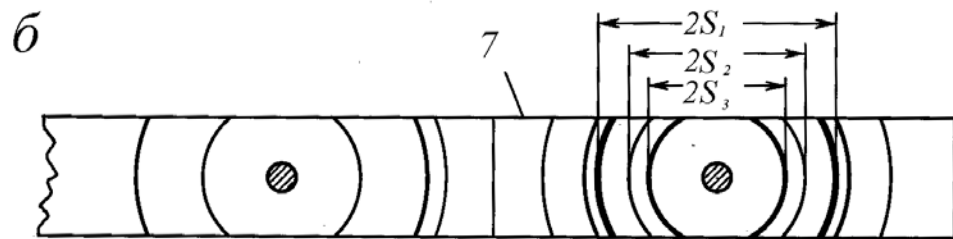
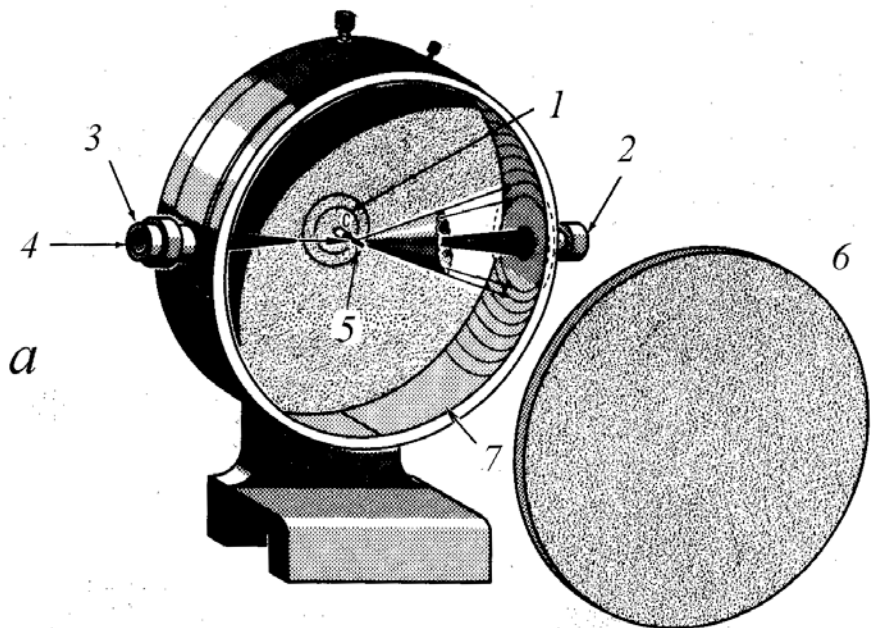
Способы получения дифракционных картин

Методы сбора дифракционных данных
разделяются на

монокристалльные

И

порошковые.



Пётр Дебай
(1884-1966)

голландский физик,
лауреат Нобелевской
премии по химии за
1936 год



Пауль Шеррер
(1890-1969)
швейцарский
физик

Метод

Дебая – Шерера

a – 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.



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



Пауль Шеррер
(1890-1969)
швейцарский
физик

Порошковый метод экспрессный, он позволяет получить порошкограмму, с помощью которой можно однозначно идентифицировать изучаемую фазу с использованием баз данных

Настольный рентгеновский порошковый дифрактометр Tongda TDM-20.

Покупка 2024 года



- Прибор является базовым средством определения состава и анализа структуры поликристаллических материалов, в том числе в виде плёнок и объектов сложной геометрической формы.
- Применяется для междисциплинарных исследований в областях создания новых функциональных материалов для энергетики, микроэлектроники, конструкционных материалов и др.
- Высокопроизводительная идентификация и количественное описание фазового состава кристаллических и аморфных образцов природных и искусственных материалов, идентификация примесей, анализ микроструктуры (размер кристаллитов, микронапряжения, разупорядоченность), анализ текстуры кристаллических образцов, уточнение параметров кристаллической решётки соединений.

Метод полнопрофильного анализа (ППА) – метод Ритвельда.

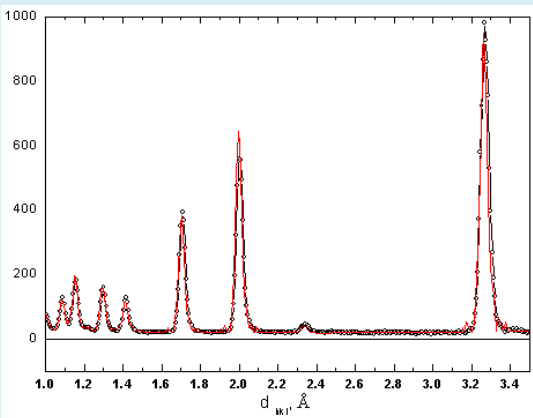
В основе метода лежит тонкий анализ порошковых дифракционных спектров кристаллов: вычисление не только положения и интенсивности дифракционного максимума (пика), но и его профиля.

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.

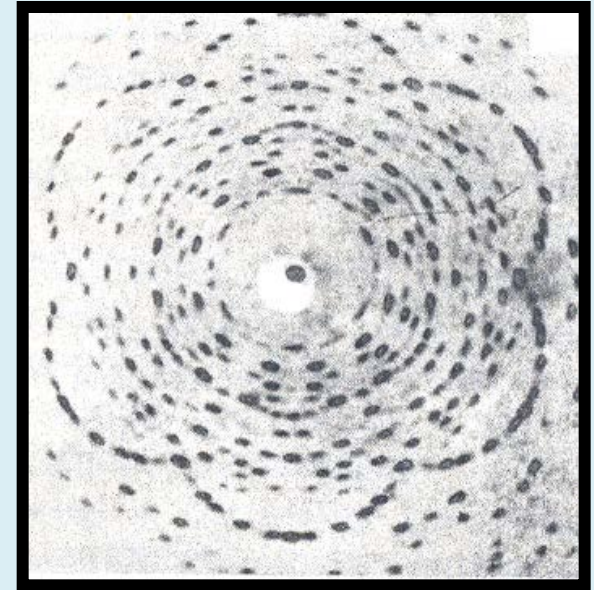
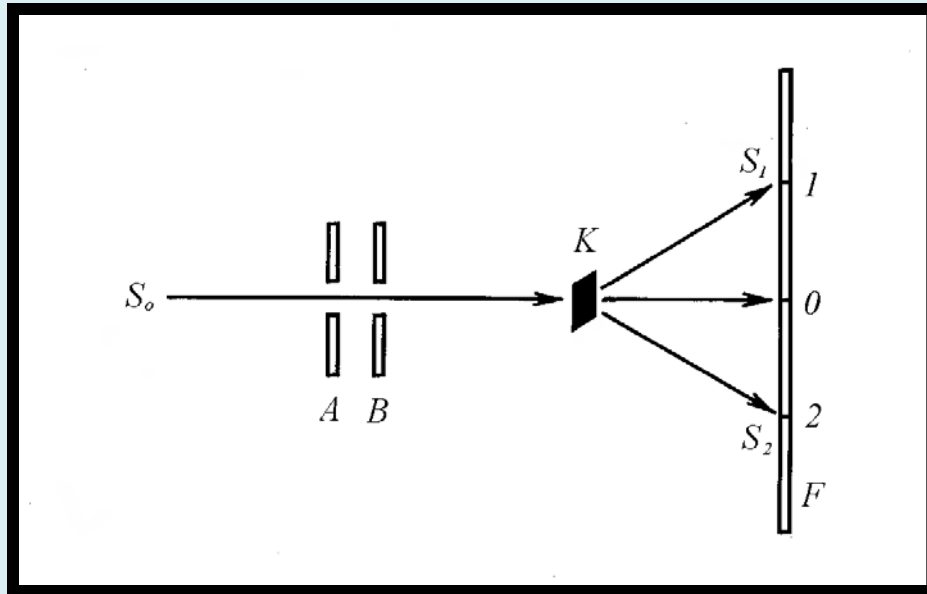
Метод Лауэ

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

Nobel Prize
(Physics 1915)

Макс
фон Лауэ
(1879-1960)

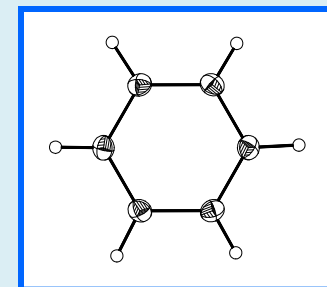
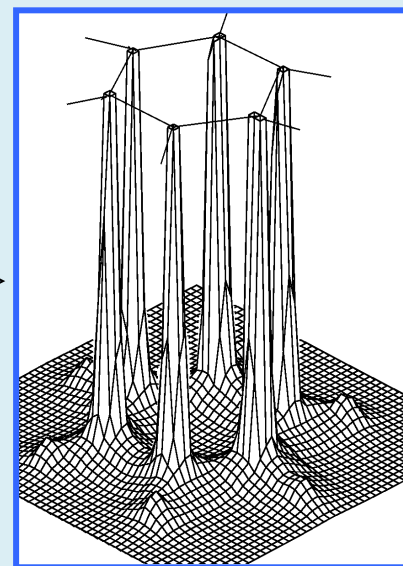
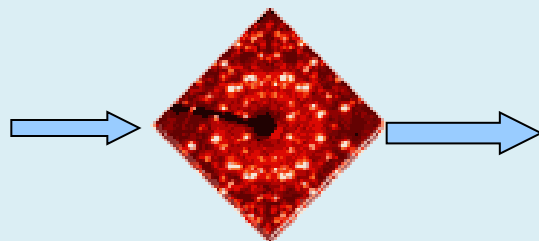
Метод Лауэ



РКОП – рентгеновская камера
определения параметров

Лауэграмма
гексагонального
кристалла

Монокристалльный рентгеновский эксперимент

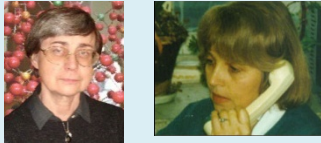
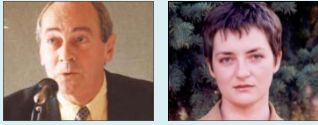


$\rho(r)$

Монокристалльный рентгеновский эксперимент



С марта 2008 г. на кафедре кристаллографии введен в эксплуатацию высокочувствительный монокристалльный 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.).



