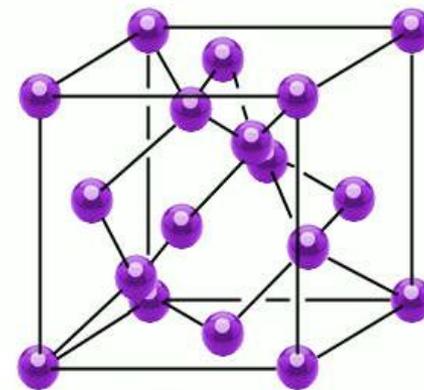
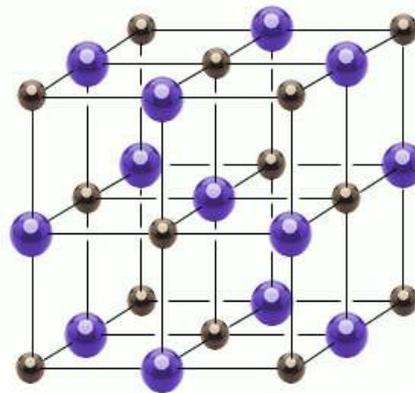


Введение



1. Предмет и задачи кристаллохимии

- Кристаллохимия – раздел **кристаллографии**

Кристаллография как наука



Нильс Стенсен
(Николас Стено)
(1638–1686)

- **Кристаллография** – наука о кристаллах, изучающая их возникновение и рост, внешнюю форму, внутреннее строение и свойства
 - **Кристалл** – от гр. κρυος – холод и στελλεσθαι – застывать; «застывший на холоду»
 - кристаллоσ – горный хрусталь (греки, **Н. Стенсен**)



Разделы кристаллографии

- геометрическая кристаллография
- физическая кристаллография (кристаллофизика), в т. ч. кристаллооптика
- химическая кристаллография (кристаллохимия, структурная химия)

Предмет кристаллохимии.
Задачи, решаемые
кристаллохимией

Кристаллохимия – раздел химии, изучающий...

- пространственное расположение и химические связи атомов в кристаллах
- зависимость физических и химических свойств кристаллических веществ от их строения
- наука о кристаллических структурах

Центральное понятие кристаллохимии

- кристаллическая структура
- 425000 кристаллических структур (на 01.03.2017)
 - > 200000 органических соединений
 - остальные – неорганические
 - от простых веществ до белков, нуклеиновых кислот и вирусов
- На 01.02.2019 в The Cambridge Structural Database (CSD) – 991050 записей



Кристаллы трипсина



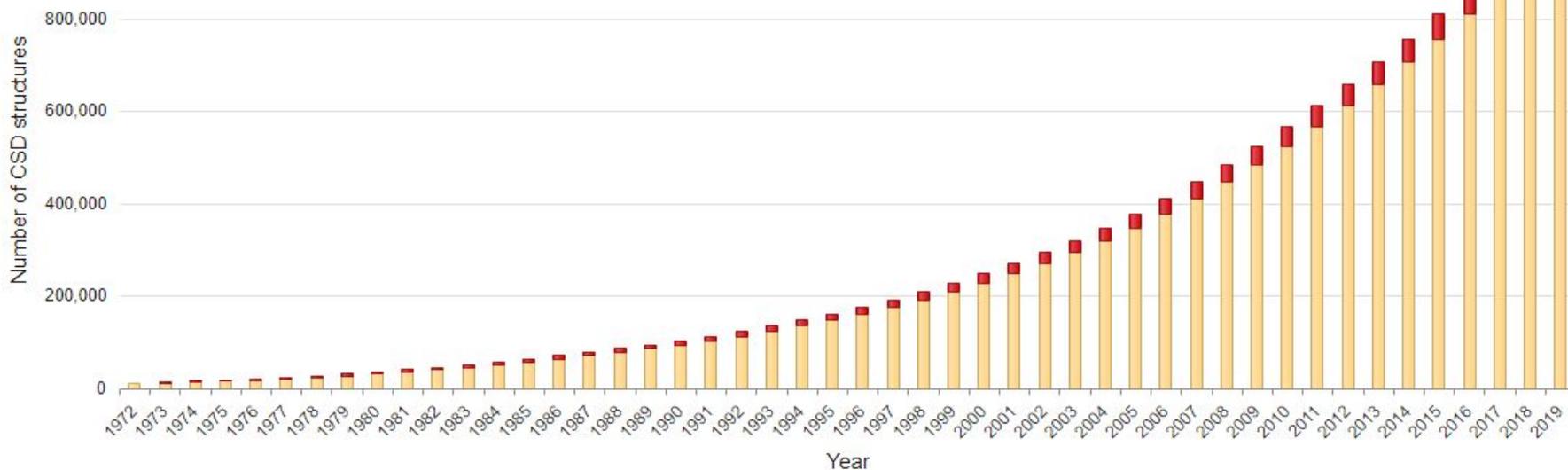
Кристаллы различных белков, выращенные на космической станции «Мир» и во время полетов шаттлов НАСА

Кембриджская структурная база данных (CSD) быстро приближается к **1 миллиону структур**, и ниже вы можете увидеть некоторые статистические данные об этой очень ценной коллекции курируемых данных. Исходя из текущих темпов роста CSD, миллионная структура, как ожидается, будет добавлена к июлю 2019 года, и вы можете прочитать больше об обратном отсчете и о том, как мы определяем миллион структур в нашем блоге .

Эти статистические данные генерируются еженедельно с использованием CSD Python API и дают сводку данных, доступных через нашу онлайн- службу Access Structures . Ежедневное обновление информации о *Обратном отсчете до 1 миллиона CSD* показано на *первой странице* сайта. Дополнительная статистика, полученная в виде ежегодного снимка ЦДЦБ, доступна на странице «Документация и ресурсы» .

Число «CSD Structures» относится к числу уникальных коллекций кристаллографических данных, хранящихся в CCDC. Количество записей CSD является немного большим значением, поскольку каждая запись CSD соответствует опубликованной ссылке на набор данных.

Рост CSD



Количество записей в CSD

991050

Уникальные структуры в CSD

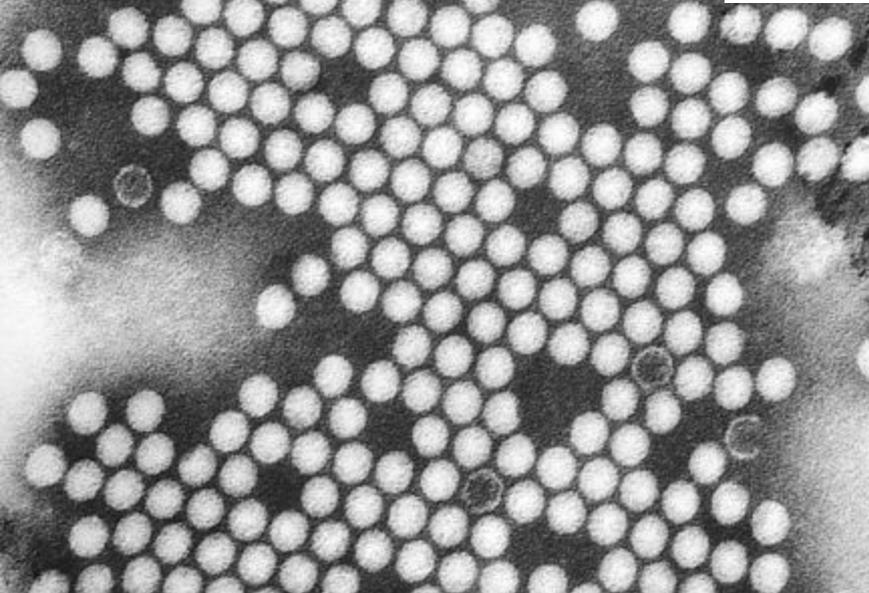
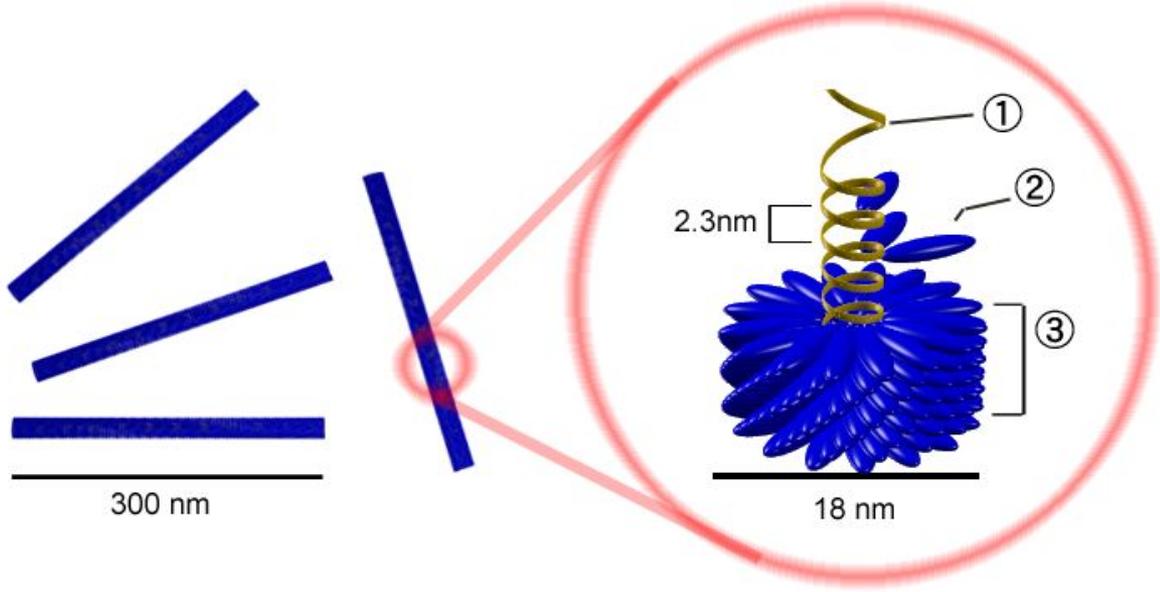
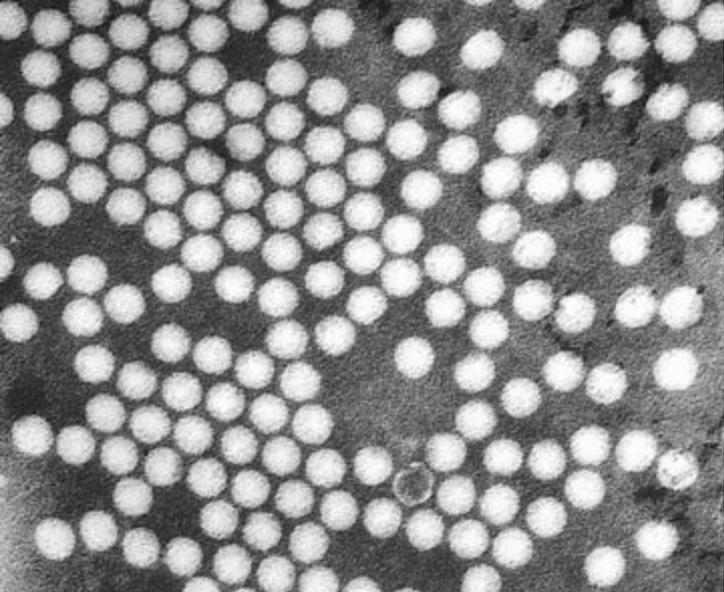
974597

