

---

# ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ХИМИИ

Лекции для студентов 3-го курса дневного отделения  
химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского

**Лекция 4. Рентгенография (Часть 3. Рентгенография  
монокристаллов – рентгеноструктурный анализ)**

Лектор: д.х.н., профессор кафедры химии твердого тела ХФ ННГУ  
Сулейманов Евгений Владимирович

## Литература

1. Международные таблицы по рентгеновской кристаллографии.
2. Рентгенография. Спецпрактикум. / Под ред. А.А. Кацнельсона. М.: Изд. МГУ. 1986. 240с.
3. Молекулярные структуры: Прецизионные методы исследования. / Под ред. А. Доменикано и И. Харгиттаи. М.: Мир. 1997. 671 с.
4. Пущаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. М.: ЗАО «Геоинформмарк». 2000. 292 с.
5. Порай-Кошиц М.А. основы структурного анализа химических соединений. М.: Высшая школа. 1989. 192 с.

## Задачи, решаемые методом рентгеноструктурного анализа (на монокристаллах)

Характеристика вещества	РФА	РСГА
Химическая формула	Идентификация вещества	Определяются
Пространственная группа	Тип ячейки Бравэ	
Сингония	Определяется	
Параметры элементарной ячейки	Определяются	
Число формульных единиц	Определяется	
Координаты базисных атомов в элементарной ячейке Параметры тепловых колебаний* Длины химических связей Кристаллохимическое описание структуры	Определяются ориентировочно при наличии аналога с установленной структурой (кроме - *)	

## Этапы установления структуры вещества

1. Выращивание монокристаллов вещества
2. Отбор монокристалла, пригодного для РСтА (оценка качества рефлексов отражения, предварительное определение параметров ячейки)
3. Сбор массива рефлексов отражений ( $hkl$  – интенсивность)
4. Определение параметров ячейки и пространственной группы структуры
5. Определение координат атомов прямым методом, методом тяжелого атома (метод функции Паттерсона) и др.
6. Уточнение структуры МНК (уточнение координат атомов, определение тепловых параметров атомов)
7. Кристаллохимическое описание структуры

---

# Методы выращивания монокристаллов

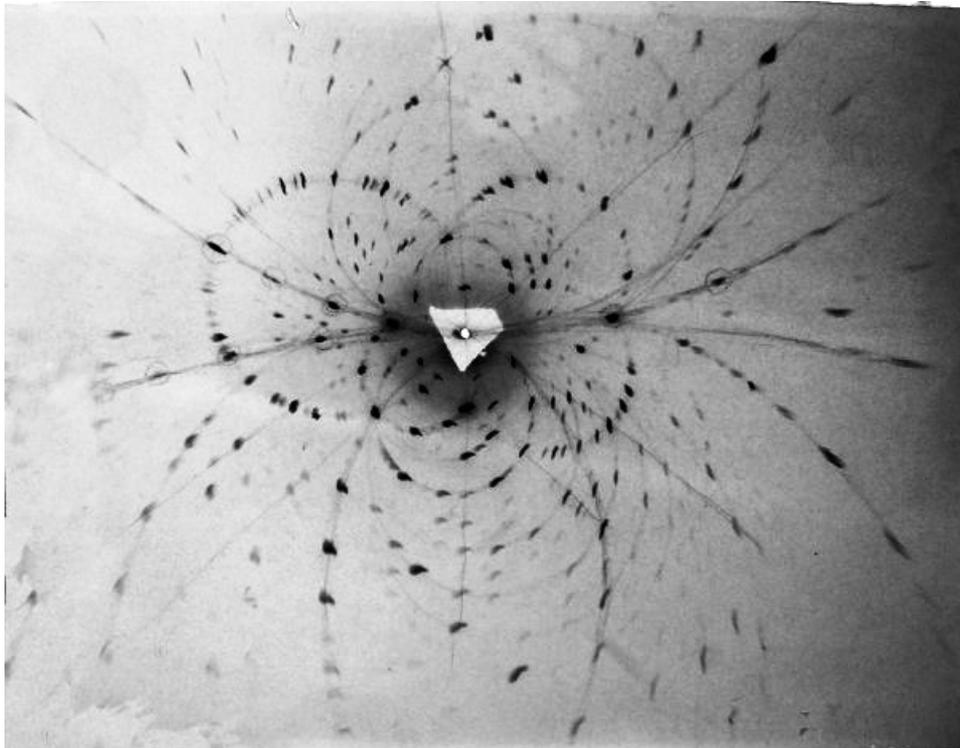
1. Кристаллизация из раствора
2. Кристаллизация из раствора в расплаве
3. Кристаллизация из газовой фазы
4. Кристаллизация в ходе твердофазной реакции
5. Вытягивание из расплава