Монокристалльный 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:



5%

Авторы *Зубкова Н.В. и др.*

№	Название	Формула
1	Гюнтерблассит	$(K, Ca, Ba, Na, \square)_3 Fe[(Si, Al)_{13} O_{25} (OH, O)_4] \cdot 7H_2O$
2	Звягинит	$NaZnNb_2 Ti[Si_4 O_{14}] O(OH, F)_3 (H_2 O)_{4+x} (x < 1)$
3	Фармацинкит	$KZnAsO_4$
4	Катиарсит	$KTiO(AsO_4)$
5	Шиловит	$Cu(NH_3)_4(NO_3)_2$
6	Кальциомурманит	$NaCa(Ti, Mg, Nb)_4 [Si_2 O_7]_2 O_2 (OH, O)_2 (H_2 O)_4$
7	Тиннункулит	$C_5 H_4 N_4 O_3 \cdot 2H_2 O$
8	Татариновит	$Ca_3 Al(SO_4)[B(OH)_4](OH)_6 \cdot 12H_2 O$

Авторы *Зубкова Н.В., Пуцаровский Д.Ю. и др.*

9	Шлыковит	$KCa[Si_4 O_9(OH)] \cdot 3H_2 O$
10	Баллираноит	$(Na, K)_6 Ca_2 (Si_6 Al_6 O_{24}) Cl_2 (CO_3)$
11	Фторбритолит-(Y)	$(Y, Ca, Ln)_5 [(Si, P)O_4]_3 F$
12	Псевдолионсит	$Cu_3 (VO_4)_2$
13	Фивегит	$K_4 Ca_2 [AlSi_7 O_{17} (O_2 - xOH_x)] [(H_2 O)_{2-x} OH_x] Cl (x=0-2)$
14	Депмайерит	$Na_8 [Al_6 Si_6 O_{24}] (PO_4, CO_3)_{1-x} \cdot 3H_2 O$
15	Криптофиллит	$K_2 Ca[Si_4 O_{10}] \cdot 5H_2 O$
16	Гидроксилхондродит	$Mg_5 (SiO_4)_2 (OH)_2$
17	Карлгизекит-(Nd)	$NaNdCa_3 (PO_4)_3 F$
18	Лонгбансхюттанит	$Pb_2 Mn_2 Mg(AsO_4)_2 (OH)_4 \cdot 6H_2 O$
19	Купромолибдит	$Cu_3 O(MoO_4)_2$
20	Кальциолангбейнит	$K_2 Ca_2 (SO_4)_3$
21	Вигришинит	$Zn_2 Ti_{4-x} Si_4 O_{14} (OH, H_2 O, \square)_8, x < 1$

22	Умбрианит	$K_7Na_2Ca_2[Al_3Si_{10}O_{29}]F_2Cl_2$
23	Хиллсхаймит	$(K, Ca, Ba, \bullet)_2(Mg, Fe, Ca, \bullet)_2[(Si, Al)_{13}O_{23}(OH)_6](OH) \cdot 8H_2O$
24	Кобяшевит	$Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$
25	Аклимаит	$Ca_4[Si_2O_5(OH)_2](OH)_4 \cdot 5H_2O$
26	Ярошевскит	$Cu_9O_2(VO_4)_4Cl_2$
27	Уайткепсит	$H_{16}Fe^{2+}_5Fe^{3+}_{14}Sb^{3+}_6(AsO_4)_{18}O_{16} \cdot 120H_2O$
28	Гидроксиманганоприрохлор	$(Mn, Th, Na, Ca, REE)_2(Nb, Ti)_2O_6(OH)$
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	$K_6Cu_6Ti^{3+}Cl_{17}(OH)_4 \cdot H_2O$
33	Эриклаксманит	$Cu_4O(AsO_4)_2$
34	Козыревскит	$Cu_4O(AsO_4)_2$
35	Вульфит	$K_3NaCu_4O_2(SO_4)_4$
36	Корреяневесит	$Fe^{2+}Mn^{2+}_2(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$
37	Поповит	$Cu_5O_2(AsO_4)_2$
38	Дмисоколовит	$K_3Cu_5AlO_2(AsO_4)_4$
39	Шуровскиит	$K_2CaCu_6O_2(AsO_4)_4$
40	Чанабаяит	$CuCl(N_3C_2H_2)(NH_3) \cdot 0.25H_2O$
41	Меллицинкалит	$K_3Zn_2Cl_7$
42	Флинтеит	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	Раисаит	$CuMg[Te^{6+}O_4(OH)_2] \cdot 6H_2O$
48	Меланарсит	$K_3Cu_7Fe^{3+}O_4(AsO_4)_4$
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	Алексомьяковит	$K_6(Ca_2Na)(CO_3)_3Cl \cdot 6H_2O$
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-2М, диоскурит-2О



60	Филоксенит	$(K,Na,Pb)_4(Na,Ca)_2(Mg,Cu)_3(Fe^{3+}_{0.5}Al_{0.5})(SO_4)_8$
61	Борисенкоит	$Cu_3[(V,As)O_4]_2$
62	Элеомеланит	$(K_2Pb)Cu_4O_2(SO_4)_4$
63	Цезиодимит	$CsKCu_3O(SO_4)_3$
64	Эдтоллит	$K_2NaCu_3Fe^{3+}O_2(AsO_4)_4$
65	Маринаит	$Cu_2Fe^{3+}O_2(BO_3)$
66	Бадаловит	$Na_2Mg_2Fe^{3+}(AsO_4)_3$
67	Кальцийоохиллерит	$NaCaMg_3(AsO_4)_3$
68	Арсенатротитанит	$NaTi(AsO_4)O$
69	Панснерит	$K_3Na_3(Fe^{3+},Al)_6(AsO_4)_8$
70	Акселит	$Na_{14}Cu_7(AsO_4)_8F_2Cl_2$
71	Триазолит	$NaCu_2(N_3C_2H_2)_2(NH_3)_2Cl_3 \cdot 4H_2O$
72	Каменевит	$K_2TiSi_3O_9 \cdot H_2O$
73	Мартинандресит	$Ba_2(Al_4Si_{12}O_{32}) \cdot 10H_2O$
74	Нёггератит-(Ce)	$(Ce,Ca)_2Zr_2(Nb,Ti)(Ti,Nb)_2Fe^{2+}O_{14}$
75	Ханауэрит	$AgHgSI$
76	Удинаит	$NaMg_4(VO_4)_3$
77	Плиниусит	$Ca_3(VO_4)_3F$
78	Арсенудинаит	$NaMg_4(AsO_4)_3$

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

№	Название	Формула
79	Лекокит(Y)	$Na_3Y(CO_3)_3 \cdot 6H_2O$
80	Крашенинниковит	$KNa_2CaMg(SO_4)_3F$
81	Алюмоэдтоллит	$K_2NaCu_3AlO_2(AsO_4)_4$

Авторы *Якубович О.В. и др.*

82	Арангасит	$Al_2F(PO_4)(SO_4) \cdot 9(H_2O)$
83	Кианоксалит	$Na_{6.4}K_{0.6}[Al_6Si_6O_{24}](C_2O_4)_{0.5}(H_2O)_{4.4}$
84	Новограбленовит	$(NH_4,K)MgCl_3 \cdot 6H_2O$

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

85	Магнезионептунит	$K_{0.80}Na_{2.10}LiMg_{1.11}Fe_{0.93}Ti_{1.98}[Si_8O_{22}](O,OH)_2$
----	------------------	--

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

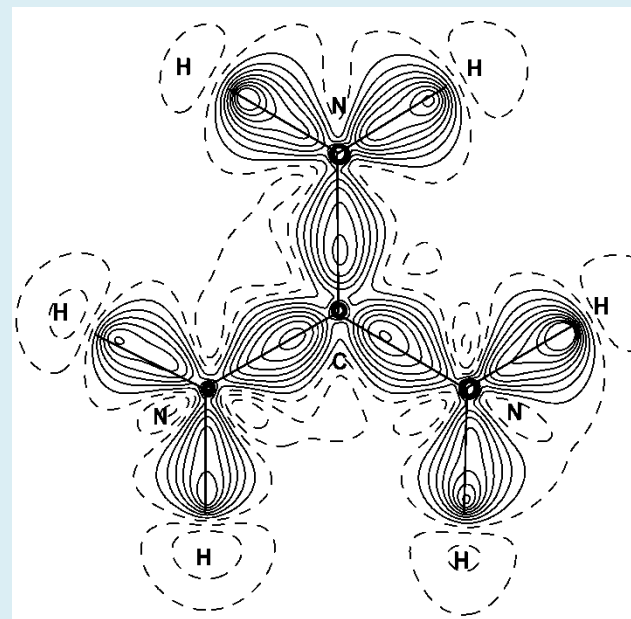
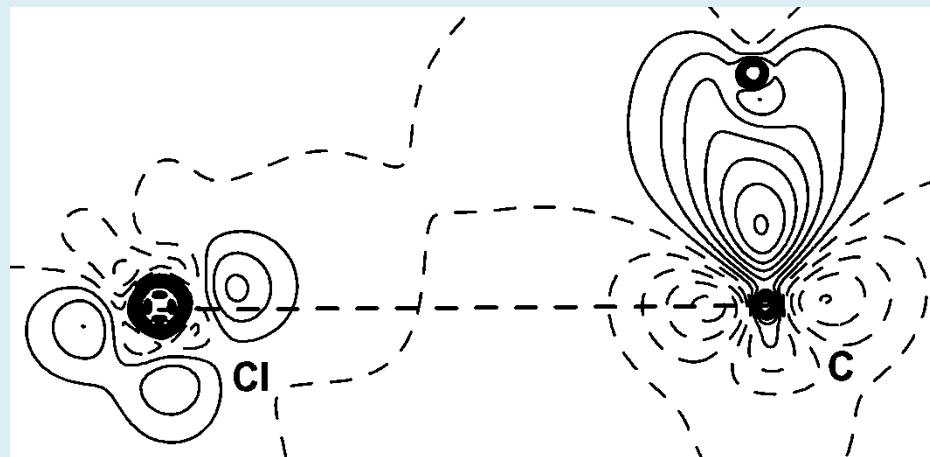
86	Ларнит	$\beta-Ca_2[SiO_4]$
----	--------	---------------------