Уникальные имена авторов

386406

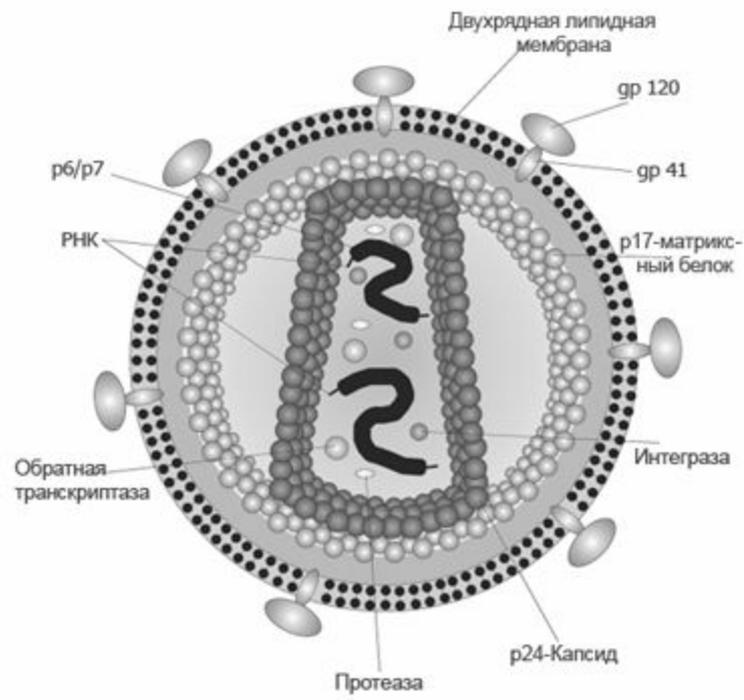
Уникальные публикации

481083



Пикорнавирус

Вирус табачной мозаики



ВИЧ

Предмет кристаллохимии

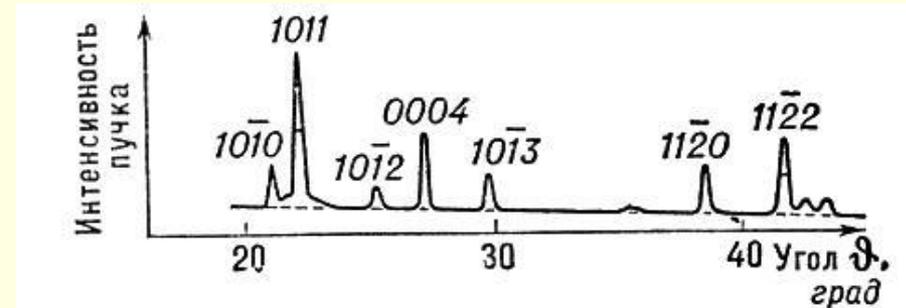
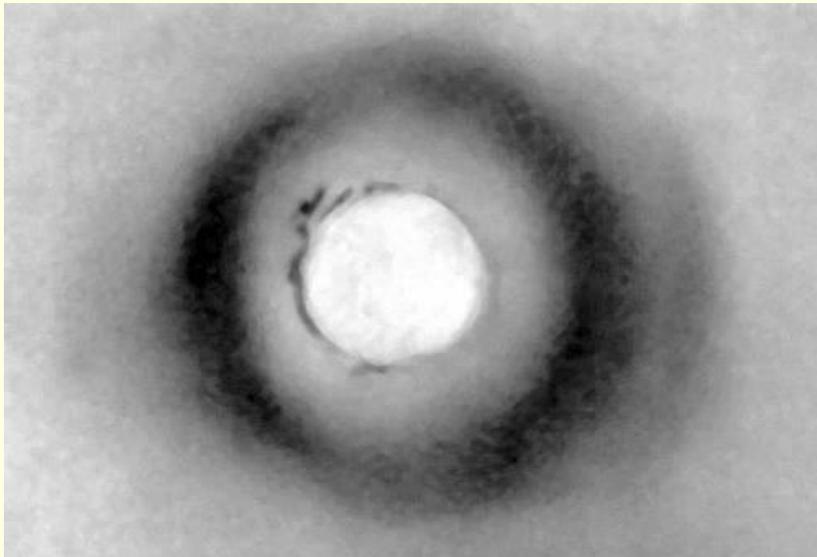
- Изучение кристаллических структур и их связи со свойствами веществ

Объекты изучения кристаллохимии

- Простые вещества
- Бинарные (двойные) соединения
- Тернарные (тройные) соединения
- Органические кристаллы
- Биополимеры
- Другие атомные образования (жидкие кристаллы, квазикристаллы, аморфные вещества и стекла, фрактальные агрегаты и др.)

Источник экспериментальных данных

- дифракционные методы исследования
 - рентгеновский структурный анализ
 - электронография
 - нейтронография



Рентгенограмма графита

Рентгенограмма воды

Аппарат кристаллохимии

- **Теория групп симметрии** (точечные группы симметрии, пространственные группы симметрии)
- **Теория химической связи**
- **Понятия классической кристаллохимии** (важнейшие: кристаллическая структура, структурный тип, координационное число, координационный полиэдр)
- **Кристаллохимические явления (категории)** (основные: морфотропия, изоморфизм, полиморфизм, политипия)
- **Кристаллохимические соотношения, правила, закономерности и принципы**

Аппарат кристаллохимии

- Причины образования той или иной кристаллической структуры определяются **общим принципом термодинамики**
 - наиболее устойчива структура, которая при данных p и T имеет минимальную свободную энергию

Основные задачи кристаллохимии

- как построены кристаллические вещества?
- чем определяется структура каждого конкретного кристаллического вещества?
- как влияет кристаллическая структура вещества на его свойства?

Аспекты кристаллохимии

1. **Стереохимический аспект**
 - **длины связей, валентные углы, координационные числа, координационные полиэдры**
2. **Кристаллоструктурный аспект**
 - **анализ относительного расположения атомов, молекул и других фрагментов структуры (слоев, цепей) в пространстве кристаллического вещества**

Связь кристаллохимии с другими науками и практикой

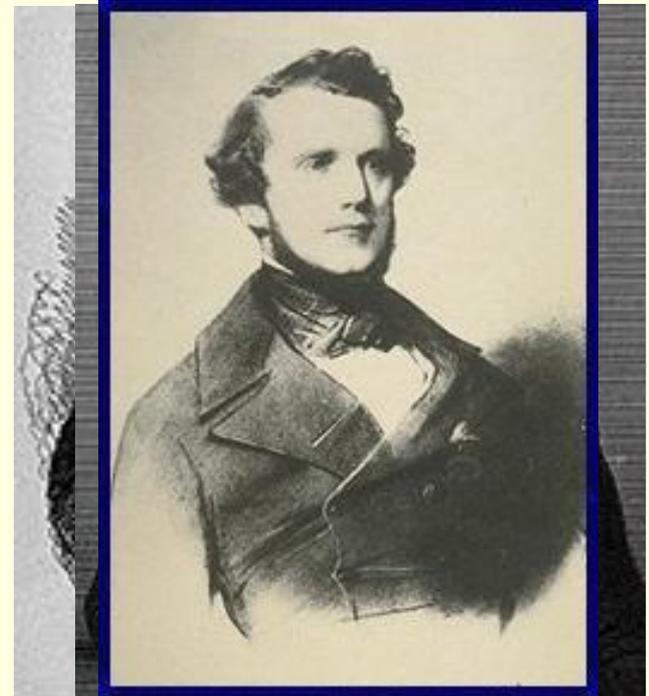


Связь кристаллохимии с другими науками и практикой

- **использование монокристаллов** с различными свойствами (лазерные, люминесцентные, полупроводниковые и др. материалы)
- **техническое материаловедение** (неорганические материалы, металлы, сплавы, цементы, бетоны, композиты, полимеры и др.)
- зависимость **свойств кристаллических веществ** от их структуры
- влияние кристаллической структуры на химические **реакции в твердом теле**
- **биохимия, медицина и биотехнология**
- **ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ**

Исторические сведения

- Возникновению кристаллохимии предшествовало полуторавековое развитие кристаллографии
- Были установлены многие черты внутреннего строения кристаллов (*Р. Гаюи, Э. Митчерлих, О. Браве*)

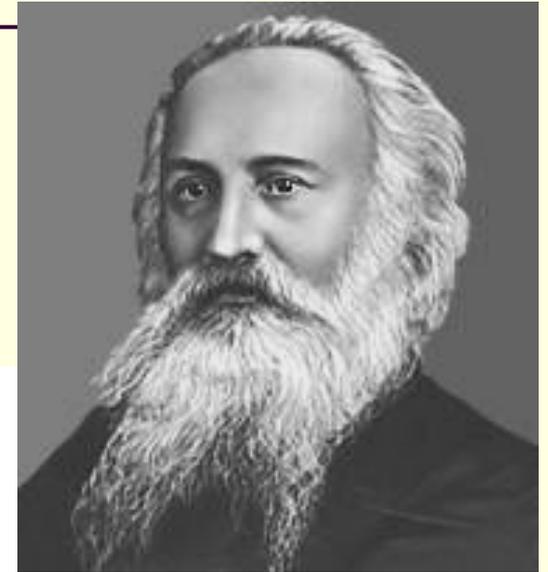


Э. О. Митчерлих



Исторические сведения

- Важнейшее достижение этого периода – вывод пространственных групп симметрии (Е. С. Федоров, 1890 г., А. Шёнфлис)