---

**Отбор монокристалла, пригодного для РСтА**  
**Сбор массива рефлексов отражений**

**Ф И Л Ь М**

# Метод Макса фон Лауэ



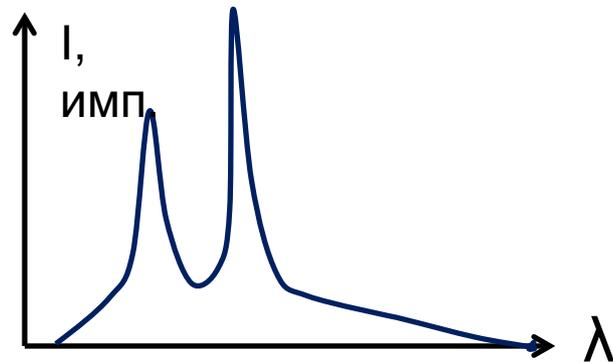
Лауэграмма  
монокристалла  
(пример)



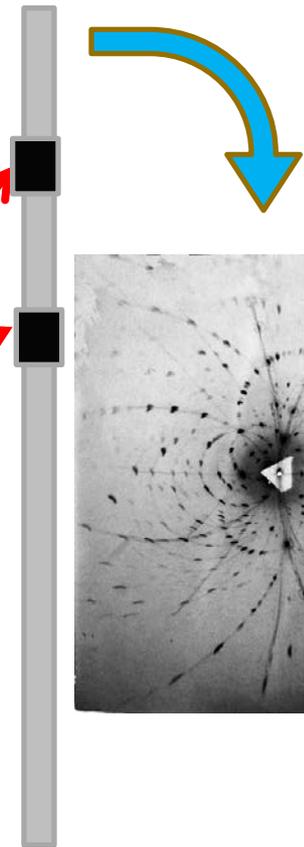
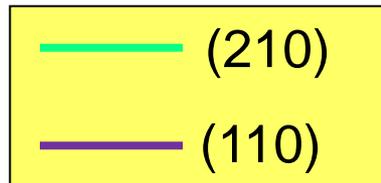
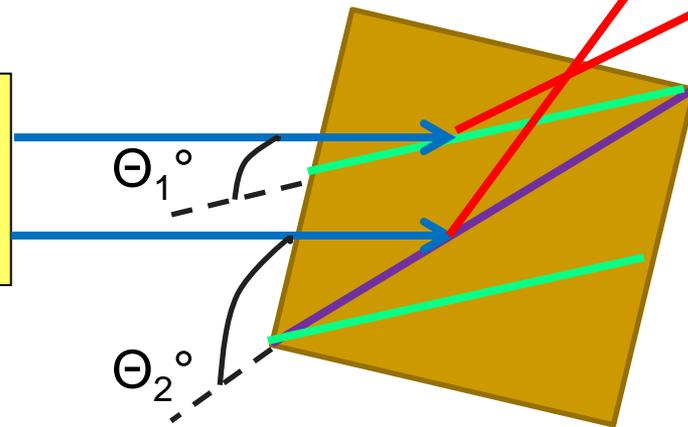
Макс фон Лауэ  
1879 - 1960