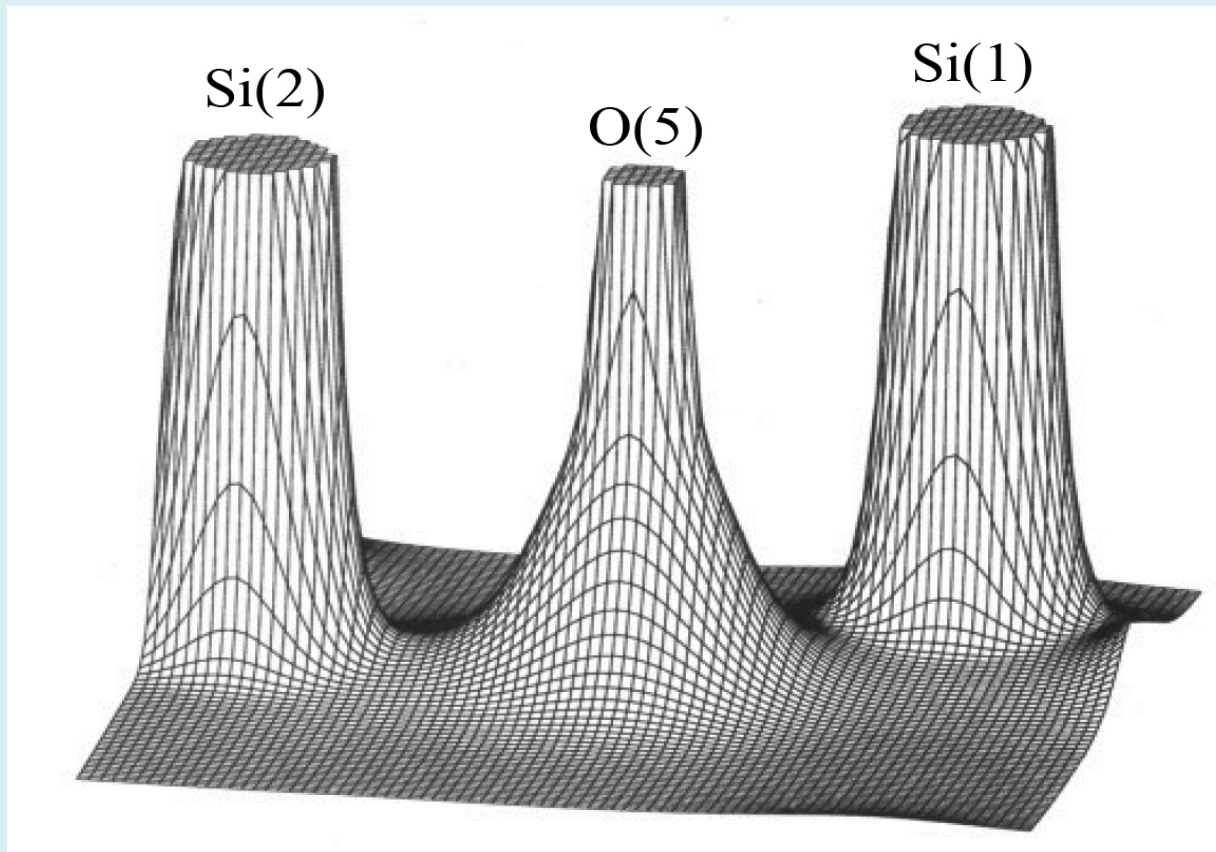
Авторы *Ямнова И.А. и др.*

87	Маринскит	$BeCr_2O_4$
----	-----------	-------------

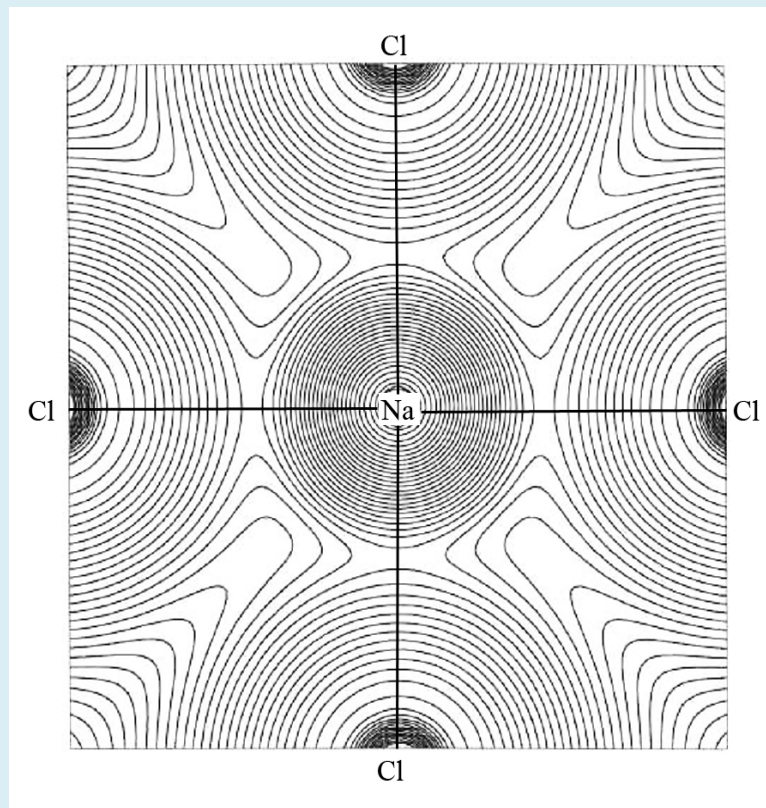


Распределение электронной плотности помогает визуализировать химическую связь и определить размеры и заряды атомов в кристалле



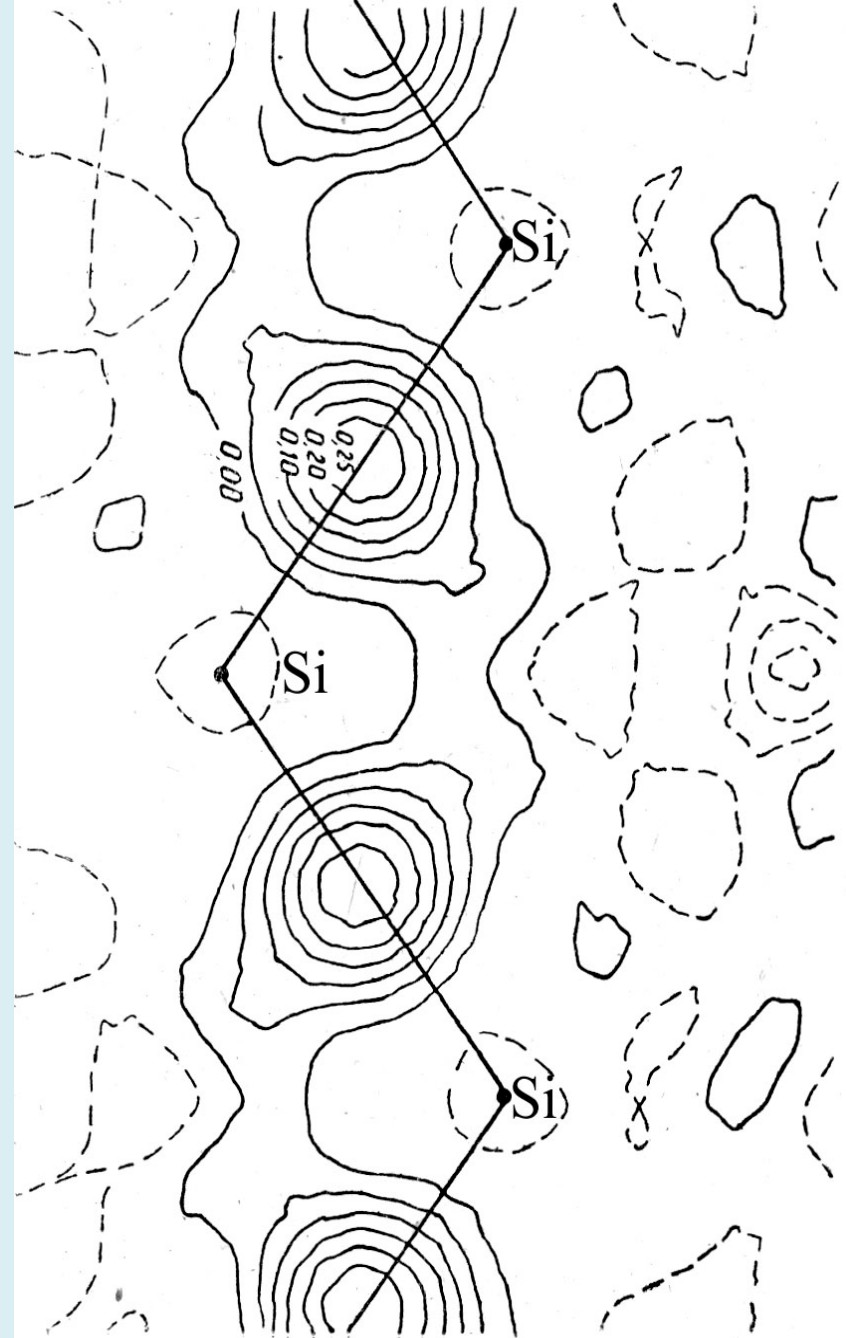


Полная электронная плотность в области связей
Si1—O5—Si2 в структуре кварца SiO_2 ,
согласно. *Downs J.W.* (1995). Вершины пиков
электронной плотности «срезаны» на уровне 15
 $e/\text{\AA}^3$

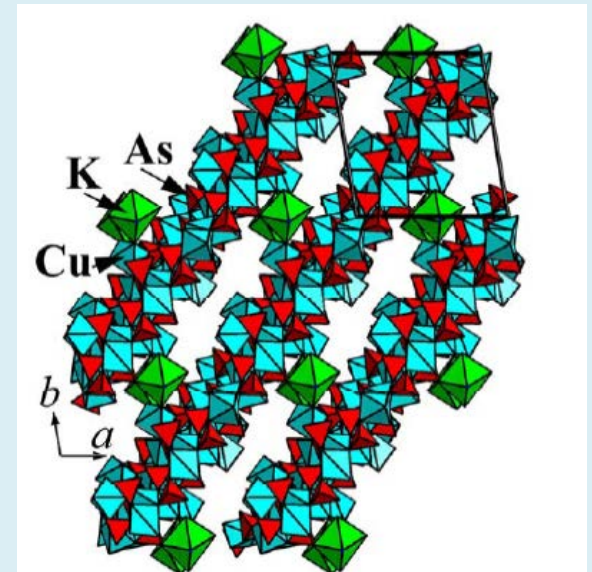
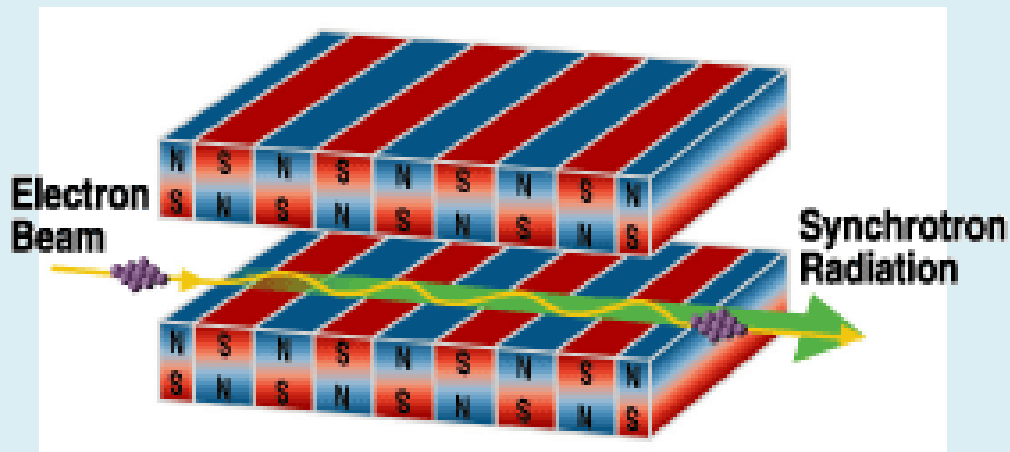
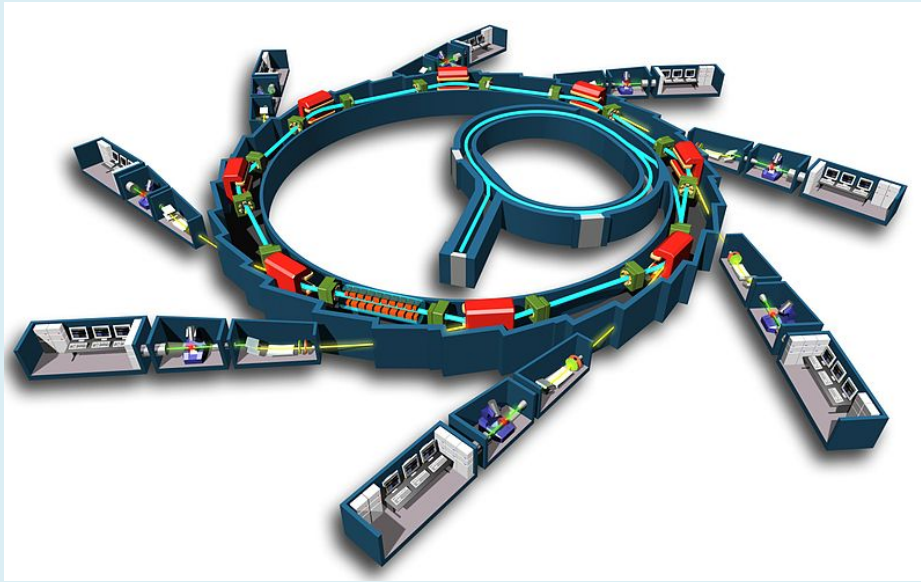


Картина распределения электронной плотности в NaCl. На картах ПЭП можно обнаружить отчетливые минимумы электронной плотности, по которым фиксируются **кристаллические радиусы** ионов ($1,17 \text{ \AA}$ для Na^+ и $1,64 \text{ \AA}$ для Cl^-).