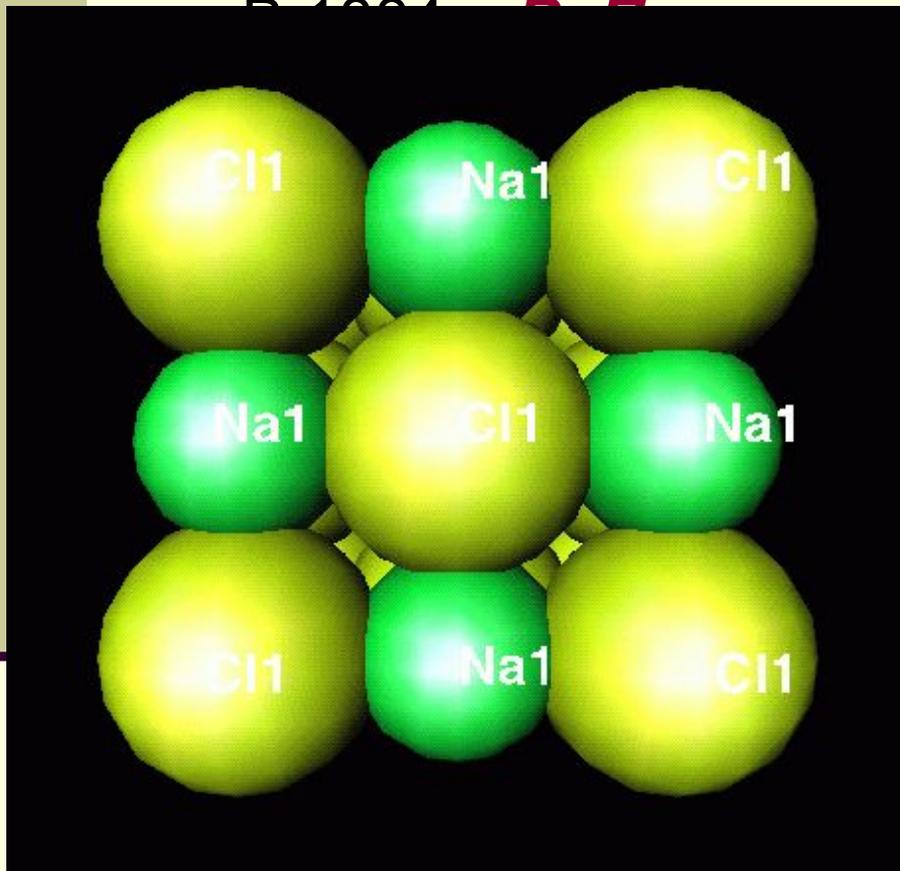
Е. С. Федоров



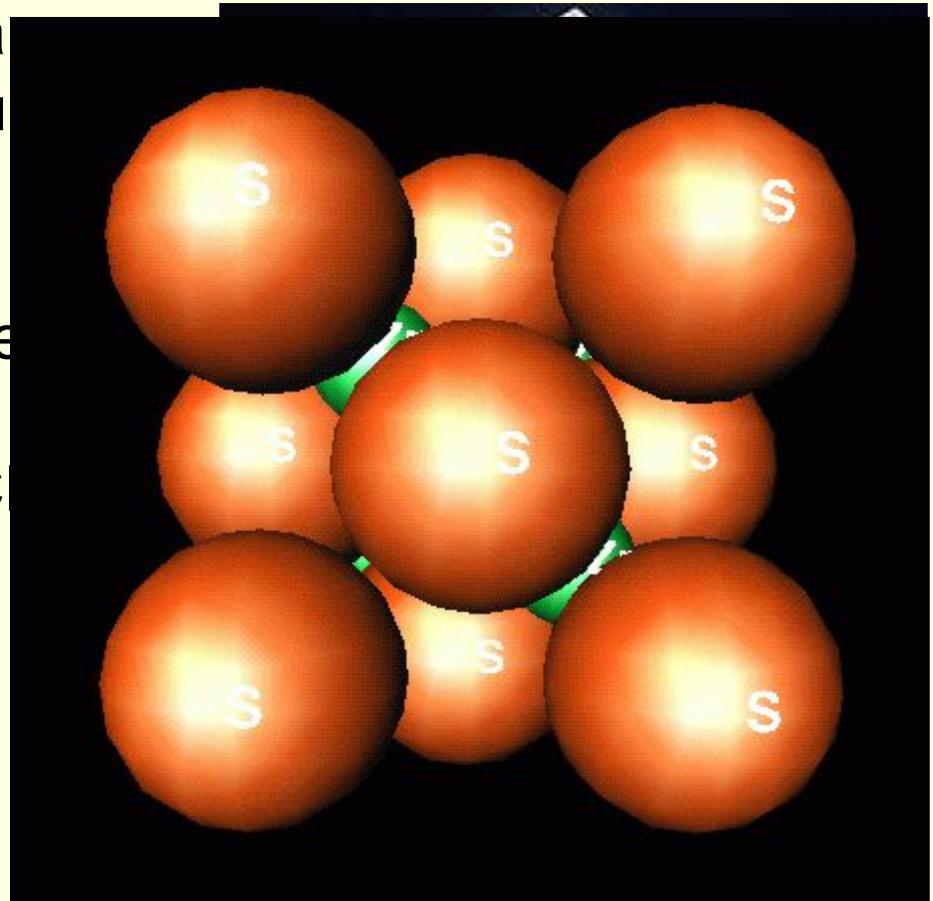
А. Шёнфлис



Исторические сведения

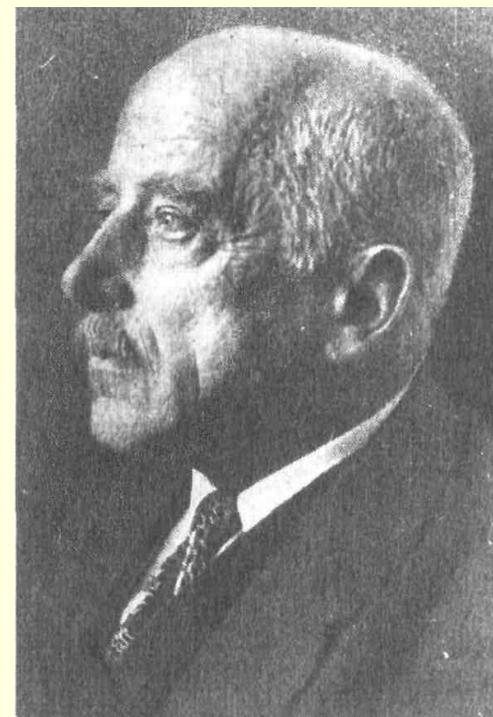


NaCl



Исторические сведения

■ Как наука кристаллохимия сформировалась вскоре после 1912 г., когда **М. Лауэ**, **В. Фридрих** и **П. Книппинг** открыли дифракцию рентгеновских лучей, быстро превратившуюся в мощный метод исследования строения твердых веществ — **рентгеновский структурный анализ**

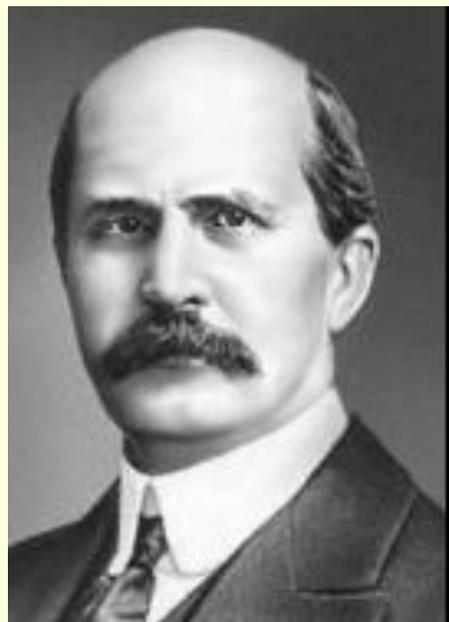


М. Лауэ

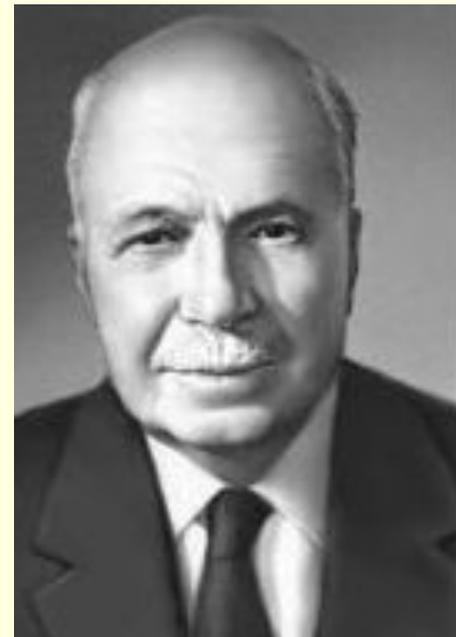


Исторические сведения

В последние десятилетия XX в. **У. Г. Брэгг**, **У. Л. Брэгг** и др. изучили кристаллические структуры многих металлов, галогенидов, оксидов, сульфидов, алмаза



У. Г. Брэгг

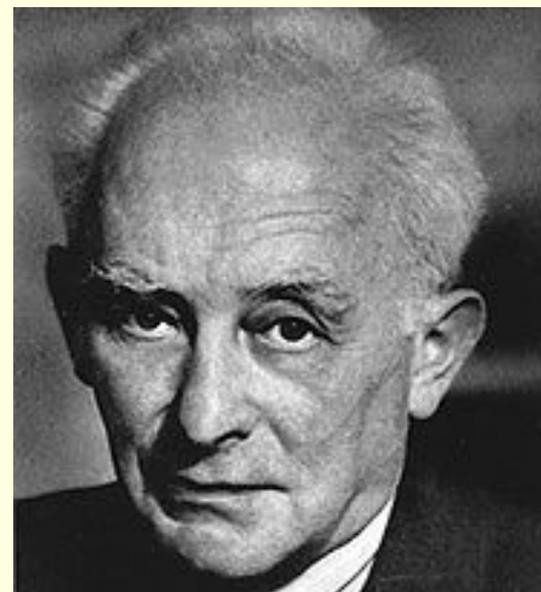


У. Л. Брэгг



Исторические сведения

- Первое существенное достижение теоретической кристаллохимии – расчет **энергии ионных кристаллов**, выполненный в 1918–1919 гг. **М. Борном** и **А. Ланде**

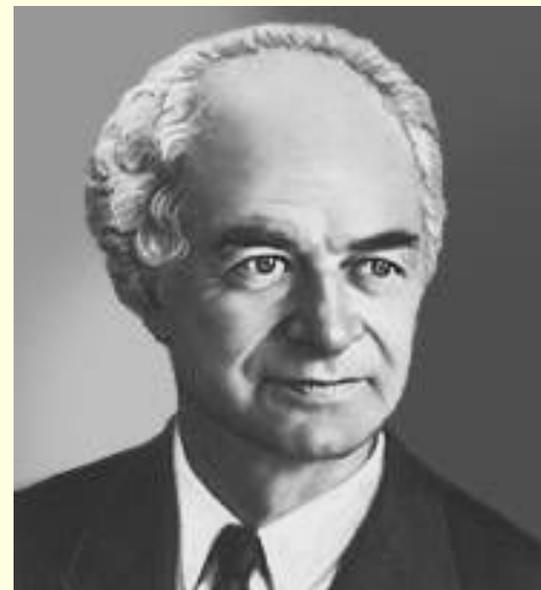


М. Борн



Исторические сведения

- В 1926–1927 гг. созданы системы кристаллохимических ионных и атомных радиусов (**В. Гольдшмидт, Л. Полинг**)
- На основе концепции ионных радиусов В. Гольдшмидт в 1925–1932 гг. объяснил явления **морфотропии, изоморфизма** и **полиморфизма**
- В 1927–1932 гг. Л. Полинг сформулировал **основные принципы строения ионных кристаллов**, ввел представления о **балансе валентных усилий связей**, понятия **атомных орбиталей** и **гибридизации**, развил теорию плотной упаковки атомов в кристаллах



Л. Полинг





2. Кристаллическое состояние вещества

Кристаллическое состояние вещества (КС)

- Дальний порядок в расположении частиц (?)
 - Кристаллическая (пространственная) решетка – упорядоченное, закономерное расположение этих частиц
- Ближний порядок – постоянные КЧ, валентные углы, длины химических связей
 - трехмерная периодичность структуры
- Минимальная внутренняя энергия
- Термодинамически равновесное состояние при данных p , T , составе и др.