# Метод Макса фон Лауэ

Рентгеновская трубка  
(полихроматическое  
излучение)



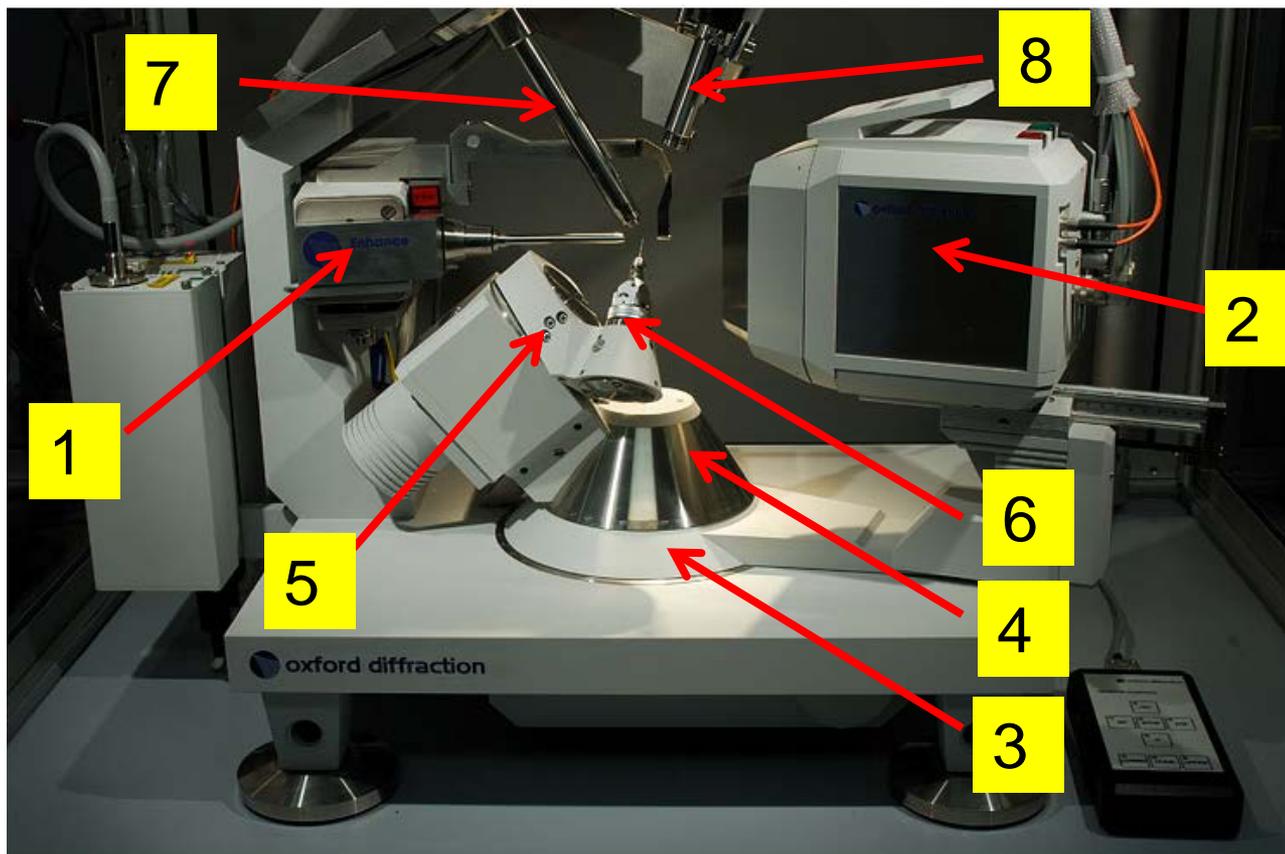
Монокристалл



Фотопленка

т.к.  $\Theta_1 < \Theta_2$ ,  $d_1 < d_2$  и  $\lambda = 2d \cdot \sin\Theta$ , то  $\lambda_1 < \lambda_2$