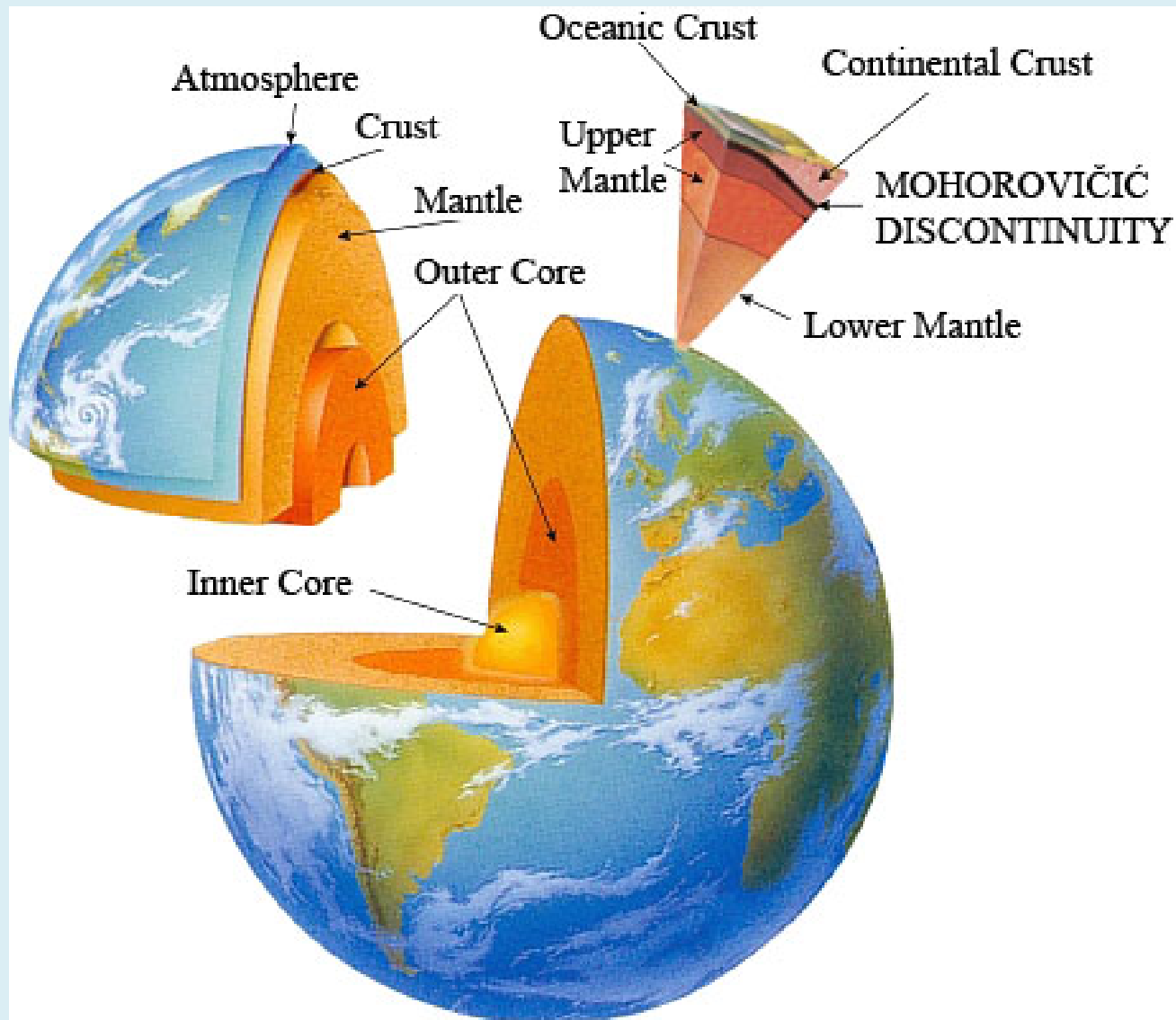
На рис. изображена деформационная электронная плотность (ДЭП) кристалла кремния (структурный тип алмаза) в плоскости Si-Si связей. Хорошо видны островки положительной плотности ($0,25 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) как раз посередине между соседними атомами. В алмазе этот максимум валентной электронной плотности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