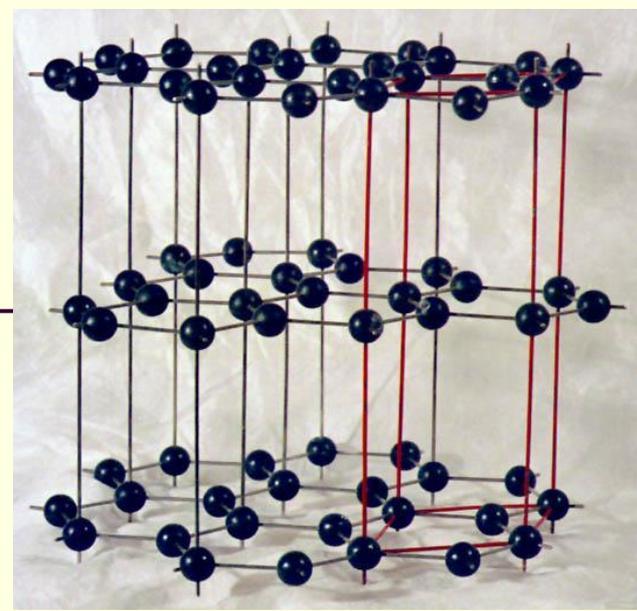
-
- Приближение к полностью упорядоченному КС – при $T \rightarrow 0 \text{ K}$ (идеальный кристалл)
 - Реальные тела в КС всегда содержат **дефекты**
 - Особенно много – в **твердых растворах**

Основные признаки кристаллов

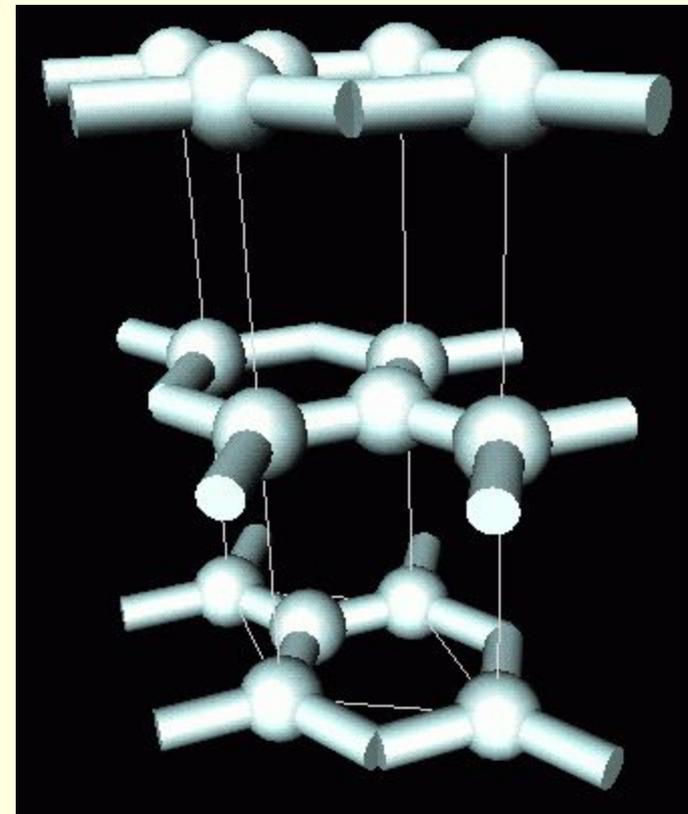
- **Однородность**
 - любые участки кристалла одинаковой формы и одинаково ориентированные, характеризуются одними и теми же свойствами

Основные признаки кристаллов

- **Анизотропия** (анизотропность, векториальность)
 - большинство физических свойств кристаллических веществ являются одинаковыми по параллельным направлениям и различаются по непараллельным
 - проявление неодинаковых физических свойств кристалла по его разным направлениям



- Пример – **графит**
- $E_{\text{св}}$ (в слое) ~ 168 Дж/моль
- $E_{\text{св}}$ (между слоями) ~ 17 Дж/моль



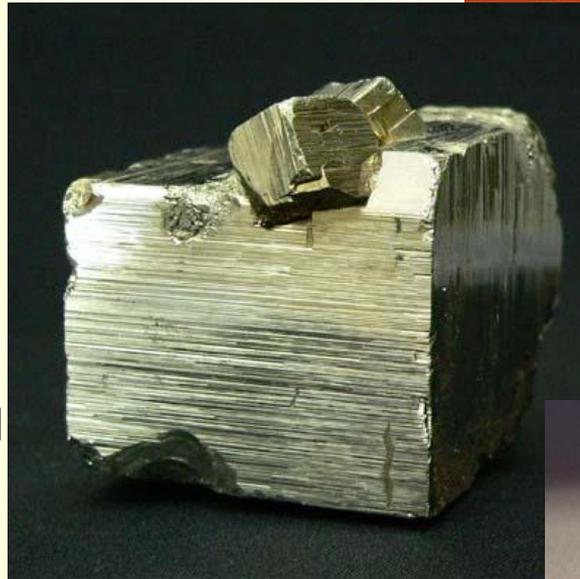
Основные признаки кристаллов

- **Симметрия**
 - при определенных условиях образования кристаллы приобретают форму многогранников
- **Способность самоограняться**
 - выражается в образовании правильных многогранников – **кристаллов** – при благоприятных условиях роста



-
- Кристаллы отражают кристаллическое строение вещества, т. е. закономерное, упорядоченное расположение мельчайших частиц материи (?)
 - В настоящее время в строении, свойствах и процессах образования кристаллов открыты строгие закономерности

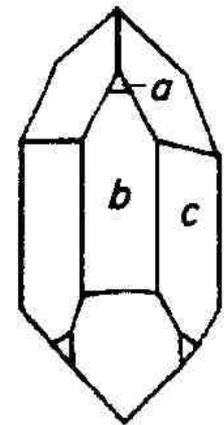
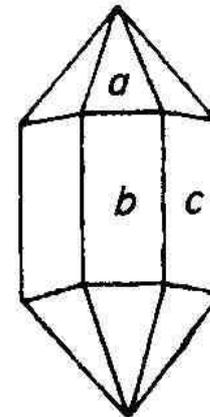
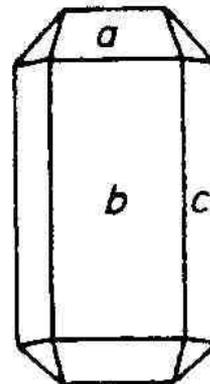
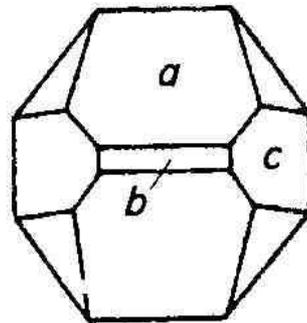
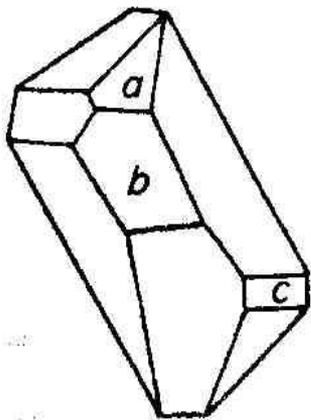
- **Гипс** – в форме ласточкина хвоста
- **Горный хрусталь** – шестигранные призмы в сочетании с дипирамидой или ромбоэдром
- **Каменная соль, пирит и флюорит** – кубические формы



- **Кальцит** – в виде ромбоэдров, скаленоэдров, таблитчатых кристаллов

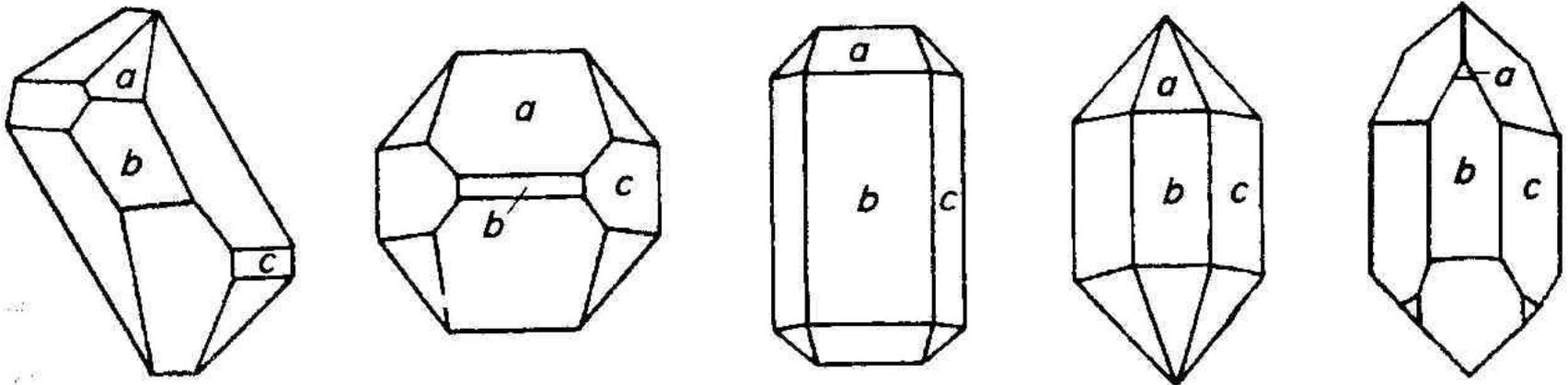


- В природных условиях:
- не полностью развившиеся формы
- величина и форма граней могут значительно меняться
- Часто – не целые кристаллы, а их обломки



Закон постоянства углов

- углы между соответствующими гранями (и ребрами) кристаллов различных форм одного и того же минерала при одинаковых физико-химических условиях остаются постоянными
- один из основных законов кристаллографии



Закон постоянства углов

- справедлив для одинаковых физико-химических условий (Т, р...)
- **Н. Стенсен** – в общей форме (1669)
- **М. В. Ломоносов** (1749) – связал закон с внутренним строением селитры
- **Ж. Б. Л. Роме де Лилль** (1772) – сформулировал закон для всех кристаллов



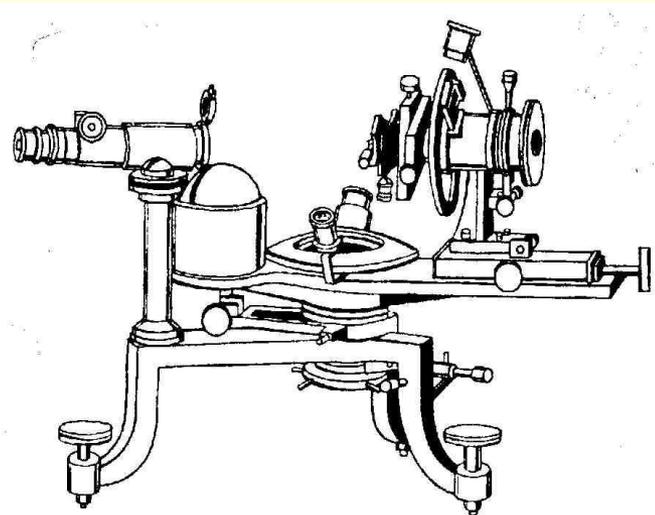
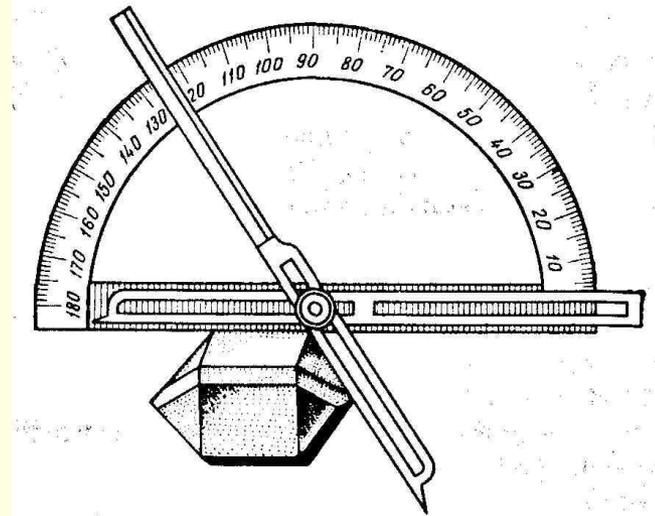
Михаил
Васильевич
Ломоносов
(1711–1765)