# κ- гониометр монокристалльного дифрактометра



1 – рентгеновская трубка, 2 - 2D-детектор, 3 -  $\Theta$ -круг, 4 -  $\omega$ -круг, 5 -  $\kappa$ -ось, 6 -  $\phi$ -круг с гониометрической головкой и закрепленной на ней кристаллом, 7 – крио-приставка, 8 – видеокамера для центровки кристалла

---

# Расшифровка структуры кристалла

1. Определение параметров ячейки и пространственной группы структуры
2. Определение координат атомов (метод межатомных функций, статистический метод, метод минимизации функционала)
3. Уточнение структуры МНК (уточнение координат атомов, определение тепловых параметров атомов)

# Основные формулы

## Интенсивность рефлекса отражения

$$I = I_0 \cdot L \cdot P \cdot A \cdot |F(hkl)|^2 \quad (1)$$

$I_0$  – интенсивность начального луча

$L \cdot P \cdot A$  – множители (фактор Лоренца, поляризационный фактор, поправка на поглощение)

$|F(hkl)|^2$  – структурный фактор (квадрат модуля структурной амплитуды)

## Структурный фактор

$$|F(hkl)|^2 = \left\{ \sum_{i=1}^N f_i \cos[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \right\}^2 + \left\{ \sum_{i=1}^N f_i \sin[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \right\}^2 \quad (2)$$

$f_i$  - атомный фактор рассеяния

$x_i, y_i, z_i$  и  $N$  – координаты и количество атомов в элементарной ячейке

# Основные формулы

$$|F(hkl)|^2 = \left\{ \sum_{i=1}^N f_i \cos[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \right\}^2 + \left\{ \sum_{i=1}^N f_i \sin[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \right\}^2 \quad (2)$$

## Электронная плотность в кристалле

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \varphi(hkl)] \quad (3)$$

$V_0$  – объём элементарной ячейки

$x, y, z$  – координаты в пространстве (в элементарной ячейке)

## Начальная фаза суммарного дифракционного луча

$$\varphi(hkl) = \operatorname{arctg} \left( \frac{\sum_{i=1}^N f_i \sin[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)]}{\sum_{i=1}^N f_i \cos[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)]} \right) \quad (4)$$

# Схема определения координат атомов с использованием метода межатомных функций

Приближенное определение координат некоторых («тяжелых») атомов методом межатомных функций (функции Паттерсона)

Расчет начальной фазы суммарного дифракционного луча [формула 4]

Расчет карты распределения электронной плотности с использованием экспериментальных значений  $|F(hkl)|^2$  (определение координат некоторых других атомов) [формула 3]

Расчет  $|F(hkl)|^2$  [формула 2], его сравнение с  $|F(hkl)|^2(\text{эксп})$  (формула 5)

Уточнение координат и тепловых параметров атомов методом наименьших квадратов

R-фактор

$$R = \left( \frac{\sum_{hkl} (|F_{\text{э}}| - |F_{\text{р}}|)}{\sum_{hkl} |F_{\text{э}}|} \right) \quad (5)$$

# Кристаллохимическое описание структуры вещества

1. Расчет межатомных расстояний и валентных углов
2. Определение координационных многогранников
3. Описание общего мотива структуры
4. Сравнение полученной структуры с аналогами, прогнозы свойств вещества и т.п.

(пример – статья из научного журнала: см. на нашем сайте Селиверстов А.Н. Алексеев Е.В. Сулейманов Е.В. Сомов Н.В. Синтез и кристаллическая структура нового представителя ряда урановольфраматов состава  $Cs_2[(UO_2)_2(W_2O_9)]$  // Вестник ННГУ им. Н.И. Лобачевского. 2009. №6. С. 90-95.)