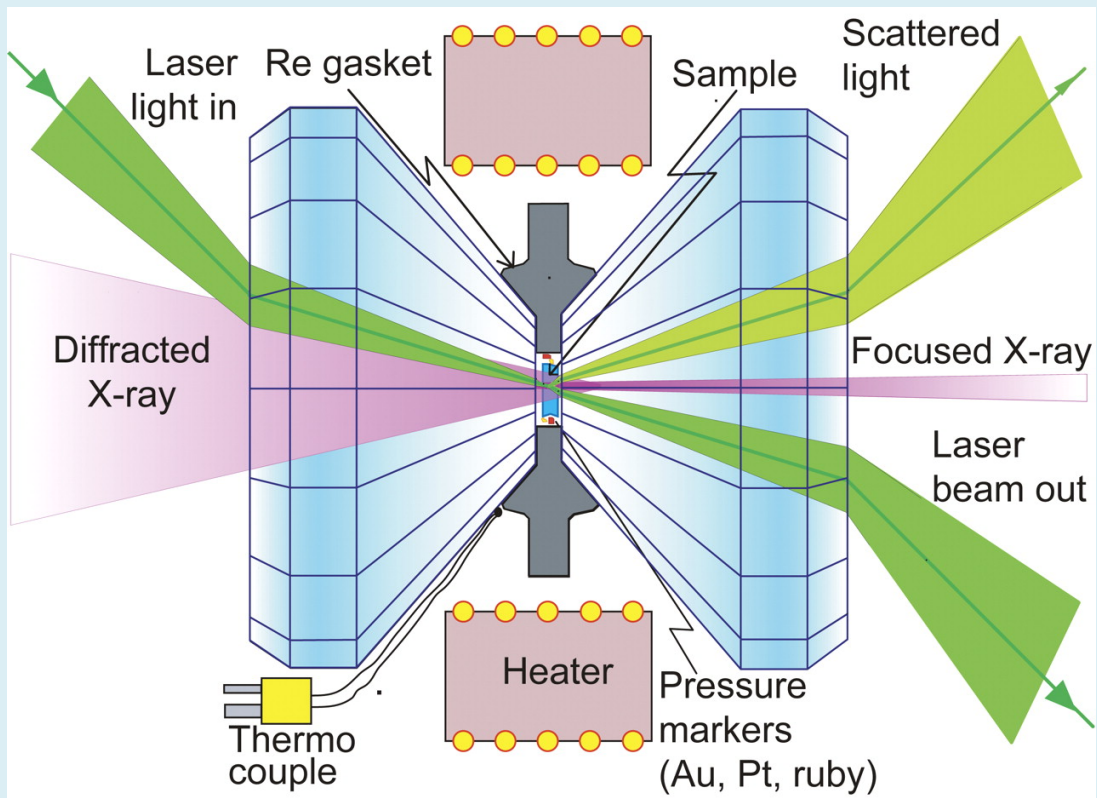


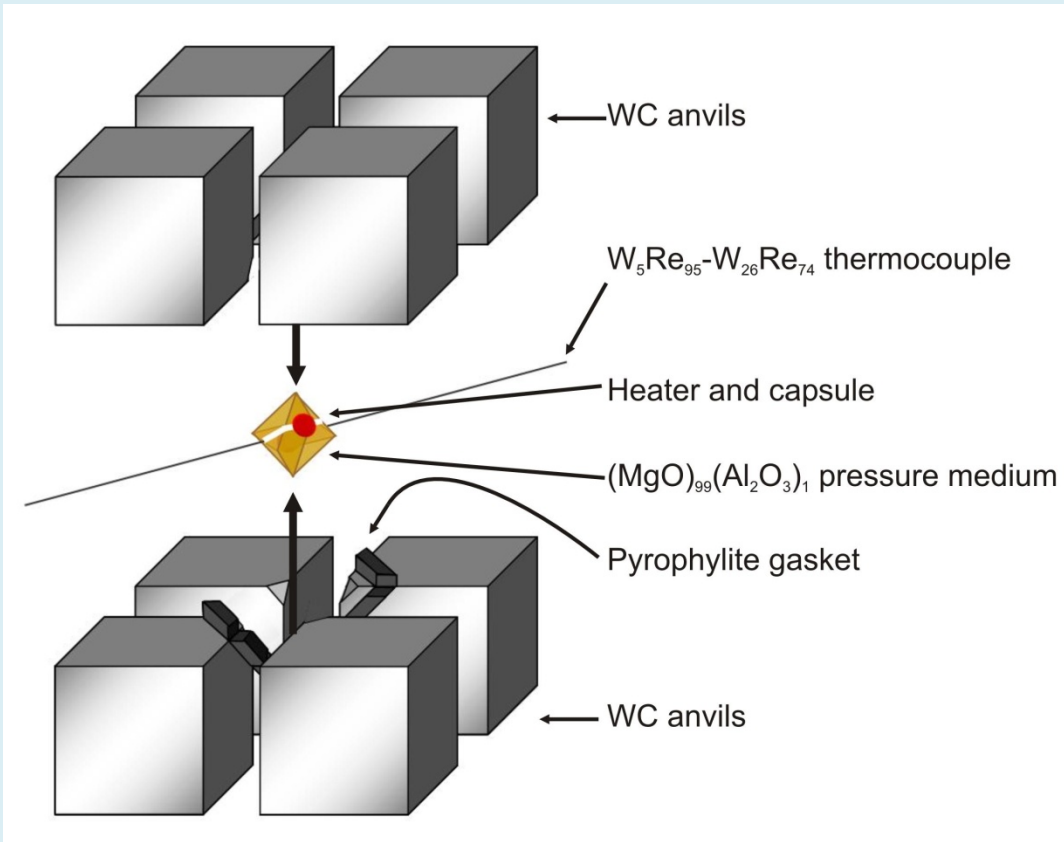
Совершенствование X-ray экспериментов

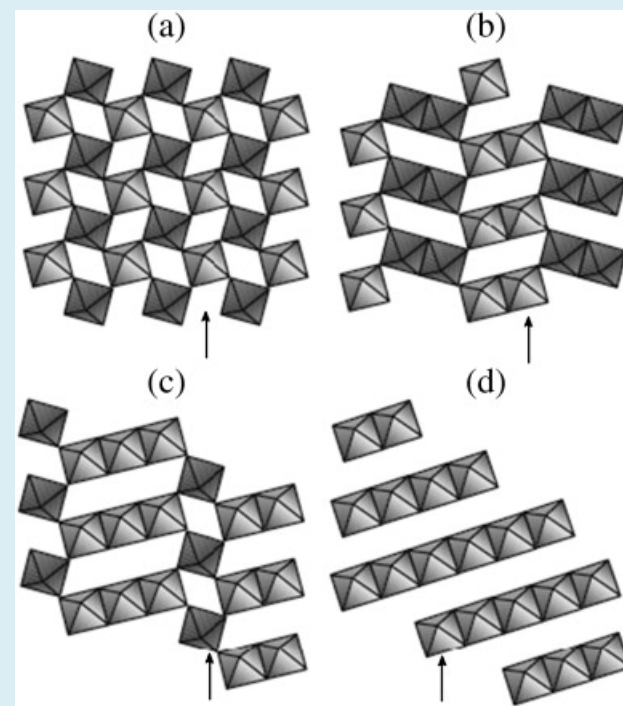
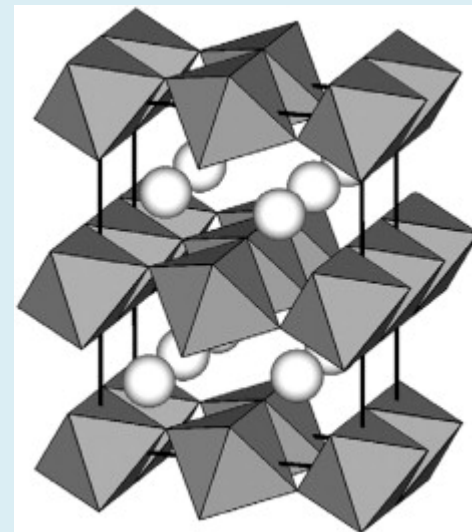
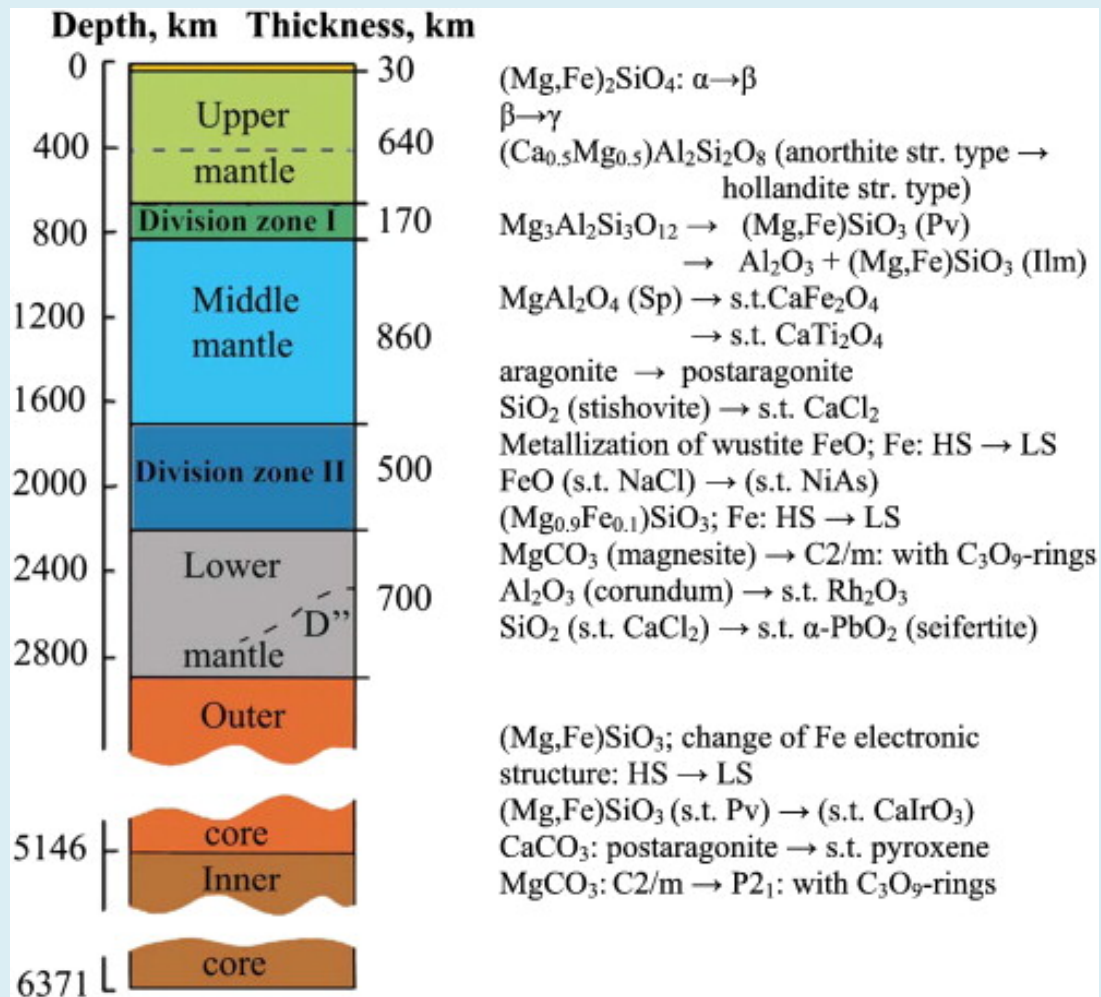


Рентгеновское исследование вещества в экстремальных P - T условиях









Электроннография – 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.

Нейтроннография

Нейтроннография 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, Н 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 $\mu\text{к}$ и меньше).

Этот анализ позволяет установить
*качественное и количественное содержание
элементов на микроучастке*

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

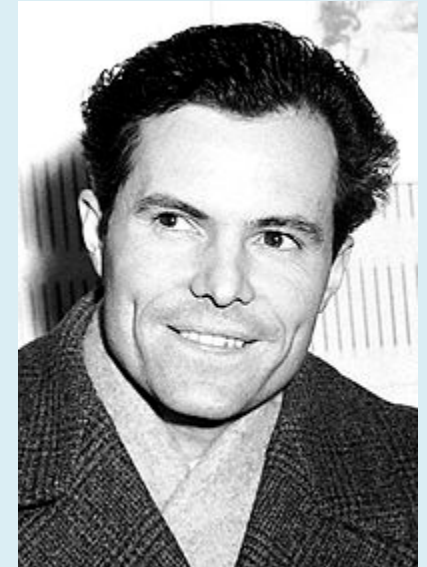
Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)

- Явление ядерного магнитного резонанса по сути своей подобно 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, SO_4^{2-} , SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} и т.п.), **определять форму вхождения воды** в структуру минерала (OH^- , H_2O , H_3O^+).

Ядерный гамма-резонанс (ЯГР) - эффект Мессбауэра

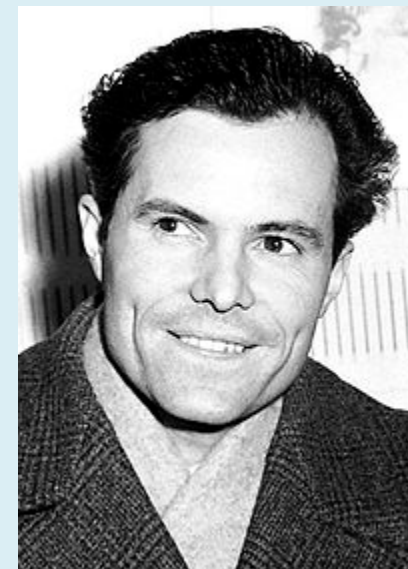
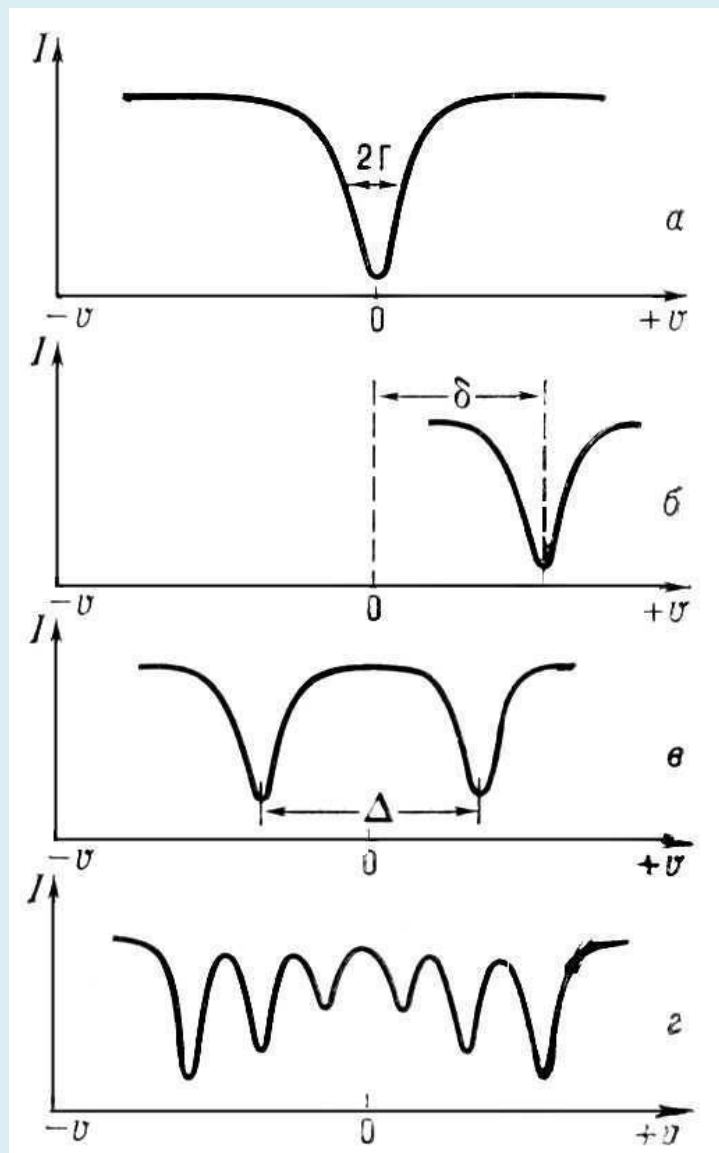


Рудольф Людвиг
Мёссбауэр

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

- При прохождении γ -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 γ -кванта
- Используется для **определения валентности и структурного положения, катионного упорядочения в Fe, Sn - минералах.**

Ядерный гамма-резонанс (ЯГР) - эффект Мессбауэра



Рудольф Людвиг
Мёссбауэр
(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**