Жан Батист Луи
Роме де Лилль
(1736–1790)

Значение закона постоянства углов

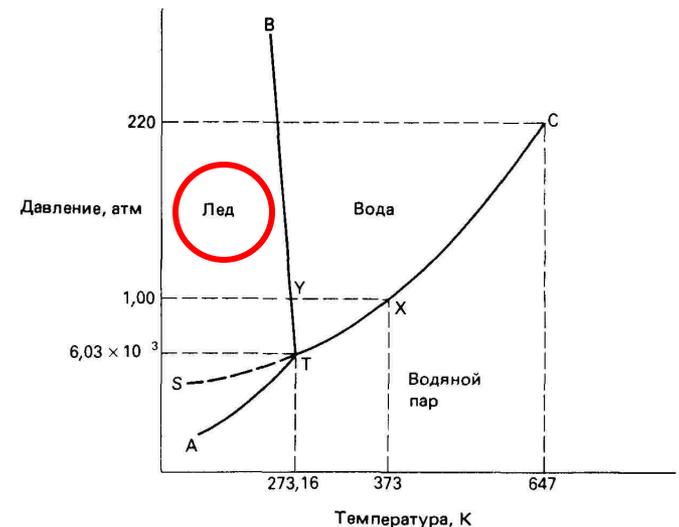
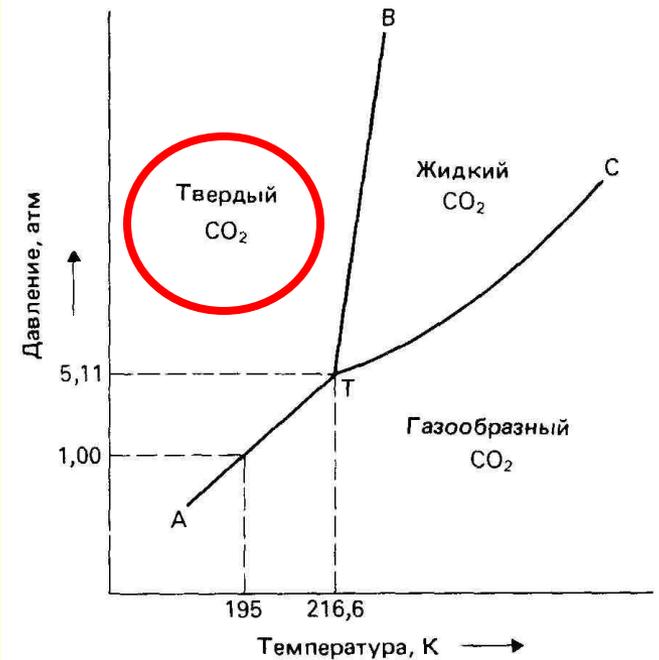
- Измерение двугранных углов – для точной диагностики минерала
- **Гониометры**
- Закон дал возможность:
 - точно охарактеризовать всякое кристаллическое вещество
 - отличать различные кристаллические вещества
 - создать первую теорию строения кристаллического вещества
- Метод гониометрии – основа **кристаллохимического анализа**



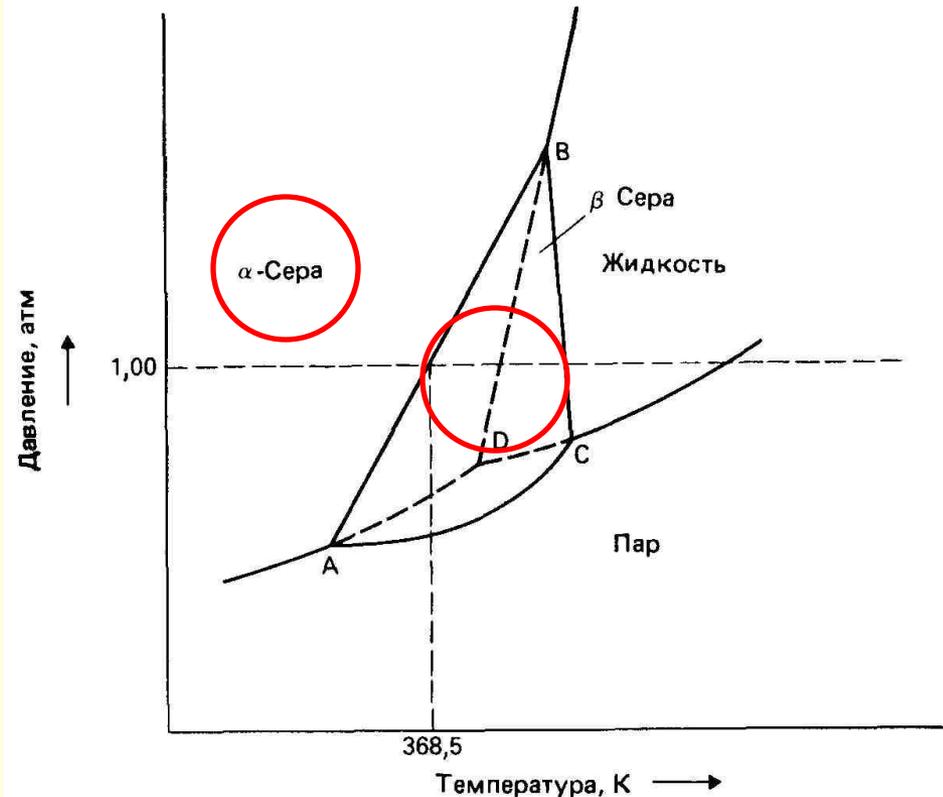
-
- Некоторые свойства вещества на поверхности кристалла и вблизи от нее существенно отличны от этих свойств внутри кристалла (?)
 - неизбежное изменение состава среды по мере роста кристалла
 - Таким образом, однородность свойств так же, как и наличие дальнего порядка, относится к характеристикам "идеального" кристаллического состояния

- Большинство тел в КС – поликристаллические, **сростки** большого числа мелких **кристаллитов** (зерен) неправильной формы и различно ориентированных
- **Межкристаллитные слои**, в них
 - нарушен порядок расположения частиц
 - концентрируются примеси в процессе кристаллизации
- Поликристаллическое тело в целом может быть изотропным
- **НО** обычно в процессе кристаллизации и пластической деформации возникает **текстура** – преимущественная ориентация кристаллических зерен в определенном направлении, приводящая к анизотропии свойств

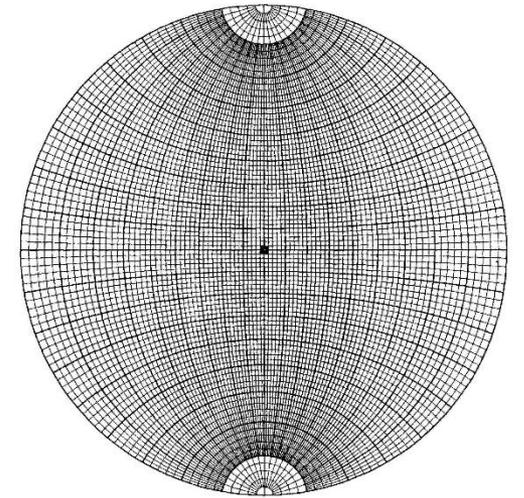
- На диаграмме состояния однокомпонентной системы может быть несколько полей КС (полиморфизм)
- 1 поле КС и вещество химически не разлагается при повышении Т
- КС не может находиться в поле жидкости или пара
- Мезогены при нагреве переходят в жидкокристаллическое состояние (жидкие кристаллы)



- 2 и более полей КС
- граничат по линии полиморфных превращений
- Кристаллическое вещество можно перегреть или переохладить ниже температуры полиморфного превращения
- Тогда рассматриваемое КС может находиться в поле другой кристаллической модификации и является метастабильным



- Вещество из КС можно перевести в неупорядоченное состояние (**аморфное** или **стеклообразное**), не отвечающее минимуму свободной энергии
 - **изменением параметров состояния** (р, Т, состава)
 - **воздействием ионизирующего излучения**
 - **тонким измельчением**
- **Критический размер частиц** ≈ 1 нм (~размер элементарной ячейки)
- КС отличаются от других разновидностей твердого состояния **по рентгенограммам вещества**

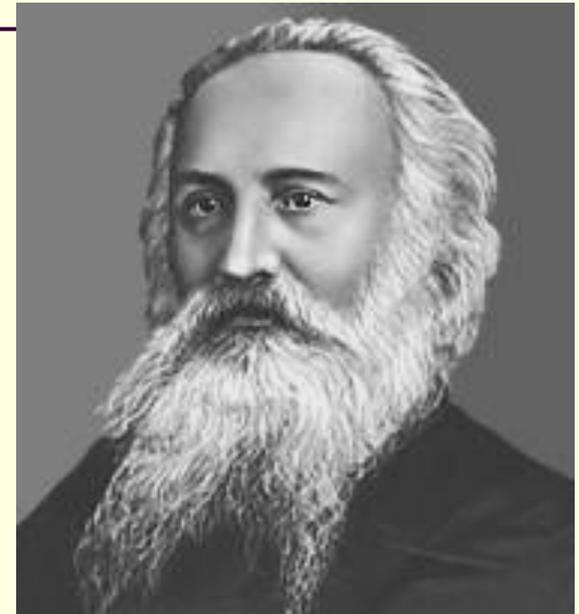


3. Методы вычисления кристаллов

Вычисление кристаллов...

- система математической обработки результатов измерения кристаллов на гониометре
- Е. С. Федоров
- Г. В. Вульф

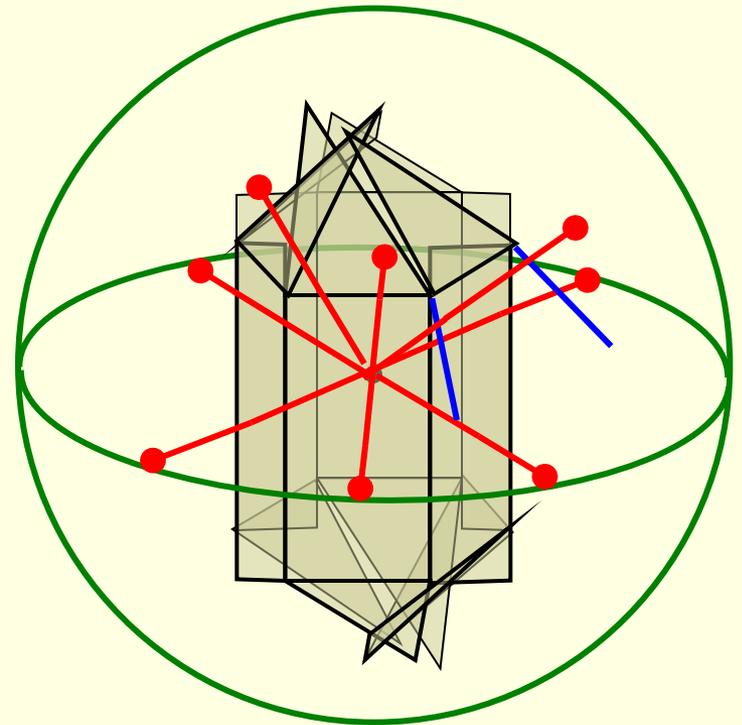
Георгий Викторович
Вульф
(1863–1925)



Евграф Степанович
Федоров
(1853–1919)

Получение сферической проекции кристалла

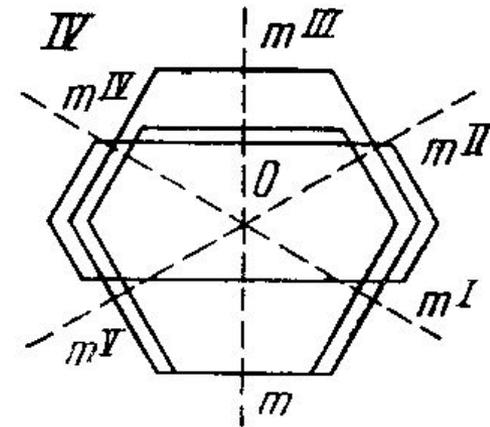
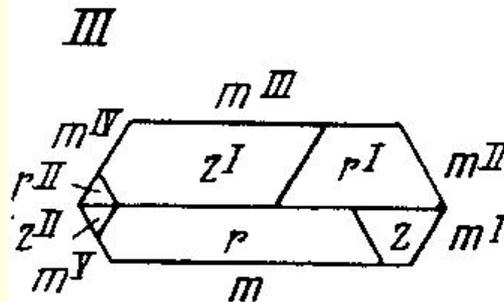
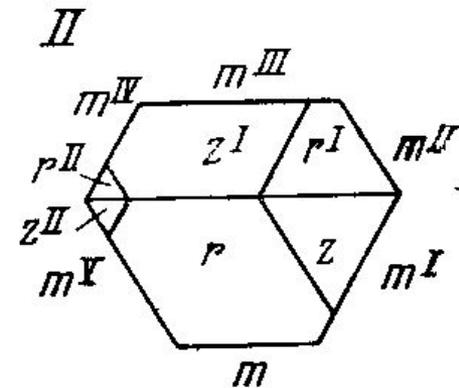
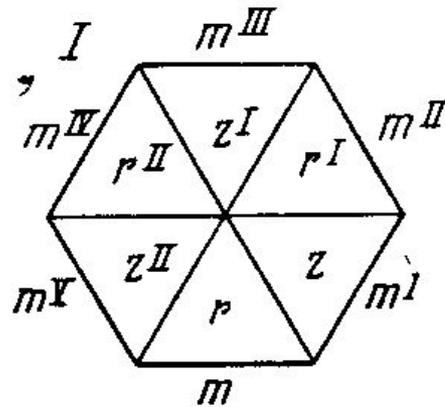
- Центр кристалла – в центр сферы – **сферы проекций**
- Из центра кристалла – перпендикуляры на все грани, продолжающиеся до пересечения со сферой
- После этого кристалл «отбрасывают» – его заменяют пучки прямых



Получение сферической проекции кристалла

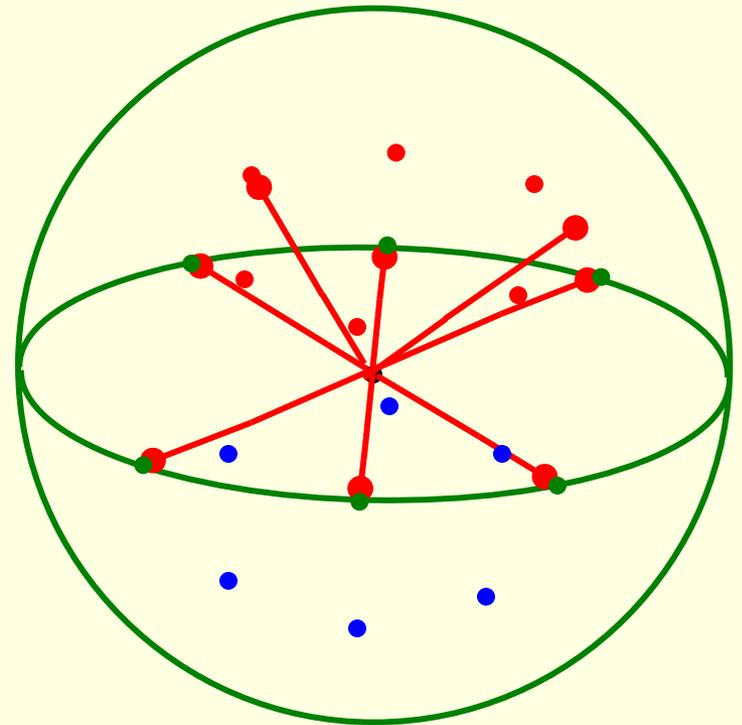
Кристаллический пучок характеризует набор **углов между гранями кристалла** – наиболее важную его характеристику, соответствующую закону постоянства углов

Угол между прямыми в пучке – дополнительный до 180° к углу между гранями



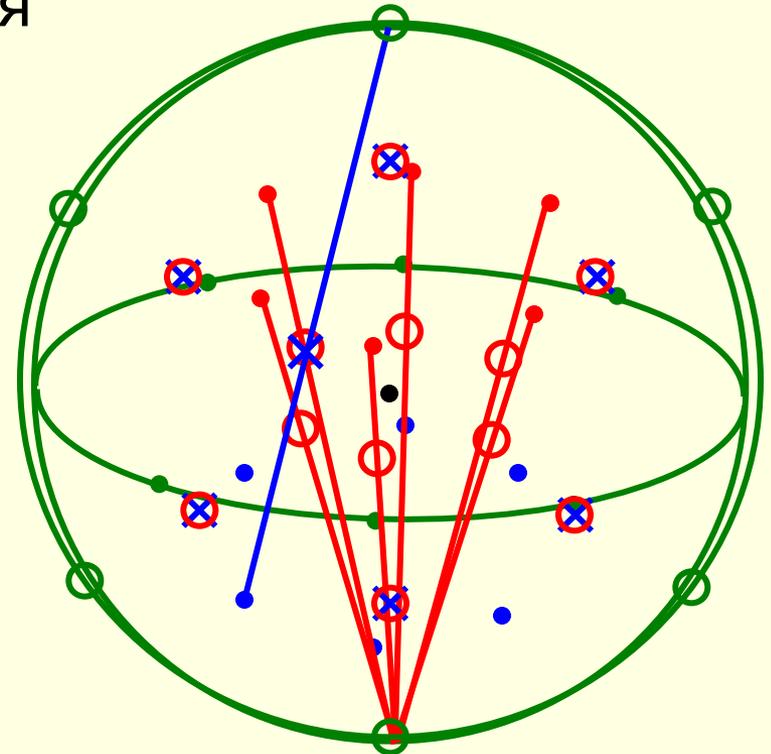
Получение сферической проекции кристалла

- После отметки точек на сфере кристаллический пучок можно «отбросить», т. к. сферический угол между точками на сфере отвечает углу между соответственными прямыми кристаллического пучка



Построение стереографической проекции

- Точки со сферы проектируются на ее экваториальную плоскость
- Стереографическая проекция кристалла
- Трехмерный образ заменен двумерным

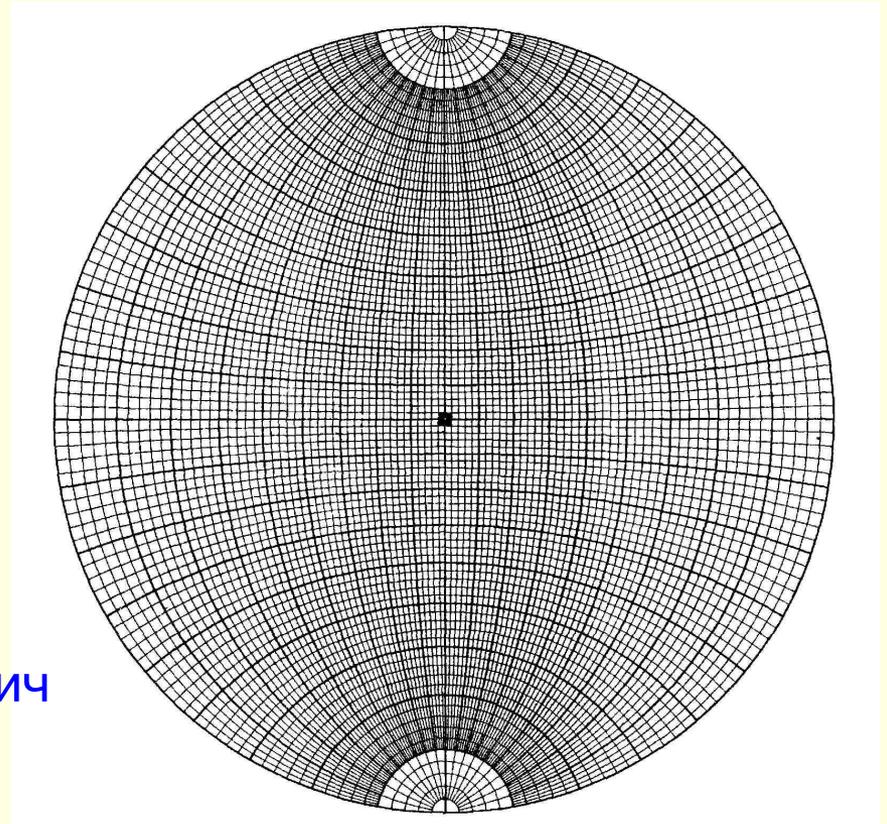


Сетка Вульфа

- Определение по проекции углов между гранями

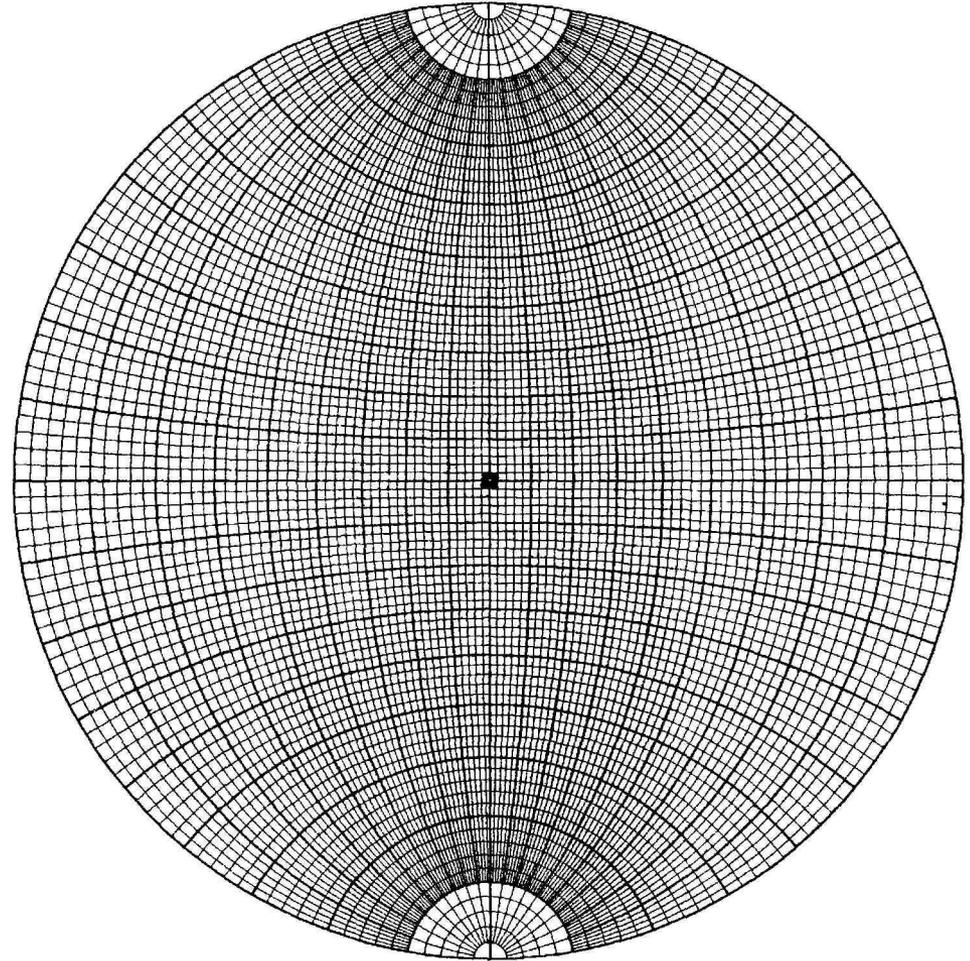


Георгий Викторович
Вульф
(1863–1925)



Сетка Вульфа

- Проекция делается на кальке, под которую подкладывается транспарант – сетка Вульфа
- Для измерения угла между двумя точками на стереографической проекции совмещают центр кальки с центром сетки и вращают первую относительно второй, пока точки не попадут на один из меридианов
- По меридиану отсчитывают угол
- Деления – через 2°
- Диаметр сетки 20 см



4. Кристаллическая структура и способы ее моделирования

Кристаллическая структура...