РСИ



$$\rho(r)$$

ab initio

```
-----
ELECTROSTATIC MOMENTS
-----
POINT  1      X      Y      Z (Bohr)  CHARGE
-----
01      0.000000  0.000000  0.000000  2.00 (A.u.)
02      0.661482  0.101787  1.447047  1.661487
..... END OF PROPERTY EVALUATOR .....

-----
TIMING STATISTICS ON NODE 0:
CPU TIME: STEP = 3.94 TOTAL = 5139.3 SECONDS ( 85.7 MIN)
WALL CLOCK TIME: STEP = 3.74 TOTAL = 5139.4 SECONDS ( 85.7 MIN)
CPU UTILIZATION: STEP = 67.30% TOTAL = 88.14%
.....END OF JOB ANALYSIS.....

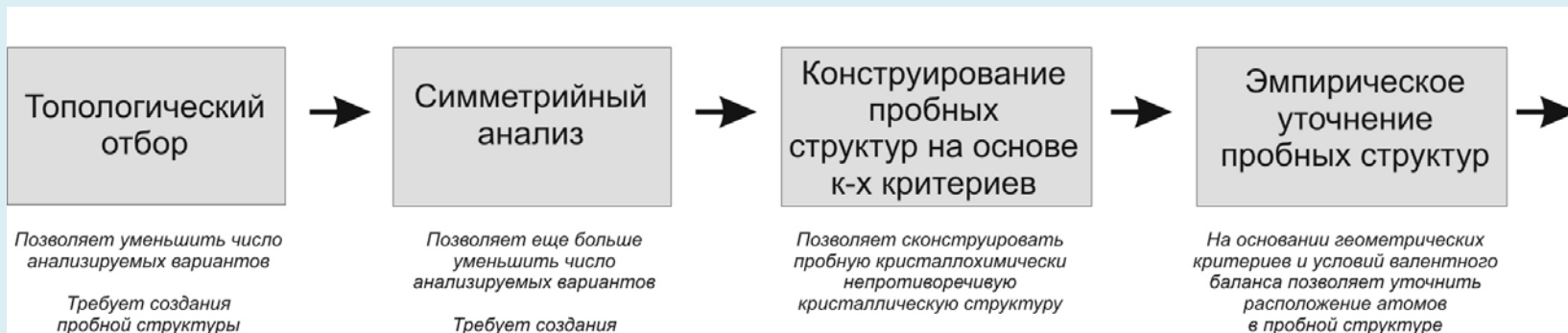
-----
TIMING STATISTICS ON NODE 0:
CPU TIME: STEP = 0.99 TOTAL = 5139.3 SECONDS ( 85.7 MIN)
WALL CLOCK TIME: STEP = 0.99 TOTAL = 5139.3 SECONDS ( 85.7 MIN)
CPU UTILIZATION: STEP = 0.99% TOTAL = 88.14%

AN ADMPC INPUT FILE IS BEING WRITTEN TO FILE 7

-----
OVERALL TIMING STATISTICS:
GLOBAL CPU TIME ELAPSED = 34879.8 SECONDS ( 581.3 MIN)
NODE 0 WALL CLOCK TIME = 3380.8 SECONDS ( 56.3 MIN)
JOB CPU UTILIZATION: TOTAL = 383.97% PER NODE AVERAGE = 76.79%

2159139 WORDS OF DYNAMIC MEMORY USED
EXECUTION OF GARBAGE TERMINATED NORMALLY 17:18:14 LT 20-NOV-2004
RETURN
```

Эволюция методов кристаллохимического прогноза (XX-XXI вв)



Эмпирические методы

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

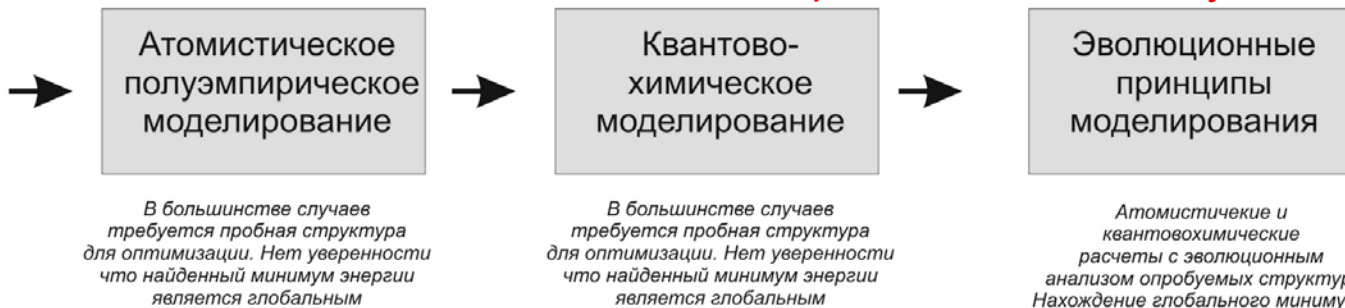
НЕТ

НЕТ

НЕТ

НЕТ

Методы, основанные на поиске энергетического минимума



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

НЕТ

НЕТ

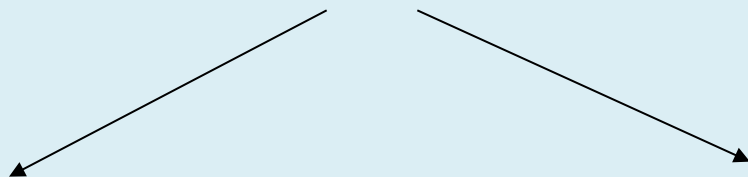
Да?

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.

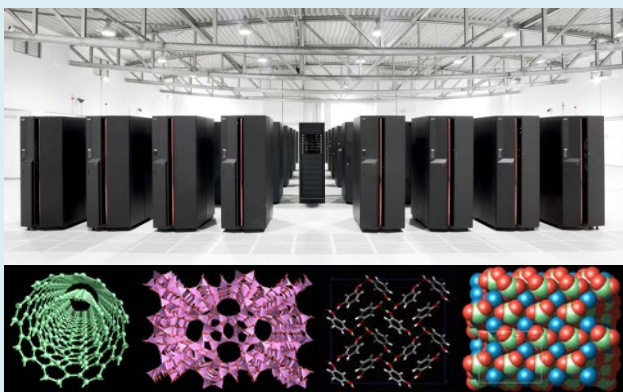
Поэтому эти методы получили большое распространение в ряде научных групп при исследовании многих кристаллохимических задач:

- 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

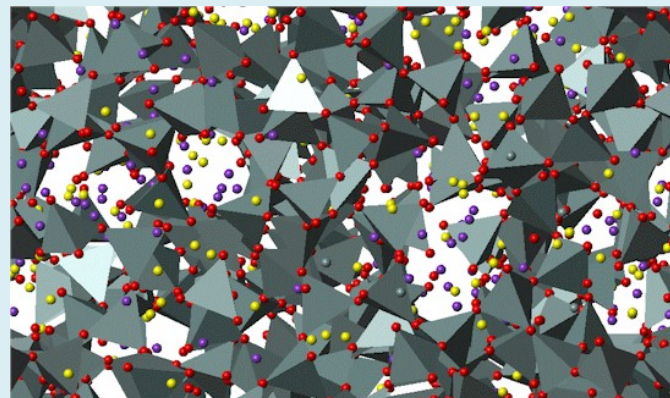


**Молекулярная
механика**
(статическое
моделирование)



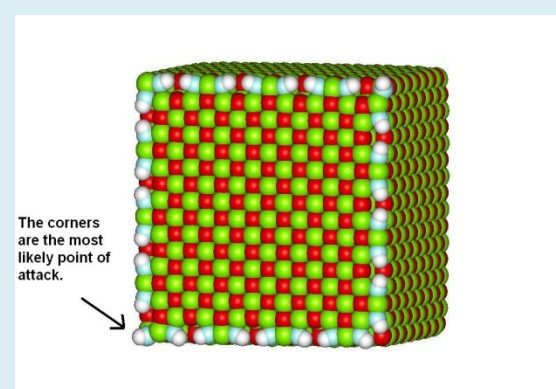
GULP

**Молекулярная
динамика**

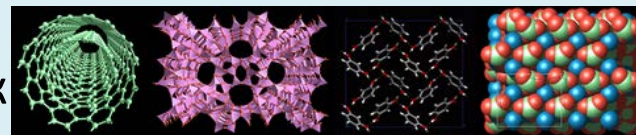


DL_POLY

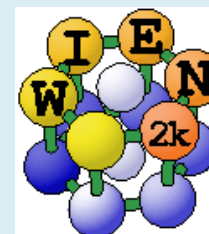
Программа **METADISE** (**межатомные потенциалы**) позволяет проводить энергетическую минимизацию поверхности кристалла – выход на реальную морфологию



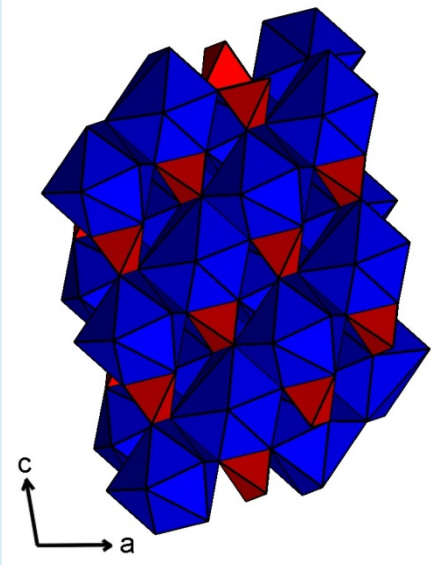
Программа **GULP** (**межатомные потенциалы**) позволяет проводить расчеты как поверхности, так и структуры и свойств кристаллов



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

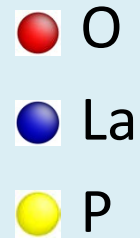
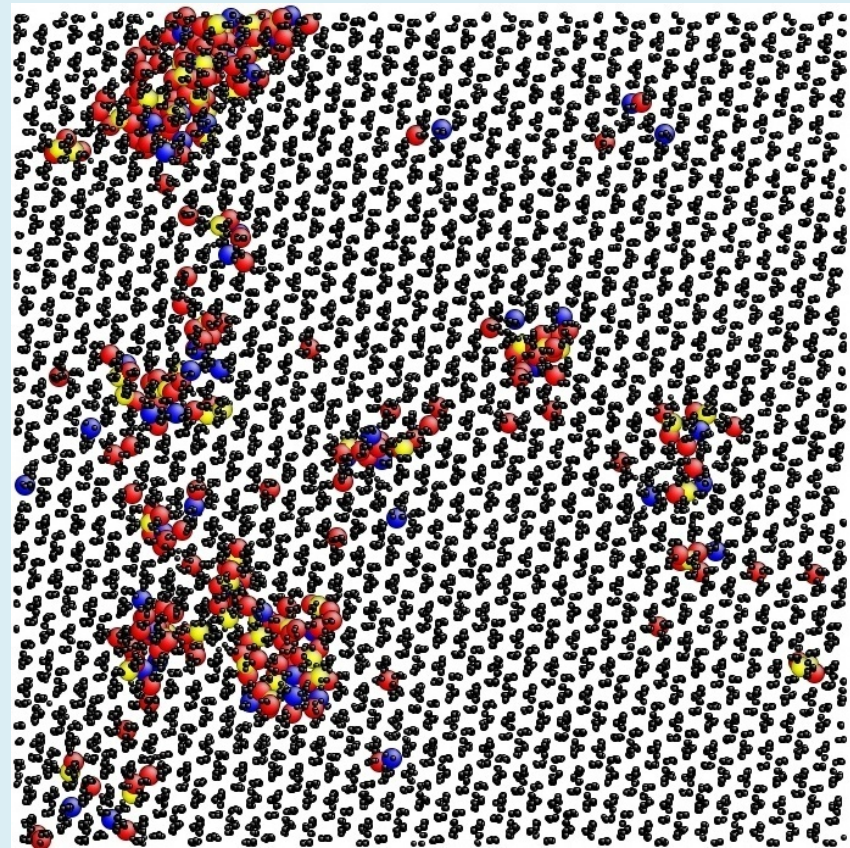
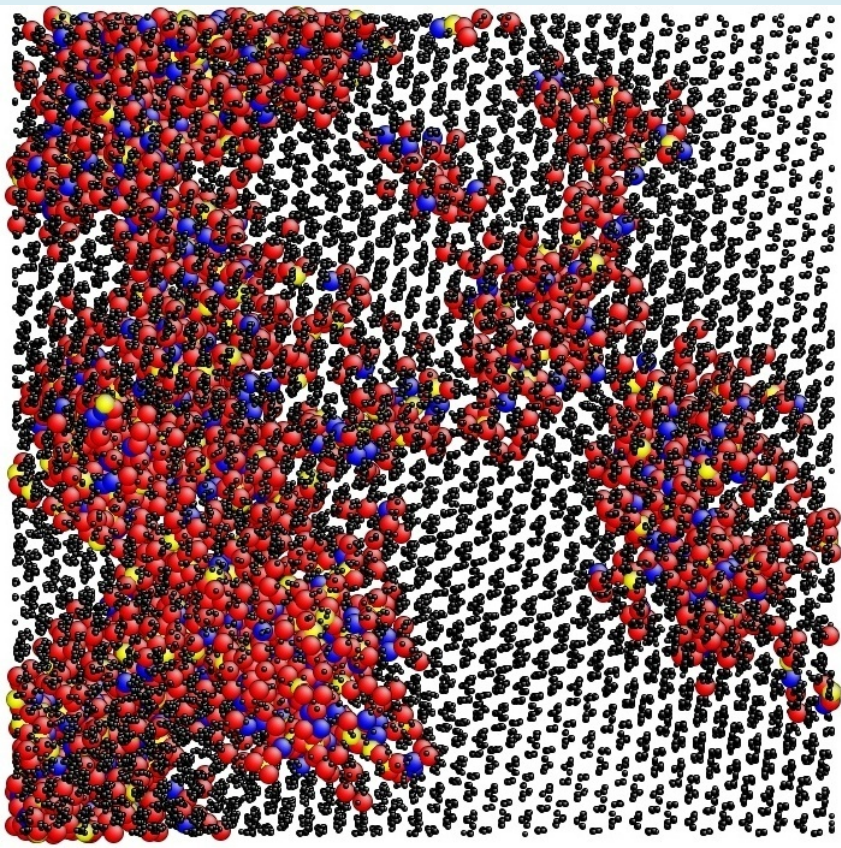


Моделирование процессов аморфизации в монацитах LaPO_4



Баллистический этап

После 20 ps



ЭВОЛЮЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ПРЕДСКАЗАНИЯ

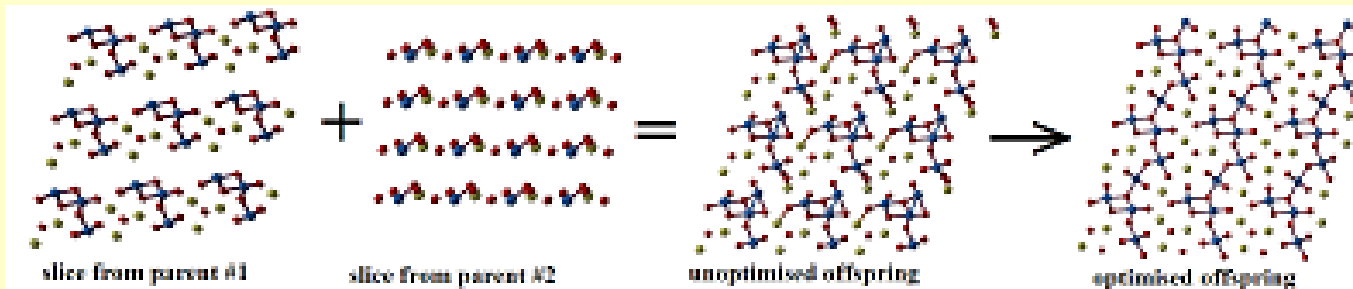
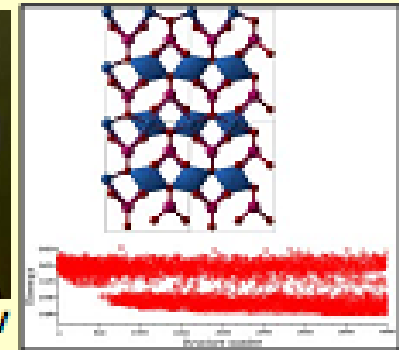
USPEX

(Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography)

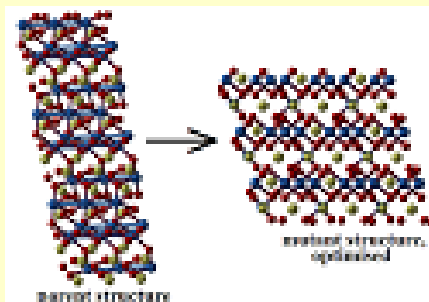
- (Random) initial population
- New generation is produced from the best current structures



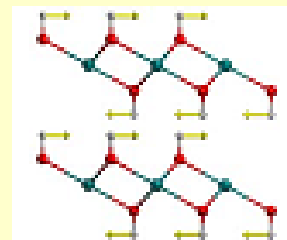
Dr. Andriy Lyakhov



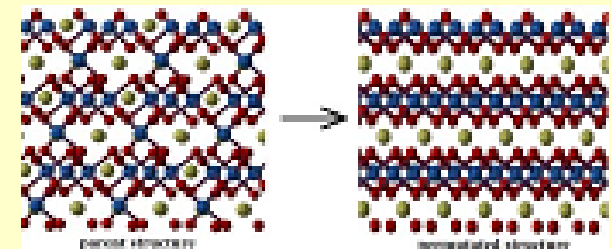
(1) Heredity



(2) Lattice mutation



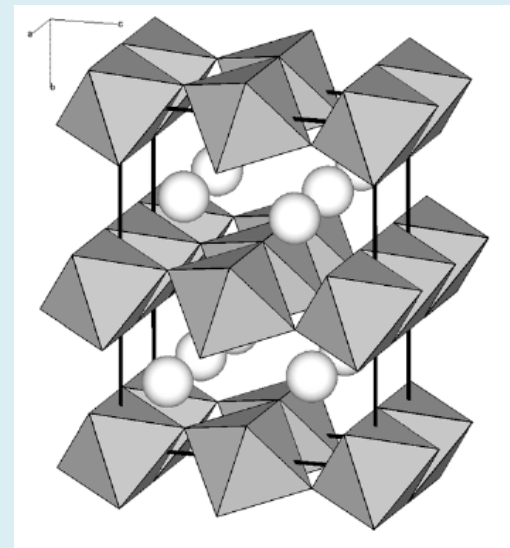
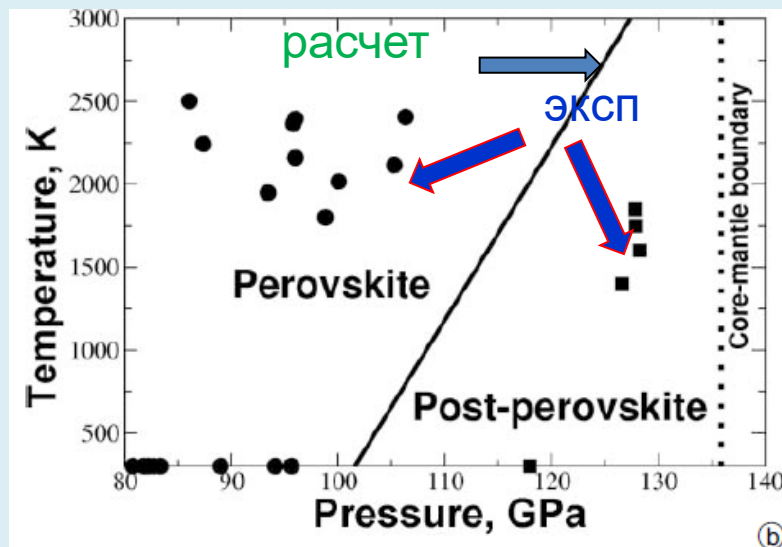
(3) Coordinate mutation



(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 Оно 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 MgSiO₃ in Earth's D" layer // *Nature*. 2004. No. 430. P. 445-448.
- *Murakami M. Hirose K., Sata N., et al.* Phase transition of MgSiO₃ perovskite in the deep lower mantle // *Science*. 2004. V. 304. P. 855-858

ЭВОЛЮЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ПРЕДСКАЗАНИЯ

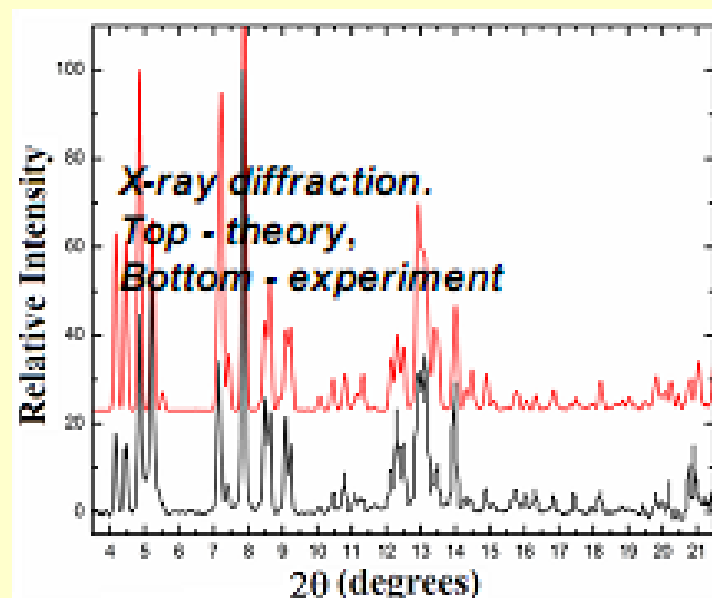
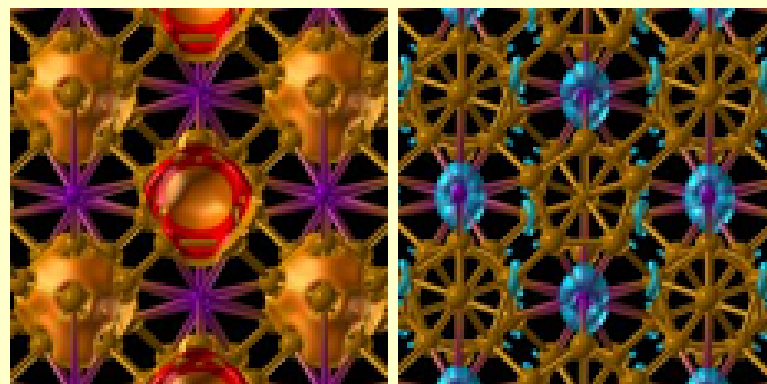
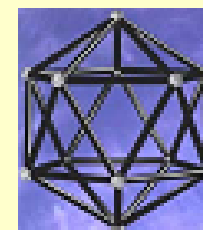
Under pressure boron forms a partially ionic structure!

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).