- расположение атомов кристаллического вещества в пространстве
- **Трехмерная периодичность**
- Модели кристаллической структуры
 - **Статическая модель** – среднее во времени расположение атомных ядер
 - **Динамическая модель** включает сведения об амплитудах и частотах колебаний атомов
 - **Модель распределения электронной плотности** в межъядерном пространстве

Методы исследования кристаллической структуры

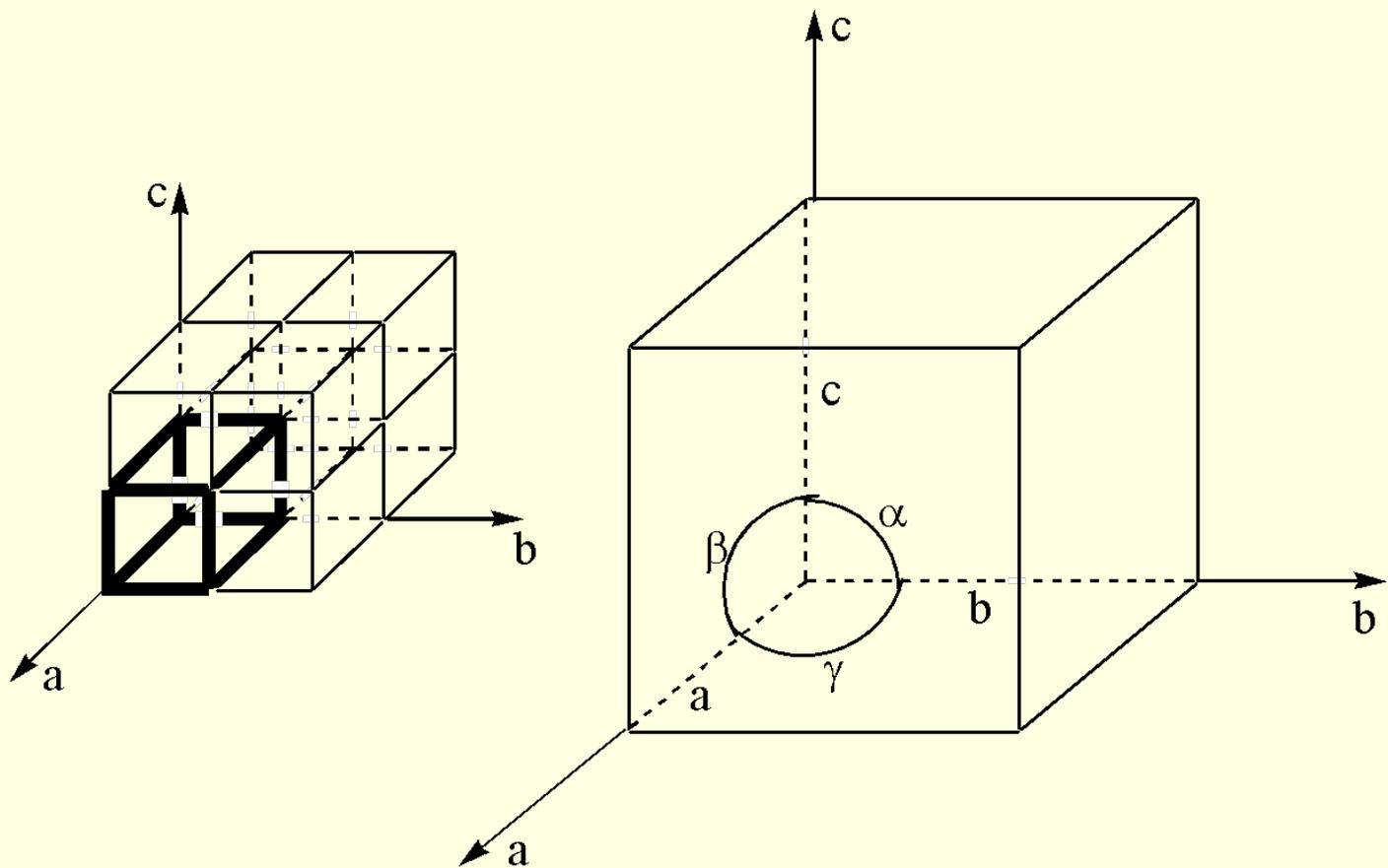
- Дифракционные методы исследования
 - рентгеноструктурный анализ
 - нейтронография
 - электронографиянаходят:
 - геометрические характеристики кристаллической структуры
 - данные о распределении электронной плотности
 - амплитуды колебаний атомов (среднеквадратичные смещения от положений равновесия)
- Методы спектроскопии
 - ИК
 - комбинационного рассеяния
 - неупругого рассеяния нейтроновнаходят частоты колебаний

Моделирование кристаллической структуры

- **Идеальная кристаллическая структура** характеризуется бесконечной **пространственной решеткой**, т. е. состоит из идентичных **элементарных ячеек**
- **Пространственная решетка** – геометрический образ, отражающий трехмерную периодичность распределения атомов в структуре кристалла

■ Элементарные ячейки

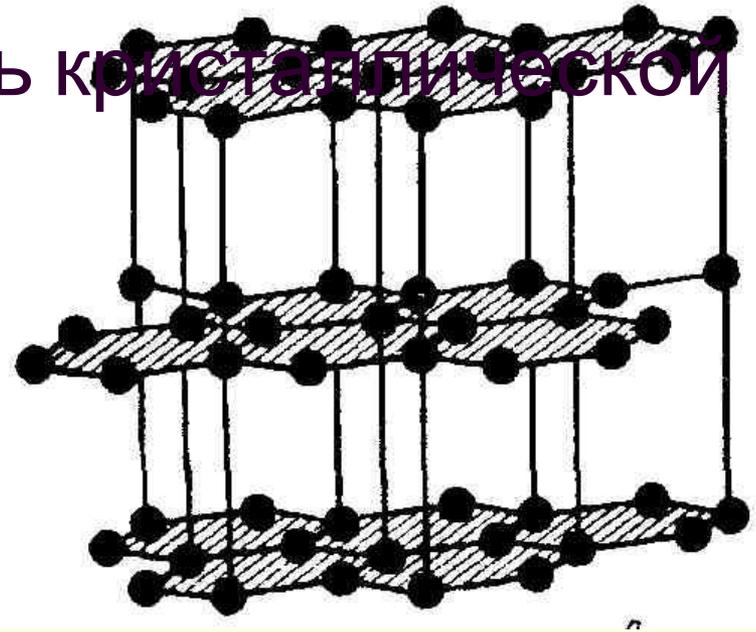
- Параллелепипеды
- стороны a , b , c ; углы α , β , γ – **параметры решетки**
- соприкасаются целыми гранями



1. Статическая модель кристаллической структуры

- Указываются:
 - **Симметрия** кристаллической структуры, выражаемая одной из пространственных (федоровских) групп
 - **Параметры** решетки
 - **Координаты атомных ядер** в ячейке
- Эти данные позволяют вычислить межатомные расстояния и валентные углы

1. Статическая модель кристаллической структуры

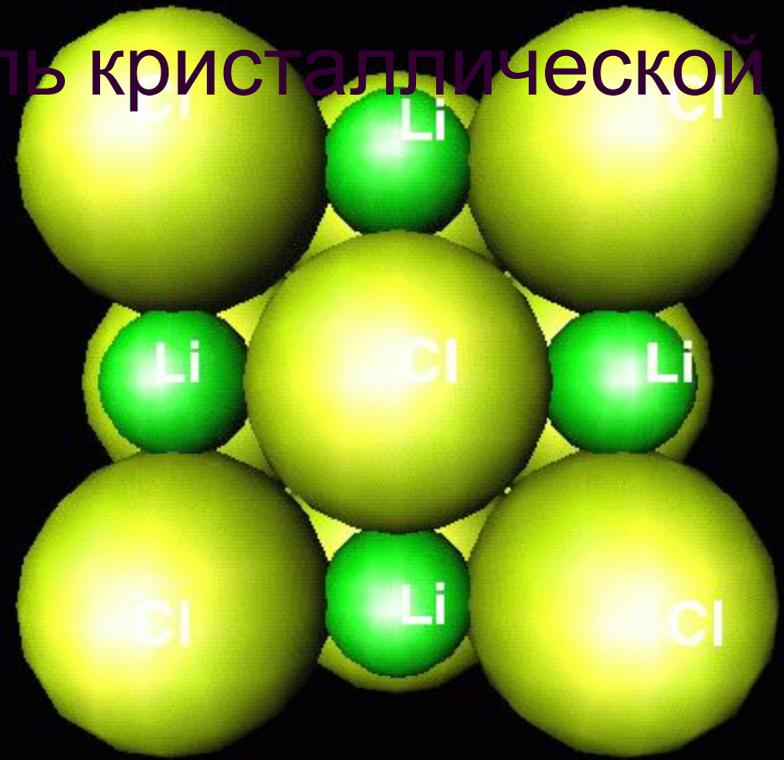


- При наличии между атомами **ковалентных связей** – атомы соединяют валентными штрихами в соответствии с классической теорией химического строения
- Межатомные расстояния указывают правильный способ проведения валентных штрихов