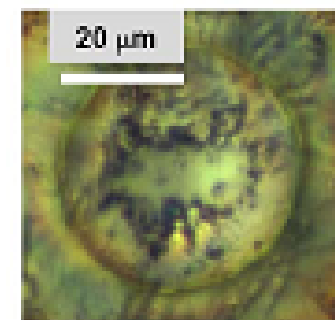
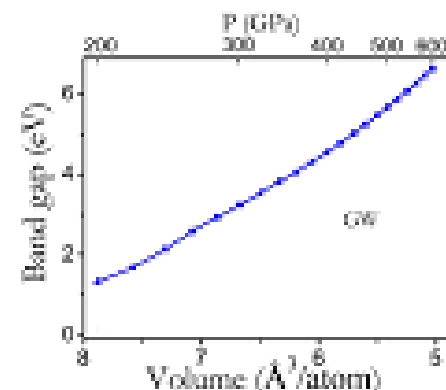
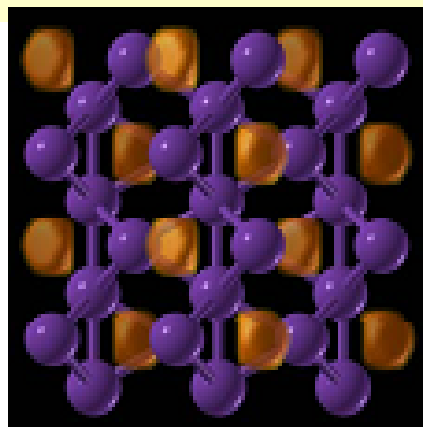
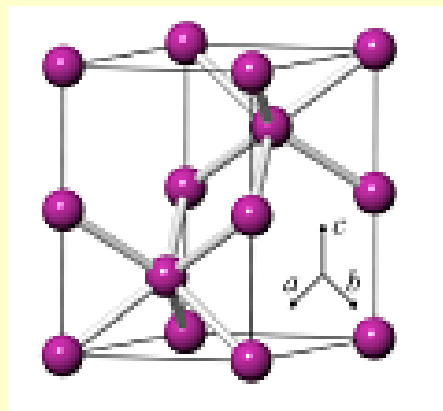


Structure of gamma-boron: $(B_2)^{\delta-}(B_{12})^{\delta+}$, $\delta=+0.5$ (Oganov et al., *Nature* 2009).
Distribution of the most (left) and least (right) stable electrons.

ЭВОЛЮЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ПРЕДСКАЗАНИЯ

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

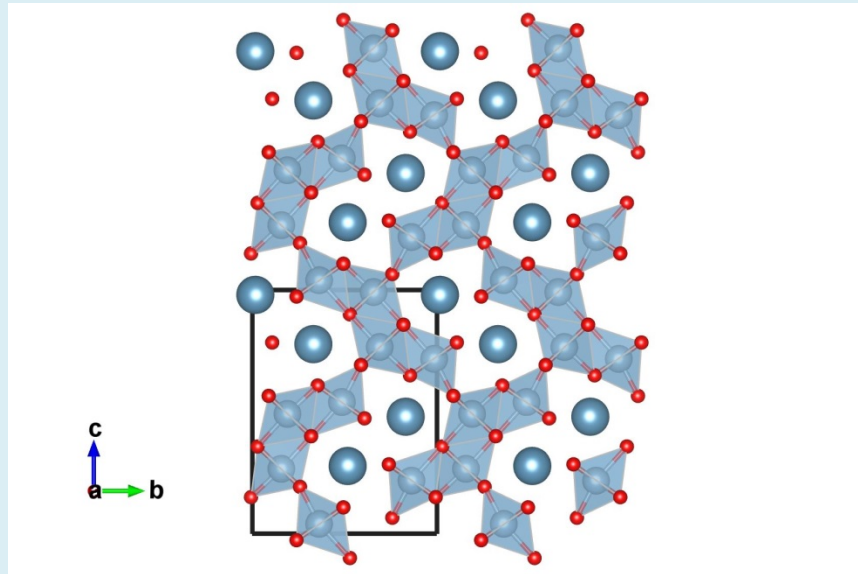
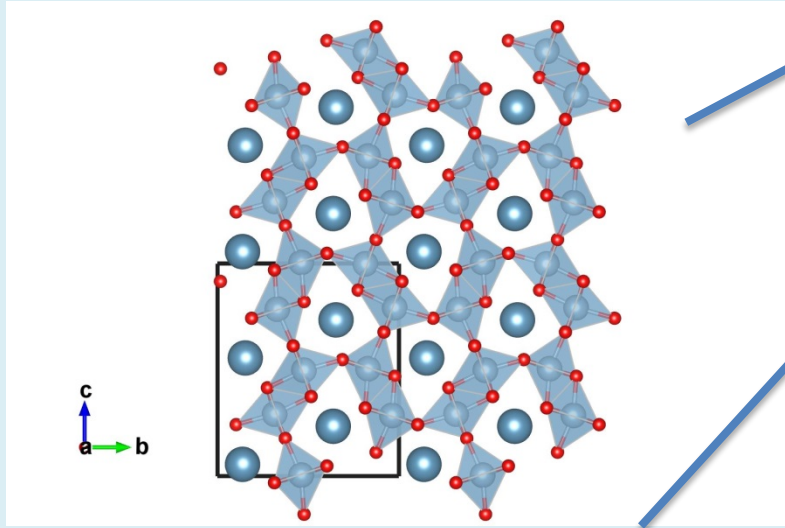
Sodium becomes transparent at pressures
~2 Mbar
(Ma, Eremets, ARO et al., *Nature* 2009)



110 GPa

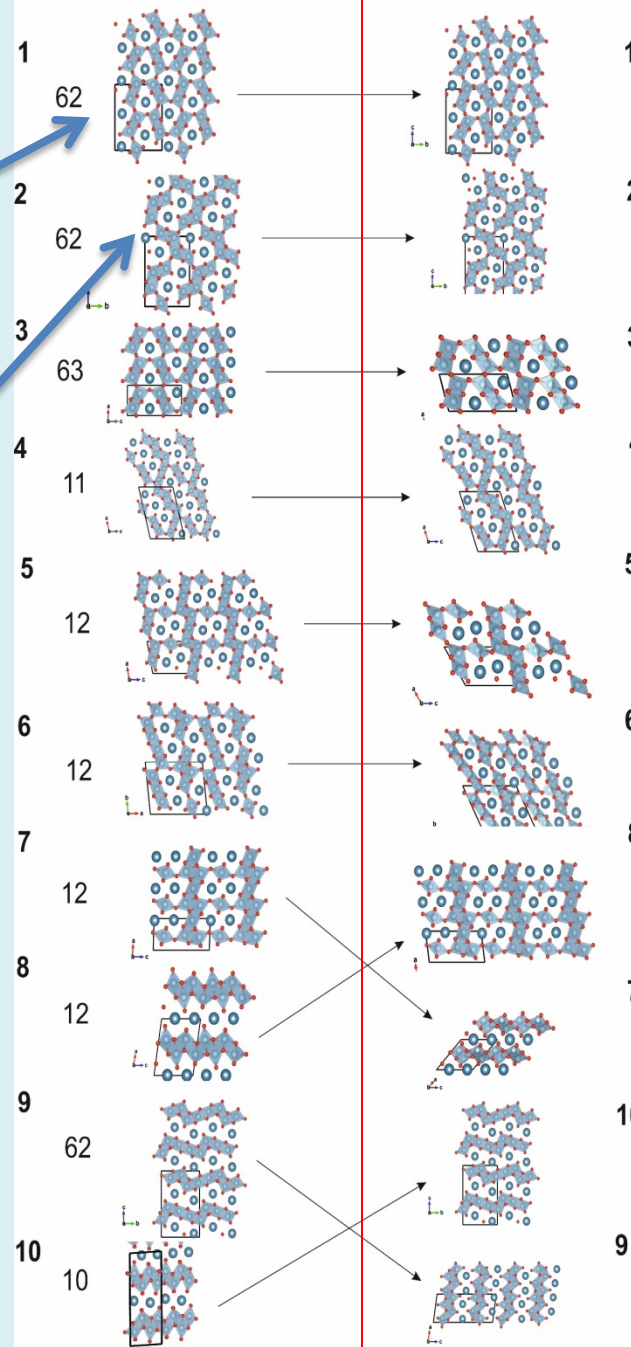
Electrons are localized in the «empty space» of the structure, which makes compressed sodium an insulator

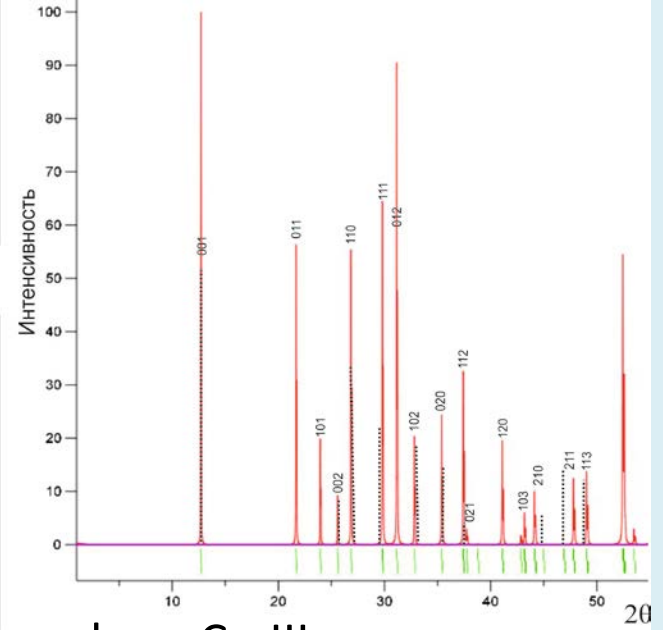
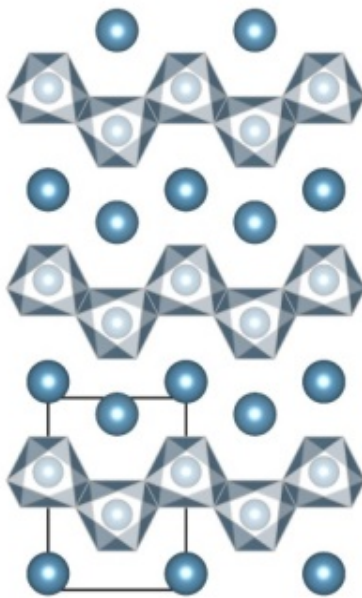
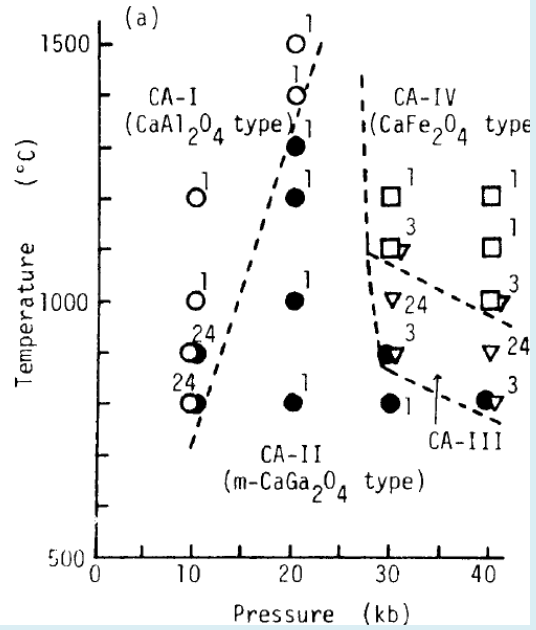
100 GPa



GULP

QE





Найденная гипотетическая фаза Ca-III

Modifications	Structure Type	System	Lattice Constants				Density (g/cm ³)		
			a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(deg)			
CA-I	CaAl ₂ O ₄	monocli.	8.70	8.09	15.21	90.14	1070	12	2.94
CA-II	m-CaGa ₂ O ₄	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 ₂ O ₄	ortho.	8.89	10.30	2.87		263	4	3.58
CaGa ₂ O ₄	CaGa ₂ O ₄ -I	ortho.	9.03	7.73	10.19		711	8	4.57
CaGa ₂ O ₄	CaFe ₂ O ₄	ortho.	9.12	10.57	2.99		288	4	5.64

[Ito et al., 1980]



Работы по этой тематике – непечатный край!

Студенты,

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