1. Статическая модель кристаллической структуры



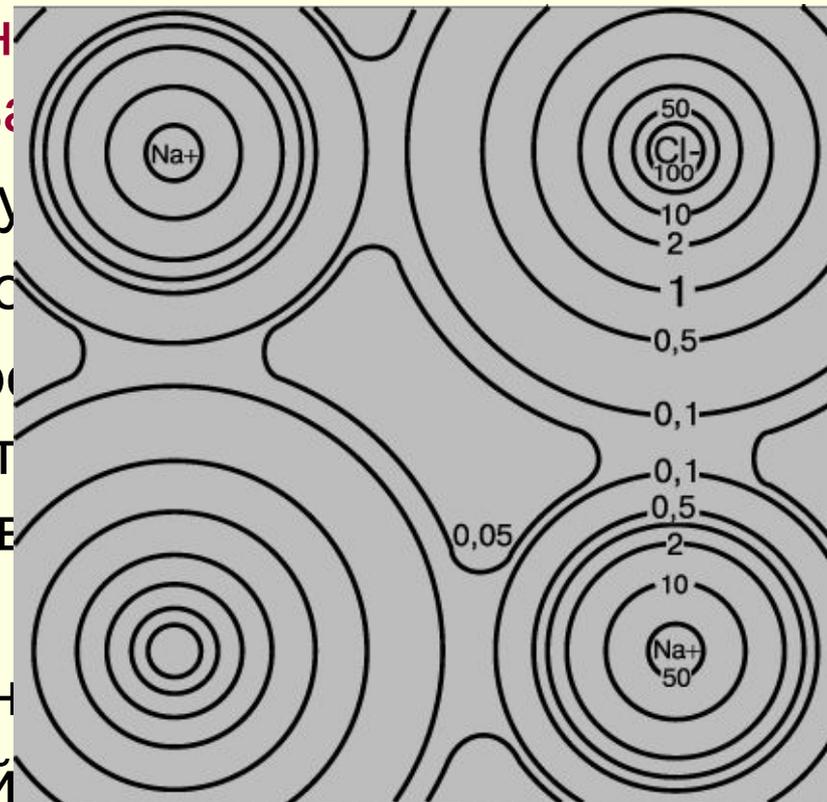
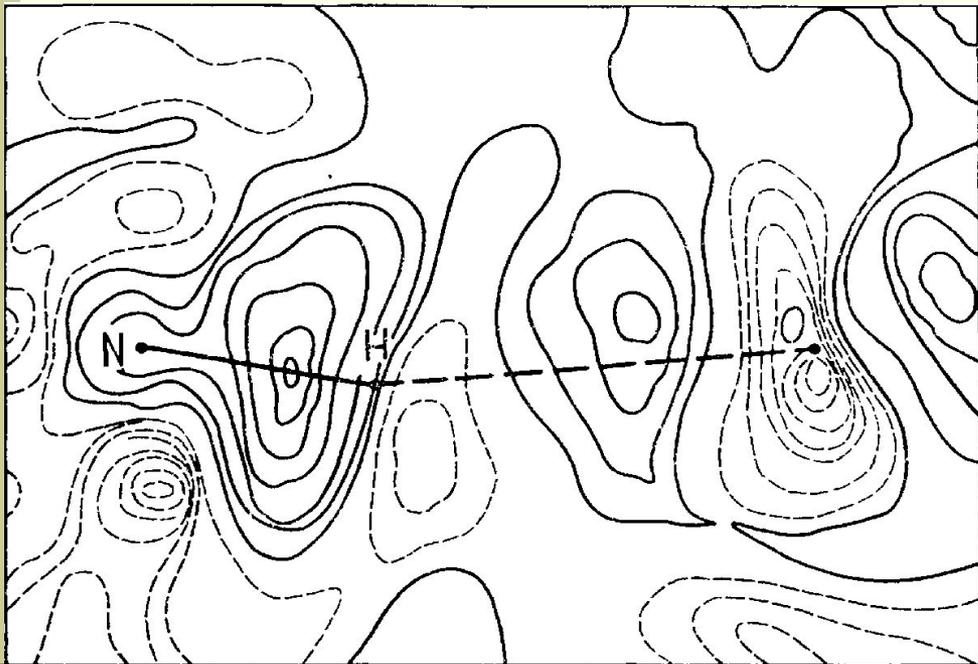
Золото



Хлорид лития

- Если преобладают **ионные**, **металлические** или **ван-дер-ваальсовы** взаимодействия, модель представляют **в виде плотной упаковки**, образованной шарами одного или нескольких сортов

2. Модель распределения электронной плотности

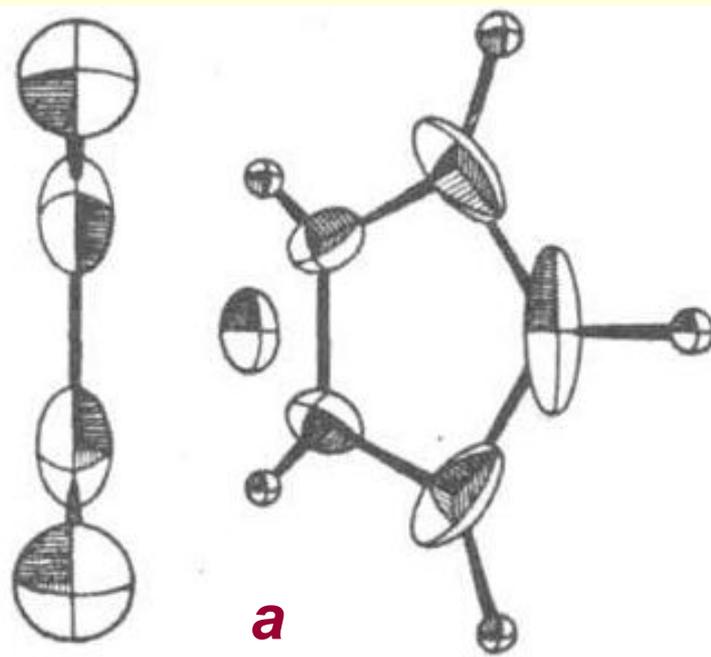
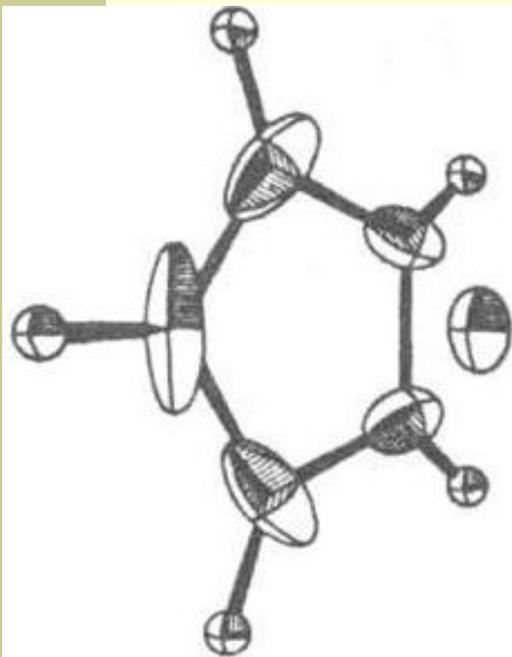


Распределение деформационной электронной плотности в межмолекулярной водородной связи, присутствующей в кристаллах α-глицина (H₂N-CH₂-COOH) для установления областей неподеленных электронных пар и др.

Модель хлорида натрия

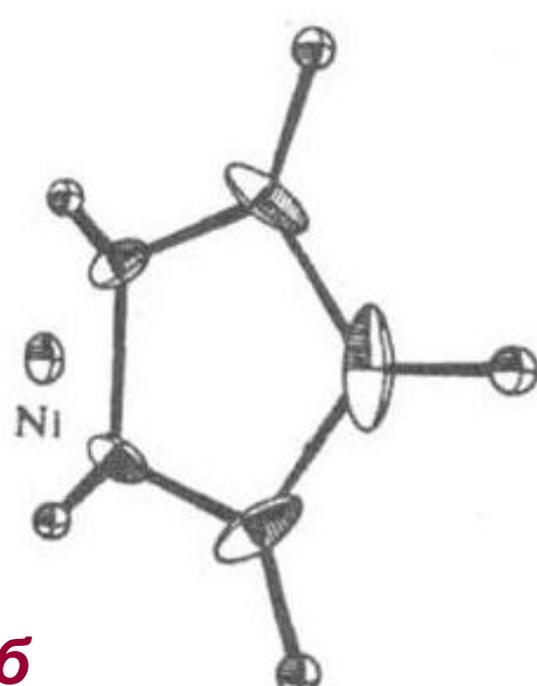
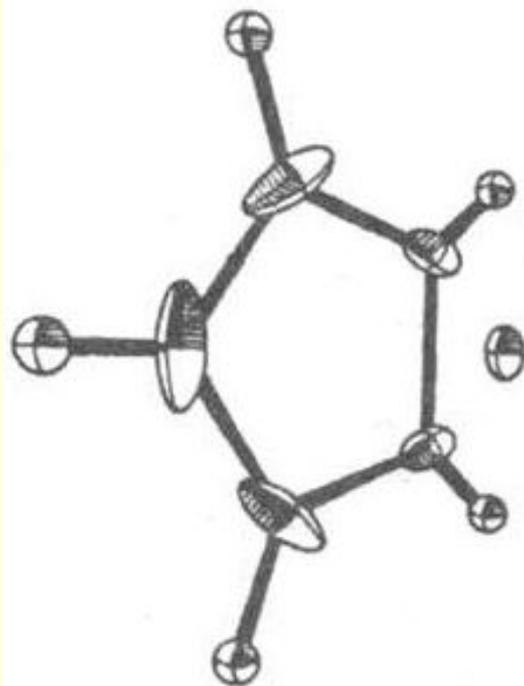
3. Динамическая модель

- Атомы изображают в виде «ТЕПЛОВЫХ ЭЛЛИПСОИДОВ»
- Физический смысл «тепловых эллипсоидов» – с фиксированной вероятностью p в любой момент времени атомное ядро находится внутри или на поверхности такого эллипсоида



a

Эллипсоиды
тепловых колебаний
атомов в структуре μ -
ацетилен-бис(цикло-
пентадиенникеля)
при 300 К (а) и 77 К (б)



б

В центре молекула
ацетилена, по бокам
– молекулы
циклопентадиена

3. Динамическая модель

- Атомы изображают в виде «ТЕПЛОВЫХ ЭЛЛИПСОИДОВ»
- Физический смысл «ТЕПЛОВЫХ ЭЛЛИПСОИДОВ» – с фиксированной вероятностью p в любой момент времени атомное ядро находится внутри или на поверхности такого эллипсоида
- не дает сведений о мгновенной структуре кристалла и о последовательной смене мгновенных структур
- Эту информацию можно получить из спектров неупругого рассеяния нейтронов

Литература

- Бокий Г. Б. Кристаллохимия. – М.: Наука, 1971
- Бондарев В. П. Основы минералогии и кристаллографии с элементами петрографии. – М.: Высшая школа, 1986
- Егоров-Тисменко Ю. К. Кристаллография и кристаллохимия / Под ред. В. С. Урусова. – М.: КДУ, 2005
- Зоркий П. М. Кристаллическая структура // Химическая энциклопедия: В 5 т. / Редкол.: И. Л. Кнунянц (гл. ред.) [и др.]. – Т. 2. – М.: Сов. энцикл., 1990. – С. 531–533
- Зоркий П. М. Кристаллохимия // Химическая энциклопедия: В 5 т. / Редкол.: И. Л. Кнунянц (гл. ред.) [и др.]. – Т. 2. – М.: Сов. энцикл., 1990. – С. 536
- Зоркий П. М. Симметрия молекул и кристаллических структур. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986
- Кузьмичева Г. М. Основные кристаллохимические понятия. – М.: МИТХТ, 2000
- Федоров П. И. Кристаллическое состояние вещества // Химическая энциклопедия: В 5 т. / Редкол.: И. Л. Кнунянц (гл. ред.) [и др.]. – Т. 2. – М.: Сов. энцикл., 1990. – С. 534